

N° d'ordre : 3074

THÈSE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux
(LCAM)

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

**Synthèse et caractérisation structurale de nouveaux phosphates à
base de métaux de transition (Mn & Fe) et de cations bivalents
(Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb)**

Présentée et soutenue le : (03/03/2018) par :

Ghaleb Hassan Yahya Ahmed ALHAKMI

JURY

Mr. M'Hamed TAIBI	PES	École Normale Supérieure, Université Mohammed V, Rabat	Président
Mr. Abderrazzak ASSANI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Rapporteur
Mr. Bouchaib MANOUN	PES	Faculté Polydisciplinaire, Université Hassan I, Khouribga	Rapporteur
Mr. Abdeljebbar DIOURI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Examineur
Mr. Mohammed LAMIRE	PES	Faculté des Sciences Aïn Chock, Université Hassan II, Casablanca	Examineur
Mr. Lahcen El AMMARI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Directeur de thèse
Mr. Mohamed SAADI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2017/2018

Dédicaces

Au nom du dieu le plus puissant le miséricordieux

Je dédie ce travail :

À la mémoire de mon père

À ma très chère mère

À ma sœur et mes frères

À toute ma famille

À tous ceux qui me sont chers

En témoignage de ma profonde affection

Ghaleb ALHAKMI

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée (LCSA), appelé récemment, Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM) du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction des Professeurs **Monsieur Lahcen El AMMARI et Monsieur Mohamed SAADI**.

C'est avec un grand plaisir, que je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse **Monsieur Lahcen El AMMARI**, Professeur et Directeur du Laboratoire (LCAM) de la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V, de m'avoir accueilli dans son Laboratoire et dans son équipe de recherche et d'avoir dirigé mes recherches avec beaucoup d'efficacité et en étant toujours disponible. Je le remercie aussi pour ses encouragements continus, son sérieux, ses conseils éclairés et ses discussions scientifiques intéressantes tout au long de cette thèse.

Je tiens aussi à exprimer mes plus sincères remerciements à **Monsieur Mohamed SAADI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V, d'avoir Codirigé ce travail avec beaucoup de persévérance. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour son suivi, sa disponibilité, son enthousiasme et sa rigueur scientifique tout au long de ce travail

Je tiens à remercier **Monsieur M'Hamed TAIBI**, Professeur à l'École Normale Supérieure de Rabat, Université Mohammed V, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Je tiens aussi à exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à **Monsieur Abderrazzak ASSANI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V, non seulement pour l'honneur qu'il me fait en tant que rapporteur de ce travail et membre de jury, mais aussi pour sa gentillesse, sa disponibilité, sa patience, son encouragement constant et ses précieux conseils. Qu'il trouve ici le témoignage de mon profond respect et ma vive gratitude.

Je tiens à remercier **Monsieur Bouchaib MANOUN**, Professeur à la Faculté Polydisciplinaire de Khouribga, Université Hassan 1^{er}, qui me fait un grand honneur de vouloir accepter de rapporter les travaux de cette thèse et de faire partie du Jury de ma thèse.

Je tiens aussi à exprimer mes sincères remerciements à **Monsieur Abdeljebbar DIOURI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V, qui m'a fait l'honneur de bien examiner ce travail et de l'enrichir par ses critiques constructives et ses bons conseils.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à **Monsieur Mohammed LAMIRE**, Professeur à la Faculté des Sciences Aïn Chock de Casablanca, Université Hassan II, qui a bien voulu accepter de juger ce travail et de participer au jury de ma thèse.

Je tiens ensuite à remercier **Monsieur Mohammed ZRIOUIL**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat et précédent Directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux pour son ouverture d'esprit et son excellent accueil.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à tous mes Professeurs de master et de doctorat pour la formation et les conseils qu'ils m'ont accordés.

Je ne saurais oublier tous mes collègues du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux de la Faculté des Sciences de Rabat pour leur sympathie et l'esprit de travail et de camaraderie.

En fin, je tiens à remercier chaleureusement tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à réalisation de ce travail.

Résumé

Le travail réalisé dans cette thèse est consacré à la synthèse et à la caractérisation structurale de nouveaux phosphates à base de métaux de transition et de cations bivalents. En effet, ces matériaux sont très étudiés pour leur excellente stabilité chimique, thermique et mécanique, ainsi que leurs nombreuses applications effectives et potentielles dans divers domaines industriels.

Nous nous sommes, plus particulièrement, intéressés aux systèmes ternaires MO - MnO - P₂O₅ et quaternaires MO - MnO - Fe₂O₃ - P₂O₅ (M = cations bivalents). Nous avons pu isoler treize nouveaux phosphates qui sont synthétisés, sous forme de cristaux, par la méthode hydrothermale et par la méthode de diffusion à l'état solide. Leurs structures cristallines ont été déterminées par la diffraction de rayons X sur monocristal. Elles sont caractérisées par la présence des tunnels occupés par des cations bivalents ou par des couches dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogènes. Dans ce travail, nous avons également pu synthétiser les phosphates MMn₂Fe(PO₄)₃ (M = Sr, Pb, Ba) sous forme de poudre par voie solide.

Mots Clés : Monophosphates, synthèse hydrothermale, diffusion à l'état solide, structure cristalline, diffraction des rayons X.

Abstract

The work carried out in this thesis is devoted to the synthesis and structural characterization of new phosphates based on transition metals and bivalent cations. Indeed, these materials are some of the most studied materials in several laboratories due to their excellent chemical, thermal and mechanical stability as well as their interest for many effective and potential applications in various industrial fields.

Mainly, we are interested to the ternary systems MO - MnO - P₂O₅ and quaternary systems MO - MnO - Fe₂O₃ - P₂O₅ (M = bivalent cations). In this work, we were able to isolate thirteen new phosphates which are synthesized, in crystal form, by means of hydrothermal method and solid state route. Their crystal structures were determined from single crystal X-ray diffraction. These structures are related to different structural types. They are characterized by the presence of tunnels occupied by bivalent cations or by layers whose cohesion is ensured by hydrogen bonds. In this work, we have also been able to synthesize MMn₂Fe(PO₄)₃ phosphates (M = Sr, Pb, Ba) in powder form via solid-state diffusion.

Keywords : Monophosphates, hydrothermal synthesis, solid-state diffusion, crystal structure and X-ray diffraction.

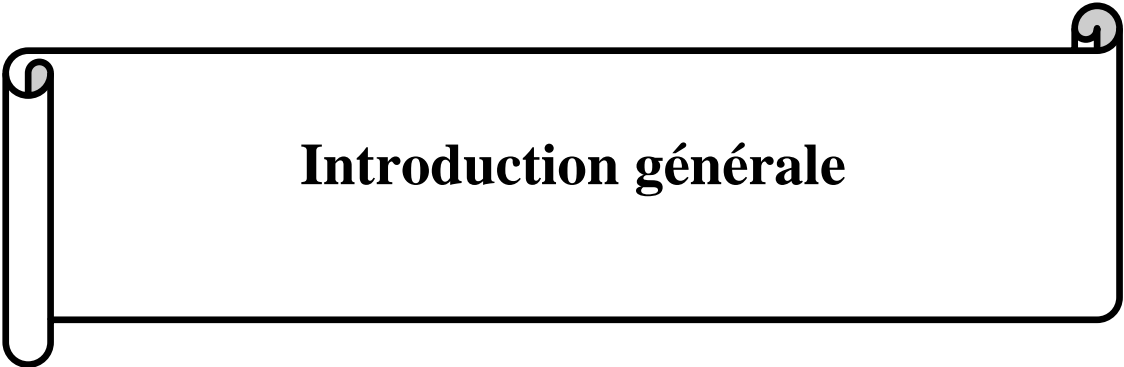
Sommaire

Dédicaces	III
Remerciements	II
Résumé	IV
Abstract	V
Sommaire	VI
Introduction générale.....	1
Introduction générale.....	2
Chapitre I : Généralités sur les matériaux phosphatés à base de métaux de transition....	4
I-1 Introduction	5
I-2 Généralités sur les composés phosphatés	5
I-2-1 Rappel sur la définition et la classification des composés phosphatés	5
I-2-2 Les monophosphates (orthophosphates)	6
I-2-3 Les phosphates de métaux de transition	7
I-2-4 Les orthophosphates de métaux de transition à charpente ouverte	8
I-3 Choix du sujet.....	9
I-4 Rappels sur les structures du phosphate CrPO_4	10
I-4-1 La variété β - CrPO_4	10
I-4-2 La variété α - CrPO_4	11
I-4-2-1 Détermination de la structure de α - CrPO_4	11
I-4-2-1 Description de la structure du phosphate α - CrPO_4	11
I-4-3 Phosphates apparentés au type structural α - CrPO_4	15
I-5 phosphates de type Alluaudite	18
I-5-1 Caractérisation structurale du phosphate de type Alluaudite	19
I-5-1-1 Structure cristalline de type Alluaudite.....	19
I-5-1-2 Description des différents sites dans la structure de type Alluaudite	20
I-5-2 Intérêt des composés de type Alluaudite.....	24
I-5-3 Discussions.....	24
I-6 Phosphates hydratés de formule générale $(\text{MM}')_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec (M & M'= cations bivalents)	25
I-6-1 Rappel sur les phosphates hydratés de formule générale $(\text{MM}')_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec (M & M' = cations bivalents)	25
I-6-2 La liaison hydrogène	26
I-6-3 Description de la structure de type $(\text{MM}')_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	27
I-7 Monophosphates à base de métaux de transition de formule $\text{A}_n\text{M}_x(\text{PO}_4)_4$	28

I-8 Conclusion	30
Chapitre II : Synthèse et étude structurale des nouveaux phosphates (M, Mn)₃(PO₄)₂.H₂O (M = Zn, Cd) et Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂.....	31
II-1 Introduction	32
II-2 Étude des phosphates mono-hydratés (M, Mn) ₃ (PO ₄) ₂ .H ₂ O (M = Zn, Cd)	32
II-2-1 Synthèse hydrothermale des cristaux des phosphates mono-hydratés (M, Mn) ₃ (PO ₄) ₂ .H ₂ O (M = Zn, Cd).....	32
II-2-2 Identification des cristaux obtenus par diffraction des rayons-X (DRX) sur monocristal	33
II-2-2-1 Choix du monocristal.....	33
II-2-2-2 Test du monocristal par DRX	34
II-2-3 Étude structurale des phosphates obtenus.....	35
II-2-3-1 Collecte et réduction des intensités diffractées.....	35
II-2-3-2 Résolution et affinement de la structure ZnMn ₂ (PO ₄) ₂ .H ₂ O et Cd _{0,44} Mn _{2,56} (PO ₄) ₂ .H ₂ O	36
II-2-3-2 Description de la structure des phosphates ZnMn ₂ (PO ₄) ₂ .H ₂ O et Cd _{0,44} Mn _{2,56} (PO ₄) ₂ .H ₂ O.....	40
II-2-4 Tentative de synthèse des phases (M, Mn) ₃ (PO ₄) ₂ .H ₂ O (M = Zn, Cd) sous forme pulvérulente	57
II-3 Étude du phosphate Ba ₂ Mn ₃ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₂	58
II-3-1 Synthèse hydrothermale des cristaux de Ba ₂ Mn ₃ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₂	58
II-3-1-1 Choix du monocristal.....	58
II-3-1-2 Étude préliminaire par DRX sur monocristal	58
II-3-2 Étude structurale du phosphate Ba ₂ Mn ₃ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₂	59
II-3-2-1 Collecte et traitement des intensités diffractées.....	59
II-3-2-2 Résolution structurale et affinement de la structure	60
II-3-2-3 Description de la structure du phosphate Ba ₂ Mn ₃ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₂	61
II-3-3 Essai de synthèse de Ba ₂ Mn ₃ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₂ sous forme de pulvérulente	69
II-4 Conclusion.....	70
Chapitre III : Synthèse et étude structurale des nouveaux phosphates MMn₂M'(PO₄)₃ (M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) & (M' = Mn^{III}, Fe^{III})	71
III-1 Introduction.....	72
III-2 Les phosphates MMn ₃ (PO ₄) ₃ (M = Sr, Pb, Ba)	72
III-2-1 Synthèse hydrothermale des cristaux de MMn ₃ (PO ₄) ₃ (M= Sr, Pb, Ba).....	72
III-2-2 Identification des cristaux obtenus par DRX sur monocristal	73
III-2-3 Étude structurale des phosphates MMn ₃ (PO ₄) ₃ (M= Sr, Ba, Pb).....	74
III-2-3-1 Collecte et réduction des intensités	74
III-2-3-2 Résolution et affinement des structures	75
III-2-4 Description de la structure des MMn ₃ (PO ₄) ₃ (M = Sr, Pb, Ba).....	78

III-2-4-1 Calcul de valence de liaison et détermination de la formule des nouveaux composés	78
III-2-4-2 Description de la structure des $MMn^{II}_2Mn^{III}(PO_4)_3$ (M = Sr, Pb, Ba).....	79
III-2-5 Essais de synthèse des phases $MMn_3(PO_4)_3$ (M = Sr, Pb, Ba) sous forme pulvérulente	90
III-3 Phosphates $MMn^{II}_2Fe^{III}(PO_4)_3$ avec (M = Sr, Ba, Pb, Ca, Cd)	92
III-3-1 Essais de synthèse hydrothermale des cristaux de $MMn^{II}_2Fe^{III}(PO_4)_3$ (M = Sr, Ba, Pb, Zn, Ca, Cd).....	92
III-3-2 Essais de synthèse des cristaux par diffusion à l'état solide de $MMn^{II}_2Fe^{III}(PO_4)_3$ (M = Sr, Zn, Ba, Pb, Ca, Cd).....	93
III-3-3 Étude structurale des phosphates $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$ et $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$	95
III-3-3-1 Collecte et traitement des intensités diffractées	95
III-3-3-2 Résolution et affinement de la structure.....	97
III-3-3-3 Description structurale des phosphates $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$ et $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$	100
III-3-3-4 Essai de synthèse de la phase $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$	113
III-3-4 Étude structurale des phosphates $MMn_2Fe(PO_4)_3$ (M= Sr, Ba et Pb)	114
III-3-4-1 Collecte et réduction des données de diffractions	114
III-3-4-2 Résolution et affinement de la structure.....	115
III-3-4-3 Description de la structure des composés $MMn_2Fe(PO_4)_3$ (M= Sr, Ba, Pb)	118
III-3-4-4 Synthèse des phases $MMn_2Fe(PO_4)_3$ (M= Pb, Sr et Ba) sous forme pulvérulente	130
III-3-4-5 Identification des produits obtenus par DRX sur poudre	131
III-3-4-6 Affinement des paramètres de maille.....	132
III-3-4-7 Analyse par spectroscopie infrarouge	134
III-4 Conclusion	136
Chapitre IV : Synthèse et étude structurale de nouveaux phosphates $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ (M = Sr, Ba).....	137
IV-1 Introduction.....	138
IV-2 Synthèse des cristaux des phosphates $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ (M = Sr, Ba)	139
IV-2-1 Synthèse des cristaux du phosphate $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$	139
IV-2-2 Synthèse des cristaux du phosphate $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$	139
IV-2-3 Essais de synthèse des cristaux du phosphate $Pb_2MnFe_2(PO_4)_4$	139
IV-3 Étude structurale des phosphates $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ (M = Sr, Ba)	140
IV-3-1 Collecte et réduction des données de diffraction.....	140
IV-3-2 Résolution et affinement de la structure de $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ (M = Sr, Ba).....	141
IV-3-3 Description de la structure des phosphates $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ (M = Sr, Ba)	146
IV-4 Conclusion	171
Conclusion générale	172

Conclusion Générale	173
Références bibliographiques	175
Références bibliographiques	176
Annexes	194
Annexe 1: Techniques expérimentales	195
1-1 Introduction.....	196
1-2 Produits de départ	196
1-3 Méthodes de préparation.....	197
1-3-1 Méthodes d'élaboration des monocristaux	197
1-3-1-1 Synthèse hydrothermale	198
1-3-1-2 Synthèse par diffusion à l'état solide	201
1-3-2 Méthodes d'élaboration des poudres	201
1-4 Méthodes d'analyse structurale et physico-chimique.....	203
1-4-1 Analyse radiocristallographique par rayons - X	203
1 -4 -1-1 Analyse radiocristallographique sur poudre:.....	203
I -4 -1-2 Analyse radio cristallographique sur monocristal.....	206
1-4-2 Analyse par spectroscopie infrarouge.....	211
1-5 Les logiciels utilisés pour la résolution, l'affinement et le dessin de la structure.....	211
Annexe 2 : Calcul de valence des liaisons.....	215
Annexe 3 : Les références de nos publications	228



Introduction générale

L'un des axes de recherche les plus importants, dans les domaines de la physique et de la chimie des matériaux, porte sur la synthèse et la caractérisation structurale des nouveaux matériaux qui pourraient avoir des propriétés physiques intéressantes. Cet axe est conforté par la demande croissante de matériaux fonctionnels pour ^[1-9] :

- Faire face aux défis du progrès remarquable dans le domaine de la technologie ;
- Répondre à des besoins spécifiques de l'industrie ;
- Répondre à des questions fondamentales dans le domaine des sciences des matériaux ;
- Améliorer les propriétés physico-chimiques des matériaux pour répondre aux besoins croissants de développement d'énergies renouvelables, tant convoitées dans les dernières décennies. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, les matériaux utilisés comme électrode dans les batteries ou comme des électroaimants ou aimants permanents dans les éoliennes.

Parmi les différentes grandes classes de matériaux, les phosphates de métaux de transition qui constituent toujours un sujet de recherche d'actualité. Ces matériaux présentent une grande diversité structurale qui induit des propriétés physiques intéressantes et des multiples applications dans un grand nombre de domaines industriels ^[10-15].

Depuis plus d'une quarantaine d'années, la recherche de nouveaux matériaux phosphatés font l'objet d'une attention particulière de la part des chercheurs du Laboratoire de Chimie Appliquée des matériaux (LCAM) ^[16-19]. De nombreuses études consacrées à ce sujet se sont développées et ont abouti à la publication de plusieurs articles scientifiques.

Le présent travail est la suite logique de ces travaux, dont l'objectif principal est d'explorer par différentes méthodes de synthèse et de caractériser par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre de nouveaux phosphates à base des métaux de transitions (Mn et Fe) et des cations bivalents (Ca, Sr, Ba, Zn, Cd et Pb).

Ce manuscrit comporte une introduction générale, quatre chapitres et une conclusion générale, en plus de trois annexes.

Le premier chapitre traite les généralités sur les phosphates de métaux de transition et leurs caractéristiques structurales en particulier les structures des phosphates de type α -CrPO₄, de type Alluaudite, de la famille (MM')₃(PO₄)₂.H₂O et de la famille M₂MnFe₂(PO₄)₄ (M & M' sont des cations bivalents).

Le deuxième chapitre porte sur la synthèse et l'étude structurale de trois phases inédites $\text{ZnMn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_{0,44}\text{Mn}_{2,56}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ba}_2\text{Mn}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2$.

Le troisième chapitre est articulé autour de la synthèse et l'étude structurale de nouveaux phosphates de manganèse à valence mixte, $\text{MMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Pb}$ et Ba), les phosphates de type Alluaudite $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et les phosphates de formule générale $\text{MMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Pb}$ et Ba).

Le dernier chapitre est consacré à la synthèse et à la description des structures cristallines de deux nouveaux phosphates de formule générale $\text{M}_2\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_4$ ($\text{M} = \text{Sr}$ et Ba).

Enfin, une conclusion générale résume les résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que les perspectives.

Pour faciliter la lecture de ce manuscrit, nous avons regroupé en annexes les différentes techniques de synthèse et de caractérisation (annexe I), les tableaux de calcul de valence de liaisons (annexe II) et les références des articles publiés au cours de ce travail (annexe III).

A decorative frame with a scroll-like border on the left and right sides, containing the chapter title.

Chapitre I
Généralités sur les matériaux phosphatés à
base de métaux de transition

I-1 Introduction

L'optimisation des conditions expérimentales de la synthèse de nouveaux matériaux et l'étude de leurs structures cristallines, sont considérées comme des enjeux fondamentaux en chimie du solide et constituent aussi le souci principal de notre laboratoire (Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux). Dans ce travail, nous nous intéressons à la synthèse et à la caractérisation structurale de nouveaux composés phosphatés avec des structures apparentées à des familles reconnues par leurs propriétés physiques importantes et leurs applications industrielles.

Dans ce chapitre, nous donnons des généralités sur les matériaux phosphatés ainsi que leurs classifications. Une attention particulière sera accordée aux phosphates à base de manganèse et les phosphates mixtes à base de manganèse et de fer qui sont étroitement liés au sujet de recherche développé dans la présente thèse.

I-2 Généralités sur les composés phosphatés

I-2-1 Rappel sur la définition et la classification des composés phosphatés

Le terme « phosphate métallique » recouvre notamment nombreuses familles de composés, relativement complexes, caractérisées par une entité anionique très simple $(\text{PO}_4)^{3-}$.

Les arrangements des entités $(\text{PO}_4)^{3-}$ dans les phosphates ont conduit à une multitude de composés qui sont classés en quatre groupes principaux ^[20 - 24]:

- Les monophosphates (appelés aussi orthophosphates) sont caractérisés par la présence au moins d'une entité $(\text{PO}_4)^{3-}$ isolée.
- Les phosphates condensés sont caractérisés par la présence de la liaison P – O – P.
- Les oxyphosphates contiennent au moins un atome d'oxygène n'appartenant pas à une entité anionique $(\text{PO}_4)^{3-}$.
- Les adduits sont des composés contenant des anions phosphatés et d'autres anions (phosphatés ou non), à titre d'exemple, OH^- , F^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$, formant des unités indépendantes.

Dans notre étude, nous nous intéressons notamment aux composés phosphatés de la famille des monophosphates.

I-2-2 Les monophosphates (orthophosphates)

Les monophosphates (appelé aussi par leur ancien nom orthophosphates) peuvent être définis comme des sels minéraux dérivés de l'acide phosphorique (H_3PO_4). Dans ces composés, l'entité isolée $(\text{PO}_4)^{3-}$ adopte une forme tétraédrique. Ce dernier est représenté sur la figure (I-1). Il est formé d'un atome de phosphore central entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre dont les distances P-O varient entre 1,506Å à 1,572Å avec une distance moyenne $\langle\text{P-O}\rangle$ égale à 1,536Å et des angles tétraédriques compris entre 97° et 115° [25-26]. Il est intéressant de noter que les distances P-O et les angles O - P - O peuvent être déviées de ces valeurs en fonction du rôle de PO_4 dans les arrangements structuraux [26]. En ce qui concerne la taille du tétraèdre PO_4 , elle est plus petite que celle des tétraèdres SiO_4 , VO_4 et AsO_4 [27].

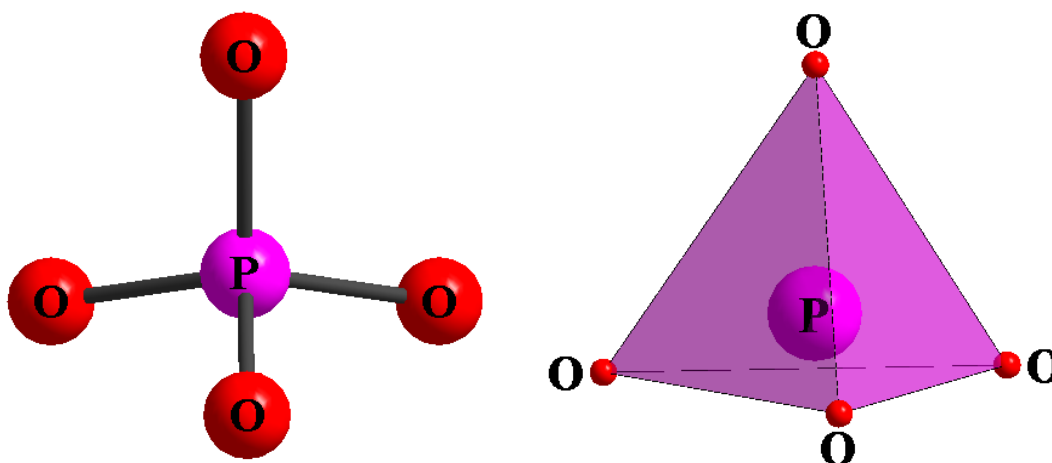
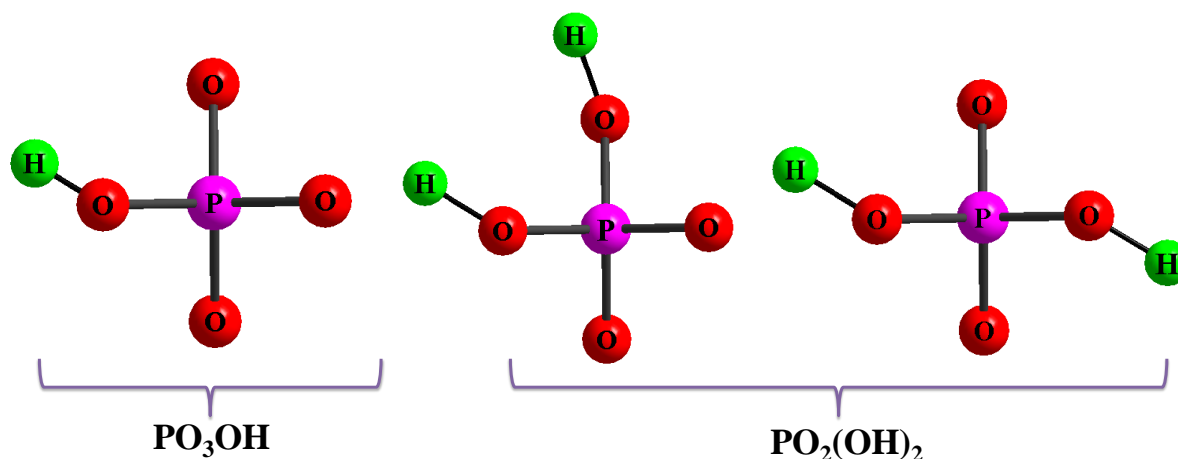


Figure (I-1) : Environnement tétraédrique du phosphore P

Les orthophosphates se trouvent également sous forme des monohydrogénophosphates HPO_4^{2-} ou dihydrogénophosphates H_2PO_4^- . En effet, la réaction chimique de l'acide phosphorique avec des éléments métalliques, comme le sodium, l'aluminium, le fer et le manganèse...etc., a permis de former des phosphates métalliques (monobasique, dibasique ou tribasique) en fonction du degré de substitution des atomes d'hydrogène par des éléments métalliques.

Les tétraèdres HPO_4^{2-} et H_2PO_4^- sont caractérisés par la présence des liaisons P-OH qui établissent des liaisons hydrogènes dans les structures cristallines du composé phosphaté. La longueur de liaison P-OH varie d'un composé à l'autre. L'analyse bibliographique montre qu'elle est souvent comprise entre 1,56Å et 1,62Å [26].

Figure (I-2) : Tétraèdres PO_3OH et $\text{PO}_2(\text{OH})_2$

Les monophosphates sont développés et choisis pour leurs stabilités mécaniques, thermiques et chimiques ^{[23][28 - 29]}, qui leurs permettent d'être utilisables dans divers domaines ^[30]. En effet, le groupement tétraédrique $(\text{PO}_4)^{3-}$ a tendance, due à sa grande charge négative, à réagir avec plus de 30 éléments et de former plus de 300 minéraux phosphatés ^[31-32]. Ceci conduit à la formation de structures cristallographiques aussi variées qu'intéressantes, décrites par un grand nombre de formulations chimiques possibles et classées en différentes familles ^[24]. Parmi les différentes familles phosphatés, nous nous sommes intéressés, plus particulièrement, à étudier les monophosphates à base de métaux de transition.

I-2-3 Les phosphates de métaux de transition

Au cours de ces dernières années, les travaux de recherches menés sur les phosphates de métaux de transition ont suscité un intérêt considérable dans tous les domaines, commercial, industriel et scientifique ^[33 - 35]. L'intérêt porté à ce type de matériaux est tout à fait justifié en raison, de la diversité de leur structure, de leur topologie et de leur composition chimique engendrant une grande diversité de leurs propriétés physico-chimiques : propriétés magnétique ^{[28][36 - 37]}, électrique ^[38 - 41], conductivité ionique ^[42], électrochimique ^[43 - 44], optique ^[45 - 47], catalytique ^[48 - 50]).

Les diversités structurales de ces matériaux ne sont pas liées seulement à la nature (taille, état d'oxydation) des cations de métaux de transition, mais liées également aux paramètres spécifiques tels que l'effet Jahn-Teller ^[51-53], qui décrit la distorsion des géométries des polyèdres non linéaires de quelques éléments de transition, en particulier, le cuivre (II), le chrome (II) et le manganèse (III). En effet, lorsque ces derniers sont placés d'un environnement anionique (champ cristallin), leurs orbitales "3d" subissent une levée de

dégénérescence liée à la symétrie de cet environnement anionique. Ces orbitales dégénérées se subdivisent en deux groupes des orbitales, un groupe de symétrie t_{2g} triplement dégénéré et l'autre groupe de symétrie e_g , doublement dégénéré. Jahn et Teller ont montré que les polyèdres de ces éléments vont être stabilisés par un abaissement de symétrie qui lève la dégénérescence des orbitales (3d) dégénérées. Ceci se traduit par une distorsion (élongation ou compression) des polyèdres en conduisant à des modifications de la structure cristalline ainsi que des propriétés.

Toutefois, et devant la diversité des types structuraux des phosphates de métaux de transition signalés dans la littérature, notre intérêt s'est porté sur la recherche des phosphates à base de métaux de transition à charpente ouverte.

I-2-4 Les orthophosphates de métaux de transition à charpente ouverte

Depuis la découverte des propriétés très intéressantes de la zéolite ^[54 - 57] et ses analogues aluminophosphates ^[58- 60], d'intenses recherches se poursuivent ^{[10] [61 - 67]}, en particulier, dans l'espoir de découvrir de nouvelles phases à charpente ouverte et de trouver les applications convenables avec leurs structures ^[67 - 70]. Pour cette raison, un grand nombre de nouveaux composés à charpente ouverte ont apparu dans la littérature ^[71 - 74]. Actuellement, les matériaux à charpente ouverte ne sont plus limités aux silicates ou phosphates, mais d'autres matériaux, couvrant une large gamme de compositions chimiques, peuvent également former de telles structures, comme; les arséniates, les carboxylates, les germanantes, les sulfates, les sulfites, et les phosphites ^{[10] [75]}.

Les composés phosphatés à charpente ouverte à base de métaux de transition représentent une classe importante de matériaux fonctionnels en raison de leurs des propriétés physiques exceptionnelles et de leurs nombreuses applications ^{[10][76]}. En effet, leur structure spéciale peut éventuellement conduire à d'excellentes propriétés physiques qui sont produites non seulement par la molécule ou le métal qui se loge dans les pores, mais aussi à partir des réseaux tridimensionnels qui sont formés par le métal de transition ^[77 - 80]. Ces matériaux ont été largement utilisés dans notre vie quotidienne. Ils sont utilisés sous forme de filtres, des adsorbants et des capteurs, et ils gagnent une importance croissante dans les applications énergétiques et environnementales ^[81 - 82]. Répondant à l'un des objectifs de notre laboratoire LCAM, le présent travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux phosphates à base de manganèse et de fer à charpente ouverte.

I-3 Choix du sujet

L'analyse bibliographique effectuée dans ce travail nous a montré que les phosphates à base de manganèse sont particulièrement intéressants en raison de leurs propriétés catalytiques et magnétiques^[83]. Ils forment une famille importante grâce à la capacité du manganèse à adopter plusieurs états d'oxydation (de +1 à +7), à adopter différentes coordinations construisant à différents polyèdres MnO_x ($x = 4, 5, 6$) et également à former des charpentes mixtes en partageant des arêtes ou des sommets de MnO_x avec les tétraèdres PO_4 . Un exemple de structure est donné sur la figure I-3.

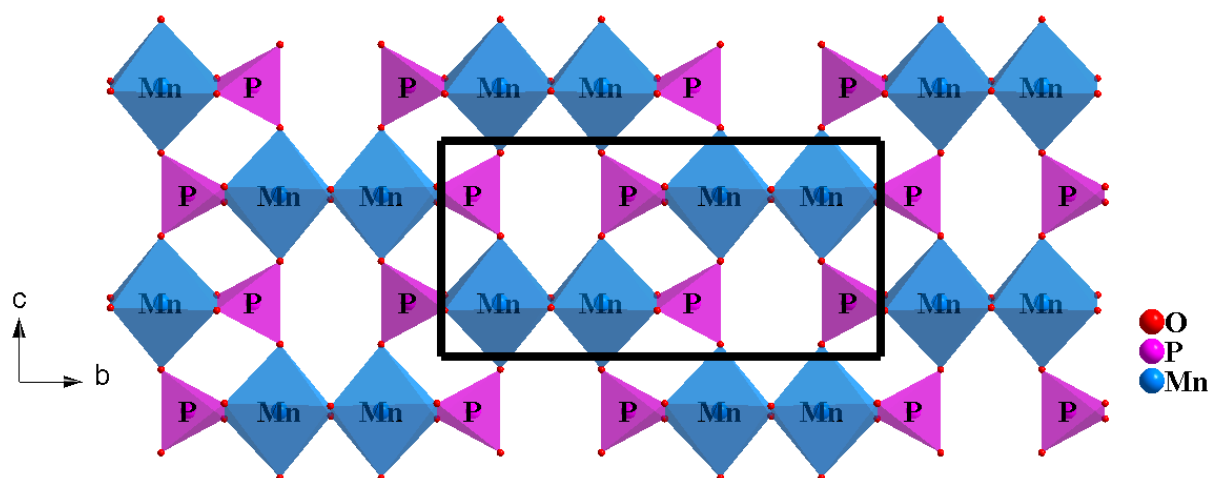


Figure (I-3) : Réseau formé par des octaèdres MnO_6 et des tétraèdres PO_4 dans la structure de $PbMn_3(PO_4)_3$ ^[84]

À cet égard, il convient de noter que les travaux publiés dans la littérature montrent que la plupart des phosphates à base de manganèse qui ont été synthétisés et étudiés contiennent Mn^{2+} . Par contre, le nombre de phosphates synthétisés contenant Mn^{3+} ou Mn^{2+}/Mn^{3+} est limité^[85 - 86]. C'est pourquoi, dans un premier contexte du choix du sujet de la présente thèse, nous avons consacré une partie de notre travail à l'optimisation des conditions de synthèse d'orthophosphates à base de manganèse à valence mixte Mn^{2+}/Mn^{3+} comportant des cations bivalents et apparentées à la famille Alluaudite^[87] ou à $\alpha-CrPO_4$ ^[88] qui sont représentées par la formule générale $A(1)A(2)M(1)M(2)_2(PO_4)_3$ où A(1) et A(2) sont des sites larges capables d'accueillir des cations mono- ou bivalents et M(1) et M(2) sont des sites octaédriques où peuvent se loger les cations bi- ou trivalents (un rappel détaillé sur les types structuraux Alluaudite et $\alpha-CrPO_4$ sera développé dans les paragraphes qui vont suivre). Le choix de cibler ces deux familles de phosphates est corroboré par leur application dans différents domaines, comme la catalyse^[50], l'électrochimie comme électrode positive pour les batteries^{[39] [89 - 90]}, le magnétisme^[91-92], l'inhibition de corrosion^[93].

Dans la deuxième partie de nos travaux de recherche dans le cadre de cette thèse, le choix du sujet est orienté vers la synthèse et la caractérisation structurale des phosphates mixtes à base de Mn^{2+} et de Fe^{3+} , qui vient substituer Mn^{3+} dans la structure de type alluaudite et $\alpha-CrPO_4$.

Notons qu'au Laboratoire LCAM, et en conformité avec cet axe de recherche, de nombreux phosphates de type Alluaudite ou de type $\alpha-CrPO_4$ ont été synthétisés par différentes méthodes (hydrothermale, en solution et diffusion à l'état solide) et leurs structures cristallines ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, $Ag_2M_3(HPO_4)(PO_4)_2$ (M= Co, Ni) ^[94 - 95], $NaMg_3(HPO_4)_2(PO_4)$ ^[96], $SrNi_2Fe(PO_4)_3$ ^[97], $SrCo_2Fe(PO_4)_3$ ^[98], $Na_{1.67}Zn_{1.67}Fe_{1.33}(PO_4)_3$ ^[99]...etc.

I-4 Rappels sur les structures du phosphate $CrPO_4$

Cette partie est consacrée à la structure de $CrPO_4$ ^{[88][100]} et à ses isotopes. En effet, le phosphate $CrPO_4$ existe sous deux formes cristallines β et α dont la température de transition est de $1175^\circ C$ ^[88].

I-4-1 La variété $\beta-CrPO_4$

La variété basse température $\beta-CrPO_4$ ^[101], a été obtenue par la réaction à l'état solide entre $(NH_4)_2HPO_4$ et Cr_2O_3 à $900-1000^\circ C$ ^[102]. Elle est caractérisée par une couleur verte claire. Cette variété, cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $Cmcm$ ($N^\circ=63$) et les paramètres de maille suivants $a= 5,165\text{\AA}$, $b= 7,750\text{\AA}$ et $c= 6,131\text{\AA}$ avec un volume $V= 245,575\text{\AA}^3$ ^[84]. La structure de cette variété est isotype à $CrVO_4$ ^[102] de type structurale ABO_4 ^[103] (A= cation trivalent et B= As, P et V). Cette structure peut être décrite comme des chaînes infinies formés par partage des trans-arêtes d'octaèdres CrO_6 parallèle à l'axe c. Ces chaînes sont reliées entre elles par les sommets de tétraèdres PO_4 pour former une structure tridimensionnelle ^[104 - 105] (Figure I-4). Le phosphate $\beta-CrPO_4$ présente une propriété magnétique intéressante ^{[101][104]}.

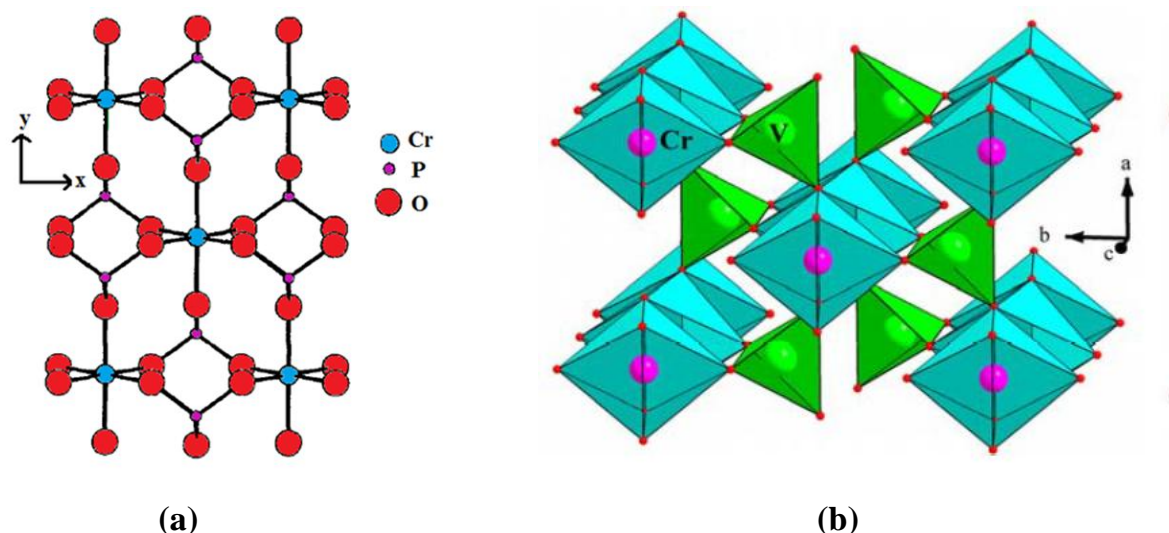


Figure (I-4) : Projection de la structure (a) β -CrPO₄ et (b) CrVO₄ suivant l'axe c ^{[101][105]}

I-4-2 La variété α -CrPO₄

La synthèse de α -CrPO₄ sous forme de poudre a été réalisée, pour la première fois, par Atiefler et al., en 1986 ^[88] dans le but de comparer sa propriété magnétique avec celle de β -CrPO₄. La poudre de α -CrPO₄ a été préparée par évaporation d'une solution aqueuse, contenant une quantité stœchiométrique de Cr(NO₃)₃.9H₂O et (NH₄)₂HPO₄, suivie par la calcination à différentes températures jusqu'à une température supérieure 1400°C pendant 20 min ^[88]. Concernant les monocristaux de ce composé, ils sont élaborés par Glaum et al. ^[106] par une méthode de transport chimique en utilisant le chlore comme agent de transport.

Cette variété possède des propriétés structurales et des propriétés physiques prometteuses y compris des propriétés magnétiques ^[107].

I-4-2-1 Détermination de la structure de α -CrPO₄

La structure du phosphate α -CrPO₄ a été décrite à partir des données de diffraction des rayons-X sur poudre en utilisant la méthode Rietveld ^[108]. La structure de cette phase a été résolue dans le système orthorhombique centrée avec le groupe d'espace Imma et les paramètres de maille ($a = 10,4058(1)\text{\AA}$, $b = 12,8995(1)\text{\AA}$, $c = 6,2993(6)\text{\AA}$ et $Z = 4$) et le volume $V = 845,56\text{\AA}^3$.

I-4-2-1 Description de la structure du phosphate α -CrPO₄

La structure du phosphate α -CrPO₄ a été dessinée, à l'aide du programme Diamond 2.1, à partir des données publiées dans la référence ^[88]. L'unité asymétrique de cette structure comporte deux atomes de chrome, deux phosphores et quatre oxygènes indépendants.

- **Environnement du phosphore**

Dans cette structure, les deux atomes de phosphore P(1) et P(2) adoptent un environnement tétraédrique avec des distances P - O variant entre 1,53(2)Å et 1,58(2)Å pour l'atome P(1) et entre 1,47(1)Å et 1,58(1)Å pour le deuxième atome de phosphore P(2). Ceci indique que le tétraèdre P(2)O₄ est plus déformé que le tétraèdre P(1)O₄ en raison de la présence de deux distances de P(2)-O courts d'ordre de 1,47(1)Å.

- **Environnement du chrome**

Les atomes de Cr adoptent un environnement octaédrique. En effet, le chrome dans la configuration (t_{2g})³ préfère l'occupation des sites octaédriques en raison de la stabilisation par le champ cristallin dans cette symétrie. Les octaèdres Cr(1)O₆ et Cr(2)O₆ sont plus au moins déformés avec des distances Cr(1)-O variant entre 1,994(8)Å et 1,95(1)Å (<Cr(1)-O> = 1,979Å), et celles de Cr(2)-O variant entre 1,95(1)Å et 2,02Å (<Cr(2)-O> = 1,98(7)Å).

La figure (I-5) montre le rôle des tétraèdres PO₄ dans la structure de α-CrPO₄. Le tétraèdre P(1)O₄ partage ses quatre sommets avec deux octaèdres Cr(1)O₆ et deux dimères Cr(2)₂O₁₀. Quant au tétraèdre P(2)O₄, il partage une arête et deux sommets avec trois dimères Cr(2)₂O₁₀.

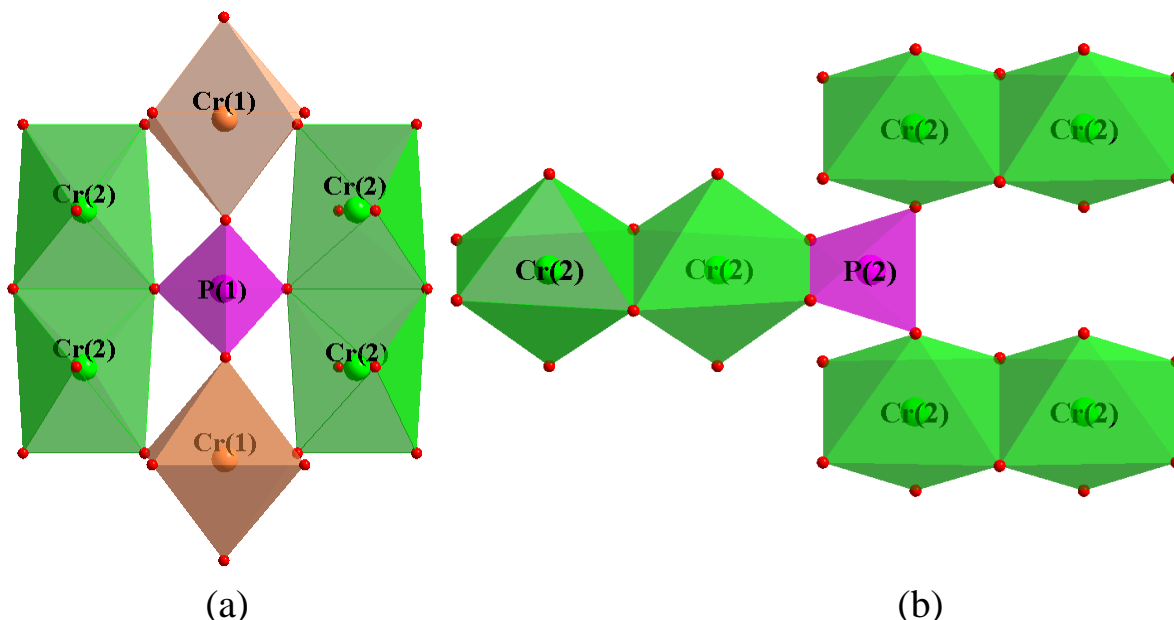
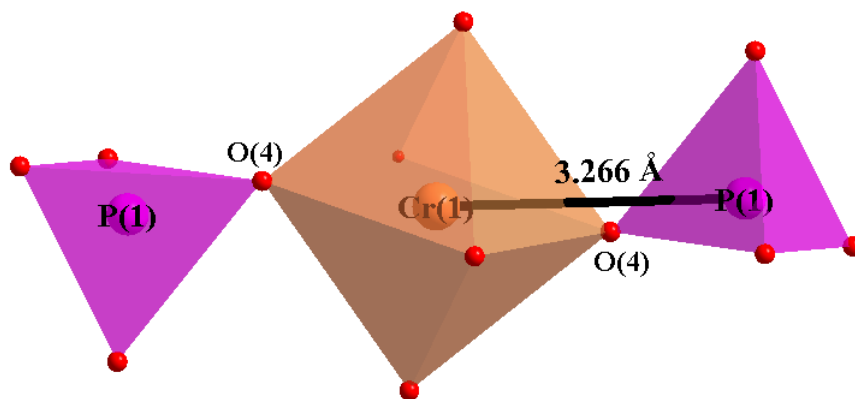
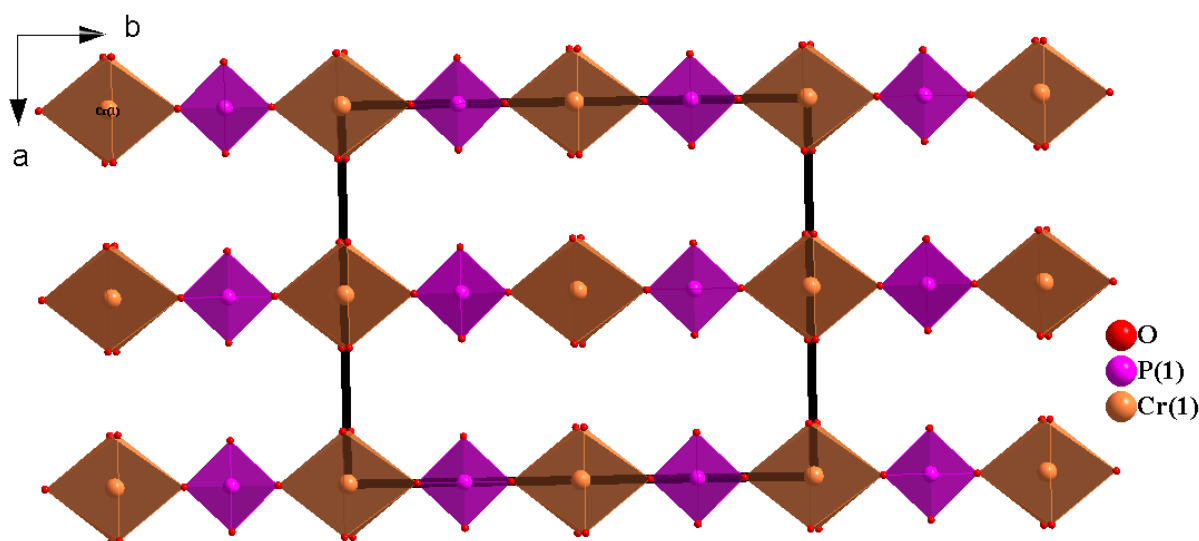
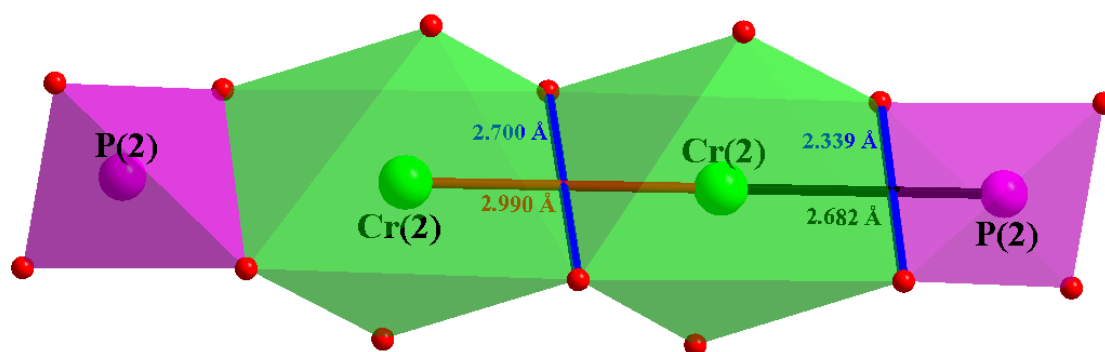


Figure (I-5) : Rôle des tétraèdres P(1)O₄ (a) et P(2)O₄ (b) dans la structure de α-CrPO₄

Dans la structure de α-CrPO₄, les octaèdres Cr(1)O₆ et les tétraèdres P(1)O₄ sont liées alternativement par les sommets, les distances Cr(1) – P(1) = 3,266Å et l'angle P(1) – O(4) – Cr(1) = 139,37(3)°, pour former des chaînes, parallèles à la direction [001] (Figure I-6 et I-7).

Figure (I-6) : Représentation de $\text{Cr}(1)\text{O}_6$ avec le tétraèdre $\text{P}(1)\text{O}_4$ Figure (I-7) : Représentation des chaînes formées par $\text{Cr}(1)\text{O}_6$ et $\text{P}(1)\text{O}_4$ dans la structure de $\alpha\text{-CrPO}_4$

Par contre, tous des octaèdres $\text{Cr}(2)\text{O}_6$ partagent des arêtes pour former des dimères $[\text{Cr}(2)_2\text{O}_{10}]$. Chaque dimer $[\text{Cr}(2)_2\text{O}_{10}]$ partage deux de ses arêtes avec les tétraèdres $\text{P}(2)\text{O}_4$ pour former une entité structurale $[\text{Cr}(2)_2\text{P}(2)_2\text{O}_{14}]^{12-}$ (Figure I-8). Ces unités structurales sont connectées entre elle par les sommets des octaèdres $\text{Cr}(2)\text{O}_6$ et des tétraèdres $\text{P}(2)\text{O}_4$ formant une couche perpendiculaire à l'axe a (Figure I-9).

Figure (I-8) : Représentation de l'unité $[\text{Cr}(2)_2\text{P}(2)_2\text{O}_{14}]^{12-}$ dans $\alpha\text{-CrPO}_4$

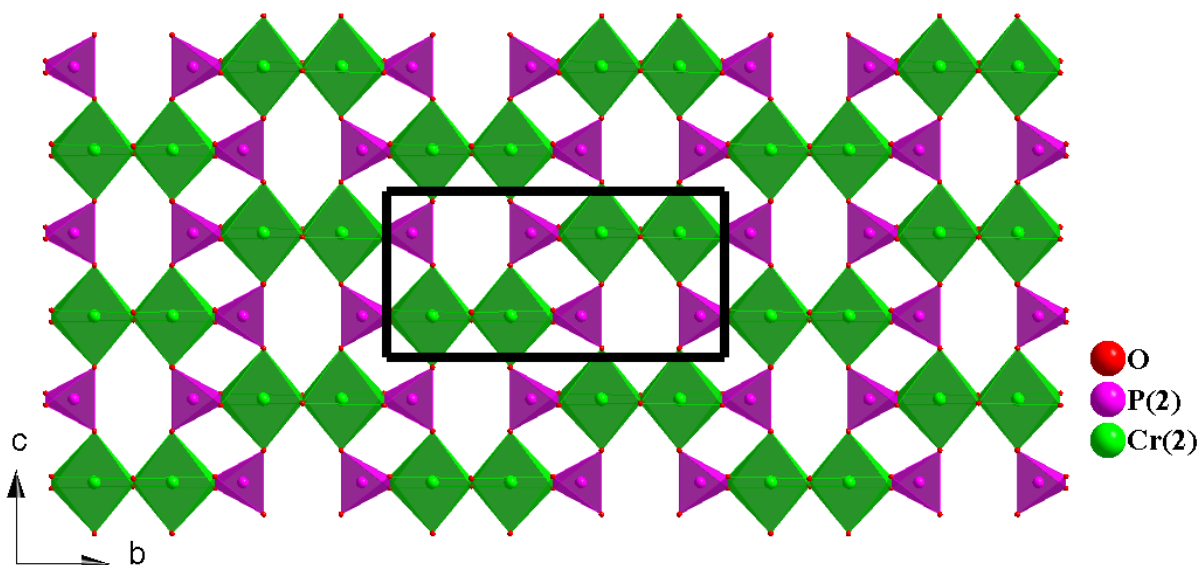


Figure (1-9) : Couche formée des unités $[\text{Cr}(2)_2\text{P}(2)_2\text{O}_{14}]^{12-}$ dans le plan (100)

Les couches adjacentes sont reliées entre-elle par les chaînes formées par les octaèdres $\text{Cr}(1)\text{O}_6$ et les tétraèdres $\text{P}(1)\text{O}_4$ pour construire une charpente tridimensionnelle délimitant deux types de larges tunnels le long des directions $[100]$ et $[010]$ (Figure I-10 a, b).

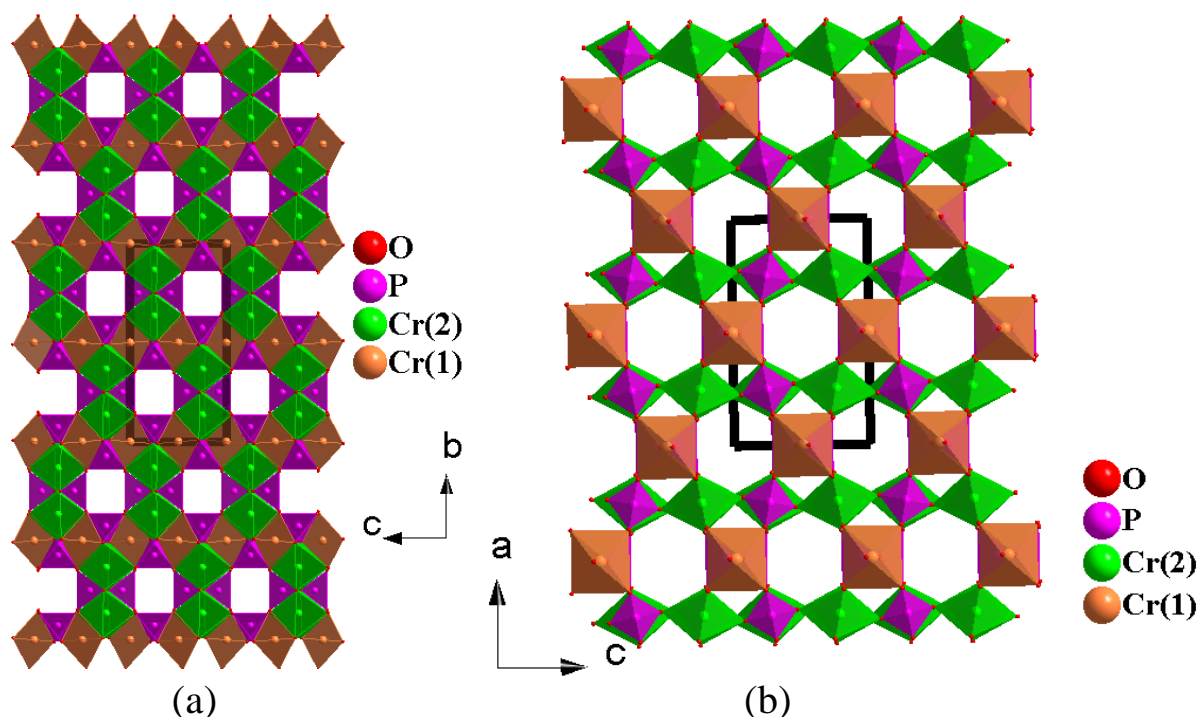


Figure (I-10a, b) : Projection de la structure du phosphate $\alpha\text{-CrPO}_4$ le long des directions $[100]$ et $[010]$

- **Les tunnels**

Comme nous avons signalé, la taille de pores d'un matériau poreux joue un rôle important dans la diversité des propriétés physicochimiques de ce matériau. C'est pour cela que nous illustrons sur la figure (I-11) les deux types de tunnels formés dans la structure du phosphate α -CrPO₄ et leurs dimensions.

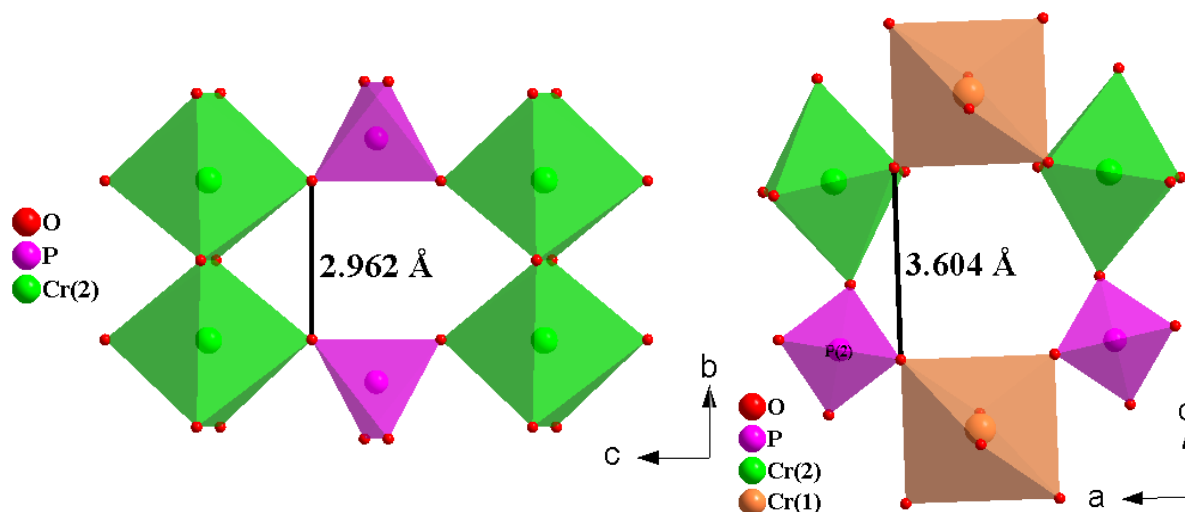


Figure (I-11) : Les deux types de tunnels du phosphate α -CrPO₄

D'après cette description structurale du phosphate α -CrPO₄, on pourrait écrire sa formule chimique comme A(1)A(2)Cr(1)^{III}Cr(2)^{III}(PO₄)₃ où A(1) et A(2) sont des tunnels vides^[106]. Ceci a incité plusieurs chercheurs à élaborer de nouveaux phosphates ayant ce type structural avec des tunnels occupés par des cations mono ou bivalents. En effet, la possibilité de remplacer partiellement ou totalement les cations Cr^{III} par des cations bivalents permet de compenser la charge par des cations mono ou bivalents qui vont se loger dans les tunnels. Cela conduit à l'obtention d'un grand nombre de composés phosphatés appartenant au type structural de α -CrPO₄.

I-4-3 Phosphates apparentés au type structural α -CrPO₄

Le premier travail d'insertion des cations dans le réseau isostructural de α -CrPO₄ est le phosphate NaV₃(PO₄)₃^[109]. Ce phosphate a été synthétisé par réaction à l'état solide par Nobukazu et al en 1988 et sa structure a été déterminée par diffraction de rayons-X sur monocristal. Nous distinguons dans la structure de ce composé, un réseau hôte et des éléments d'insertion. Le réseau hôte formé par les ions V^{2+/3+} qui occupent les sites octaédriques et les groupes PO₄ délimitant dans les directions a et b des tunnels dans lesquels les ions Na⁺ sont insérés et sont entourés par huit atomes d'oxygènes (Figure I-12).

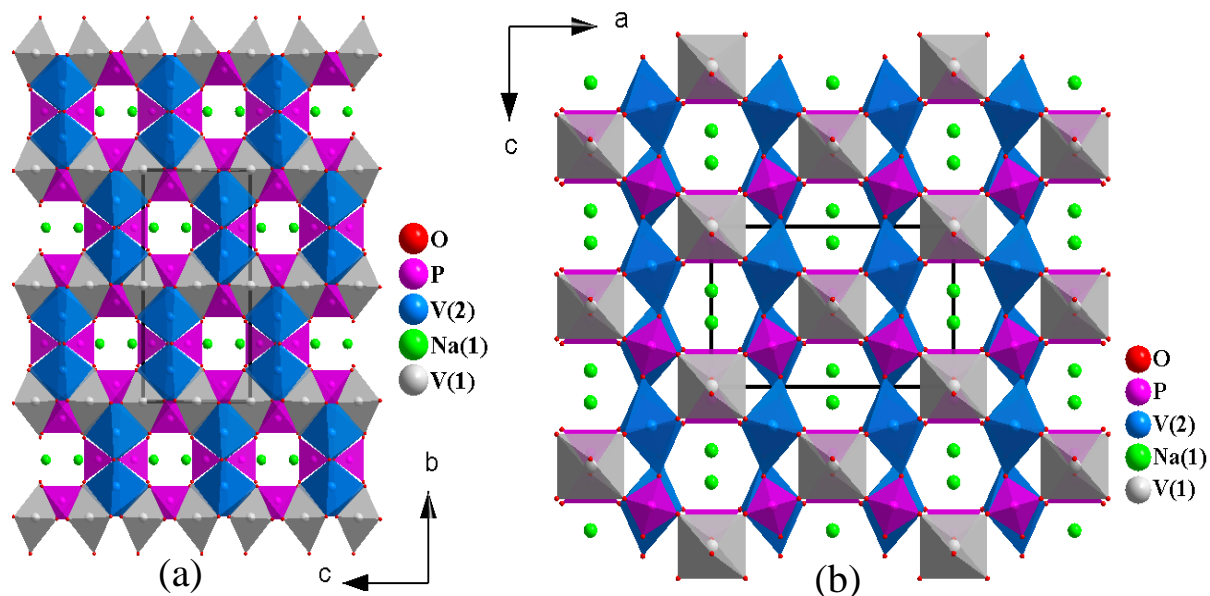


Figure (I-12) : Projection de la structure du phosphate $\text{NaV}_3(\text{PO}_4)_3$ suivant les axes a et b

De même, la structure de $\text{Na}_{1.28}\text{Ni}_{0.86}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[110], qui est également analogue à celle de $\alpha\text{-CrPO}_4$, formée d'octaèdres FeO_6 et NiO_6 et de tétraèdres PO_4 laisse apparaître deux sites cationiques dans les tunnels accessibles aux cations de sodiums, notés Na(1) et Na(2). L'un est totalement rempli alors que l'autre est occupé à 28%.

De plus, Korzenski et al., ont pu élaborer, par la méthode hydrothermale à 374°C , la phase $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$ ^[111]. Ce phosphate est le premier phosphate de type $\alpha\text{-CrPO}_4$ où les cations bivalents Sr^{2+} viennent occupés les tunnels existant dans ce type structural (Figure I-13).

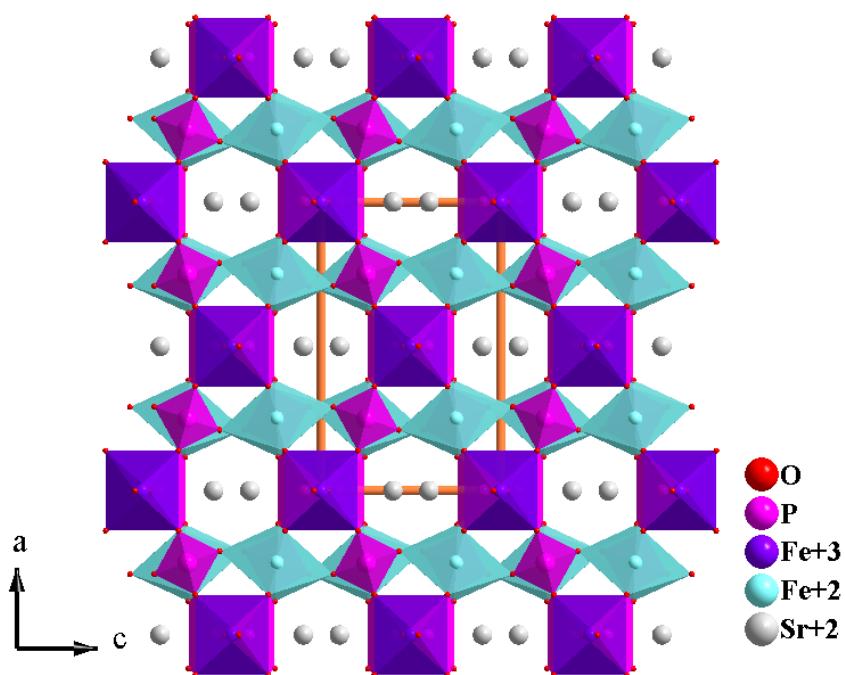


Figure (I-13) : Projection de la structure du phosphate $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$ suivant l'axe b

Dans le même but, très nombreuses études structurales et physico-chimiques ont été réalisées dans l'espoir de découvrir de nouvelles phases de type α -CrPO₄, avec des compositions chimiques variés. Le tableau I-1 résume les caractéristiques structurales de quelques phosphates mixtes adoptant le type structural α -CrPO₄.

Tableau (I-1) : Caractéristiques structurales de quelques phosphates apparentés au type structural α -CrPO₄

Composé	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Référence
Ag ₂ Co ₃ (HPO ₄)(PO ₄) ₂	10,706(3)	12,981(4)	6,595(2)	916,55(5)	94
Ag ₂ Ni ₃ (HPO ₄)(PO ₄) ₂	10,663(3)	12,923(3)	6,568(2)	905,04(4)	95
SrNi ₂ Fe(PO ₄) ₃	10,388(1)	13,159(1)	6,512 (7)	890,15(2)	97
SrCo ₂ Fe(PO ₄) ₃	10,409 (2)	13,271(3)	6,548(2)	904,63(4)	98
NaV ₃ (PO ₄) ₃	10,418(2)	13,213(3)	6,455(1)	922,38(4)	99
SrFe ₃ (PO ₄) ₃	10,452(3)	13,429(3)	6,528(2)	916,3(4)	100
Na _{1.28} Ni _{0.86} Fe ₂ (PO ₄) ₃	10,515(3)	13,166(3)	6,438(2)	891,3(4)	110
NaMgCr ₂ (PO ₄) ₃	10,406(1)	12,998(1)	6,363(1)	860,78(1)	111
Na _{1.2} Mg _{1.2} Cr _{1.8} (PO ₄) ₃	10,393(1)	13,030(1)	6,394(4)	860,78(1)	112
NaZnCr ₂ (PO ₄) ₃	10,412(1)	13,026(1)	6,377(1)	864,78(1)	112
NaCoCr ₂ (PO ₄) ₃	10,413(1)	13,027(1)	6,372(1)	864,8(1)	113
NaNiCr ₂ (PO ₄) ₃	10,392(1)	12,968(1)	6,358(8)	856,8 (2)	114
Na ₂ Ni ₂ Cr(PO ₄) ₃	10,348(1)	13,086(1)	6,465 (7)	875,5 (2)	114
RhPO ₄	10,397(8)	13,112(9)	6,393(5)	871,73(5)	115
α -Na ₂ Ni ₂ Fe(PO ₄) ₃	10,428(1)	13,199(2)	6,476(8)	891,39(2)	116
PbFe _{2.4} Mg _{0.6} (PO ₄) ₃	10,481(5)	13,331(6)	6,596(3)	921,6(7)	117
BaFe _{2.4} Mg _{0.6} (PO ₄) ₃	10,555(4)	13,395(5)	6,642(3)	939,2(6)	117
BaFe ₃ (PO ₄) ₃	10,524(3)	13,445(4)	6,641(2)	939,75(1)	118
CaNi ₂ Fe(PO ₄) ₃	10,3126(3)	13,1138(3)	6,4405(2)	871,00(4)	119
BaCo ₂ Fe(PO ₄) ₃	10,5067(2)	13,3155(3)	6,6471(2)	929,94(4)	120
PbCo ₂ Fe(PO ₄) ₃	10,4326(5)	13,281(2)	6,5746(4)	910,95(7)	103
PbMn ^{II} ₂ Mn ^{III} (PO ₄) ₃	10,233(8)	13,939(9)	6,657(4)	949,46(1)	84 Présent travail
SrMn ^{II} ₂ Mn ^{III} (PO ₄) ₃	10,237(1)	13,898(2)	6,623(6)	942,31(2)	121 Présent travail
BaMn ^{II} ₂ Mn ^{III} (PO ₄) ₃	10,304(7)	14,016(1)	6,713(4)	969,44(1)	122 Présent travail

I-5 phosphates de type Alluaudite

À l'origine, l'Alluaudite désigne un minéral naturel, contenant les phosphates de formule $[(Na,Ca)Mn^{II}(Fe^{III},Mn^{III},Fe^{II}Mg)_2(PO_4)_3]$, et a été trouvé pour la première fois dans la pegmatite granitique en Rwanda (Figure I-14). L'appellation " Alluaudite " est dédiée en honore au géologue François Alluaud qui l'a découvert. Ce terme a ensuite été généralisé à la famille des composés présentant la même structure.

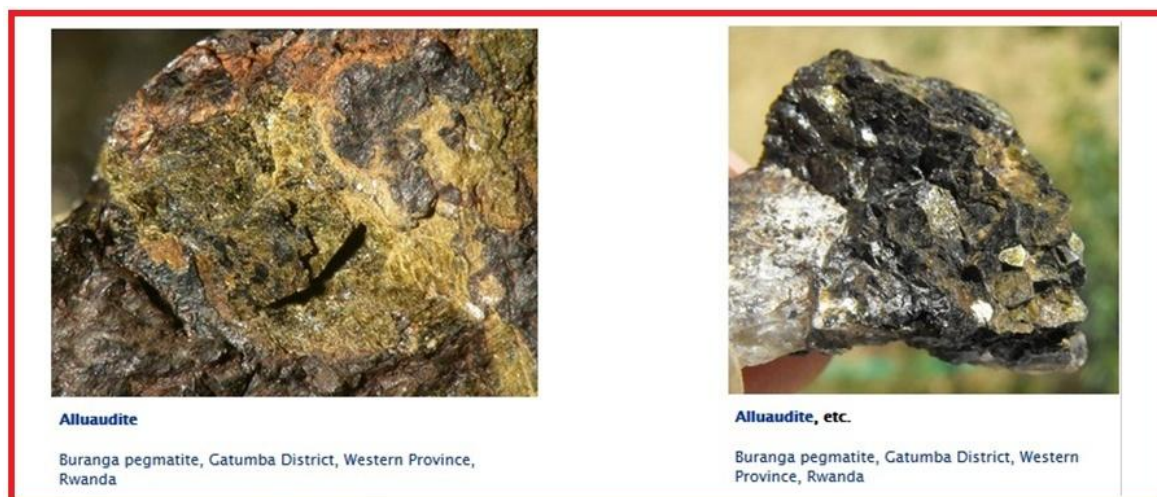


Figure (I-14) : Image du minéral Alluaudite de Rwanda ^[123]

Au cours des 20 dernières années, de nombreux phosphates de type Alluaudite ont été synthétisés et caractérisés ^[124 - 125]. Ce type de matériaux a été préparé par différentes méthodes de synthèse. Les méthodes les plus utilisées sont la voie hydrothermale sous pression autogène contrôlée (température et taux de remplissage des autoclaves), la voie solide et la méthode de flux. Nous citons dans le tableau (I-2) les conditions de synthèse de quelques phosphates de type Alluaudite.

Tableau (I-2) : Méthode de synthèse de quelques phosphates de type d'Alluaudite

Composé	Forme du produit synthétisé et Méthode de synthèse	Ref.
$(Na_{1-x}Li_x)_{1.5}Mn_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$	Poudre préparée par réactions à l'état solide dans l'air à 1173 K.	125
$Na_2FeMn_2(PO_4)_3$	Poudre préparés par réaction à l'état solide dans l'air à 1173 K.	127
$Na_2FeMn_2(PO_4)_3$	Poudre préparés par la méthode péchini à 1073 K.	127
$Ag_2FeMn_2(PO_4)_3$	Poudre préparée par réactions à l'état solide dans l'air à 1173 K.	94
$Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$	Poudre préparée par réactions à l'état solide dans l'air à 1123 K.	128
$Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$	Cristaux préparés par réactions à l'état solide dans l'air à 1000 K.	129
$Na_2(Mn_{1-x}Fe_x^{2+})_2Fe^{3+}(PO_4)_3$	Cristaux préparés par synthèse hydrothermale (1 semaine) à 673K	130
$AgCaCdMg_2(PO_4)_3$ $AgCd_2Mg_2(PO_4)_3$	Poudre préparée par réactions à l'état solide dans l'air à 1023 K.	50

$\text{AgMn}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$	Cristaux préparés par synthèse hydrothermale (1 semaine) à 453 K	131
$\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$	Cristaux préparés par synthèse hydrothermale (4 jours) à 483 K	96
$\text{Cu}_{1,35}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ $\text{Cu}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3$	Poudre préparée par réactions à l'état solide à l'air à 1223K	132
$\text{K}_{0,53}\text{Mn}_{2,37}\text{Fe}_{1,24}(\text{PO}_4)_3$	Cristaux préparés par la méthode de flux à 1173 K	133
$\text{Na}_2\text{CaMnFe}(\text{PO}_4)_3$	Cristaux préparés par la méthode de flux à 1073 K	134

I-5-1 Caractérisation structurale du phosphate de type Alluaudite

I-5-1-1 Structure cristalline de type Alluaudite

La structure du premier phosphate de cette famille a été déterminée par P.B. Moore^[87] ; qui a montré que ce composé cristallise dans une maille monoclinique avec le groupe d'espace C2/c. La maille monoclinique de l'Alluaudite3 a des paramètres de l'ordre $a = 12,004(2)\text{Å}$, $b = 12,533(4)\text{Å}$, $c = 6,404\text{Å}$, $\beta = 114,4(1)^\circ$ et un volume de $963,457\text{Å}^3$ [87].

La structure d'un phosphate de type Alluaudite peut être écrite comme un enchaînement tridimensionnel de deux type d'octaèdres $\text{M}(1)\text{O}_6$ et $\text{M}(2)\text{O}_6$ (M= cations bi- ou trivalents) et de deux type de tétraèdres PO_4 délimitant deux types de tunnels parallèle à l'axe c, notés A(1) et A(2), de forme hexagonale. En effet, les octaèdres $\text{M}(1)\text{O}_6$ et $\text{M}(2)\text{O}_6$ partagent des arêtes, selon la séquence $\text{M}(1)\text{O}_6 - \text{M}(2)\text{O}_6 - \text{M}(2)\text{O}_6 - \text{M}(1)\text{O}_6$ pour former des chaînes infinies en zigzag suivant la direction $[\bar{1}01]$ dont l'association est assurée par des tétraèdres PO_4 pour conduire à des feuillets perpendiculaires à l'axe b (Figure I-15).

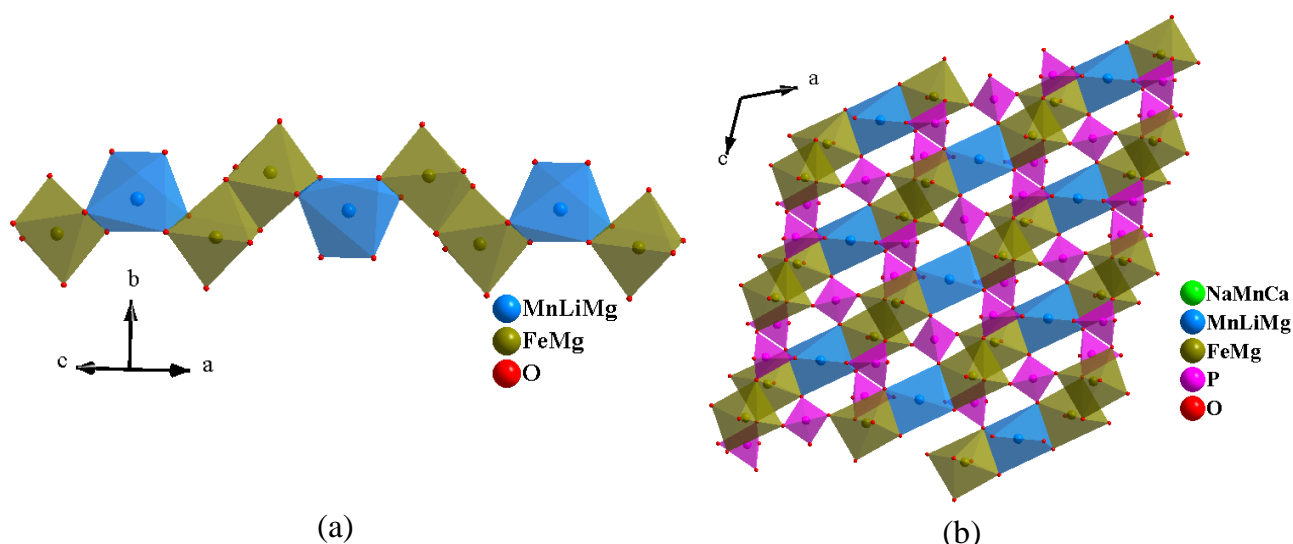


Figure (I-15) : (a) Chaîne en zigzag formée par partage des arêtes entre les octaèdres $\text{M}(1)\text{O}_6$ et $\text{M}(2)\text{O}_6$ suivant $[\bar{1}01]$ et (b) un feuillet perpendiculaire à $[010]$ de chaînes en zigzag connectées par PO_4

Ces feuillets sont reliés entre eux, par d'autres tétraèdres PO_4 et forment ainsi une charpente tridimensionnelle ouverte comportant deux types de tunnels parallèles à l'axe c

dans lesquels se trouvent les sites A où viennent se loger les cations mono ou bivalents. La figure (I-16) représente une projection de la maille Alluaudite suivant l'axe c.

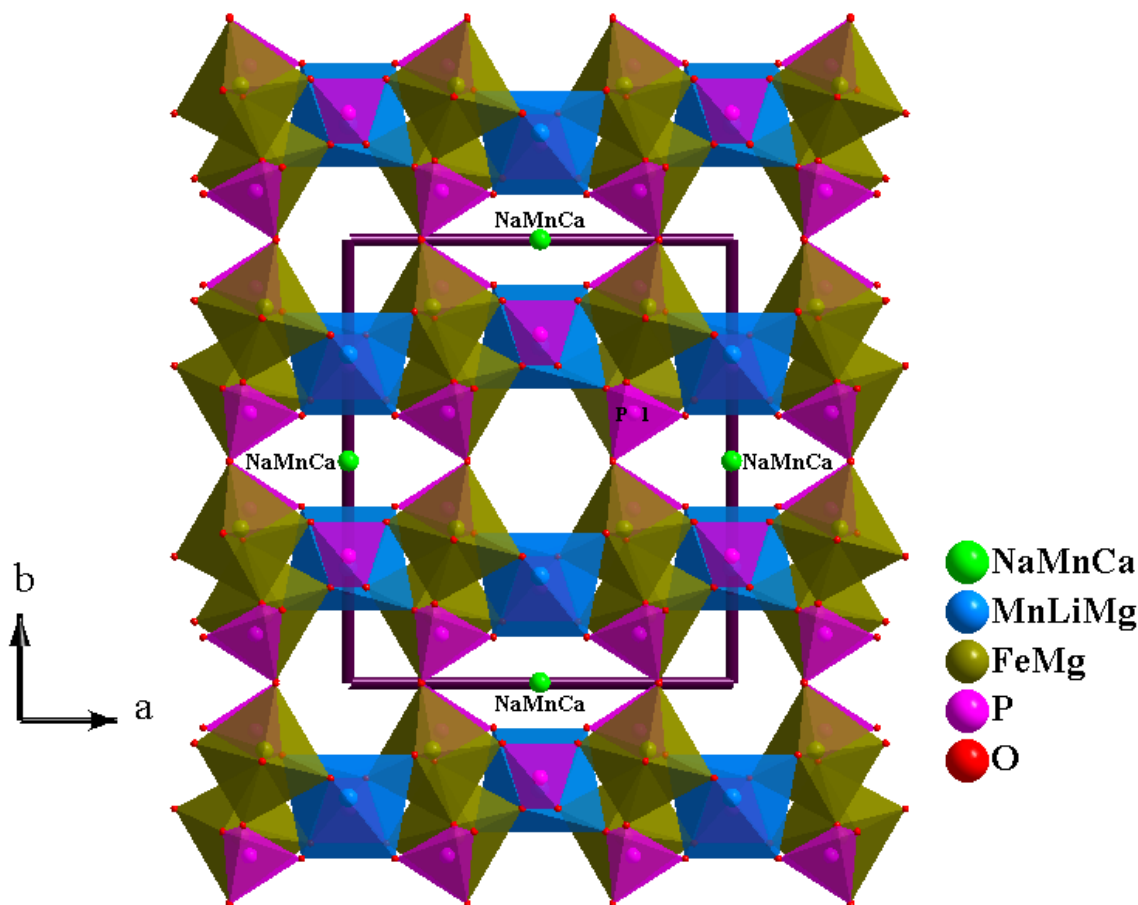


Figure (I-16) : Projection de la structure de l'Alluaudite suivant la direction [001]

Cette famille de phosphates de type Alluaudite peut être représentée par la formule générale $(A2)(A1)(M1)(M2)_2(PO_4)_3$ ^[135], où les sites sont mentionnés par ordre décroissant de leur taille respective.

I-5-1-2 Description des différents sites dans la structure de type Alluaudite

- Sites (A2) et (A1)

Les sites (A2) et (A1) sont situés dans les tunnels suivant la direction c^[135]. Le site (A1) correspond au tunnel (1) qui est localisé dans la position de Wyckoff 4b du groupe d'espace C2/c. Sa forme est cubique déformé. Alors que le site A2 se trouve dans le tunnel (2) à la position de Wyckoff 4a du groupe d'espace C2/c avec une forme de losange irrégulier^[144]
[136- 137].

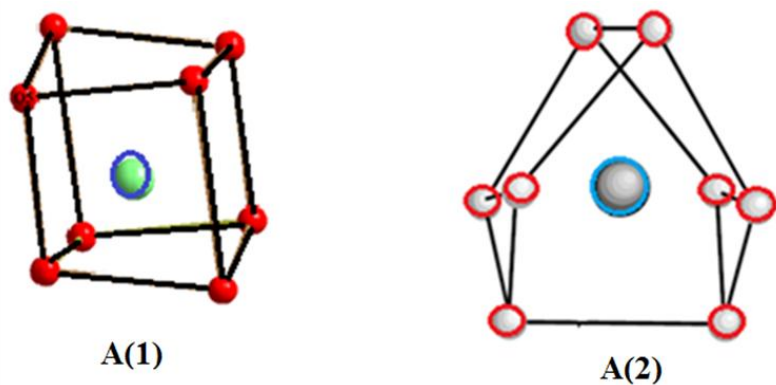


Figure (I-17) : Coordinance et forme des sites A(1) et A(2)

Kacimi et al.,^[31] ont signalé que, si on élimine les liaisons avec des distances supérieures à 3,0 Å, la morphologie de A (1) et A(2) devient un octaèdre déformé et un prisme trigonal, respectivement (Figures I-18 et I-19). En effet, ces derniers ont été observés dans plusieurs phosphate de type Alluaudite, comme $(\text{Na}_{1-2x}\text{Li}_x)\text{CdIn}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[136] et $\text{Na}_{1.5}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x)^{2+}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ^[138].

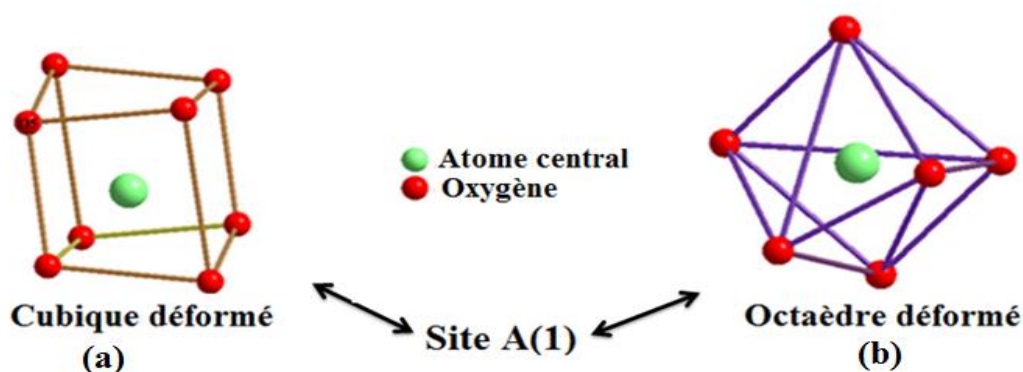


Figure (I-18) : Forme du site A(1) cubique déformé (a) et octaèdre déformé (b)

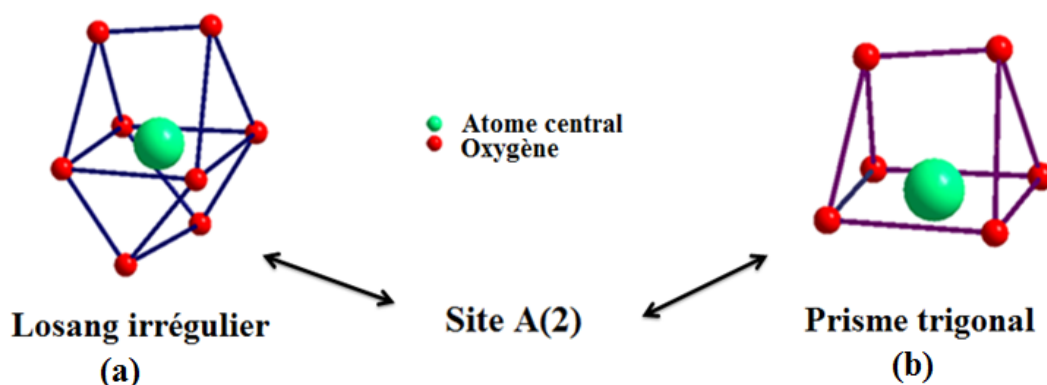


Figure (I-19) : Forme du site A(2) losange irrégulier (a) et prisme trigonal (b)

En 2000, Hatert et al.,^[124] ont réalisés une analyse structurale détaillée de différents composés synthétisés de type Alluaudite et ont montré que le site A(1) est subdivisé en trois positions distinctes, ainsi que, le site A(2) est également subdivisé en deux positions (Tableau I-5). Ils ont proposé de reformuler la formule générale de P.B. Moore comme suit :

$[(A2)(A'2)][(A1)(A'1)(A''1)](M1)(M2)_2(PO_4)_3$ ^[107] où les sites A peuvent être soit vides ou partiellement remplis ^[137].

Tableau (I-3) : Différentes positions cationiques de type A

	Symbole de site	Position de Wyckoff	Type de position
A(1)	A1	4b	Position spéciale (1/2, 0, 0)
	A'1	4b	Position spéciale (0, ~1/2, 1/4)
	A''1	8f	Position générale (x, y, z)
A(2)	A2	4a	Position spéciale (0, 0, 0)
	A'2	4e	Position spéciale (0, ~0, 1/4)

Dans l'Alluaudite naturelle, le site A(2) est complètement vacants alors que le site A1 est partiellement occupé par Na^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} ^{[87][135][139]}; voir la figure (I.-16). De même, dans beaucoup d'autres composés de type Alluaudite, ces sites sont occupés partiellement ou totalement par de gros cations mono ou bivalent. En ce qui concerne les orthophosphates de type Alluaudite contenant H^+ , comme par exemple $AgNi_3(PO_4)(HPO_4)_2$, $AgCo_3PO_4(HPO_4)_2$, les hydrogènes sont placés en position générale du site (A1'') situé dans le tunnel (1) ^[140 - 141].

- **Sites cationiques octaédriques (M1) et (M2)**

Les sites (M1) et (M2) représentent des sites octaédriques occupés par des cations di- ou trivalents de petites tailles. Ils correspondent aux positions 4e et 8f du groupe d'espace C2/c. Le site de type M(1) est très distordu alors que celui de type M(2) est presque régulier.

Actuellement, un nombre important de matériaux phosphatés de type Alluaudite a été synthétisé par substitution des cations dans les sites A, M ou les deux, par une grande variété d'éléments allant de métaux alcalins, de métaux de transition au métaux de groupe principal, Ceci conduit à une famille très riche ayant des propriétés physiques très intéressantes, en particulier la conduction ionique et également les propriétés magnétiques.

- **Le taux d'occupation des sites cationiques dans la structure d'Alluaudite**

L'occupation d'un site cationique (A1, A2, M1 ou M2) par un cation dépend de plusieurs paramètres, parmi lesquels on peut citer; la nature du cation, sa charge électrique et la méthode de synthèse.

- **La nature de cation**

En général, la répartition des cations dans les phosphates synthétiques de type Alluaudite est contrôlée par le rayon ionique des cations. Le tableau (I-4) rassemble des exemples de quelques cations et leurs pourcentages d'occupation dans les sites cationiques.

Tableau (I-4) : Nature de cation et l'occupation des sites cationiques ^[130]

Cation	Rayon ionique (Å)		Occupation des sites cristallographiques			
	[VI]	[VIII]	A(2)'	A(1)	M(1)	M(2)
Ag ⁺	1,15	1,28	1	1	-	-
Na ⁺	1,02	1,18	1	1	Occ<1	-
Cu ⁺	0,77	-	Occ<1	Occ<1	-	-
Li ⁺	0,76	0,92	Occ<1	Occ<1	-	-
Ca ²⁺	1,00	1,12	Occ<1	Occ<1	-	-
Cd ²⁺	0,95	1,10	Occ<1	Occ<1	-	-
Mn ²⁺	0,830	0,96	Occ<1	Occ<1	1	1
Fe ²⁺	0,780	0,92	-	-	1	1
Co ²⁺	0,745	0,90	-	-	1	1
Zn ²⁺	0,740	0,90	-	-	1	Occ<1
Cu ²⁺	0,73	-	-	Occ<1	-	-
Mg ²⁺	0,720	0,89	-	-	1	1
Ni ²⁺	0,690	-	-	-	1	1
In ³⁺	0,800	0,92	-	-	Occ<1	1
Fe ³⁺	0,645	0,78	-	Occ<1	-	1
Ga ³⁺	0,620	-	-	-	-	Occ<1
Cr ³⁺	0,615	-	-	-	-	Occ<1
Al ³⁺	0,535	-	-	-	-	Occ<1

- **La méthode de préparation**

En ce qui concerne le rôle des méthodes de synthèse dans l'occupation des sites cationiques, des articles récents ^{[79][81 - 82]} ont signalé qu'il existe une dépendance entre la méthode de synthèse et l'occupation de ces sites. Les processus hydrothermales conduit souvent à la formation de phases stœchiométriques alors que les composés de type Alluaudite non stœchiométrique, résultant de la distribution des cations dans les sites cationiques, sont souvent obtenus par les réactions à l'état solide.

I-5-2 Intérêt des composés de type Alluaudite

Les phosphates de type Alluaudite sont des matériaux utilisés dans divers domaines industriels. En effet, la structure particulière de ces matériaux conduit à des propriétés électriques et / ou magnétiques intéressantes en raison de la présence de cations mobiles situés dans les tunnels et les métaux de transition dans le réseau tridimensionnel [39][91][142].

I-5-3 Discussions

L'étude bibliographique approfondie, réalisée sur la famille Alluaudite, a montré que la structure de type Alluaudite présente des similitudes avec celles d'autres familles de composés connues, comme, Grenat, Langbeinite, Nasicon et $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$. Ces familles sont généralement caractérisées par la formule générale $\text{A}_3\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ (A = cations monovalent ou bivalent ; M = cations bi, tri et tétravalent & X = P, As, W et V). Leur structure est constituée d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres XO_4 et d'octaèdres MO_6 formant des charpentes tridimensionnelles $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ délimitant des cavités ou des tunnels où se logent les cations A. Les polyèdres dans le cas du réseau $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$, sont arrangés d'une manière spécifique, donnant différents types de symétrie. Ils sont arrangés dans la symétrie cubique qui caractérise les familles Grenat, Nasicon et $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, dans la symétrie monoclinique pour la famille Alluaudite ou dans la symétrie orthorhombique pour la famille Langbeinite [91][143-146].

En outre, il est important de signaler qu'il existe une possibilité de passer d'une famille à une autre en changeant simplement la température ou le type de métal [139][147-148], à titre d'exemple, le remplacement de Na^+ par K^+ , dans le composé de type Grenat $\text{NaCa}_2\text{M}^{\text{II}}_2(\text{AsO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$), conduit à la formation de la structure, $\text{KCa}_2\text{M}^{\text{II}}_2(\text{AsO}_4)_3$ de type Alluaudite [147].

Le réseau tridimensionnel des phosphates de type $\alpha\text{-CrPO}_4$ présente une ressemblance avec celui de phosphates de type Alluaudite. Les deux réseaux sont formés d'un enchaînement des deux types d'octaèdres et des tétraèdres, qui délimitent deux types de tunnels dirigés selon l'axe c (cas de l'Alluaudite) et selon les axes a, b (cas de type $\alpha\text{-CrPO}_4$). La figure (I-20a, b) regroupe le réseau tridimensionnel de $\alpha\text{-CrPO}_4$ suivant l'axe b et celui du phosphate de type Alluaudite suivant l'axe c. La différence entre l'enchaînement des polyèdres dans les deux structures est associé à la connection de $\text{M}(1)\text{O}_6$ et $\text{M}(2)\text{O}_6$ qui est assurée par le partage des arêtes pour le cas de la famille Alluaudite et par le partage des sommet dans le cas de la famille $\alpha\text{-CrPO}_4$.

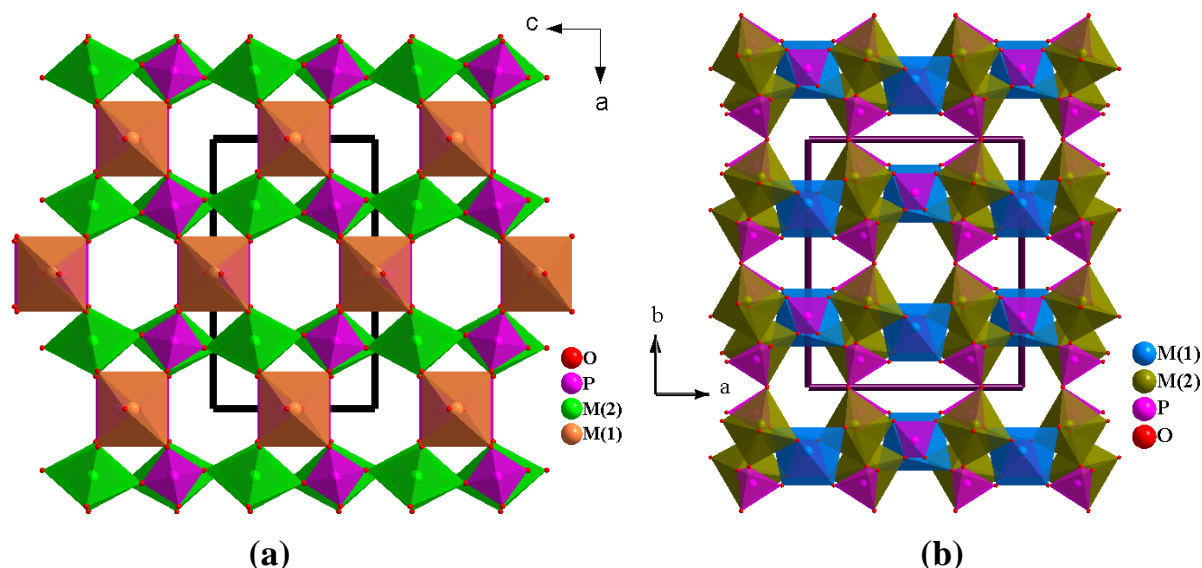


Figure (I-20) : (a) Réseau tridimensionnel du phosphate α -CrPO₄ suivant l'axe b & (b) Réseau tridimensionnel d'une maille Alluaudite suivant l'axe c

I-6 Phosphates hydratés de formule générale (MM')₃(PO₄)₂·H₂O avec (M & M' = cations bivalents)

Une partie de nos efforts s'est également concentrée sur la préparation de nouveaux phosphates hydratés. Dans ce cadre, les membres du laboratoire LCAM ont récemment caractérisé quelques nouveaux phosphates, à titre d'exemple, Co₂Pb(HPO₄)(PO₄)OH·H₂O^[132], Ni₂Sr(PO₄)₂·2H₂O^[150] et Co_{2,39}Cu_{0,61}(PO₄)₂·H₂O^[151]. Nous nous sommes particulièrement focalisé sur les phosphates mono-hydraté de formule générale (MM')₃(PO₄)₂·H₂O (M&M' = cations bivalents)^[151].

I-6-1 Rappel sur les phosphates hydratés de formule générale (MM')₃(PO₄)₂·H₂O avec (M & M' = cations bivalents)

Les phosphates hydratés sont très abondants dans la littérature. Leur diversité structurale dépend, non seulement, de la différence de taille des cations bivalents^[152], mais également, du degré d'hydratation^[153-154], qui varie de 0,5H₂O dans le phosphate de manganèse Mn₃(PO₄)₂·0,5H₂O^[155] à 22 molécules H₂O dans le cas du Mg₃(PO₄)₂·22H₂O^[156].

Les phosphates hydratés sont caractérisés par des structures en couches dont les cohésions sont assurées par des liaisons hydrogènes^[140]. Par la suite ; nous présentons brièvement la définition de la liaison hydrogène et son rôle dans les molécules.

I-6-2 La liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une liaison non covalent créée dans les molécules polaire comportant les atomes d'hydrogène. Elle peut s'établir entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur très électronégatif (F, O, N) et un autre atome accepteur qui est aussi bien de forte électronégativité et possède un doublet non liant. La longueur de la liaison hydrogène est définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes (donneur - accepteur) ^[153] car l'atome d'hydrogène est petit et peut se rapprocher beaucoup du doublet non-participant de l'atome électronégatif ^[154 - 159].

L'un des exemples communs où les liaisons hydrogène jouent un rôle excellent est le réseau de liaisons hydrogènes formé entre les molécules d'eau. Cette liaison est particulièrement connue pour être responsable de la structure tridimensionnel de la glace et de l'environnement d'une molécule d'eau liquide. Elle est également responsable des propriétés remarquables de la glace et de l'eau. Elle détermine également la structure et les propriétés de beaucoup de molécules et macromolécules biologiques ^[152].

La figure (I-21) montre un modèle générale d'une liaison hydrogène entre les molécules d'eau.

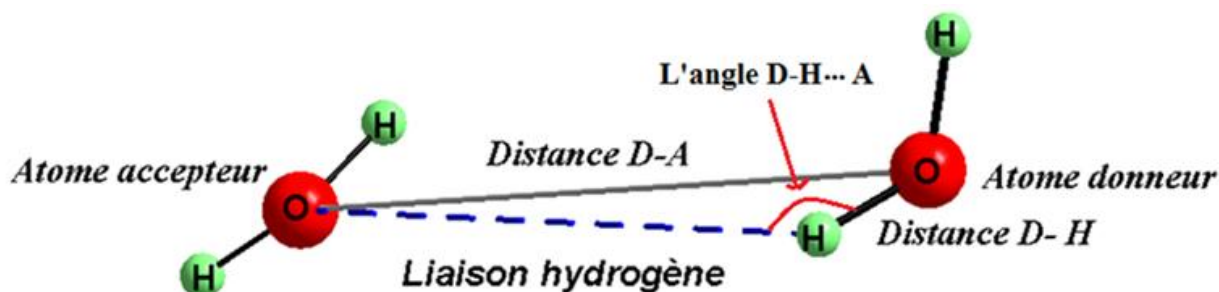


Figure (I-21) : La liaison hydrogène dans les molécules d'eau

Dans les molécules de l'eau, les liaisons hydrogènes sont caractérisées par une distance O-H (distance D-H) autour de $0,82\text{\AA}$, une distance O · · · O (distance D-A) variant entre $2,4\text{\AA}$ et $3,2\text{\AA}$, et également l'angle D-H · · · A variant entre 120° et 180° . La force de la liaison hydrogène dépende de la distance D-A et l'angle O-H · · · O de sorte que les liaisons hydrogènes les plus fortes sont des liaisons symétriques dans laquelle l'hydrogène se situe à égale distance des deux atomes, soit $1,2\text{\AA}$ avec l'angle de l'ordre de 180° ^{[157] [160]}. En général, Plus l'interaction H... A est forte plus l'angle D-H...A est grande et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit ^[160 - 161].

Dans le cas de la famille $(MM')_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$, la structure est caractérisée par l'existence de molécules d'eau qui contribue à la cohésion des couches par la formation des liaisons hydrogènes O-H..... O. La nature de la liaison hydrogène, dans les phases de cette famille, est une interaction entre les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau et les atomes oxygènes apparentés aux polyèdres MO_5 ou PO_4 .

I-6-3 Description de la structure de type $(MM')_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$

L'étude bibliographique qui a été effectuée sur la famille de composés de formulation $(MM')_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ où M & M' sont des cations bivalents, montre que les phases apparentées à cette famille cristallisent dans le système monoclinique avec différents groupe d'espace $P2_1/n$, $P2_1/c$, $I2/a$, $C2$ ou $C2/n$. Par ailleurs, cette famille contient des composés qui cristallisent dans un système orthorhombique, comme le cas du composé $BaCu_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$ (Tableau I-5).

Tableau (I-5) : Caractéristiques structurales de quelques phosphates hydratés de formule générale $(MM')_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$

Isotype	Groupe d'espace	Paramètres et volume des mailles					Réf.
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å ³)	
$Co_{2,39}Cu_{0,61}(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$P2_1/n$	8,086(2)	9,826(3)	9,042(3)	114,62(1)	653,1(3)	151
$Co_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$P2_1/n$	8,704(1)	4,867(9)	16,71(3)	95,670(3)	704,1 (2)	162
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$P2_1/n$	9,431(1)	10,09(1)	8,040(1)	117,63	676,20	163
$Co_{2,59}Zn_{0,41}(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$P2_1/n$	7,994(6)	9,884(8)	9,053(8)	113,85(5)	715,48	164
$CuMn_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$P2_1/n$	8,332(1)	10,09(1)	9,09(1)	115,11(1)	692,40	165
$Mg_{1,65}Cu_{1,35}(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$P2_1/n$	8,070(1)	9,866(2)	8,994(2)	115,24(1)	647,76(2)	166
$Mn_2Zn(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$P2_1/n$	8,178(2)	10,174(2)	9,090(2)	114,14 (1)	690,17	167
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$C2/n$	18,05(2)	6,20(1)	12,26(2)	105,50(5)	1322,12	168
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$P2_1/c$	8,750(1)	4,901(1)	16,76(3)	94,98(2)	715,9(2)	169
$Co_{0,72}Zn_{2,28}(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$P2_1/c$	8,715(2)	4,875(1)	16,72(3)	95,33(1)	710,52	164
$Ba(MnPO_4)_2 \cdot H_2O$	$C2/n$	9,457(1)	4,984(1)	8,346(1)	92,07(1)	393,40	170
$Ba(CoPO_4)_2 \cdot H_2O$	$C2$	9,249(4)	4,914(2)	8,265(4)	91,74(2)	375,48(3)	171
$BaCu_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$P2_12_12_1$	5,156(1)	9,746(1)	14,569(1)	-	732	172
$Ba_2Cu(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$I2/a$	12,24(5)	5,125(2)	13,84(5)	106,16(2)	833,8	173

À ce stade, nous nous sommes intéressés, plus particulièrement, à la famille $(MM')_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ qui cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/n$ dont l'unité asymétrique comporte trois sites cationiques et deux sites anioniques $(PO_4)^{3-}$.

Un des sites cationiques est pyramide à base rectangulaire MO_5 et les deux autres sites sont des octaèdres de formule $MO_5(H_2O)$ et MO_6 . La jonction de ces polyèdres construit deux types de couches distinguées parallèles au plan (101). La première couche est formée par des dimères $[M_2O_8]$ liés à des tétraèdres PO_4 et la deuxième couche, plus ondulée, résulte de l'association des dimères $[M_2O_8(H_2O)_2]$ et les octaèdres $[MO_6]$. La structure cristalline peut être décrite comme un réseau tridimensionnel construit à partir de l'empilement de ces deux types de couches, liées par les sommets des tétraèdres PO_4 . La cohésion de la structure est renforcée par des liaisons hydrogènes ; comme il apparaît dans la figure (I-22).

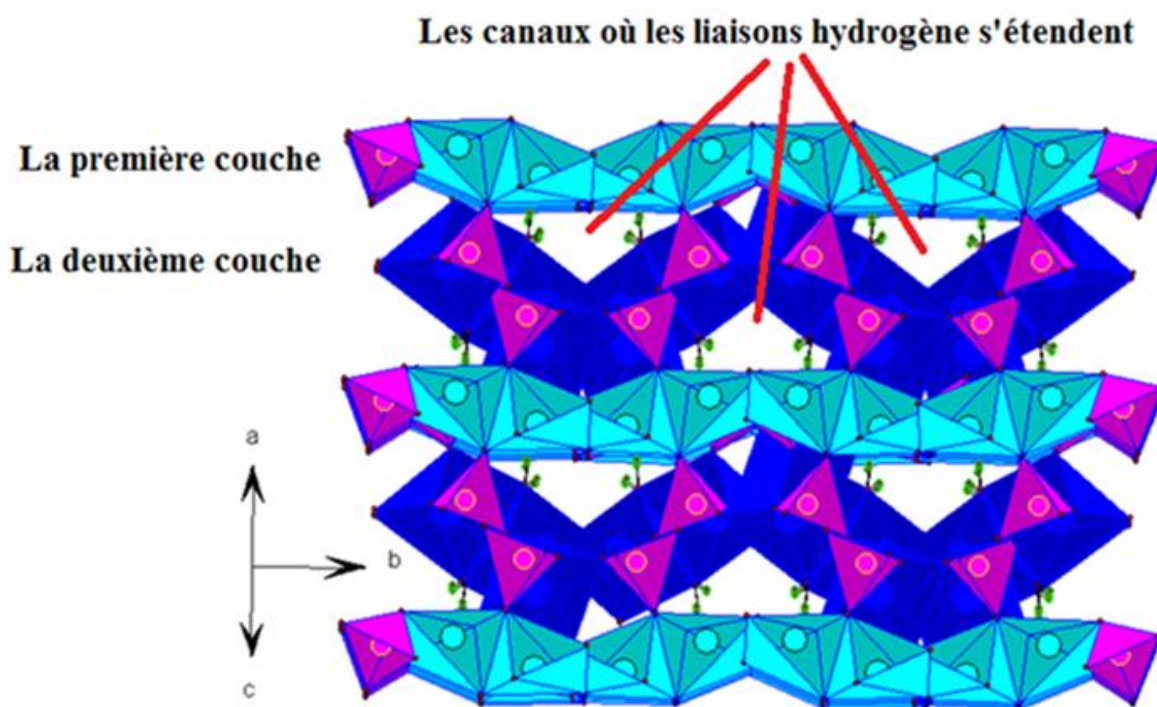


Figure (I-22) : Vue de l'empilement des deux type de couches dans le plan (101) dans la structure des phosphates $(MM')_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ ^[151]

I-7 Monophosphates à base de métaux de transition de formule $A_nM_x(PO_4)_4$

Plusieurs équipes de recherche ont mis en évidence un nombre considérable de matériaux de formulation générale $A_nM_x(PO_4)_4$ ayant différents degrés d'oxydation pour les métaux A et M (A = mono ou bivalent, M = métal de transition et n, x = indices qui dépendent des degrés d'oxydation des cations A et M). Les propriétés structurales de ces phases engendrent des propriétés physiques prometteuses y compris des propriétés magnétiques ^[172]

D'après l'analyse bibliographique, réalisée dans le cadre de ce travail, nous avons constaté que ces phosphates cristallisent dans différents systèmes cristallins avec différents groupe d'espace et avec différent pourcentage Cation/Phosphore $A+M/P = 8/4, 7/4, 6/4, 5/4$ et $3/4$. Le tableau (I-6) regroupe les données cristallographiques de quelques exemples de ces phosphates.

Tableau (I-6) : Caractéristiques structurales de quelques phosphates mixtes de formule générale $A_nM_x(PO_4)_4$

Isotype	Rapport A+M/P	Groupe d'espace	Paramètres et volume des mailles					Réf.
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$ $\beta(^{\circ})$ $\gamma(^{\circ})$	V(Å ³)	
$K_6V_2(PO_4)_4$	8/4	P2 ₁ /c	9,578(1)	11,097(1)	18,13(2)	121,67	1640	173
$Na_5Cu_3(PO_4)_3(HPO_4)$	8/4	P $\bar{1}$	5,106(2)	8,409(3)	9,052(3)	115,76(3) 90,09(3) 106,01	666,3	174
$Li_2Cu_5(PO_4)_4$	7/4	P $\bar{1}$	6,036(1)	9,221(2)	11,41(2)	75,575(1) 80,254(1) 74,159(1)	588,4(2)	175
$Ca_3Cu_3(PO_4)_4$	6/4	P2 ₁ a	17,62(2)	4,810(4)	8,917(1)	124,08(1)	638	176
$Ca_3Ni_3(PO_4)_4$	6/4	C2/c	22,942(3)	9,997 (1)	17,081(3)	99,928 (9)	3858,9	176
$Ca_3Co_3(PO_4)_4$	6/4	C2/c	22,77 (4)	10,03 (2)	17,18 (3)	99,91 (2)	3864.3(1)	177
$Na_3Fe_3(PO_4)_4$	6/4	C2/c	19,601(8)	6,387(1)	10,575(6)	91,81(4)	1323,2	178
$Sr_3Cu_3(PO_4)_4$	6/4	C2/c	18,04(4)	4,921(2)	17,34(4)	117,20(1)	1368,5	152
$Pb_3Cu_3(PO_4)_4$	6/4	A2/a	17,89 (6)	4,929(2)	17,76(6)	116,15(2)	1405,9	152
$NaCaFe_3(PO_4)_4$	6/4	Pcab	8,71(4)	9,41(1)	29,21(6)	-	2393	179
$Pb_3Fe_2(PO_4)_4$	5/4	P2 ₁ /c	9,007(6)	9,057 (6)	9,306(6)	116.88(4)	677,1(8)	180
$Pb_3Cr_2(PO_4)_4$	5/4	P4 ₁ 2 ₁ 2	9,597(1)	9,597(1)	4,80(1)	-	442,09	181
$Ba_2Bi_2Mn(PO_4)_4$	5/4	Pnma	9.052(5)	15,63(8)	10,29(5)	-	1455,6(1)	182
$Ba_2Bi_2Ni(PO_4)_4$	5/4	Pnma	9.073(2)	15,48(3)	10,17(2)	-	1428,3(5)	182
$Ba_2Bi_2Cu(PO_4)_4$	5/4	Pnma	9.003(2)	16,125(3)	9,912(2)	-	1439,0(5)	182
$Pb_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$	5/4	P2 ₁ /c	7,945 (2)	8,891 (2)	9,572 (3)	100,9 (2)	663,9	183
$Sr_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$	5/4	P2 ₁ /c	7,854 (1)	8,779 (2)	9,617 (2)	101,4 (1)	649,9	184

Dans cette étude, nous nous sommes essentiellement intéressés aux phases caractérisés par le rapport Cation / Phosphore = 5/4. Les résultats obtenus au cours de ce travail sont discutés dans le chapitre 2 et le chapitre 4.

I-8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un rappel bibliographique sur les phosphates de métaux de transitions qui ont fait l'objet de nombreuses recherches dans le but d'élaborer des nouvelles phases avec des structures originales susceptibles de présenter des propriétés physiques intéressantes.

Après un bref rappel sur la structure à charpente ouverte, nous nous sommes intéressé à décrire les structures des phases de type α -CrPO₄, celle de phases de type Alluaudite, les orthophosphates mono-hydratés (MM')₃(PO₄)₂.H₂O (M et M' sont des cations bivalents) et les monophosphates A_nM_x(PO₄)₄ (A = mono ou bivalent, M = métal de transition et n, x = indices qui dépendent des degrés d'oxydation des cations A et M). Ces quatre familles sont ciblées par le programme d'exploration de nouveaux phosphates dans notre laboratoire. Les données de la littérature nous ont permis de faire une mise au point succincte sur la cristallographie de ces familles d'orthophosphates.

Chapitre II

Synthèse et étude structurale des nouveaux phosphates $(M, Mn)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ ($M = Zn, Cd$) et $Ba_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$

II-1 Introduction

Comme nous l'avons relaté au premier chapitre de ce mémoire, le but fixé est d'isoler de nouveaux phosphates de type Alluaudite^[87] ou de type α -CrPO₄^[88] et de caractériser leur structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal. L'importance de notre choix repose sur la structure ouverte de ces deux familles de phosphate, ce qui permet de prédire d'importantes propriétés physico-chimiques. Ce choix se justifie par le manque de phosphates de métaux de transition de type Alluaudite^[87] ou de type α -CrPO₄^[88], où les sites cationiques de type A, dans la formule générale $A(1)A(2)M(1)M(2)_2(PO_4)_3$, sont occupés uniquement par des cations bivalents. Nous nous proposons, dans le cadre du présent chapitre, d'exposer les résultats obtenus durant l'investigation par voie hydrothermale des systèmes MO-MnO-P₂O₅ ($M = Zn, Cd, Ba$), avec différents rapports molaires.

Au cours de nos tentatives de préparation des phosphates mixtes $MMn_2^{II}Mn^{III}(PO_4)_3$ ($M = Zn, Cd$ et Ba), nous avons isolé trois nouveaux phosphates dont l'étude structurale, qui fait l'objet de ce chapitre, a montré qu'il s'agit de $ZnMn_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$ ^[167], $Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO_4)_2 \cdot H_2O$ et $Ba_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$.

II-2 Étude des phosphates mono-hydratés $(M, Mn)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ ($M = Zn, Cd$)

Comme nous l'avons précisé auparavant, la recherche de nouveaux phosphates mixtes de type Alluaudite^[87] ou α -CrPO₄^[88], dans les systèmes MO - MnO - P₂O₅ ($M = Zn$ et Cd), nous a permis d'isoler deux nouveaux phosphates mono-hydratés de formule chimique $ZnMn_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$ ^[167] et $Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO_4)_2 \cdot H_2O$ qui constituent deux membres de la famille $(M, M')_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ (M et M' = cations bivalents). Un rappel bibliographique sur cette famille de composés est donné dans le chapitre 1.

II-2-1 Synthèse hydrothermale des cristaux des phosphates mono-hydratés $(M, Mn)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ ($M = Zn, Cd$)

Les deux composés de la famille $(M, M')_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ isolés dans le cadre de ce travail, $ZnMn_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$ (**I**) et $Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO_4)_2 \cdot H_2O$ (**II**), sont élaborés sous forme de monocristaux par voie hydrothermale à partir des réactifs suivants : ZnO, CdCl₂, Mn (métallique) et H₃PO₄ (85%) avec les rapports molaires Zn : Mn : P = 1 : 3 : 3 pour (**I**) et Cd : Mn : P = 2 : 3 : 6 pour (**II**). Pour chacune des deux synthèses, le mélange réactionnel est introduit dans une chemise en téflon de volume de 23ml, puis rempli jusqu'à la moitié avec de

l'eau distillée. La chemise est mise dans l'autoclave en acier inoxydable qui est placé dans une étuve à une température de 220°C pour le composé (I) et de 200°C pour (II)). La durée de chacun des traitements thermiques est de 4 jours. Après filtration, lavage avec de l'eau distillée et séchage des produits obtenus à température ambiante, l'observation sous binoculaire de marque **SCHOTT (KL 1500 LCD)** a permis de confirmer la présence des cristaux avec une poudre blanche pour les deux résultats de synthèse.

Il est à préciser que l'investigation hydrothermale des systèmes ZnO - MnO - P₂O₅ et CdO - MnO - P₂O₅ est réalisée à partir d'un rapport molaire M : Mn : P = 1 : 3 : 3, sans pour autant, réussir à obtenir les phosphates de type Alluaudite ou de type α -CrPO₄ recherchés. Toutefois, nous obtenons toujours le même résultat, c'est-à-dire ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O (phase nouvelle) ou bien Mn₇(HPO₄)₄(PO₄)₂^[185] dans le cas du système ZnO - MnO - P₂O₅ alors que pour le système CdO - MnO - P₂O₅, nous n'avons isolé que des cristaux de phases connues Mn₇(HPO₄)₄(PO₄)₂^[185] ou Mn₅(HPO₄)₂(PO₄)₂.4H₂O^[186] ou des cristaux maclés.

En faisant varier les paramètres de synthèse, en particulier le rapport molaire, nous obtenons toujours le même résultat que précédemment, excepté pour Cd : Mn : P = 2 : 3 : 6 qui a permis d'obtenir la nouvelle phase Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O.

II-2-2 Identification des cristaux obtenus par diffraction des rayons-X (DRX) sur monocristal

II-2-2-1 Choix du monocristal

Cette étape nous permet de choisir un cristal de taille acceptable pour effectuer une étude structurale par diffraction de rayons X sur monocristal. La difficulté de cette étape réside dans les critères de dimensions et de forme du monocristal choisi. En effet, le cristal convenable doit être de bonne qualité, de tailles adéquates, sans macles, sans angles rentrant et d'un aspect homogène. Au cours de notre travail, pour surmonter cette difficulté, on choisit, dans la plupart des cas, plusieurs cristaux à tester et le meilleur d'entre eux sera sélectionné pour l'enregistrement des données de DRX.

Les monocristaux sélectionnés sont triés, nettoyés de la poudre par une graisse de silicone et sont collés sur des tiges fines en verre à l'aide d'une colle spéciale. À la fin, l'ensemble est placé sur la tête goniométrique du diffractomètre automatique à quatre cercles de type Bruker X8, équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD (Charge Coupled Device), d'un monochromateur en graphite et d'une anticathode en molybdène ($\lambda_{K\alpha} = 0,71073\text{\AA}$) de l'UATRS – CNRST, pour le test et la détermination des paramètres de maille du cristal étudié.

II-2-2-2 Test du monocristal par DRX

Cette étape permet de caractériser la maille réduite du cristal étudié (système cristallin, paramètres de maille, mode de réseau). Nous pouvons, également, vérifier l'originalité du cristal étudié, par la comparaison des paramètres de la maille trouvée à ceux des mailles déjà répertoriées dans la base de données PDF2 (Powder Diffraction File) ou ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Cela nous permet de savoir si la structure du cristal étudié est déjà connue, s'il s'agit d'une structure isotype ou bien d'une structure inconnue. Le tableau (II-1) regroupe les différents types des monocristaux étudiés pour les deux préparations, les mailles déterminées par la DRX sur monocristal et les résultats de recherche sur la base de données PDF-2.

Tableau (II-1) : Type du cristal choisi, la maille proposée et les résultats de recherche sur la base de données PDF-2

Réactifs et conditions Expérimentales	Résultat du test par DRX sur monocristal		Résultat de recherche sur la basé de données PDF-2
	Système cristallin et mode du réseau	Paramètres de la maille proposée	
1ZnO, 3Mn (métallique) et 3H ₃ PO ₄ Synthèse hydrothermale à 220°C / 4jours	Monoclinique P	$a = 8,18 \text{ \AA}$	Nouvelle phase ZnMn ₂ (PO ₄) ₂ .H ₂ O (Présent travail)
		$b = 10,17 \text{ \AA}$	
		$c = 9,09 \text{ \AA}$	
		$\beta = 114,18^\circ$	
	Triclinique P	$V = 690 \text{ \AA}^3$	
		$a = 6,608 \text{ \AA}$	Mn ₇ (HPO ₄) ₄ (PO ₄) ₂ ^[185]
		$b = 8,078 (6) \text{ \AA}$	
		$c = 9,792(15) \text{ \AA}$	
$\alpha = 104^\circ, \beta = 102^\circ, \gamma = 105^\circ$			
2CdCl ₂ , 3Mn (métallique) et 6H ₃ PO ₄ Synthèse hydrothermale à 200°C / 4jours	Monoclinique P	$V = 453(1) \text{ \AA}^3$	Nouvelle phase Cd _{0,44} Mn _{2,56} (PO ₄) ₂ .H ₂ O (Présent travail)
		$a = 8,13 \text{ \AA}$	
		$b = 10,13 \text{ \AA}$	
		$c = 9,10 \text{ \AA}$	
		$\beta = 114,08^\circ$	
$V = 684 \text{ \AA}^3$			

L'analyse du tableau ci-dessus montre que les paramètres de maille des cristaux, cristallisant dans un système monoclinique, ne correspondent à aucune phase dans la base de données PDF-2 et ICSD, mais ils concordent avec ceux de la famille (MM')₃(PO₄)₂.H₂O.

Nous avons procédé, ensuite, à l'enregistrement des données de diffraction des rayons X pour chacun de ces deux cristaux afin de déterminer leur structure cristalline.

II-2-3 Étude structurale des phosphates obtenus

La détermination structurale de nos composés est réalisée en suivant les différentes étapes détaillées en annexe 1. Ces étapes sont illustrées sur le schéma suivant :

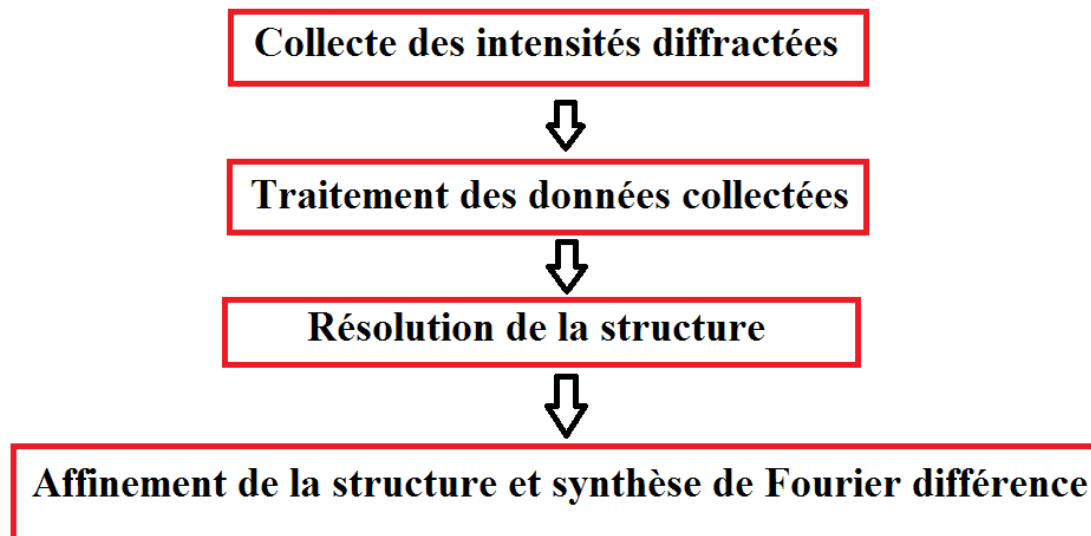


Figure (II-1) : Schéma des différentes étapes de la détermination structurale par DRX sur monocristal

II-2-3-1 Collecte et réduction des intensités diffractées

Les informations nécessaires à la détermination des structures de toutes les phases, étudiées dans le cadre de cette thèse, sont collectées au moyen du même diffractomètre automatique à quatre cercles utilisé pour les tests (diffractomètre automatique à quatre cercles de type Bruker X8, équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD, d'un monochromateur en graphite et d'une anticathode en molybdène ($\lambda_{K\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$) de l'UATRS – CNRST). Ce diffractomètre est piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel Bruker APEXII^[187] contenant des logiciels de commande et de traitements des données.

Les intensités mesurées sont corrigées des effets de Lorentz, de polarisation, et d'absorption. Les réflexions équivalentes au sens cristallographiques du terme, sont regroupées et moyennées.

Le tableau (II-2) rassemble les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement des intensités de diffraction des rayons X de $ZnMn_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$ (I) et de $Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO_4)_2 \cdot H_2O$ (II).

Tableau (II-2) : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités de DRX de ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O

Données cristallographiques		
Formule chimique	ZnMn ₂ (PO ₄) ₂ .H ₂ O (I)	Cd _{0,44} Mn _{2,56} (PO ₄) ₂ .H ₂ O (II)
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Paramètres de la maille		
a (Å)	8,178 (2)	8,131 (3)
b (Å)	10,174 (2)	10,123 (4)
c (Å)	9,090 (2)	9,085 (3)
β (°)	114,14	114,11
Volume de la maille (Å ³)	690,17 (3)	682,54 (4)
Nombre de motif / maille Z	4	4
Densité calculée (g.cm ⁻³)	3,688	3,143
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	7,54	7,60
Collection de données		
Diffractomètre	Bruker X8 APEXII	Bruker X8 APEXII
Température (K)	296	296
Longueur d'onde Mo(Kα) (Å)	0,7071	0,7071
R _{int}	0,023	0,037
Domaine de la collecte	θ _{min} = 2,8°, θ _{max} = 32°	θ _{min} = 2,8°, θ _{max} = 33,2°
	h = -12→12	h = -12→11
	k = -14→15 l = -13→13	k = -15→15 l = -13→13
Réflexions mesurées	11327	10173
Réflexions indépendantes	2407	2594
Réflexions pour I > 2σ(I)	2305	2200

II-2-3-2 Résolution et affinement de la structure ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O

La structure cristalline de ces nouveaux composés a été résolue, par la méthode directe, et affinée à l'aide des programmes SHELXS-97^[188] et SHELXL-97^[189] développés par Sheldrick et regroupés dans une interface Windows "WINGX" écrit par Farrugia en 2012^[190].

- **Résolution et affinement de la structure de la phase (I) : ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O**

Dans le cas de la structure de la phase (I), les positions des atomes Zn et Mn ont été déterminées par la méthode directe. Des séries d'affinement suivies de quelques synthèses Fourier - différence, nous ont permis de localiser les atomes légers P, O et H.

L'affinement final des différents paramètres structuraux (positions atomiques, paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou anisotropes (U_{aniso}) et occupation des sites

cristallographiques), conduit aux bonnes valeurs des facteurs de reliabilité: R = 0,019, wR = 0,052 et S = 1,11 (Tableau II-3).

• **Résolution et affinement de la structure de phase (II): Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O**

Pour la structure de la phase II, les positions des atomes lourds (Cd, Mn) sont déterminées par la méthode directe. Les synthèses de Fourier - différence nous ont permis de localiser les atomes légers (P, O et H). L'affinement des taux d'occupation des sites du cadmium et du manganèse a permis de révéler un désordre dans les sites du cadmium et du manganèse. Le résultat de l'affinement a conduit aux facteurs de reliabilité: R = 0,026, wR= 0,062 et S= 1.03 (Tableau II-3).

Tableau (II-3) : Résultats de l'affinement structural des phosphates ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O

Affinement structural		
	ZnMn ₂ (PO ₄) ₂ .H ₂ O	Cd _{0,44} Mn _{2,56} (PO ₄) ₂ .H ₂ O
R[F ₂ > 2 σ (F ₂)]	0,019	0,026
wR(F ₂)	0,052	0,062
S	1,11	1,03
Nombre des paramètres affinés	127	137
Réflexions pour I > 2σ(I)	2305	2200

Les tableaux (II-4), (II-5) rassemblent les coordonnées atomiques et les facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents et anisotropes obtenus après le dernier cycle d'affinement des phosphates ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O*.

Tableau (II-4) : Positions atomiques et facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents (Å²) des phosphates ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O*

Atome	Site	X	y	Z	U _{iso} */U _{eq}	Taux d'occup.
Zn1	4e	0,1261 (3)	0,6203 (2)	0,0618 (2)	0,0093 (6)	1
(Cd2, Mn3)*		0,1269 (4)	0,6201 (3)	0,0622 (3)	0,0097 (9)	0,283(3) / 0,717(3)
Mn1	4e	0,8864 (3)	0,3588 (3)	0,4658 (3)	0,0077 (6)	1
(Cd1, Mn1)*		0,8860 (4)	0,3590 (3)	0,4657 (4)	0,0101 (1)	0,155(3) / 0,845(3)
Mn2	4e	0,4806 (3)	0,3831 (3)	0,2188 (3)	0,0073 (6)	1
Mn2*		0,4803 (5)	0,3827 (4)	0,2175 (4)	0,0069 (9)	1
P1	4e	0,7044 (5)	0,0846 (4)	0,3271 (5)	0,0055 (8)	1
P1*		0,7035 (8)	0,0849 (6)	0,3250 (7)	0,0055 (1)	1
P2	4e	0,3856 (5)	0,6744 (4)	0,3639 (5)	0,0061 (8)	1
P2*		0,3854 (8)	0,6743 (6)	0,3651 (7)	0,0063 (1)	1
O1	4e	0,5821 (2)	0,0330 (1)	0,4083 (2)	0,0102 (2)	1
O1*		0,5826 (2)	0,0330 (2)	0,4083 (2)	0,0106 (3)	1
O2	4e	0,8705 (2)	0,1508 (1)	0,4555 (2)	0,0094 (2)	1
O2*		0,8703 (2)	0,1525 (2)	0,4520 (2)	0,0104 (3)	1
O3	4e	0,5929 (2)	0,1843 (1)	0,1989 (2)	0,0092 (2)	1
O3*		0,5887 (2)	0,1835 (2)	0,1961 (2)	0,0091 (3)	1
O4	4e	0,7615 (2)	-0,0322 (1)	0,2518 (2)	0,0092 (2)	1
O4*		0,7615 (2)	-0,0326 (2)	0,2505 (2)	0,0093 (3)	1
O5	4e	0,2374 (2)	0,7728 (1)	0,2672 (2)	0,0123 (2)	1
O5*		0,2392 (2)	0,7743 (2)	0,2688 (2)	0,0122 (4)	1
O6	4e	0,3640 (2)	0,6319 (1)	0,5169 (2)	0,0104 (2)	1
O6*		0,3612 (2)	0,6309 (2)	0,5169 (2)	0,0107 (3)	1
O7	4e	0,5727 (2)	0,7331 (1)	0,4103 (2)	0,0110 (2)	1
O7*		0,5747 (2)	0,7314 (2)	0,4135 (2)	0,0109 (3)	1
O8	4e	0,3541 (2)	0,5591 (1)	0,2433 (2)	0,0107 (2)	1
O8*		0,3541 (2)	0,5591 (2)	0,2438 (2)	0,0102 (3)	1
O9	4e	0,8814 (2)	0,5857 (1)	0,5742 (2)	0,0130 (2)	1
O9*		0,8856 (2)	0,5869 (2)	0,5746 (2)	0,0132 (4)	1
H1	4e	0,7876	0,6203	0,4923	0,019*	1
H1*		0,777 (5)	0,617 (4)	0,504 (5)	0,034 (11)*	1
H2	4e	0,8793	0,5969	0,6731	0,019*	1
H2*		0,884 (5)	0,602 (3)	0,678 (5)	0,019 (9)*	1

Tableau (II-5) : Facteurs des déplacements atomiques anisotropes (Å²) dans la structure des phosphates ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O*

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Zn1	0,0084 (1)	0,0095 (1)	0,00884 (9)	0,00028 (6)	0,00219 (7)	0,00093 (6)
(Cd2, Mn3)*	0,0093 (1)	0,0097 (2)	0,0085 (1)	0,0003 (1)	0,0020 (1)	0,0011 (1)
Mn1	0,0052 (1)	0,0078 (1)	0,0086 (1)	-0,00070 (8)	0,00129 (8)	0,00274 (8)
(Cd, Mn)(1)*	0,0082 (2)	0,0103 (2)	0,0102 (2)	-0,0009 (1)	0,0020 (1)	0,0026 (1)
Mn2	0,0066 (1)	0,0070 (1)	0,0078 (1)	-0,00016 (8)	0,00254 (9)	-0,0003 (8)
Mn2*	0,0068 (2)	0,0060 (2)	0,0071 (2)	-0,0002 (1)	0,0021 (1)	-0,0003 (1)
P1	0,0054 (2)	0,0059 (2)	0,0052 (2)	0,0005 (1)	0,0021 (1)	-0,0003 (1)
P1*	0,0059 (2)	0,0055 (3)	0,0044 (2)	0,0001 (2)	0,0014 (2)	-0,0003 (2)
P2	0,0056 (2)	0,0068 (2)	0,0057 (2)	0,0001 (1)	0,0019 (1)	-0,0004 (1)
P2*	0,0063 (2)	0,0066 (3)	0,0048 (3)	0,0002 (2)	0,00119 (19)	-0,0001 (2)
O1	0,0107 (5)	0,0111 (5)	0,0126 (5)	0,0015 (4)	0,0087 (5)	0,0025 (4)
O1*	0,0111 (7)	0,0115 (9)	0,0120 (8)	0,0023 (6)	0,0075 (6)	0,0038 (7)
O2	0,0079 (5)	0,0105 (5)	0,0073 (5)	-0,0020 (4)	0,0008 (4)	-0,0025 (4)
O2*	0,0091 (7)	0,0109 (9)	0,0085 (8)	-0,0018 (6)	0,0006 (6)	-0,0022 (6)
O3	0,0099 (5)	0,0080 (5)	0,0081 (5)	0,0022 (4)	0,0020 (4)	0,0013 (4)
O3*	0,0110 (7)	0,0080 (8)	0,0070 (7)	0,0024 (6)	0,0023 (6)	0,0017 (6)
O4	0,0083 (5)	0,0091 (5)	0,0099 (5)	0,0017 (4)	0,0033 (4)	-0,0027 (4)
O4*	0,0104 (7)	0,0079 (8)	0,0092 (8)	0,0019 (6)	0,0037 (6)	-0,0016 (6)
O5	0,0121 (5)	0,0135 (6)	0,0108 (5)	0,0070 (5)	0,0041 (4)	0,0035 (4)
O5*	0,0131 (8)	0,0135 (9)	0,0097 (8)	0,0063 (7)	0,0042 (6)	0,0041 (7)
O6	0,0106 (5)	0,0137 (6)	0,0071 (5)	-0,0006 (4)	0,0038 (4)	0,0016 (4)
O6*	0,0111 (7)	0,0138 (9)	0,0069 (8)	-0,0006 (6)	0,0034 (6)	0,0025 (6)
O7	0,0081 (5)	0,0129 (6)	0,0120 (5)	-0,0031 (4)	0,0041 (4)	-0,0030 (4)
O7*	0,0089 (7)	0,0129 (9)	0,0098 (8)	-0,0032 (6)	0,0028 (6)	-0,0035 (7)
O8	0,0107 (5)	0,0093 (5)	0,0099 (5)	0,0011 (4)	0,0021 (4)	-0,0035 (4)
O8*	0,0097 (7)	0,0092 (9)	0,0086 (8)	0,0007 (6)	0,0005 (6)	-0,0030 (6)
O9	0,0109 (5)	0,0181 (6)	0,0106 (5)	0,0020 (5)	0,0051 (4)	0,0007 (5)
O9*	0,0119 (8)	0,0172 (1)	0,0103 (8)	0,0039 (7)	0,0041 (7)	0,0018 (7)

II-2-3-2 Description de la structure des phosphates ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O

Afin de faciliter la comparaison entre les deux structures des phosphates (MMn)₃(PO₄)₂.H₂O (M = Zn et Cd), nous avons uniformisé la numérotation des atomes dans les trois structures. Les distances interatomiques et les principaux angles entre les liaisons dans ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et dans Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O sont regroupés dans les tableaux (II-6) et (II-7).

Tableau (II-6) : Distances (Å) et angles interatomiques (°) dans les structures des phosphates ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O

atome	Distances P(1) - O (Å)	ZnMn ₂ (PO ₄) ₂ .H ₂ O	Cd _{0,44} Mn _{2,56} (PO ₄) ₂ .H ₂ O
P(1)	P1—O1	1,557 (1)	1,556 (2)
	P1—O2	1,538 (1)	1,537 (2)
	P1—O3	1,533 (1)	1,531 (2)
	P1—O4	1,536 (1)	1,535 (2)
	Distance moyenne	1,541	1,540
	Angles O - P(1) - O (°)		
	O1—P1—O2	109,08 (7)	108,93 (1)
	O1—P1—O3	106,62 (7)	106,46 (1)
	O1—P1—O4	108,79 (7)	108,77 (1)
	O2—P1—O3	110,68 (7)	111,04 (1)
	O2—P1—O4	109,99 (7)	109,88 (1)
O3—P1—O4	111,58 (7)	111,65 (1)	
	Distances P(2) - O (Å)		
P(2)	P2—O5	1,540 (1)	1,534 (2)
	P2—O6	1,534 (1)	1,535 (2)
	P2—O7	1,532 (1)	1,531 (2)
	P2—O8	1,553 (1)	1,552 (2)
	Distance moyenne	1,540	1,538
	Angles O - P(2) - O (°)		
	O5—P2—O6	110,15 (7)	110,33 (1)
	O5—P2—O7	111,62 (8)	111,63 (1)
	O5—P2—O8	102,92 (7)	110,00 (1)
	O6—P2—O7	109,42 (7)	109,43 (1)
	O6—P2—O8	112,31 (8)	112,26 (1)
O7—P2—O8	110,32 (7)	110,00 (1)	
	Distances Mn2 - O (Å)		
Mn2	Mn2—O2 ^{vi}	2,213 (1)	2,233 (2)
	Mn2—O3	2,259 (1)	2,241 (2)
	Mn2—O4 ^{iv}	2,192 (1)	2,174 (2)
	Mn2—O5 ^v	2,153 (1)	2,142 (2)
	Mn2—O6 ⁱ	2,217 (1)	2,227 (2)
	Mn2—O8	2,125 (1)	2,122 (2)
	Moyenne	2,193	2,19

	Angles O - Mn2- O (°)		
	O2 ^{vi} —Mn2—O3	76,87 (5)	76,16 (6)
	O2 ^{vi} —Mn2—O4 ^{iv}	97,96 (5)	98,40 (6)
	O2 ^{vi} —Mn2—O5 ^v	90,14 (5)	90,31 (7)
	O2 ^{vi} —Mn2—O6 ⁱ	163,97 (5)	163,71 (7)
	O2 ^{vi} —Mn2—O8	104,14 (5)	104,91 (7)
	O3—Mn2—O4 ^{iv}	87,66 (5)	88,51 (6)
	O3—Mn2—O5 ^v	84,95 (5)	84,87 (7)
	O3—Mn2—O6 ⁱ	87,34 (5)	87,96 (7)
	O3—Mn2—O8	173,90 (5)	173,18 (7)
	O4 ^{iv} —Mn2—O5 ^v	167,53 (5)	167,49 (7)
	O4 ^{iv} —Mn2—O6 ⁱ	78,36 (5)	77,27 (6)
	O4 ^{iv} —Mn2—O8	98,10 (5)	97,94 (7)
	O5 ^v —Mn2—O6 ⁱ	91,25 (5)	91,87 (7)
	O5 ^v —Mn2—O8	89,03 (5)	88,38 (7)
	O6 ⁱ —Mn2—O8	91,85 (5)	91,29 (7)
	Distances Mn1, (Cd1/Mn1) - O (Å)		
	Mn1, (Cd1/Mn1) —O2	2,121 (1)	2,094 (2)
	Mn1, (Cd1/Mn1)—O3 ⁱⁱ	2,146 (1)	2,113 (2)
	Mn1, (Cd1/Mn1) —O4 ^{iv}	2,156 (1)	2,139 (2)
	Mn1, (Cd1/Mn1) —O6 ⁱ	2,119 (1)	2,082 (2)
	Mn1, (Cd1/Mn1) —O9 ⁱⁱⁱ	2,150 (1)	2,107 (2)
	Mn1, (Cd1/Mn1) —O9	2,516 (2)	2,511 (2)
	Moyenne	2,202	2,174
	Angles O-Mn1,(Cd1/Mn1)-O(°)		
	O2— Mn1,(Cd1/Mn1) —O3 ⁱⁱ	81,31 (5)	81,96 (7)
	O2— Mn1,(Cd1/Mn1) —O4 ^{iv}	118,14 (5)	117,35 (7)
	O2— Mn1,(Cd1/Mn1) —O6 ⁱ	90,23 (5)	90,94 (7)
	O2— Mn1,(Cd1/Mn1) —O9 ⁱⁱⁱ	107,27 (5)	106,58 (7)
	O2— Mn1,(Cd1/Mn1) —O9	157,28 (5)	158,53 (7)
	O3 ⁱⁱ — Mn1,(Cd1/Mn1) —O4 ^{iv}	158,49 (5)	158,73 (7)
	O3 ⁱⁱ — Mn1,(Cd1/Mn1) — O6 ⁱ	109,27 (5)	108,77 (7)
	O3 ⁱⁱ — Mn1,(Cd1/Mn1) —O9 ⁱⁱⁱ	80,06 (5)	80,72 (7)
	O3 ⁱⁱ — Mn1,(Cd1/Mn1)—O9	86,18 (5)	85,56 (7)
	O4 ^{iv} — Mn1,(Cd1/Mn1)— O6 ⁱ	81,32 (5)	81,24 (7)
	O4 ^{iv} — Mn1,(Cd1/Mn1) — O9 ⁱⁱⁱ	84,99 (5)	84,86 (7)
	O4 ^{iv} — Mn1,(Cd1/Mn1)—O9	78,15 (5)	78,46 (7)
	O6 ⁱ — Mn1,(Cd1/Mn1)—O9	76,07 (5)	76,61 (7)
	O6 ⁱ — Mn1,(Cd1/Mn1) —O9 ⁱⁱⁱ	161,48 (5)	161,31 (8)
	O9 ⁱⁱⁱ — Mn1,(Cd1/Mn1)—O9	89,00 (5)	88,44 (7)
	Distances Zn, Cd2/Mn3)- O (Å)		
	Zn, Cd2/Mn3 —O1 ^{vi}	2,024 (1)	2,018 (2)
	Zn, Cd2/Mn3—O1 ^{viii}	2,035 (1)	2,031 (2)
	Zn, Cd2/Mn3—O5	2,309 (1)	2,322 (2)
	Zn, Cd2/Mn3—O7 ^{vii}	1,955 (1)	1,948 (2)
	Zn, Cd2/Mn3—O8	2,017 (1)	2,006 (2)
	Distance moyenne	2,068	2,065
	Angles O - Zn, Cd2/Mn3- O (°)		
Mn1, (Cd1/Mn1)			
Zn, Cd2/Mn3			

O1 ^{vi} —Zn, Cd2/Mn3—O1 ^{viii}	80,41 (5)	80,58 (7)
O1 ^{vi} —Zn, Cd2/Mn3—O5	167,20 (5)	167,38 (7)
O1 ^{viii} —Zn, Cd2/Mn3—O5	105,05 (5)	105,01 (7)
O1 ^{vi} —Zn, Cd2/Mn3—O7 ^{vii}	100,19 (6)	100,69 (8)
O1 ^{viii} —Zn, Cd2/Mn3—O7 ^{vii}	117,98 (5)	118,00 (7)
O1 ^{vi} —Zn, Cd2/Mn3—O8	99,81 (5)	100,24 (7)
O1 ^{viii} —Zn, Cd2/Mn3—O8	107,48 (5)	107,33 (8)
O5—Zn, Cd2/Mn3—O7 ^{vii}	87,57 (5)	86,79 (7)
O5—Zn, Cd2/Mn3—O8	67,61 (5)	67,40 (7)
O7 ^{vii} —Zn, Cd2/Mn3—O8	132,60 (5)	132,38 (7)

Codes de symétrie : (i) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (ii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+1$; (v) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (vi) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (vii) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (viii) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$.

Tableau (II-7) : Liaisons hydrogènes dans les phosphates (MMn)₃(PO₄)₂.H₂O (M = Zn, Cd)

Composé	Distances D—H...A (Å)				Angles D—H...A(°)
	D—H...A	D—H	H...A	D—A	
ZnMn ₂ (PO ₄) ₂ .H ₂ O	O9—H1...O7	0,89	1,97	2,787 (2)	151
	O9—H2...O5 ⁱ	0,91	2,16	2,869 (2)	134
	O9—H2...O1 ⁱⁱ	0,91	2,48	3,049 (2)	120
Cd _{0,44} Mn _{2,56} (PO ₄) ₂ .H ₂ O	O9—H1...O7	0,91	1,90	2,766 (3)	159
	O9—H2...O5 ⁱ	0,96	2,11	2,867 (3)	136
	O9—H2...O1 ⁱⁱ	0,96	2,47	3,044(2)	119

Code de symétrie : (i) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (ii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$.

Les dessins des structures des phases étudiées durant ce travail sont réalisés à l'aide des programmes Ortep-3^[9] et DIAMOND 2.1^[10].

L'unité asymétrique de la structure du phosphate ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O contient un atome de zinc, deux atomes de manganèse, deux atomes de phosphore, neuf atomes d'oxygène et deux atomes d'hydrogène. Tous ces atomes sont localisés en position générale (4e) du groupe d'espace P2₁/n ; avec un taux d'occupation des sites à 100%. La figure (II-2) illustre les principales connexions entre les atomes dans l'unité asymétrique et leurs déplacements atomiques.

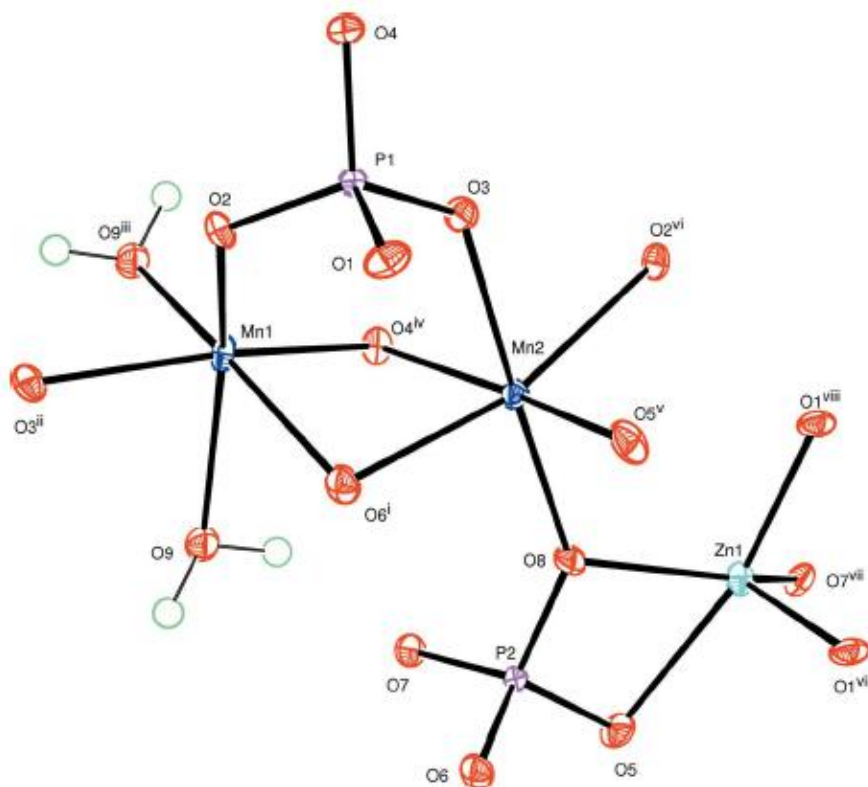


Figure (II-2) : Représentation de l'unité asymétrique de $ZnMn_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$

Dans la structure du phosphate $Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO_4)_2 \cdot H_2O$, tous les atomes sont également localisés dans la position générale (4e) du groupe d'espace $P2_1/n$. Les atomes de Cd(2) et Mn(3) partagent le même site cristallographique avec un taux d'occupation de 0,283(3) et 0,717(3) respectivement. De même, les atomes Mn(1) et Cd(1) sont localisés dans le même site (4e) avec un taux de 0,845(3) et 0,155(3) respectivement. L'unité asymétrique montrant l'enchaînement des polyèdres et le déplacement atomiques des atomes est représentée sur la figure (II-3).

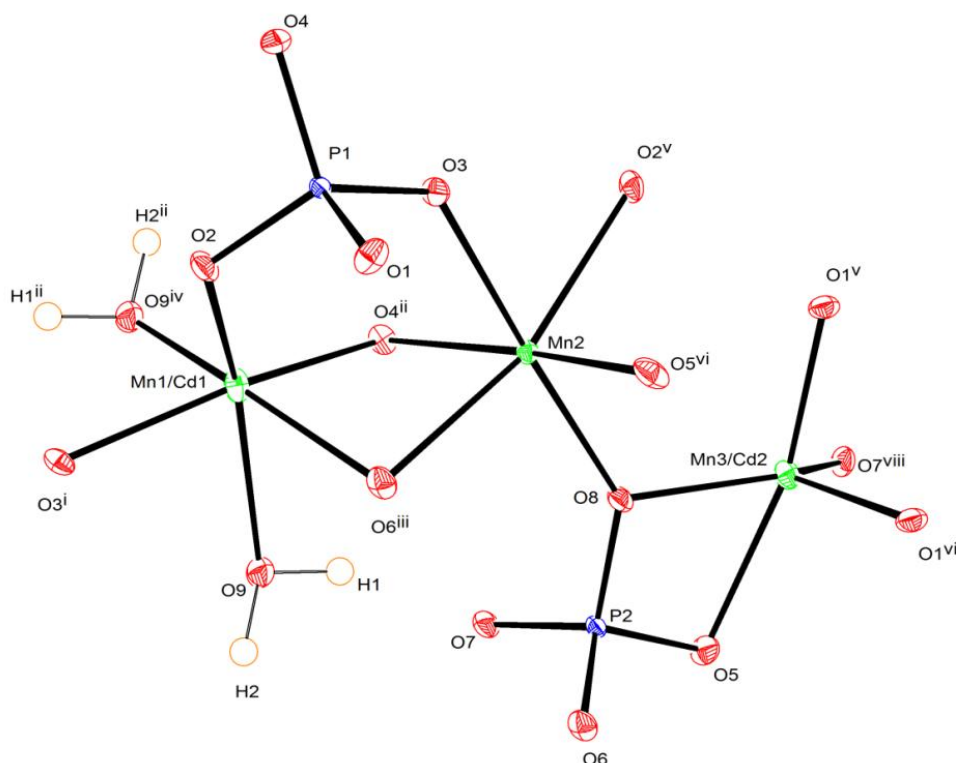


Figure (II-3) : Représentation de l'unité asymétrique de Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂·H₂O

Dans la structure du phosphate ZnMn₂(PO₄)₂·H₂O, les atomes de phosphore P(1) et P(2) adoptent un environnement tétraédrique PO₄, avec des distances P—O variant entre 1,533(1)Å et 1,555(1)Å pour P(1) et des distances P—O comprises entre 1,532(1)Å et 1,557(1)Å pour P(2) (Figure II-4). Ceci est en bon accord avec la littérature. Par ailleurs, l'observation des distances interatomiques et des principaux angles rassemblés dans le tableau (II-6), permet de conclure que les deux tétraèdres de phosphore sont presque réguliers et similaires.

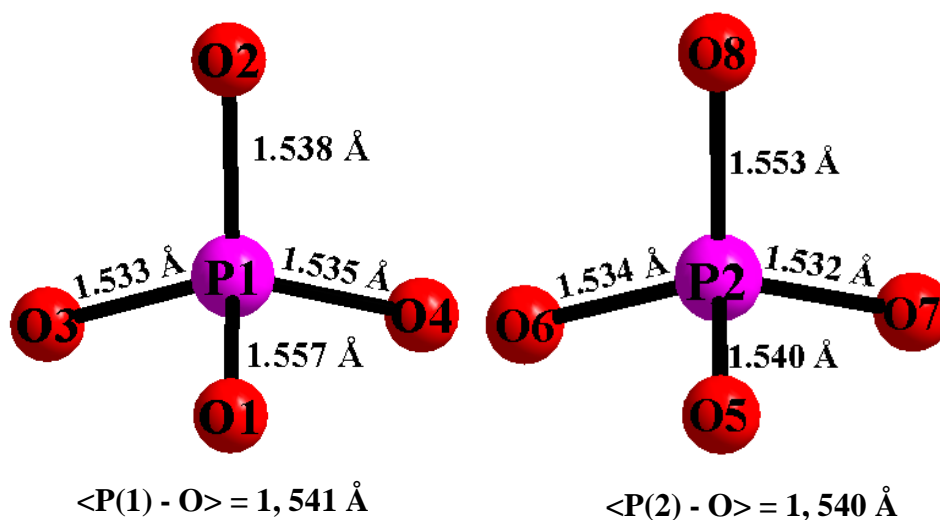


Figure (II-4) : Environnement des atomes P(1) et P(2) dans la structure de ZnMn₂(PO₄)₂·H₂O

De même, dans la structure du phosphate Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O, les deux atomes de phosphore se logent dans un environnement tétraédrique P(1)O₄ et P(2)O₄ avec des distances P(1)-O comprises entre 1,531(2)Å et 1,556(2)Å et des distances P(2)-O variant de 1,531(2)Å à 1,552(2)Å (Figures II- 5). Les deux tétraèdres PO₄ sont presque réguliers avec une légère déformation des angles O-P-O qui sont compris entre 106,46(1)° et 111,65(1)° pour P(1) et entre 103,09(1)° et 112,26(1)° pour P(2).

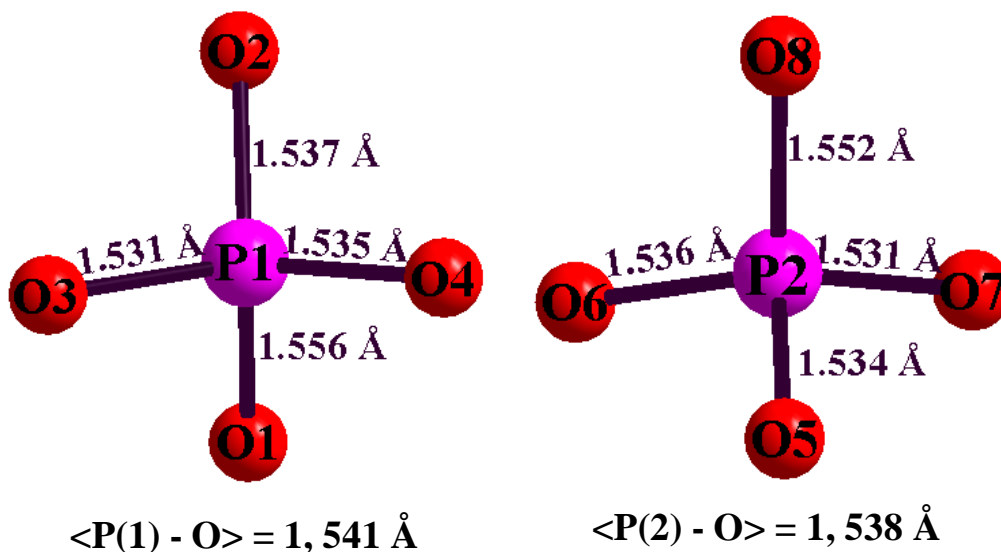
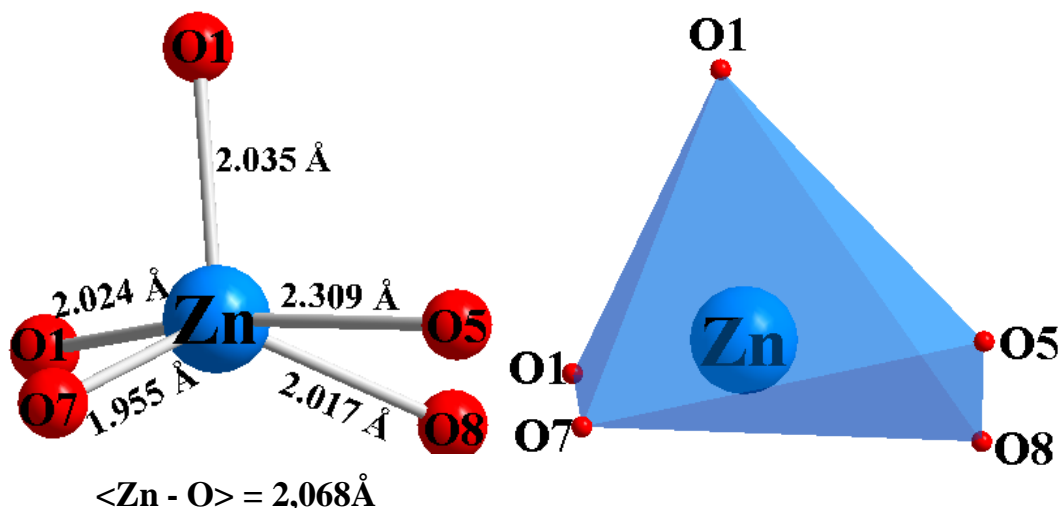
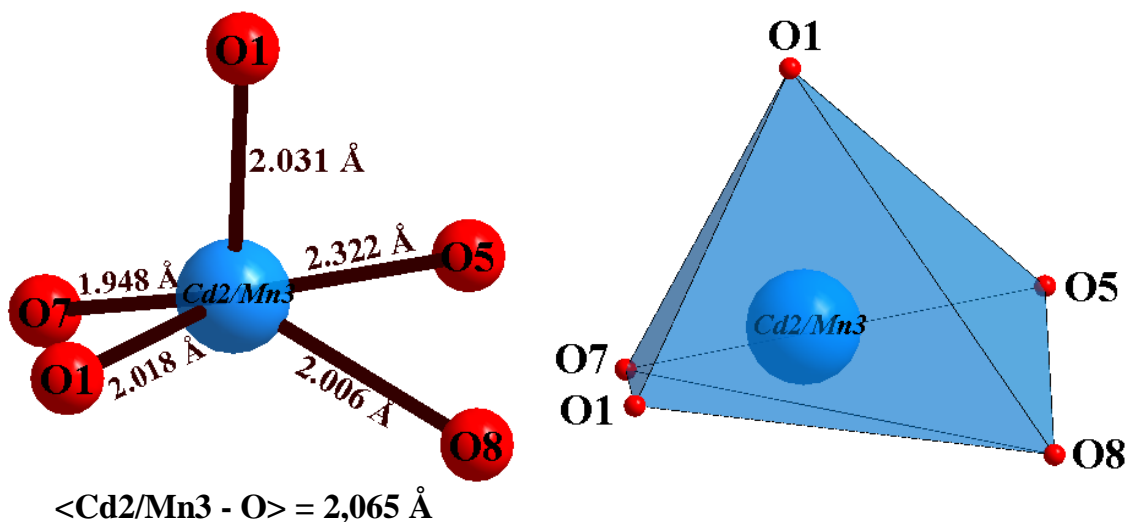


Figure (II-5) : Environnement des atomes P(1) et P(2) dans la structure de Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O

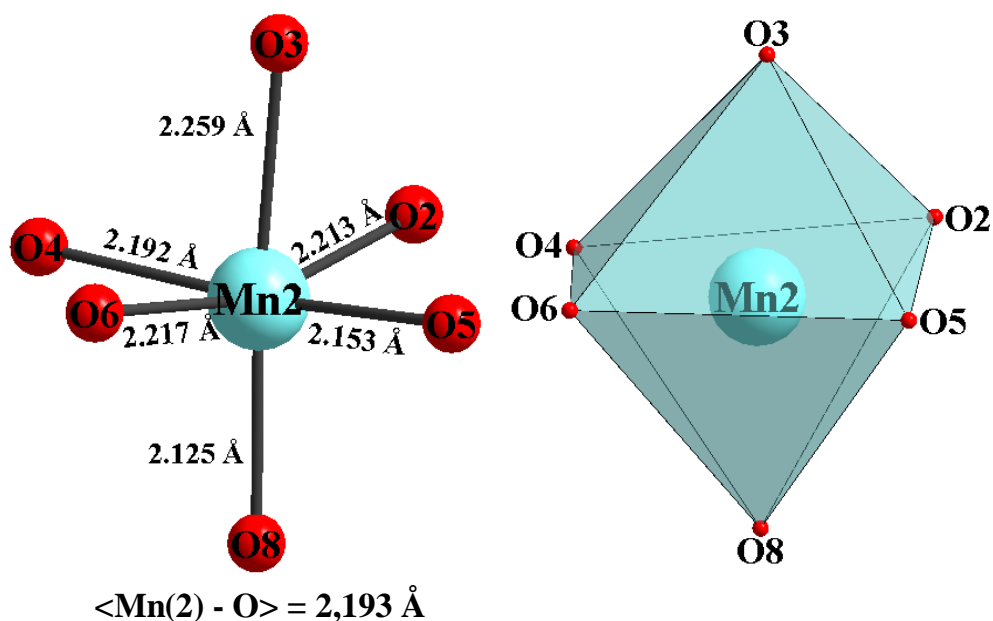
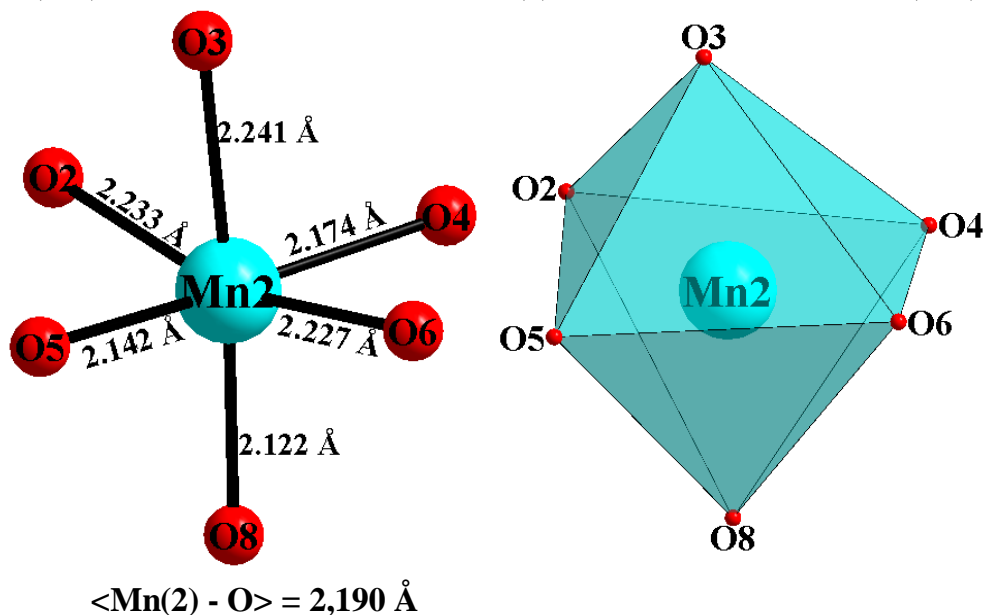
Le zinc est entouré de cinq atomes d'oxygènes pour former une pyramide à base rectangulaire très déformée ZnO₅. Ce polyèdre est caractérisé par cinq distances Zn - O variant entre 1,955(1)Å et 2,309(1)Å (Figure II-6). Il convient de signaler que la coordinence 5 du zinc est observée dans d'autres phosphates du zinc, comme Co_{2,59}Zn_{0,41}(PO₄)₂.H₂O^[164] et Zn₂Co₄(PO₄)₄(H₂O)₅.2H₂O^[192]. En effet, le zinc adopte, préférentiellement, dans la plupart des phosphates du zinc, les coordinences 4 et 5^[193 - 200].

Figure (II-6) : Environnement de Zn dans la structure de ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O

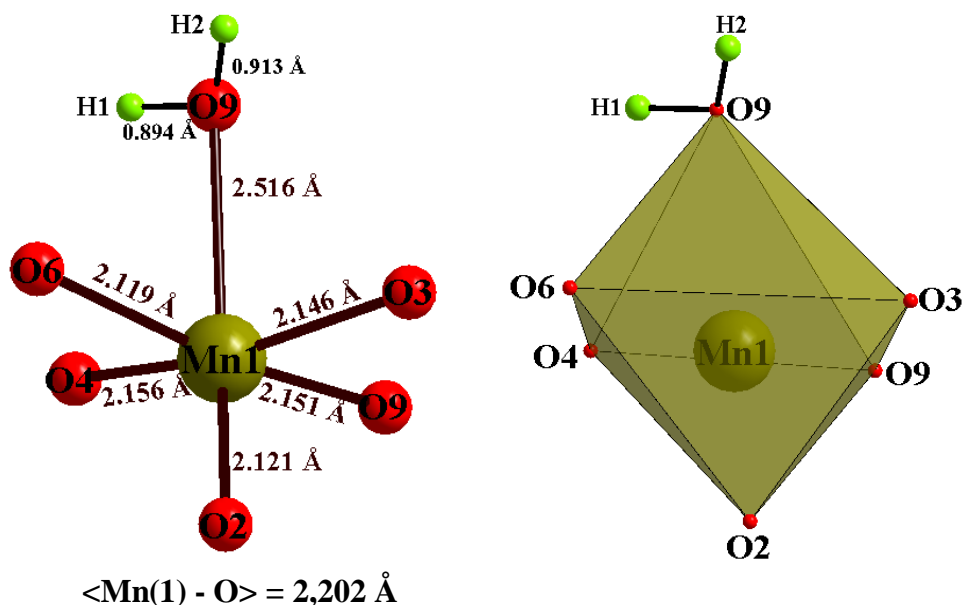
La position atomique du Zn dans le phosphate ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O est équivalente à la position occupée statistiquement par Cd(2) et Mn(3) dans la structure de Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O avec un taux d'occupation Cd(2)/Mn(3) = 0,283(3) / 0,717(3). Cd(2)/Mn(3) est entouré de 5 atomes d'oxygène à des distances variant entre 1,948(2)Å et 2,322(2)Å et une distance moyenne $\langle \text{Cd}(2)/\text{Mn}(3) - \text{O} \rangle = 2,065(2) \text{ \AA}$, conduisant à une pyramide à base rectangulaire très déformée (Figure II-7). Ce type d'environnement est observé, à titre d'exemple ; pour le site mixte (Co/Cu) dans la structure du $\text{Co}_{2,39}\text{Cu}_{0,61}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[151]

Figure (II-7) : Environnement de Cd(2)/Mn(3) dans la structure de Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O

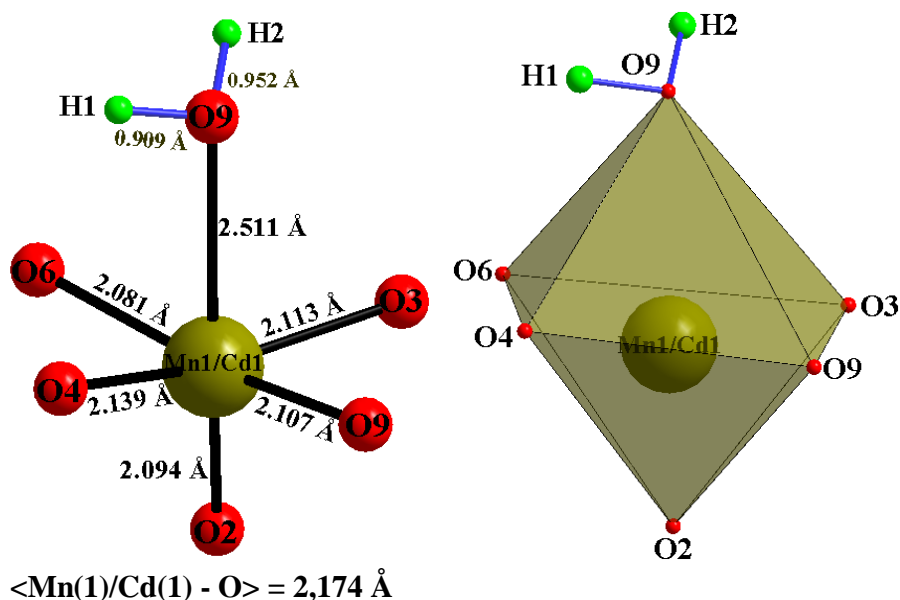
Dans les structures de ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et de Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O, l'atome Mn(2) est entouré de six atomes d'oxygène à des distances Mn(2)-O variant entre 2,125(1)Å et 2,259(1)Å et entre 2,122(2)Å et 2,241(2)Å respectivement pour former un octaèdre Mn(2)O₆ (Figures II-8, II-9).

Figure (II-8) : Environnement de l'atome Mn(2) dans la structure de ZnMn₂(PO₄)₂·H₂OFigure (II-9) : Environnement de l'atome Mn(2) dans la structure de Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂·H₂O

Dans la structure de ZnMn₂(PO₄)₂·H₂O, l'atome du manganèse Mn(1) adopte un environnement octaédrique, Mn(1)O₅(H₂O). Cet octaèdre est considérablement déformé avec cinq distances Mn(1)-O, presque égales, qui sont comprises entre 2,119(1)Å et 2,156(1)Å et une distance entre Mn(1) et l'atome oxygène O(9), qui est lié à deux atomes hydrogènes formant la molécule H₂O, est beaucoup plus longue. Elle est de l'ordre de 2,516(2)Å (Figure II-10).

Figure (II-10) : Environnement de l'atome Mn(1) dans la structure de ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O

Dans la structure de Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O, le site mixte de Mn(1)/Cd(1) est équivalent à la position de Mn(1) dans la structure de ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O. Ainsi, ce site est occupé par Mn(1) et Cd(1) avec des taux d'occupation de 0,845(3) et 0,155(3) respectivement. L'environnement de Mn(1)/Cd(1) est octaédrique déformé, Mn(1)/Cd(1)O₅.H₂O, avec cinq distances Mn(1)/Cd(1)-O variant entre 2,081(2)Å et 2,139(2)Å et une distance [Mn(1)/Cd(1)-O(9)H₂], plus longue, de l'ordre de 2,511(2)Å (Figure II-11).

Figure (II-11) : Environnement de Mn(1)/Cd(1) dans la structure de Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O

Dans la structure de ces phosphates, les pyramides à base rectangulaire, ZnO₅ dans ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et (Cd(2)/Mn(3))O₅ dans Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O, sont liées par des arêtes

pour former des dimères [Zn₂O₈] et [(Cd(2)/Mn(3))₂O₈] respectivement. Dans le dimère Zn₂O₈, la distance entre les deux atomes oxygènes formant l'arête commune O(1)-O(1) est de l'ordre de 2,620Å et la distance entre les deux atomes de zinc, Zn – Zn, est de 3,100Å ; comme il apparaît dans la figure (II-12a). Dans le dimère (Cd(2)/Mn(3))₂O₈, la longueur de l'arête commune est O(1) - O(1) = 2,618Å et la distance entre les deux centres de Cd(2)/Mn(3) est égale à 3,089Å (Figure (II-12b)).

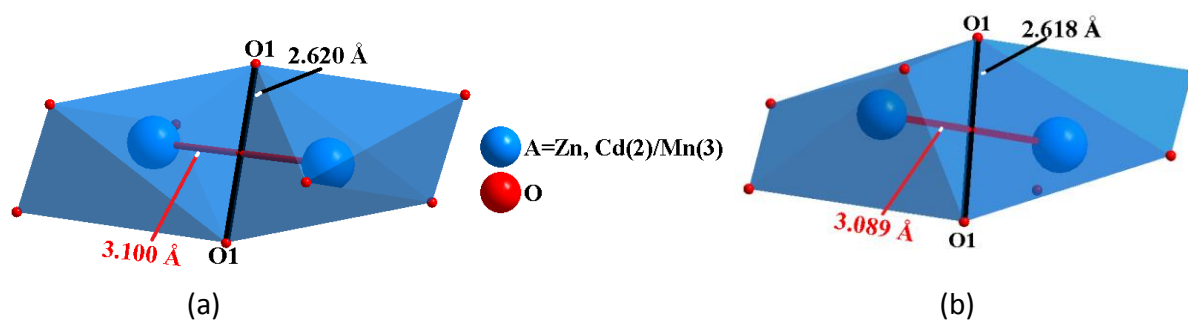


Figure (II-12) : (a) Dimère Zn₂O₈ dans ZnMn₂(PO₄)₂·H₂O et (b) dimère (Cd(2)/Mn(3))₂O₈ dans Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂·H₂O

Ces dimères A₂O₈ (A = Zn, Cd(2)/Mn(3)) sont liés à deux tétraèdres P(1)O₄ par des arêtes pour construire les entités A₂P(1)₂O₁₂ (Figure II-13).

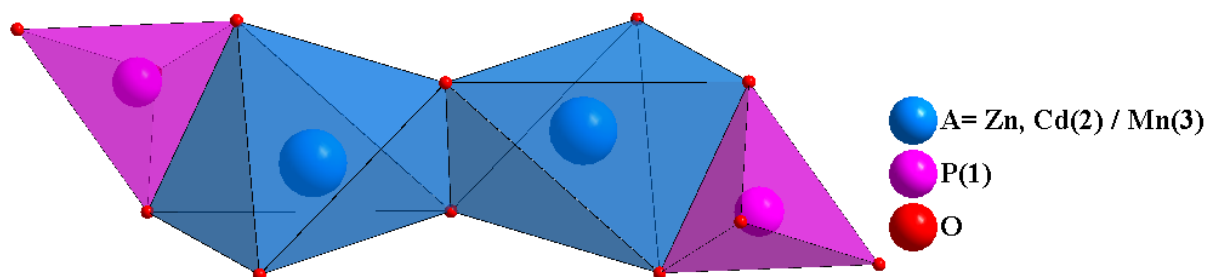
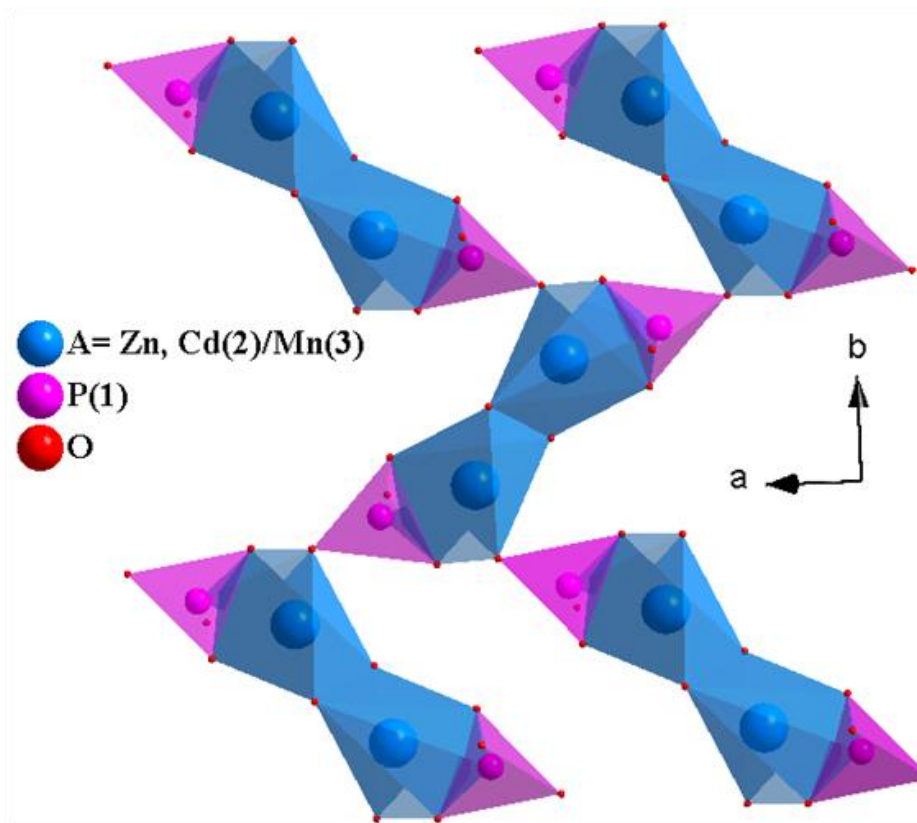
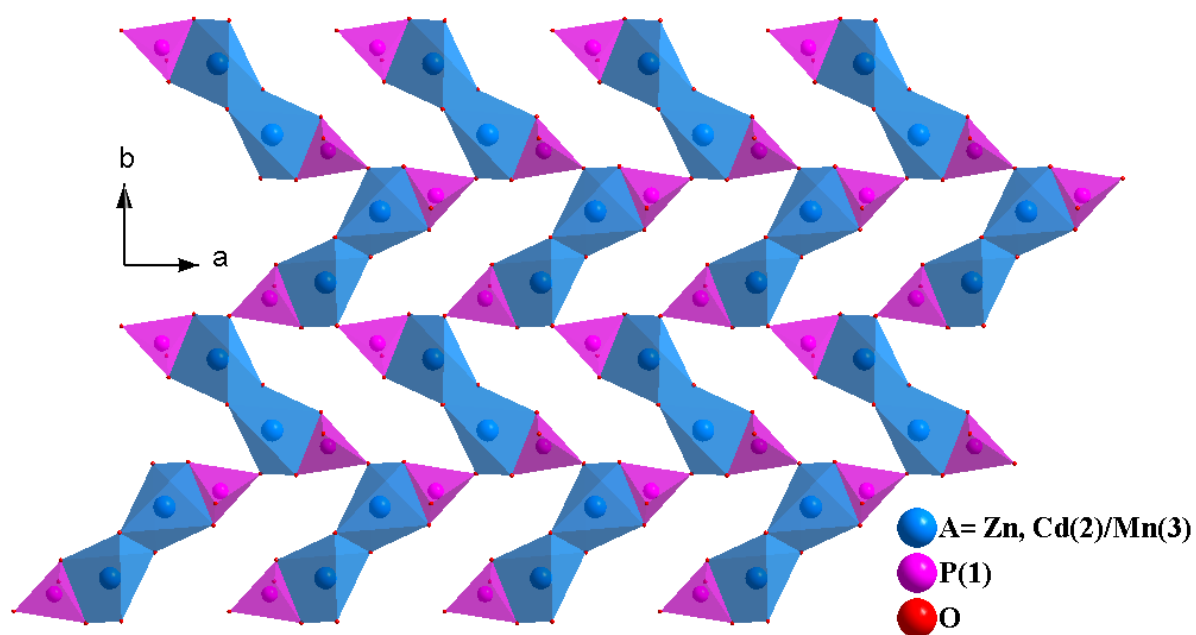


Figure (II-13) : Entité A₂P(1)₂O₁₂ dans la structure des phosphates (M, Mn)₃(PO₄)₂·H₂O (M = Zn, Cd)

Une entité A₂P(1)₂O₁₂ relie quatre autres entités via les sommets des tétraèdres P(1)O₄ pour former une couche A₁₀P₁₀O₅₆ parallèle au plan (\vec{a} , \vec{b}) (Figure II-14a), libérant de large pores (Figure II-14b).

Figure II-14a : Couche $A_{10}P_{10}O_{56}$ parallèle au plan (001)Figure (II-14b) : Présentation de la couche $A_{10}P_{10}O_{56}$ parallèle au plan (001)

Les octaèdres $XO_5(H_2O)$ ($X = Mn(1)$) dans le phosphate $ZnMn_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$ et $Mn(1)/Cd(1)$ dans le phosphate $Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO_4)_2 \cdot H_2O$ forment également des dimères $X_2O_8(H_2O)_2$, en mettant en commun une arête portant dans ses extrémités deux molécules

d'eau. Les deux octaèdres $XO_5(H_2O)$ sont liés par un centre d'inversion situé à la moitié de l'arête commune O9 - O9 (Figure II-15).

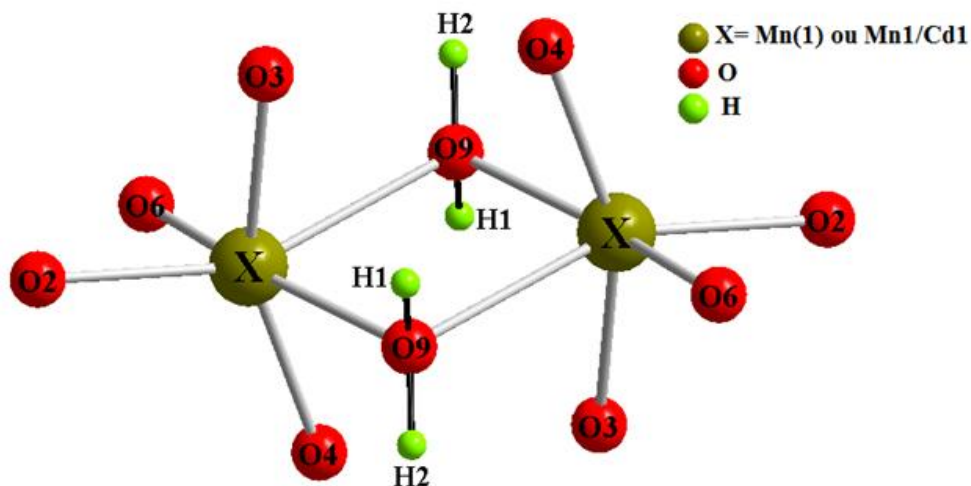


Figure (II-15) : Dimère $X_2O_8(H_2O)_2$ dans la structure des phosphates $(M, Mn)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ ($M = Zn, Cd$)

Ce dimère partage quatre de ses arêtes avec quatre octaèdres $Mn(2)O_6$, d'une part, et six sommets avec quatre tétraèdres $P(2)O_4$, d'autre part, (Figure II-16a et b), pour former le feuillet ondulé $X_2Mn(2)_4P(2)_4O_{34}$ parallèle au plan (100) (Figure II-17).

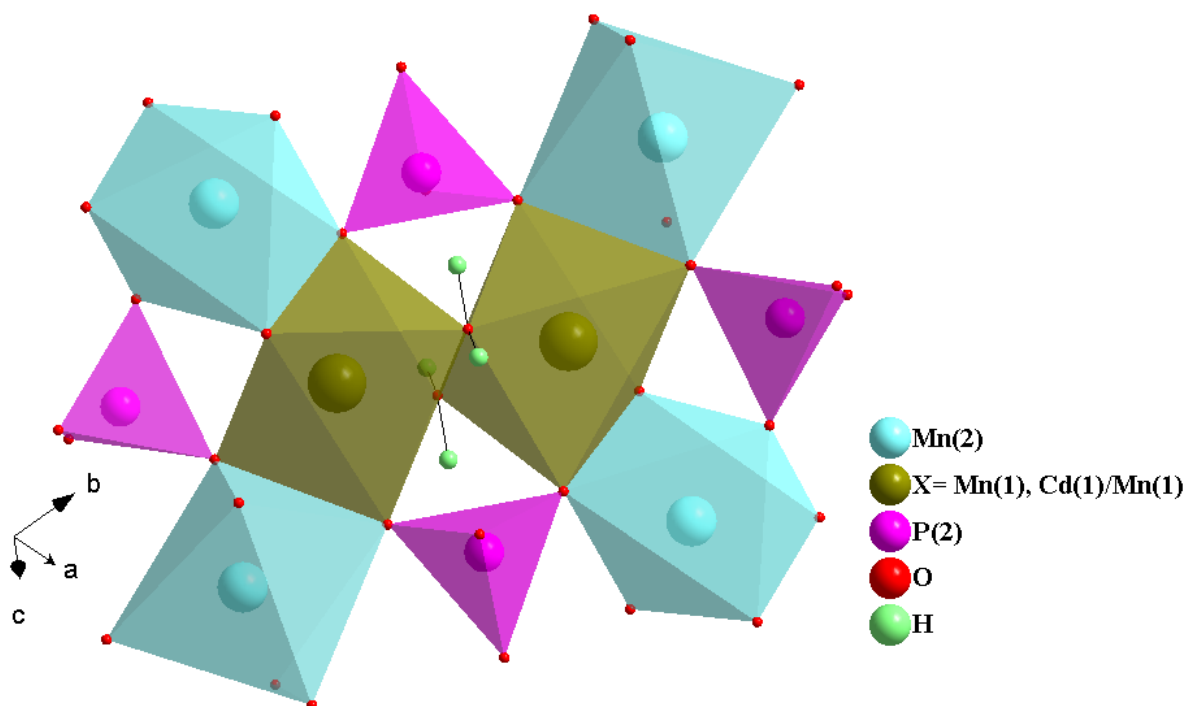
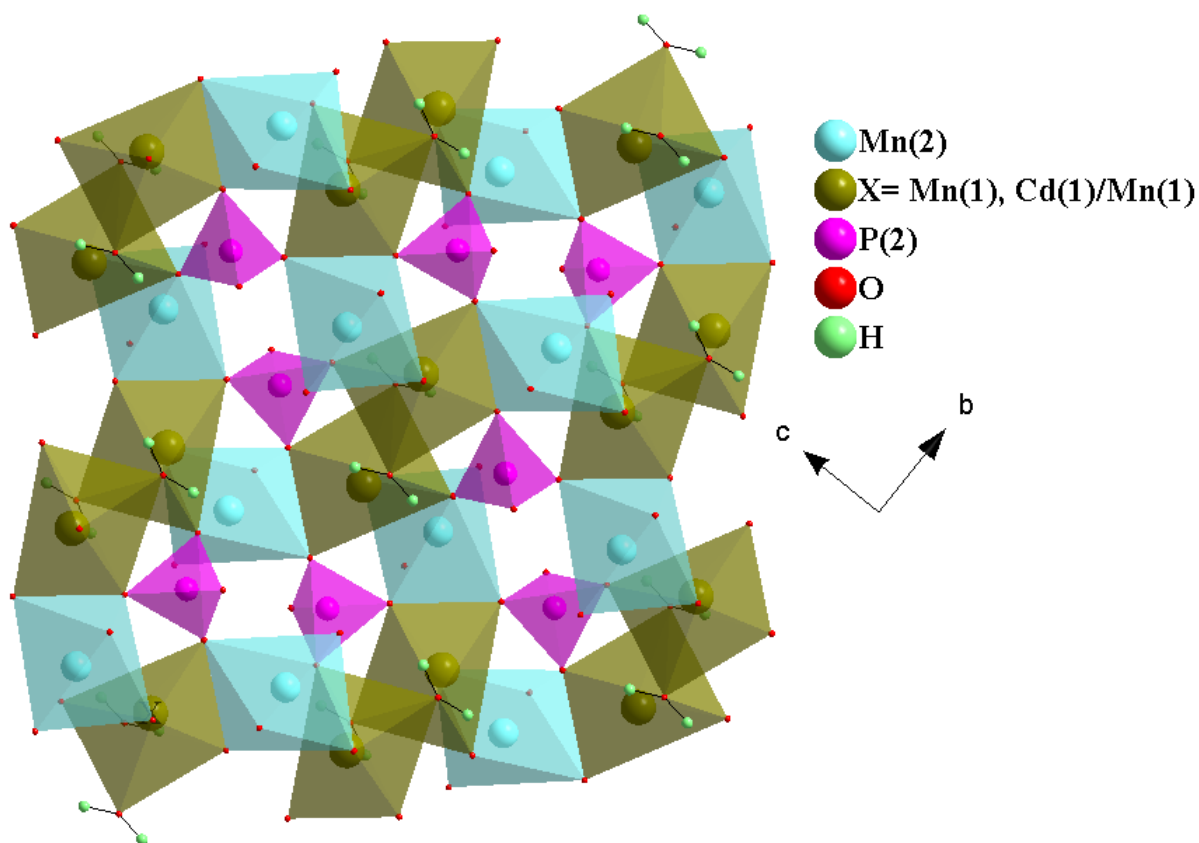
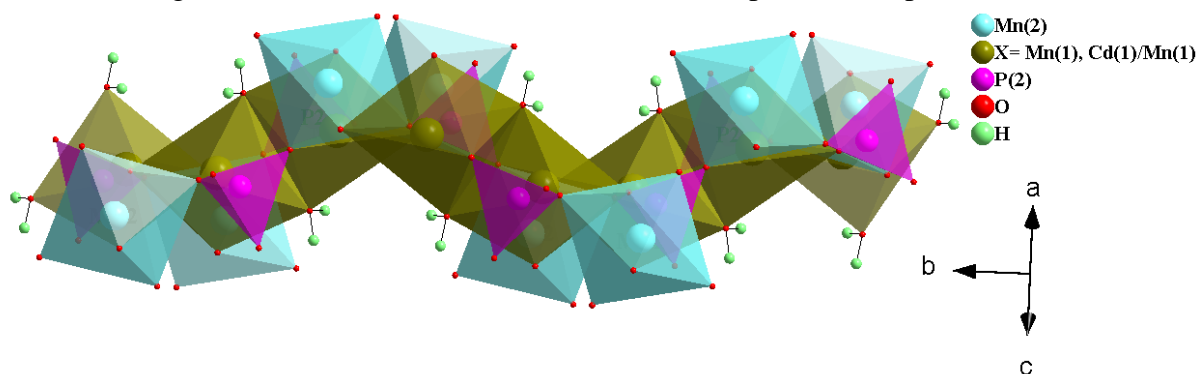


Figure (II-16a) : Entité $X_2Mn(2)_4P(2)_4O_{34}$

Figure (II-16b) : Feuillet de $X_2Mn(2)_4P(2)_4O_{34}$ parallèle au plan (100)Figure (II-17) : Feuillet ondulé $X_2Mn(2)_4P(2)_4O_{34}$ selon la direction [101]

L'interconnexion entre de ces deux types de feuillets est assurée par les sommets des polyèdres $P(1)O_4$, $P(2)O_4$, XO_6 , $Mn(2)O_6$ et AO_5 . En effet, le tétraèdre $P(1)O_4$ partage deux sommets avec XO_6 et $Mn(2)O_6$ de la couche adjacente, tandis que le tétraèdre $P(2)O_4$ met un sommet en commun avec deux pyramides à base rectangulaire AO_5 de la couche voisine (Figure II-18).

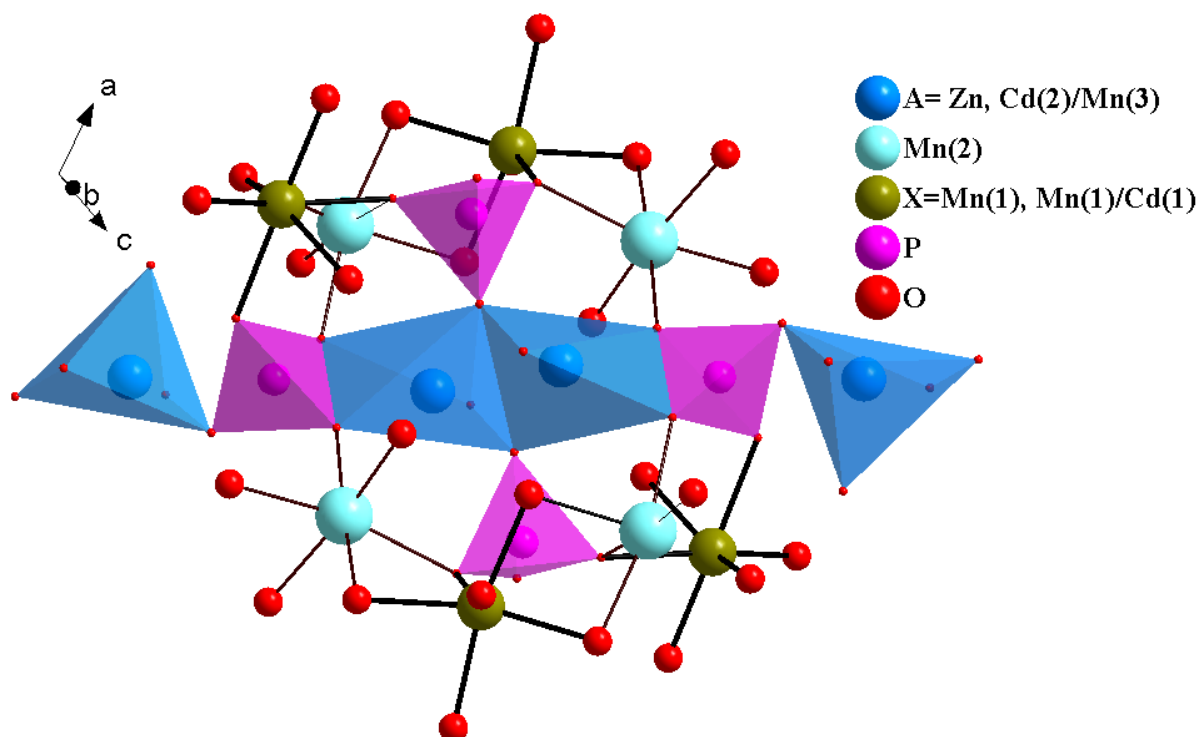
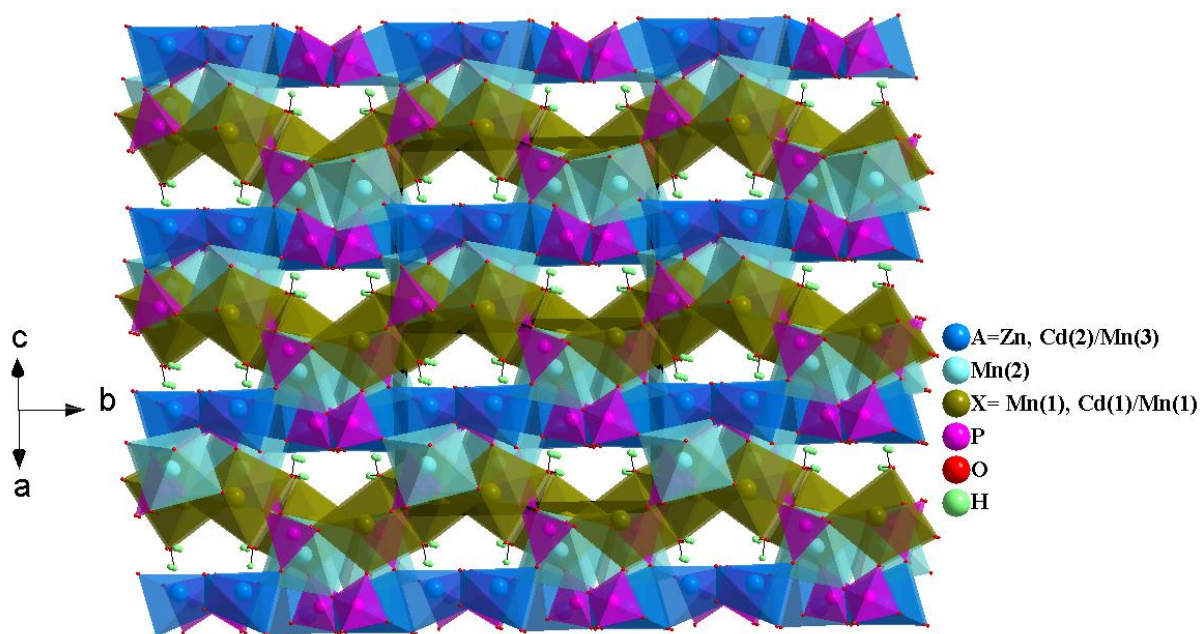


Figure (II-18) : Cohésion entre les feuillets

La cohésion entre ces deux feuillets est renforcée par la mise en commun de sommets entre AO_5 et $Mn(2)O_6$ et les liaisons hydrogènes. Cet enchainement conduit à une structure tridimensionnelle délimitant des canaux suivant la direction $[101]$ occupés par des liaisons hydrogènes (Figure II-19).

Figure (II-19) : Projection de la structure des phosphates $ZnMn_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$ et $Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO_4)_2 \cdot H_2O$ suivant $[101]$

Les atomes d'hydrogène sont liés aux atomes d'oxygène O(9) partagés par deux octaèdres XO₅(H₂O) (X = Mn(1) ou Mn(1)/Cd(1)) adjacents. Ils forment deux molécules d'eau séparées par une distance 3,281 Å dans le cas de ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et par une distance de 3,233 Å dans le cas de Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O. Les caractéristiques des molécules d'eau dans la structure des phosphates (M, Mn)₃(PO₄)₂.H₂O (M = Zn et Cd) sont regroupés dans le tableau (II- 8) et sont représentées sur les figures (II-19) et (II-20). Les valeurs sont comparables aux valeurs trouvées dans les autres hydrates.

Tableau (II-8) : Caractéristiques des molécules d'eau dans la structure des phosphates (M, Mn)₃(PO₄)₂.H₂O (M= Zn et Cd)

Composé	O(9) – H(1)	O(9) – H(2)	H(2) – H(1)	H(1) – O(9) – H(2)
ZnMn ₂ (PO ₄) ₂ .H ₂ O	0,894 Å	0,913 Å	1,521 Å	114,59°
Cd _{0,44} Mn _{2,56} (PO ₄) ₂ .H ₂ O	0,909 Å	0,952 Å	1,470 Å	104,29°

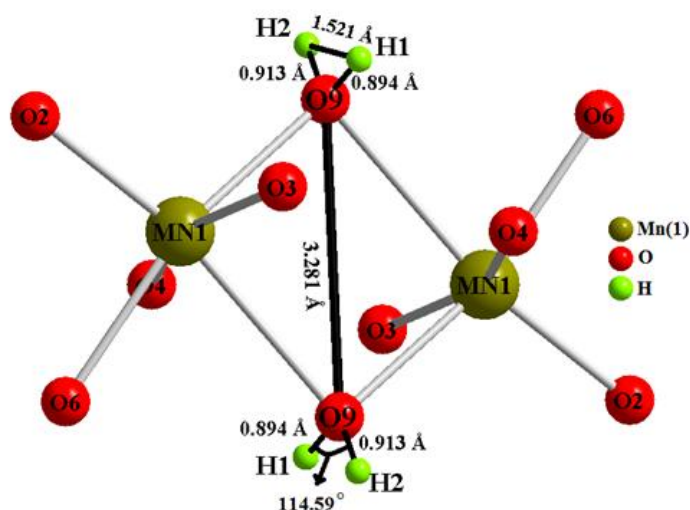


Figure (II-19) : Géométrie de la molécule d'eau dans ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O

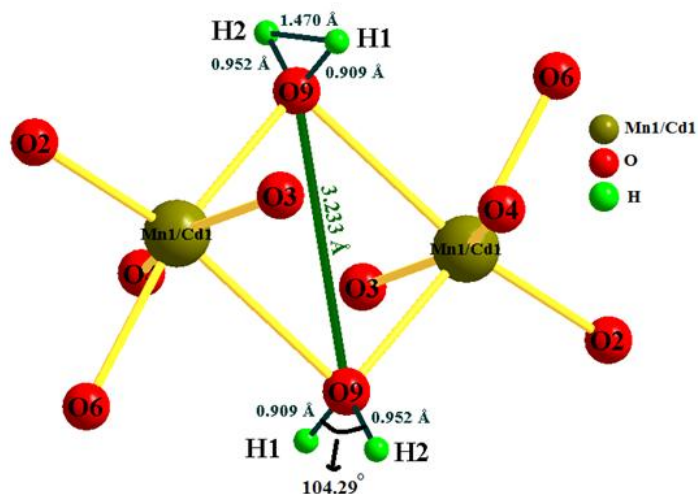


Figure (II-20) : Géométrie de la molécule d'eau dans Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂·H₂O

Les molécules d'eau jouent un rôle important dans la stabilité de la structure de ces phosphates par les liaisons hydrogènes. En effet, les atomes H(1) et H(2) créent une interaction intermoléculaire avec O(7), O(5) et O(1) pour former des liaisons hydrogènes O(9)—H(1) - - - O(7), O(9)—H(2) - - - O(5) et O(9)—H(2) - - - O(1) caractérisées par les distances D—H, H···A, D···A et l'angle D—H···A qui sont regroupés dans le tableau (II-8) et sont représentées sur les figures II-21, II-22, 23 et II-24.

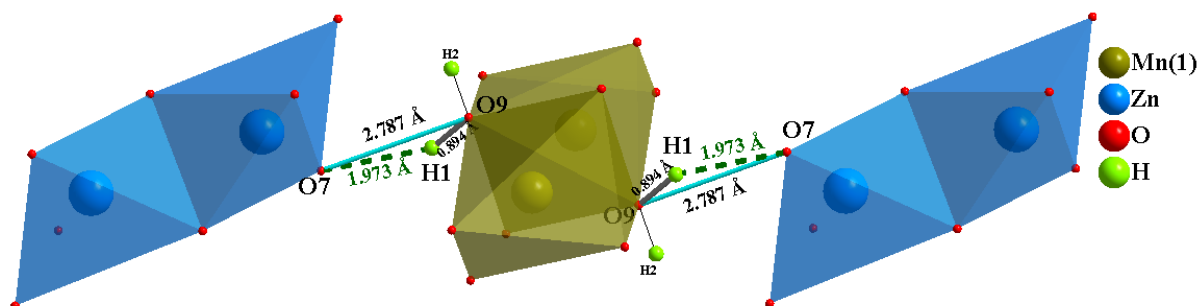


Figure (II-21) : Liaisons hydrogènes (O9 - H1 --- O7) dans ZnMn₂(PO₄)₂·H₂O

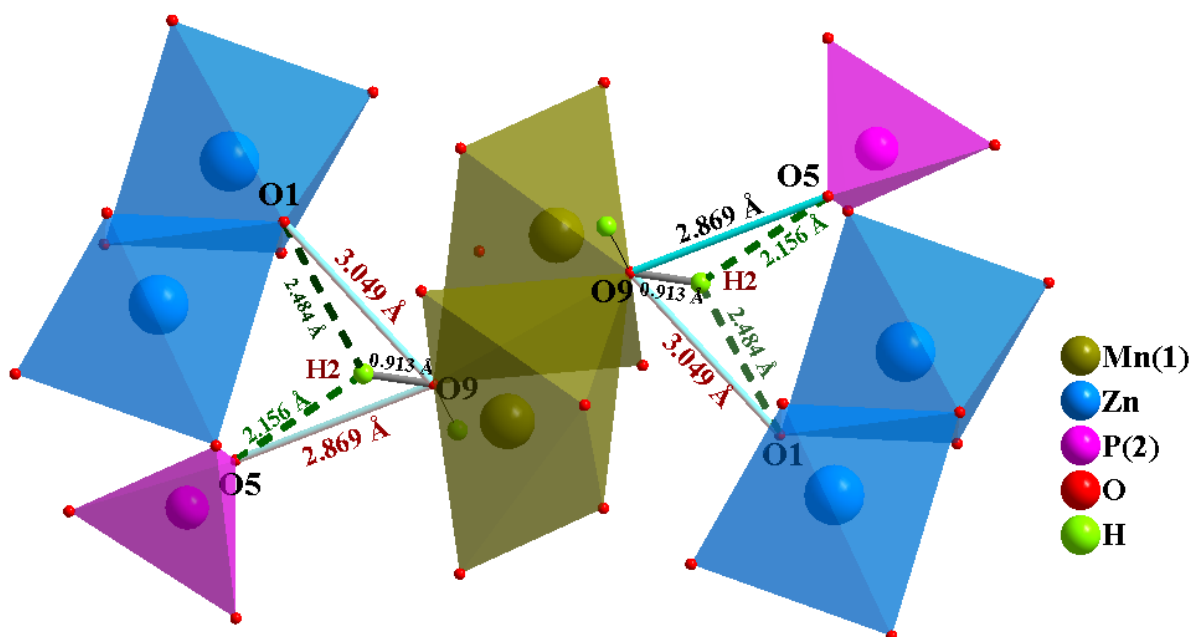


Figure (II-22) : Liaisons hydrogènes (O9 - H2 --- O1) et (O9 - H2 --- O5) dans la structure de ZnMn₂(PO₄)₂·H₂O

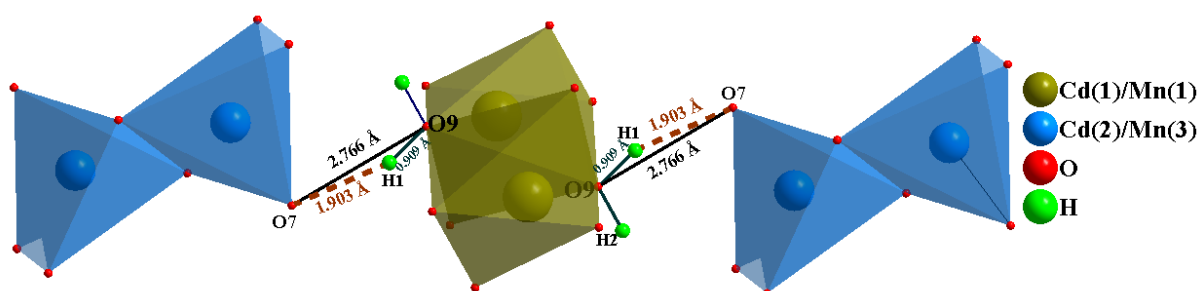


Figure (II-23) : Liaisons hydrogènes (O9 - H1 --- O7) dans Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂·H₂O

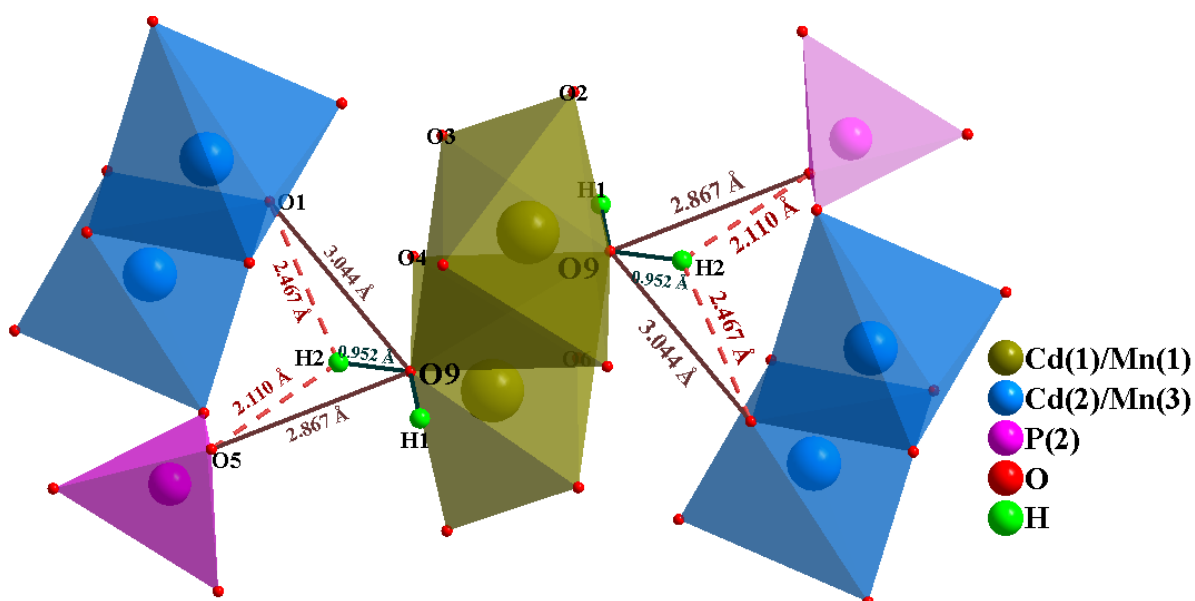


Figure (II-24) : Liaisons hydrogènes (O9 - H2 --- O1) et (O9 - H2 --- O5) dans la structure de Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂·H₂O

L'étude structurale des deux nouvelles phases ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O montre qu'elles cristallisent dans une symétrie monoclinique avec le groupe d'espace P2₁/n. Leurs structures sont isotypes à celles de Fe₃(PO₄)₂.H₂O [163], Co_{2,59}Zn_{0,41}(PO₄)₂.H₂O [165], CuMn₂(PO₄)₂.H₂O [165], Mg_{1,65}Cu_{1,35}(PO₄)₂.H₂O [166], Co_{2,39}Cu_{0,61}(PO₄)₂.H₂O [151] et Mn₂Zn(PO₄)₂.H₂O [167], dont les données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau (II-9).

 Tableau (II-9) : Données cristallographiques des phases (MM')₃(PO₄)₂.H₂O

Isotype	Groupe d'espace	Paramètres et volume des mailles					Réf.
		a(A°)	b(A°)	c(A°)	β(°)	VA ³	
Co _{2,39} Cu _{0,61} (PO ₄) ₂ .H ₂ O	P2 ₁ /n	8,09 (2)	9,83 (3)	9,042 (3)	114,62 (1)	653,1	151
Fe ₃ (PO ₄) ₂ .H ₂ O	P2 ₁ /n	9,431	10,09	8,040	117,63	676,20	163
Co _{2,59} Zn _{0,41} (PO ₄) ₂ .H ₂ O	P2 ₁ /n	7,99(6)	9,884(8)	9,053(8)	113,85(5)	654,22	164
CuMn ₂ (PO ₄) ₂ .H ₂ O	P2 ₁ /n	8,332	10,09	9,09	115,11	692,40	165
Mg _{1,65} Cu _{1,35} (PO ₄) ₂ .H ₂ O	P2 ₁ /n	8,07 (1)	9,87 (2)	8,99 (2)	115,24(1)	647,76	166
Mn ₂ Zn(PO ₄) ₂ .H ₂ O	P2 ₁ /n	8,18 (2)	10,17 (2)	9,089 (2)	114,14(1)	690,17	Présent travail
Cd _{0,44} Mn _{2,56} (PO ₄) ₂ .H ₂ O	P2 ₁ /n	8,13 (3)	10,12 (4)	9,085 (3)	114,11 (2)	682,54	Présent travail

II-2-4 Tentative de synthèse des phases (M, Mn)₃(PO₄)₂.H₂O (M = Zn, Cd) sous forme pulvérulente

Les essais de synthèse de ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O sous forme pulvérulente, réalisés par la méthode hydrothermale à différentes températures, à pression autogène et en modifiant la nature et la concentration des précurseurs, n'étaient pas concluants. Ainsi, à titre d'exemple, le traitement hydrothermal des réactifs ZnO, 2MnCO₃, 2H₃PO₄ et H₂O, à pression autogène, à 220°C ou bien à 190°C, pendant quatre jours, a conduit à la formation de la phase ZnMn₂(PO₄)₂.4H₂O [201] ou de la phase Hureaulite Mn₅(HPO₄)₂(PO₄)₂.4H₂O [185]. En modifiant le précurseur de manganèse ainsi que le rapport molaire, le mélange réactionnel constitué de ZnO, 3Mn (métallique), 3H₃PO₄ et H₂O, traité à 160°C sous pression autogène a conduit également à la formation d'Hureaulite Mn₅(HPO₄)₂(PO₄)₂.4H₂O [186].

La seule tentative de synthèse par voie hydrothermale de Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O sous forme pulvérulente à partir de Cd(NO₃)₂.4H₂O, 2Mn (métallique), 3H₃PO₄ et H₂O à 190°C pendant six jours a conduit à la formation Hureaulite Mn₅(HPO₄)₂(PO₄)₂.4H₂O [186].

II-3 Étude du phosphate $Ba_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$

Dans le but de synthétiser le phosphate $BaMn_3(HPO_4)(PO_4)_2$, qui s'apparente à la famille alluaudite ou $\alpha-CrPO_4$, en occurrence $Ag_2M_3(HPO_4)(PO_4)_2$ ($M = Co, Ni$)^[94 - 95], nous avons isolé un nouveau phosphate de formule $Ba_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$.

II-3-1 Synthèse hydrothermale des cristaux de $Ba_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$

Les cristaux de $Ba_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$ sont élaborés par la méthode hydrothermale à partir d'un mélange réactionnel de $BaCO_3$, Mn (métallique) et H_3PO_4 en proportion correspondant au rapport molaire 1 : 3 : 3.

La réaction hydrothermale a été effectuée dans un autoclave inoxydable avec une chemise en téflon de volume de 23 ml remplie jusqu'à la moitié de sa capacité avec de l'eau distillée (environ 10 ml). Cet autoclave est maintenu à 200°C dans une étuve pendant 6 jours. À la fin, l'autoclave est refroidi lentement à température ambiante.

Les monocristaux de ce composé ont été collectés par filtration, lavés à l'eau distillée, et laissés sécher à température ambiante. Le produit final contient des cristaux parallélépipédiques incolores et des cristaux marron de tailles très petites inexploitable avec une poudre blanche.

II-3-1-1 Choix du monocristal

Nous avons choisi un cristal incolore, de taille adéquate et de forme parallélépipédique. Le monocristal sélectionné est nettoyé de la poudre par une graisse de silicone et collé sur une tige fine en verre à l'aide d'une colle spéciale. L'ensemble est fixé sur la tête du goniomètre du diffractomètre à 4 cercles Bruker X8 pour la caractérisation structurale.

II-3-2-2 Étude préliminaire par DRX sur monocristal

Une étude préliminaire d'identification du cristal sélectionné est effectuée pour une recherche de maille. Les résultats montrent que le monocristal étudié possède une maille monoclinique primitive et de paramètres $a = 8,09\text{\AA}$, $b = 8,87\text{\AA}$, $c = 9,70\text{\AA}$, $\beta = 101, 71^\circ$ et le volume $V = 689\text{\AA}^3$. La recherche sur les bases de données PDF2 et ICSD nous a montré que ces paramètres de maille ne s'identifient à aucune phase connue et répertoriée dans ces bases de données.

II-3-2 Étude structurale du phosphate Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂

Après s'être assuré de la qualité et de l'originalité du cristal testé, il est possible de déterminer les différents paramètres (groupe d'espace, coordonnées réduites x, y, z & agitation thermique) qui définissent l'arrangement tridimensionnel des atomes dans la structure cristalline à partir de l'enregistrement d'une série d'images de diffraction.

II-3-2-1 Collecte et traitement des intensités diffractées

Les intensités diffractées ont été enregistrées à l'aide du diffractomètre à 4 cercles Bruker X8 équipé d'un détecteur CCD muni d'une anticathode de molybdène ($\lambda_{K\alpha} = 0,71073\text{\AA}$) et du logiciel de pilotage et de traitement des données APEXII^[187]. La réduction des données et leur correction des effets de Lorenz, de polarisation et d'absorption, ont abouti à la collecte d'un total de 3307 réflexions indépendantes parmi lesquelles 2947 réflexions observées avec $I > 2\sigma(I)$. Les principales caractéristiques cristallographiques du cristal étudié et les conditions d'enregistrement sont illustrées dans le tableau (II-10).

Tableau (II-10) : Données cristallographiques et conditions de mesure des intensités du phosphate Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂

Données cristallographiques	
Formule chimique	Ba ₂ Mn ₃ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₂
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
Paramètres de la maille	
a(Å)	8,0674(1)
b(Å)	8,9442(1)
c(Å)	9,6969(1)
β(°)	101,75(0)
Volume de la maille (Å ³)	685,04(1)
Nombre de motif par maille Z	4
Densité calculée (g.cm ⁻³)	3,982
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	8,91
Collecte de données	
Diffractomètre	Bruker X8 APEXII
Température (K)	296
Longueur d'onde Mo(Kα) (Å)	0,71073
R _{int}	0,035
Domaine de collecte	$\theta_{\min} = 2,6^\circ, \theta_{\max} = 36,3^\circ$
	$h = -13 \rightarrow 13$
	$k = -14 \rightarrow 14$
	$l = -16 \rightarrow 16$
Réflexions mesurées	13738
Réflexions indépendantes	3307
Réflexions pour $I > 2\sigma(I)$	2947

II-3-2-2 Résolution structurale et affinement de la structure

La structure de Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂ a été résolue dans le groupe d'espace P2₁/c de symétrie monoclinique par la méthode Patterson à l'aide de logiciel SHELXS97 [188]. Cette méthode a permis de localiser les atomes Ba, Mn et P. L'affinement des positions atomiques de ces éléments suivi d'une série de synthèse de Fourier différence a permis de positionner les atomes d'oxygène. Tous les atomes (Ba, Mn, P et O) ont été affinés en tenant compte des déplacements atomiques anisotropes et les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées en fixant la valeur de la liaison O-H à 0,85 Å, à l'aide du logiciel SHELXL97 [189].

Les facteurs de reliabilité obtenus après le dernier cycle d'affinement sont R = 0,021 et wR = 0,045. Les résultats d'affinement, les coordonnées atomiques et les facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents et anisotropes sont consignés dans les tableaux (II-11), (II-12) et (II-13) ; respectivement.

Tableau (II-11) : Résultats d'affinement structural du phosphate Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂.

Affinement structural	
R[F ₂ > 2 σ (F ₂)]	0,021
wR(F ₂)	0,048
S	1,05
Nombre des paramètres affinés	115
Réflexions pour I > 2σ(I)	2947

Tableau (II-12) : Positions atomiques et facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents (Å²) de Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂

Atome	Site	x	y	Z	U _{iso} */U _{eq}
Ba1	4e	0,5771 (2)	0,4802 (2)	0,2344 (2)	0,0091 (3)
Mn1	2a	1,0000	0,5000	0,5000	0,0072 (7)
Mn2	4e	0,8970 (4)	0,8586 (3)	0,4008 (3)	0,0091 (6)
P1	4e	0,1331 (6)	0,7010 (5)	0,2296 (4)	0,0058 (8)
P2	4e	0,6587 (6)	0,7126 (5)	0,5583 (5)	0,0065 (8)
O1	4e	0,0502 (2)	0,6783 (2)	0,3575 (1)	0,0103 (2)
O2	4e	0,0613 (2)	0,5920 (2)	0,1096 (1)	0,0106 (2)
O3	4e	0,1053 (2)	0,8637 (2)	0,1817 (1)	0,0109 (2)
O4	4e	0,3268 (2)	0,6751 (2)	0,2757 (1)	0,0104 (2)
O5	4e	0,7050 (2)	0,6978 (2)	0,7177 (1)	0,0115 (3)
O6	4e	0,7607 (2)	0,6155 (2)	0,4779 (1)	0,0132 (3)
O7	4e	0,6688 (2)	0,8746 (2)	0,5086 (1)	0,0134 (3)
O8	4e	0,4675 (2)	0,6641 (2)	0,5256 (2)	0,0161 (3)
H1	4e	0,4295	0,6709	0,4407	0,024*

Tableau (II-13) : Facteurs des déplacements atomiques anisotropes (Å²) dans la structure de Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ba1	0,0090 (6)	0,0083 (6)	0,0098 (5)	0,0006 (4)	0,0018 (4)	0,0004 (3)
Mn1	0,0078 (2)	0,0061 (2)	0,0074 (2)	0,0005 (1)	0,0008 (1)	-0,0005 (1)
Mn2	0,0094 (1)	0,0083 (1)	0,0087 (1)	0,0007 (1)	-0,0005 (9)	-0,0007 (9)
P1	0,0063 (2)	0,0055 (2)	0,0052 (2)	-0,0002 (2)	0,0001 (1)	-0,0001 (1)
P2	0,0062 (2)	0,0078 (2)	0,0053 (2)	0,0004 (2)	0,0007 (1)	-0,00004 (1)
O1	0,0124 (6)	0,0103 (6)	0,0093 (5)	0,0003 (5)	0,0051 (5)	0,0007 (5)
O2	0,0136 (7)	0,0081 (6)	0,0084 (5)	-0,0006 (5)	-0,0016 (5)	-0,0018 (4)
O3	0,0124 (6)	0,0068 (6)	0,0119 (5)	0,0005 (5)	-0,0012 (5)	0,0022 (5)
O4	0,0059 (6)	0,0142 (7)	0,0100 (5)	0,0011 (5)	-0,0008 (4)	0,0001 (5)
O5	0,0103 (6)	0,0168 (7)	0,0068 (5)	-0,0001 (5)	0,0003 (5)	0,0010 (5)
O6	0,0128 (7)	0,0170 (7)	0,0103 (5)	0,0063 (6)	0,0033 (5)	-0,0023 (5)
O7	0,0204 (8)	0,0076 (6)	0,0125 (6)	0,0005 (5)	0,0043 (5)	0,0016 (5)
O8	0,0076 (6)	0,0296 (9)	0,0100 (5)	-0,0050 (6)	-0,0011 (5)	0,0032 (6)

II-3-2-3 Description de la structure du phosphate Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂

Les principales distances interatomiques et les angles entre les liaisons dans la structure du phosphate Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂ sont regroupés dans les tableaux (II-14) et (II-15).

 Tableau (II-14) : Distances (Å) et angles interatomiques (°) dans la structure du phosphate Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂

Distances (Å)		Angles (°)			
P1—O3	1,531 (2)	O3—P1—O2	111,34 (8)	O2—P1—O4	109,01 (8)
P1—O2	1,538 (1)	O3—P1—O1	107,99 (8)	O1—P1—O4	108,98 (8)
P1—O1	1,538 (1)	O2—P1—O1	111,60 (8)		
P1—O4	1,552 (2)	O3—P1—O4	107,82 (8)		
Moyenne	1,540				
P2—O6	1,516 (1)	O6—P2—O5	115,19 (8)	O5—P2—O8	102,04 (8)
P2—O5	1,521 (1)	O6—P2—O7	108,12 (8)	O7—P2—O8	108,07 (9)
P2—O7	1,534 (2)	O5—P2—O7	112,56 (8)		
P2—O8	1,571 (2)	O6—P2—O8	110,56 (9)		
Moyenne	1,535				
Mn1—O6	2,162 (1)	O6—Mn1—O6 ^{iv}	180,0	O3 ^v —Mn1—O1 ^{vi}	90,63 (5)
Mn1—O6 ^{iv}	2,162 (1)	O6—Mn1—O3 ^v	90,35 (5)	O3 ⁱ —Mn1—O1 ^{vi}	89,37 (5)
Mn1—O3 ^v	2,169 (1)	O6 ^{iv} —Mn1—O3 ^v	89,65 (5)	O6—Mn1—O1 ⁱⁱ	97,68 (5)
Mn1—O3 ⁱ	2,169 (1)	O6—Mn1—O3 ⁱ	89,65 (6)	O6 ^{iv} —Mn1—O1 ⁱⁱ	82,32 (5)
Mn1—O1 ^{vi}	2,201 (1)	O6 ^{iv} —Mn1—O3 ⁱ	90,35 (5)	O3 ^v —Mn1—O1 ⁱⁱ	89,37 (5)

Mn1—O1 ⁱⁱ	2,201 (1)	O6—Mn1—O1 ^{vi}	82,32 (5)	O3 ⁱ —Mn1—O1 ⁱⁱ	90,63(5)
		O6 ^{iv} —Mn1—O1 ^{vi}	97,68 (5)	O3 ^v —Mn1—O3 ⁱ	180,0
Moyenne	2,177	O1 ^{vi} —Mn1—O1 ⁱⁱ	180,00 (5)		
Mn2—O2 ^{vii}	2.120 (2)	O5 ⁱⁱⁱ —Mn2—O2 ^v	170,41 (5)	O2 ^{vii} —Mn2—O1 ^{vi}	129,30 (1)
Mn2—O1 ^{vi}	2.125 (4)	O5 ⁱⁱⁱ —Mn2—O2 ^{vii}	106,54 (6)	O1 ^{vi} —Mn2—O6	73,79 (5)
Mn2—O5 ⁱⁱⁱ	2.164 (2)	O5 ⁱⁱⁱ —Mn2—O1 ^{vi}	90,53 (6)	O1 ^{vi} —Mn2—O2 ^v	93,86 (6)
Mn2—O2 ^v	2.227 (1)	O5 ⁱⁱⁱ —Mn2—O6	76,62 (5)	O2 ^v —Mn2—O6	96,42 (5)
Mn2—O7	2.299 (2)	O5 ⁱⁱⁱ —Mn2—O7	83,24 (5)	O7—Mn2—O6	59,93 (5)
Mn2—O6	2.614 (2)	O2 ^{vii} —Mn2—O7	96,32 (5)	O2 ^v —Mn2—O7	87,57 (5)
Moyenne	2,258	O2 ^{vii} —Mn2—O2 ^v	77,11 (6)		
Ba1—O3 ⁱ	2,732 (2)	Ba1—O6	2,795 (1)	Ba1—O4	2,758 (1)
Ba1—O8 ⁱⁱ	2,748 (1)	Ba1—O4 ⁱ	2,844 (2)	Ba1—O5 ⁱⁱ	2,891 (2)
Ba1—O5 ⁱⁱⁱ	3,075 (2)	Ba1—O7 ⁱⁱⁱ	2,773 (1)	Ba1—O7 ⁱ	2,912 (2)
Moyenne			2,837		

Codes de symétrie : (i) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (iii) $x, -y+1/2, z+1/2$; (iv) $-x+1, -y+1, -z$; (v) $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; (vi) $-x+2, -y+1, -z+1$; (vii) $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; (viii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (ix) $x-1, y, z$; (x) $x-1, -y+3/2, z-1/2$; (xi) $x, -y+1/2, z-1/2$; (xii) $x+1, y, z$; (xiii) $x+1, -y+3/2, z+1/2$.

Tableau (II-15) : Liaison hydrogène (Å) dans la structure de Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂

D—H...A	D—H	H...A	D...A	L'angle D—H...A
O8—H1...O4	0,82	1,65	2,460 (2)	172

Dans la structure de ce phosphate, l'unité asymétrique contient un atome de baryum, deux atomes de manganèse, deux atomes de phosphore, huit atomes d'oxygène et un atome d'hydrogène. Tous ces atomes sont en position générale (4e), sauf l'atome Mn(1) qui se trouve en position spéciale (2a) sur un centre d'inversion. La figure II-25 représente l'unité asymétrique de cette structure.

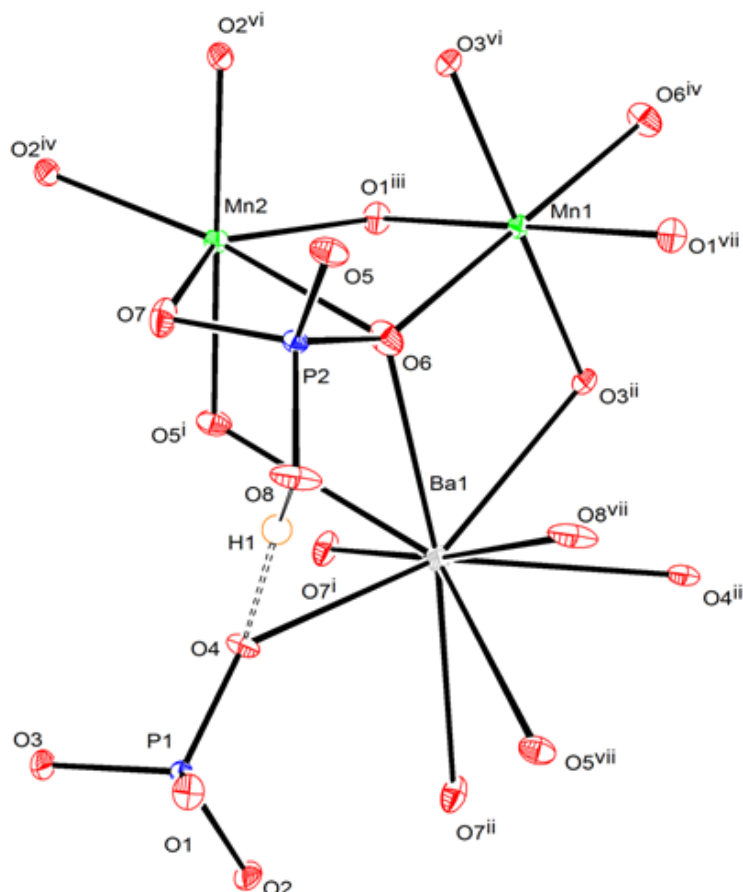


Figure (II-25) : Présentation de l'unité asymétrique dans le Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂

Chacun des deux atomes du phosphore est entouré par quatre atomes d'oxygène pour former des tétraèdres P(1)O₄ et P(2)O₃OH. Dans le tétraèdre P(1)O₄, les distances P(1)-O sont comprises entre 1,531(2)Å et 1,552(2)Å avec une distance moyenne de 1,540Å (Figure II-30). Ces distances sont en bon accord avec celles rencontrées dans la littérature.

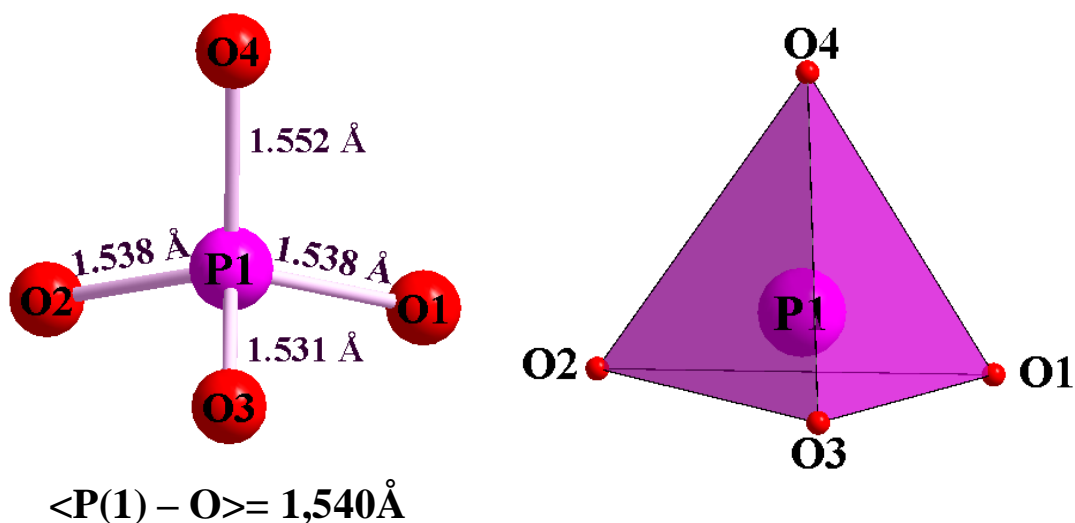


Figure (II-26) : Environnement de l'atome P(1) dans le Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂

Cependant, dans le deuxième tétraèdre P(2)O₃OH, le phosphore P(2) est entouré par trois atomes d'oxygène et un groupement OH, avec des distances P(2)-O qui varient entre 1,516(1)Å et 1,534(2)Å et une distance P(2)-(OH) qui est de 1,571(2)Å. L'atome d'hydrogène est lié à l'atome d'oxygène O(8) par des liaisons O – H de 0,82Å (Figure II-27).

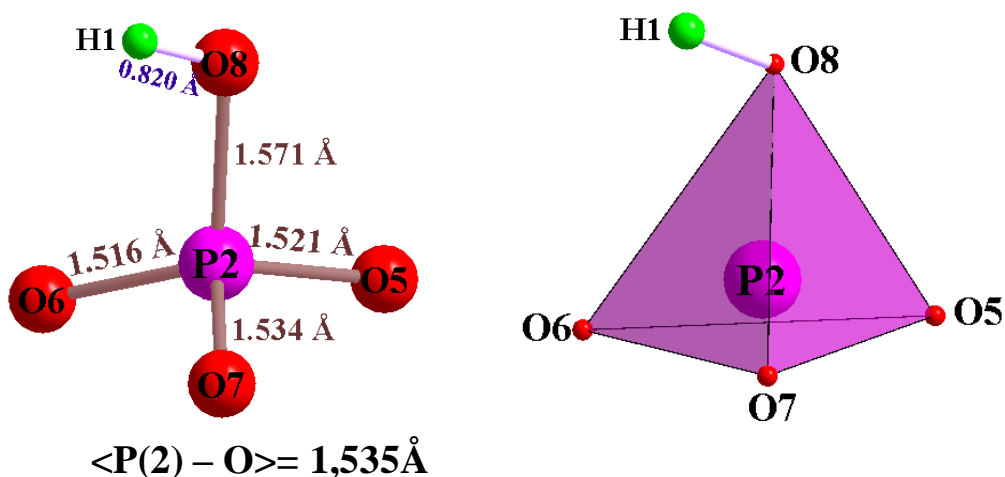


Figure (II-27) : Environnement de l'atome P(2) dans le Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂

Dans cette structure, chaque atome de Mn est entouré de six atomes d'oxygène pour former deux types d'octaèdres Mn(1)O₆ et Mn(2)O₆. L'octaèdre Mn(1)O₆ est relativement régulier, les distances Mn(1) - O sont comprises entre 2,162(1)Å et 2,201(1)Å avec une distance moyenne de 2,177Å. Tandis que, l'octaèdre Mn(2)O₆ est déformé avec des distances Mn(2) - O variant de 2,120(2)Å à 2,614(2)Å et une distance moyenne de 2,258Å. Les figures (II-28) et (II-29) montrent l'environnement des atomes de manganèse Mn(1) et Mn(2).

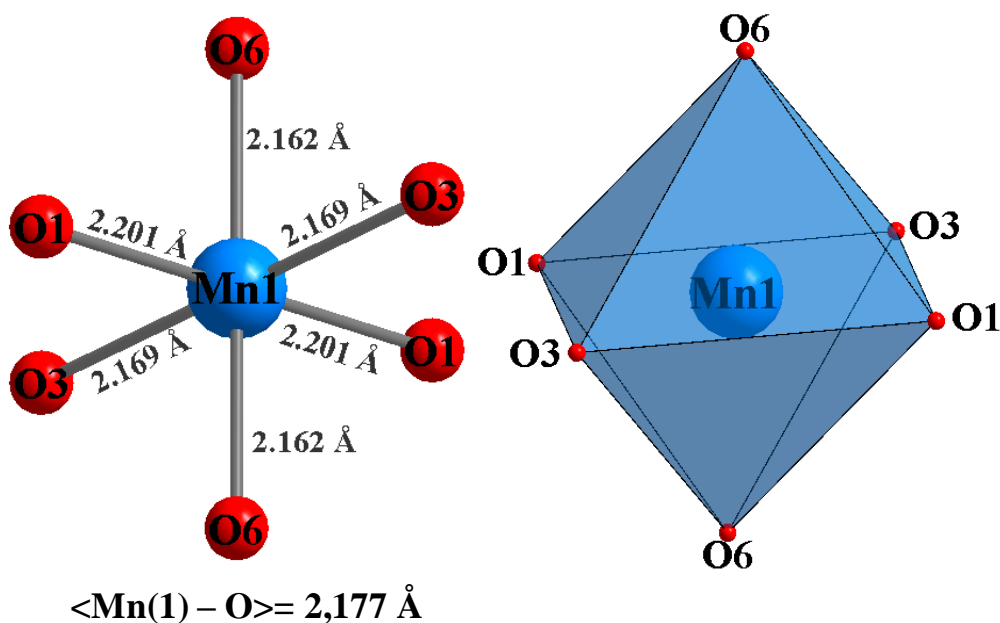


Figure (II-28) : Environnement de l'atome Mn(1) dans le Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂

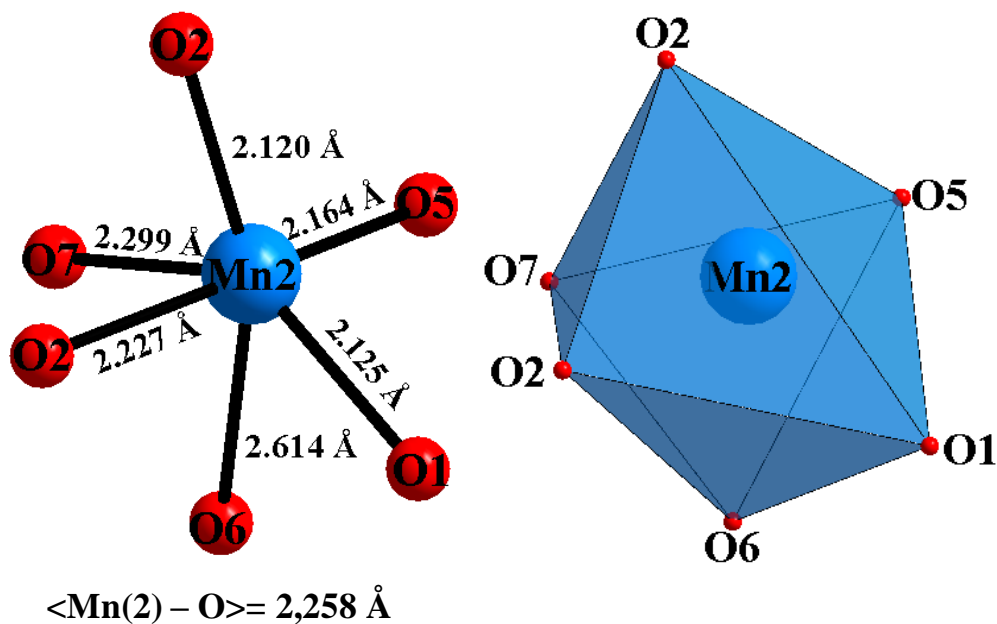


Figure (II-29) : Environnement de l'atome Mn(2) dans le Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂

Les atomes de baryum sont entourés par neuf atomes d'oxygène, avec des distances Ba-O qui varient entre 2,732(1)Å et 3,075(1)Å et une distance moyenne de 2,837Å (Figure II-30).

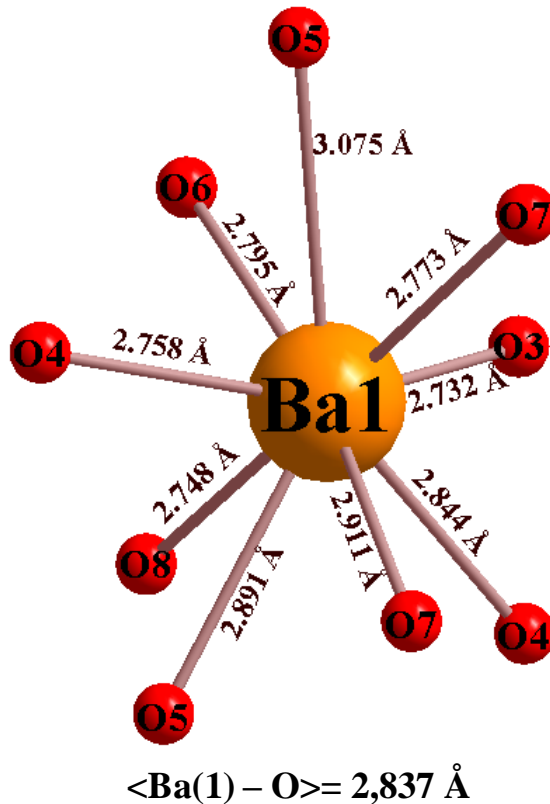


Figure (II-30) : Environnement de l'atome Ba dans le Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂

Dans la structure de ce phosphate, les octaèdres Mn(2)O₆ sont associés deux à deux en partageant une arête commune pour former un dimère Mn(2)₂O₁₀ (Figure II-31a). Dans ce dernier, un centre d'inversion est situé à la moitié de l'arête commune (O(2) - O(2)). Ainsi que, dans ce dimère, l'arête commune est de longueur 2,711 Å et la distance entre deux Mn(2) est de 3,400 Å (Figure II-31b).

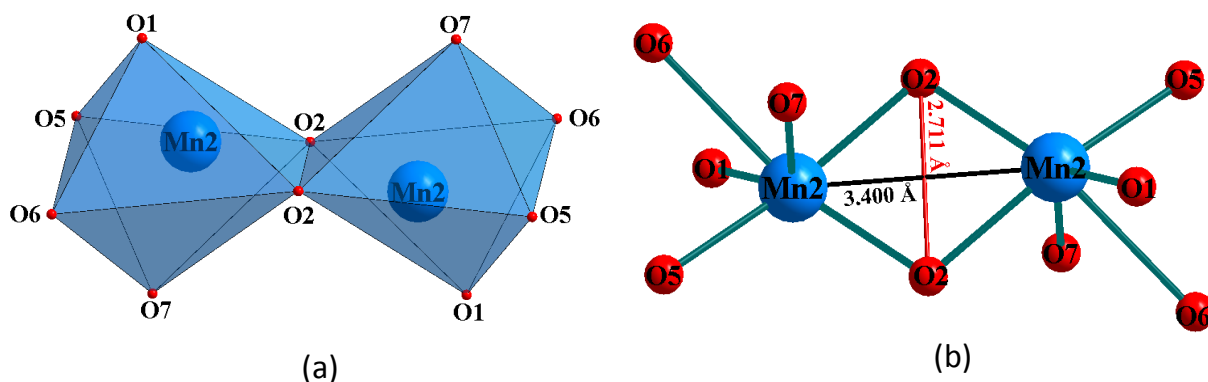


Figure (II-31) : Dimère Mn(2)₂O₁₀ dans le Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂

Les octaèdres Mn(1)O₆ et les dimères Mn(2)₂O₁₀ sont liés par des arêtes communes selon la séquence Mn(1)O₆-Mn(2)₂O₁₀-Mn(1)O₆ pour former des chaînes orientées suivant l'axe b (Figure II-32).

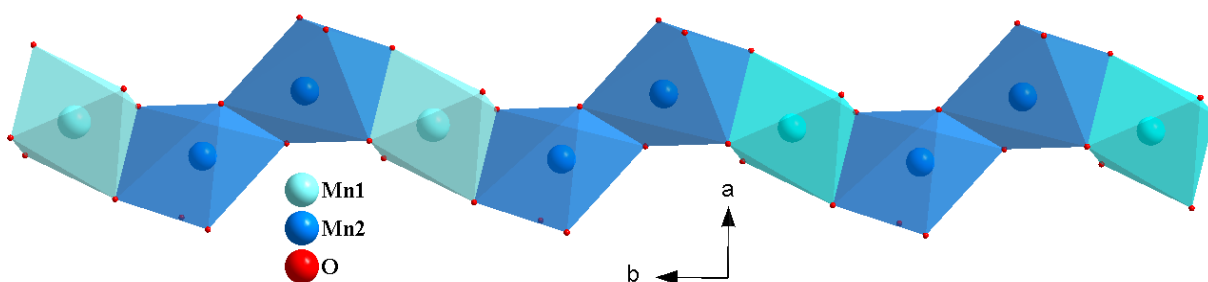


Figure (II-32) : Chaîne formée par les octaèdres MnO₆ suivant la direction [010] dans la structure de Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂

Les chaînes adjacentes sont liées par les deux types de tétraèdres PO₄ et PO₃OH formant des couches infinies [Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂]⁴⁻ parallèle au plan (100) (Figure II-33).

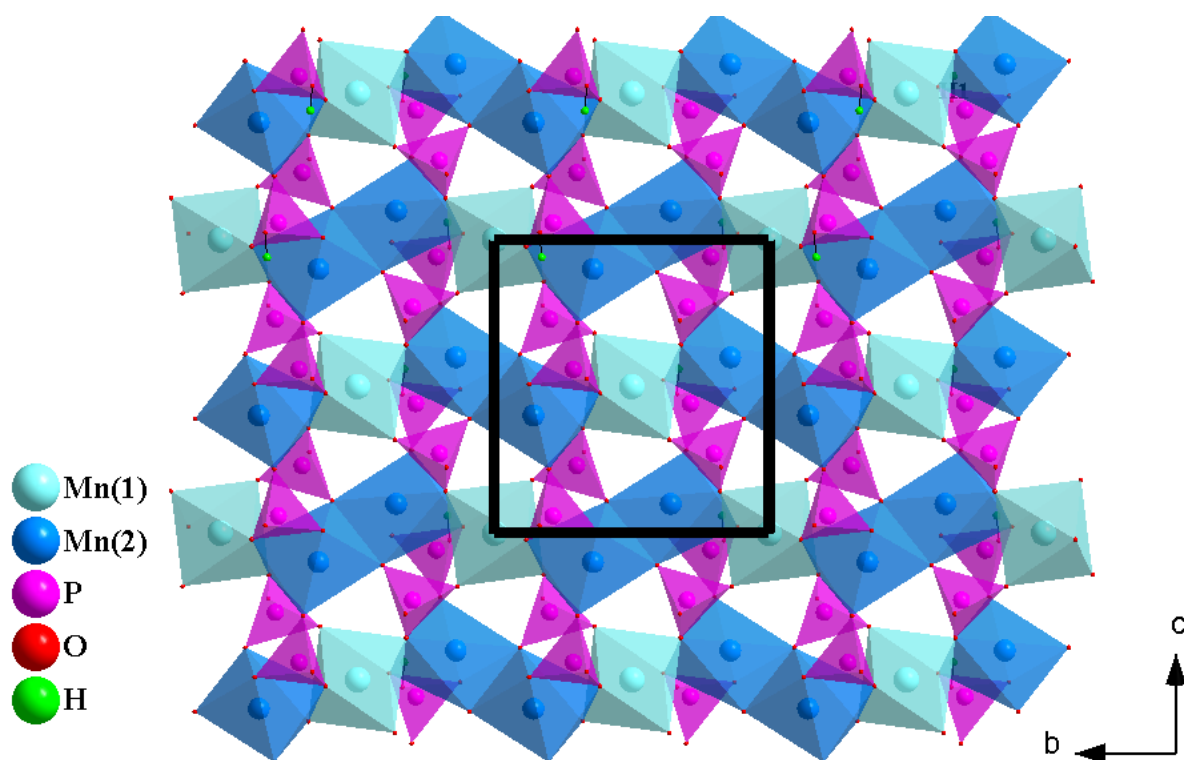


Figure (II-33) : Représentation d'une couche infinie $[Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2]^{4-}$ parallèle au plan (100)

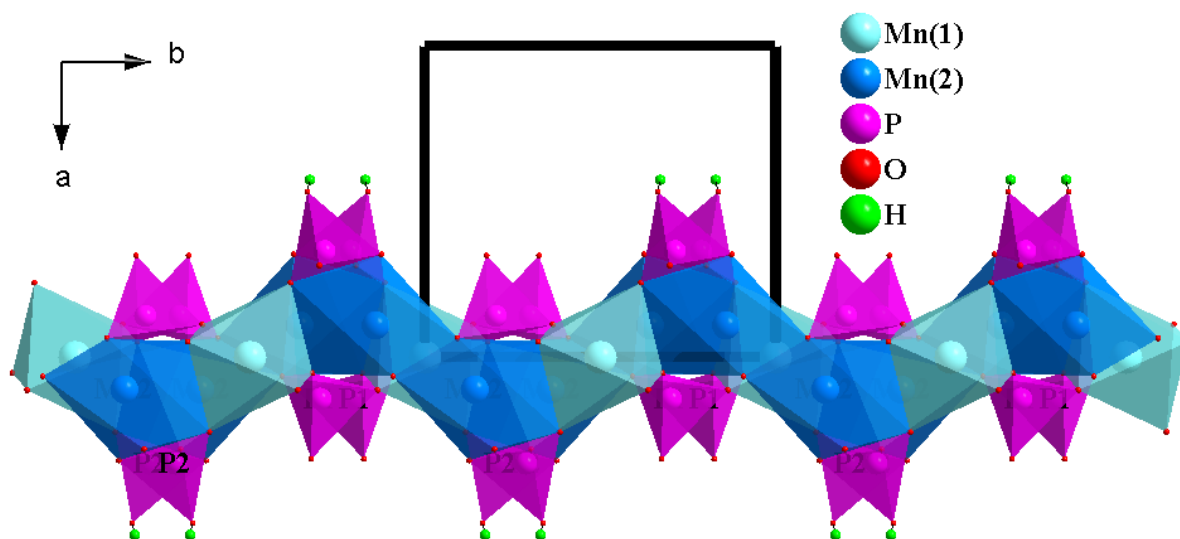
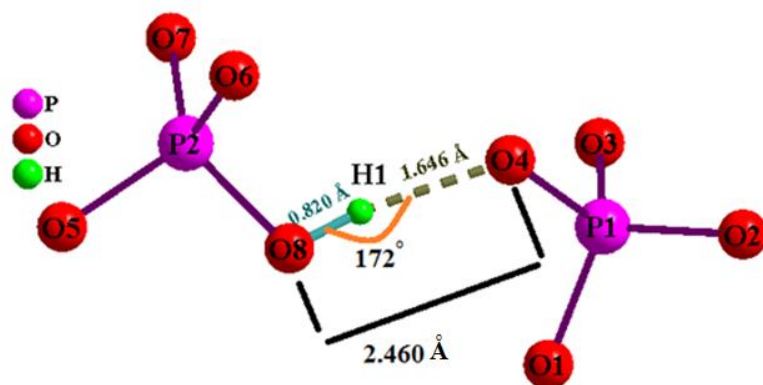
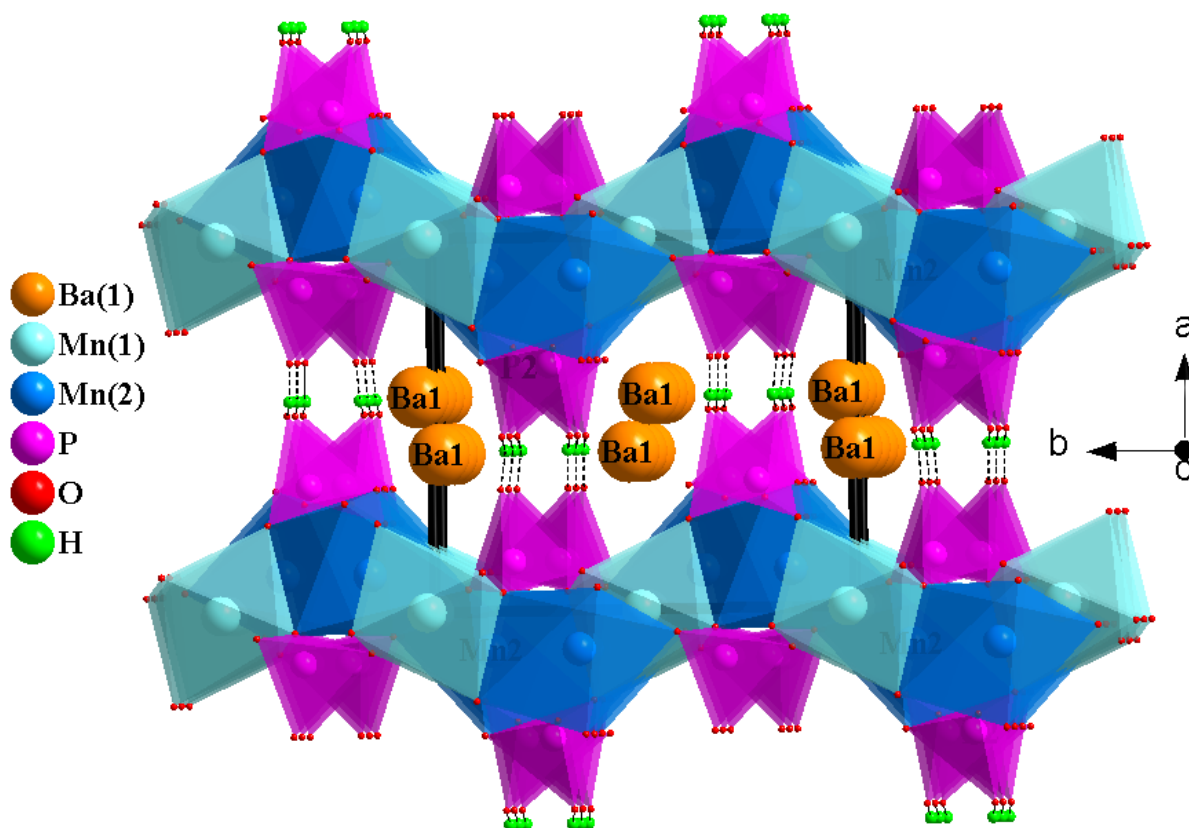


Figure (II-33) : Couche infinie $[Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2]^{4-}$ perpendiculaire à l'axe a

Les atomes d'hydrogène, liés aux atomes d'oxygène O(8) du tétraèdre P(2)O₄H, créent une interaction avec l'oxygène O(4) du tétraèdre P(1)O₄ pour former des liaisons hydrogènes renforçant la cohésion entre les couches qui forment la structure de ce phosphate. Les caractéristiques géométriques de cette liaison hydrogène sont regroupées dans le tableau II-15 et illustrées sur la figure (II-35).

Figure (II-35) : Liaison hydrogène dans le $Ba_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$

Les atomes de Ba sont logés dans les tunnels libérés par l'interconnexion entre les feuillets via les liaisons hydrogènes. Ils renforcent la cohésion entre deux feuillets successifs (Figure II-36).

Figure (II-36) : Projection de la structure de $Ba_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$ dans le plan (001)

Il est important de noter que les isotopes de $Ba_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$ sont relativement rares dans la littérature. La structure du premier phosphate de cette famille est $Pb_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$ qui a été déterminée en 2012 par Assani et al ^[183]. Le deuxième représentant de cette famille est $Sr_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$ ^[184] qui est élaboré par Khmiyas et al en 2013. Le dernier membre de cette famille, est le phosphate $BaCd_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$ qui est

récemment publié en 2017 par Tong-Ying Chang et al ^[202]. Les données cristallographiques des phases de cette famille sont rassemblées dans le tableau (II-19).

Tableau (II-19) : Données cristallographiques des phases M₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂ (M= Pb, Sr et Ba)

Isotype	Groupe d'espace	Paramètres et volume des mailles					Réf.
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å ³)	
Pb ₂ Mn ₃ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₂	P2 ₁ /c	7,945 (2)	8,891 (2)	9,572 (3)	100,9 (2)	663,9 (3)	183
Sr ₂ Mn ₃ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₂	P2 ₁ /c	7,854 (1)	8,779(2)	9,617 (2)	101,43 (1)	649,9 (2)	184
Ba ₂ Cd ₃ (PO ₄) ₂ (HPO ₄) ₂	P2 ₁ /c	8,092(7)	9,151(6)	9,821(8)	100,87(8)	714,2 (1)	202
Ba ₂ Mn ₃ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₂	P2 ₁ /c	8,067(1)	8,944 (1)	9,697 (1)	101,75 (1)	685,1 (1)	Présent travail

II-3-3 Essai de synthèse de Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂ sous forme de pulvérulente

La tentative de synthèse de la poudre du composé Ba₂Mn₃(HPO₄)₃(PO₄)₂ n'était pas concluante. En effet, la synthèse hydrothermale, à 160°C pendant six jours, en partant des précurseurs suivants, 2BaCO₃, 3Mn, 4H₃PO₄ et H₂O a conduit à la formation d'un mélange de phases MnPO₄. H₂O ^[203] et Ba(H₂PO₄)₂ ^[204].

II-4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse par voie hydrothermale et l'étude structurale de trois nouveaux phosphates : ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O, Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O et Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂. Les structures de ces nouveaux phosphates ont été déterminées à partir des données de la diffraction de rayons-X sur monocristal.

Dans la structure de ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O, Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O, les pyramides à base rectangulaire, ZnO₅ dans ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et (Cd(2)/Mn(3))O₅ dans Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O, sont liées par des arêtes pour former des dimères A₂O₈ (A= Zn, Cd(2)/Mn(3)). Ces dimères sont liés à des tétraèdres P(1)O₄ par des arêtes pour construire les entités A₂P(1)₂O₁₂. Une entité A₂P(1)₂O₁₂ relie quatre autres mêmes entités via les sommets des tétraèdres P(1)O₄ pour former une couche A₁₀P₁₀O₅₆ parallèle au plan (\vec{a} , \vec{b}). Les octaèdres XO₅(H₂O) (X = Mn(1) dans le phosphate ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et Mn(1)/Cd(1) dans le phosphate Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O) forment également des dimères X₂O₈(H₂O)₂. Ces dimères sont liés aux octaèdres Mn(2)O₆ et aux tétraèdres P(2)O₄ pour former le feuillet ondulé X₂Mn(2)₄P(2)₄O₃₄ parallèle au plan (100). L'interconnexion entre ces deux types de feuillets est assurée par les sommets des polyèdres P(1)O₄, P(2)O₄; XO₆, Mn(2)O₆, AO₅ et des liaisons hydrogènes. Cet enchaînement conduit à une structure tridimensionnelle délimitant des canaux suivant la direction [101].

La structure du phosphate Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂ est formée par deux types de tétraèdres PO₄ et PO₃OH, et de deux types d'octaèdres Mn(1)O₆ et Mn(2)O₆. Tous les octaèdres MnO₆ partagent des arêtes communes pour former des couches. Ces dernières sont connectées par les sommets des tétraèdres PO₄ et PO₃OH pour construire un réseau tridimensionnel. La cohésion de la structure est assurée par les liaisons hydrogènes et les liaisons ioniques avec les cations Ba²⁺ qui sont insérés dans les tunnels.

Chapitre III**Synthèse et étude structurale des nouveaux phosphates
 $MMn_2M'(PO_4)_3$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Cd, Pb}$) &
($M' = Mn^{III}, Fe^{III}$)**

III-1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté une partie de nos résultats de l'exploration des nouveaux phosphates dans les systèmes $MO - MnO - P_2O_5$ ($M = Zn, Cd$ et Ba) par la synthèse hydrothermale. Cette exploration a conduit à la caractérisation de trois nouvelles phases $ZnMn_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$ [167], $Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO_4)_2 \cdot H_2O$ et $Ba_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$.

Dans le présent chapitre, nous allons décrire le reste de nos résultats obtenus au cours de l'investigation hydrothermale au sein des systèmes ternaires $MO - MnO - P_2O_5$ ($M = Ba, Sr$ et Pb) pour les rapports molaires, $M : Mn : P$ égal à $1 : 3 : 3$. Cette investigation a conduit à la synthèse de trois nouveaux phosphates de manganèse à valence mixte: $MMn_2^{\text{II}}Mn^{\text{III}}(PO_4)_3$ ($M = Sr$ [121], Pb [84] et Ba [122]).

Ensuite, nous avons élargi notre exploration en remplaçant le cation Mn^{III} dans la famille $MMn_2^{\text{II}}Mn^{\text{III}}(PO_4)_3$ par le cation Fe^{III} pour obtenir des phosphates de formule générale $MMn_2^{\text{II}}Fe^{\text{III}}(PO_4)_3$. Le cation Fe^{III} a été choisi pour son rayon ionique proche de celui de Mn^{III} . Cette exploration a conduit à l'élaboration et la caractérisation de cinq nouveaux phosphates $MMn_2^{\text{II}}Fe^{\text{III}}(PO_4)_3$ ($M = Ca$ [233], Cd [233], Ba [205], Sr [205], Pb).

III-2 Les phosphates $MMn_3(PO_4)_3$ ($M = Sr, Pb, Ba$)

III-2-1 Synthèse hydrothermale des cristaux de $MMn_3(PO_4)_3$ ($M = Sr, Pb, Ba$)

Pour les trois manipulations, nous avons gardé les mêmes paramètres de synthèse, à savoir; les mêmes natures des précurseurs $M(NO_3)_2$ ($M = Sr, Pb$ et Ba), Mn (métallique), H_3PO_4 , le même rapport molaire ($M : Mn : P = 1 : 3 : 3$), le même taux de remplissage de l'autoclave (12 ml d'eau distillée) et la même durée de synthèse (5 jours) ; le seul paramètre de synthèse qu'on a changé au cours de ces manipulations est la température du traitement hydrothermal. Les synthèses ont été réalisées sous pression autogène à 195°C , à 205°C et à 210°C pour les phases au Ba, Sr et Pb respectivement.

Les monocristaux obtenus, au terme de chaque réaction, ont été collectés par filtration, lavés à l'eau distillée et laissés sécher à température ambiante.

L'examen au microscope optique révèle que les trois synthèses réalisées ont conduit à des résultats différents selon la nature des cations bivalents qui étaient présents dans le mélange réactionnel. Dans les réactions contenant des cations alcalinoterreux, nous avons

obtenu deux types de cristaux. Le premier type correspond à des cristaux incolores de forme parallélépipédiques et le deuxième type de cristaux de couleur marron et de forme losange. Les deux types de cristaux sont de bonne qualité, de taille convenable pour une étude par la diffraction sur monocristal.

Par contre, dans la réaction contenant du plomb, nous avons obtenu seulement un seul type de cristaux de couleur marron mélangé avec des poudres hétérogènes de couleur blanche et noir. Les cristaux sont également de bonne qualité et de taille adéquate pour l'analyse par DRX. Le tableau (III-1) regroupe les conditions et les produits de ces trois synthèses.

Tableau (III-1) : Conditions de synthèse et produits obtenus dans les systèmes MO-MnO-P₂O₅ (M = Ba, Sr et Pb) avec le rapport molaire M : Mn : P = 1 : 3 : 3

Réactifs	durée / °C	Produit obtenu
Sr(NO ₃) ₂ 3Mn (métallique) 3H ₃ PO ₄ (12ml)H ₂ O	5 jours/ 205°C	Des cristaux incolores et marron.
Pb(NO ₃) ₂ 3Mn (métallique) 3H ₃ PO ₄ (12ml)H ₂ O	5 jours/ 210°C	Des cristaux marron et des poudres hétérogènes blanche et noir.
Ba(NO ₃) ₂ 3Mn (métallique) 3H ₃ PO ₄ (12 ml)H ₂ O	5 jours/ 195°C	Des cristaux incolores et marron.

III-2-2 Identification des cristaux obtenus par DRX sur monocristal

Après avoir déterminé l'aspect, la couleur et la morphologie des cristaux obtenus, à l'aide d'une binoculaire. Nous avons entamé l'étude des cristaux choisis par la diffraction des rayons-X à l'aide du diffractomètre à 4 cercles Bruker X8. La recherche de maille a conduit aux paramètres regroupés dans le tableau (III-2) qui rassemble également les résultats de recherche sur la base de données PDF-2.

Tableau (III-2) : Type du cristal choisi, la maille proposée et le résultat de recherche sur la base de données PDF-2

N°	Cristal étudié et les réactifs	Résultat de test par DRX sur monocristal	Résultat de recherche sur la base de données PDF-2
1	Cristal marron $Sr(NO_3)_2$ 3Mn (métallique) $3H_3PO_4$ (12ml) H_2O	Orthorhombique I	$a = 10,24 \text{ \AA}$
			$b = 13,94 \text{ \AA}$
			$c = 6,66 \text{ \AA}$
			Volume = 949 \AA^3
2	Cristal incolore $Sr(NO_3)_2$ 3Mn (métallique) $3H_3PO_4$ (12ml) H_2O	Monoclinique C	$a = 17,55 \text{ \AA}$
			$b = 9,09 \text{ \AA}$
			$c = 9,47 \text{ \AA}$
			$\beta = 96,61^\circ$
			Phase connue : $Mn_5(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (PDF : 71-1545) ^[186]
3	Cristal marron $Pb(NO_3)_2$ 3Mn (métallique) $3H_3PO_4$ (12ml) H_2O	Orthorhombique I	$a = 10,24 \text{ \AA}$
			$b = 13,90 \text{ \AA}$
			$c = 6,62 \text{ \AA}$
			Volume = 942 \AA^3
4	Cristal incolore $Ba(NO_3)_2$ 3Mn (métallique) $3H_3PO_4$ (12 ml) H_2O	Monoclinique C	$a = 17,55 \text{ \AA}$
			$b = 9,09 \text{ \AA}$
			$c = 9,47 \text{ \AA}$
			$\beta = 96,61^\circ$
			Phase connue : $Mn_5(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (fichier PDF : 71-1545) ^[186]
5	Cristal marron $Ba(NO_3)_2$ 3Mn (métallique) $3H_3PO_4$ (12 ml) H_2O	Orthorhombique I	$a = 10,30 \text{ \AA}$
			$b = 14,02 \text{ \AA}$
			$c = 6,71 \text{ \AA}$
			Volume = 969 \AA^3
			Nouvelle phase : $BaMn_3(PO_4)_3$ ^[122]

D'après le tableau ci-dessus, les paramètres de maille des cristaux N° (1, 3, 5) ne s'apparentent à aucune phase dans la base de données PDF-2, mais ils sont proches de ceux de $\alpha\text{-CrPO}_4$ ^[88]. Cela nous a incité à enregistrer les données de diffraction de rayons-X pour ces trois monocristaux afin de procéder à la détermination de leurs structures cristallines. Par contre, les paramètres des mailles des cristaux N°(2 et 4) coïncident avec ceux de la phase $Mn_5(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (fichier PDF : 71-1545)^[186].

III-2-3 Étude structurale des phosphates $MMn_3(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Ba, Pb}$)

III-2-3-1 Collecte et réduction des intensités

La collecte des intensités a été effectuée sur des monocristaux de couleur marron et de forme losange avec des dimensions adéquates. À l'issue de l'enregistrement, les intensités

mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption. Ces intensités corrigées sont réduites et regroupées dans un fichier.hkl.

Les principales données cristallographiques et conditions de mesure des intensités, des phosphates $MMn_3(PO_4)_3$ ($M = \text{Pb, Sr, Ba}$), sont regroupées dans le tableau (III-3).

Tableau (III-3) : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des phosphates $MMn_3(PO_4)_3$ ($M = \text{Pb, Sr, Ba}$)

Données cristallographiques			
Formule chimique	$SrMn_3(PO_4)_3$	$PbMn_3(PO_4)_3$	$BaMn_3(PO_4)_3$
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	Imma	Imma	Imma
Paramètres de maille			
a (Å)	10,237 (1)	10,233 (8)	10,304 (7)
b (Å)	13,898 (2)	13,939 (9)	14,016 (1)
c (Å)	6,623 (6)	6,657 (4)	6,713 (4)
Volume de la maille (Å ³)	942,3 (2)	949,5 (1)	969,4 (1)
Nombre de motif / maille Z	4	4	4
Densité calculée (g. cm ⁻³)	3,788	4,596	4,022
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	10,14	22,15	8,39
Collection de données			
Diffractomètre	Bruker X8 APEXII ^[187]	Bruker X8 APEXII ^[187]	Bruker X8 APEXII ^[187]
Température (K)	296	296	296
Longueur d'onde Mo(K α) (Å)	0,7071	0,7071	0,7071
Correction d'absorption	multi-scan (SADABS; Bruker, 2009) ^[187]	multi-scan (SADABS; Bruker, 2009) ^[187]	multi-scan (SADABS; Bruker, 2009) ^[187]
R _{int}	0,040	0,028	0,032
Domaine de collecte	$\theta_{\min} = 2,9^\circ, \theta_{\max} = 33,3^\circ$	$\theta_{\min} = 2,9^\circ, \theta_{\max} = 30,5^\circ$	$\theta_{\min} = 3,4^\circ, \theta_{\max} = 30,5^\circ$
	$h = -15 \rightarrow 15$ $k = -21 \rightarrow 10$ $l = -9 \rightarrow 10$	$h = -14 \rightarrow 14$ $k = -19 \rightarrow 19$ $l = -9 \rightarrow 9$	$h = -14 \rightarrow 13$ $k = -19 \rightarrow 20$ $l = -9 \rightarrow 7$
Réflexions mesurées	4726	4704	3968
Réflexions indépendantes	991	787	811
Réflexions pour $I > 2\sigma(I)$	887	771	732

III-2-3-2 Résolution et affinement des structures

La structure de ces trois nouveaux phosphates a été résolue par la méthode directe à l'aide du programme SHELXS-97^[188]. L'affinement des positions atomiques et des facteurs des déplacements atomiques anisotropes a été réalisé à l'aide du programme SHELXL-97^[189]. La succession de synthèse de Fourier différences suivis des cycles d'affinements a conduit aux facteurs de reliabilité finaux qui sont regroupés dans le tableau (III-4). Les

coordonnées atomiques et les facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents ainsi que les facteurs des déplacements atomiques anisotropes des atomes sont rassemblés dans les tableaux III-5 et III-6.

Tableau (III-4) : Résultats de l'affinement structural de structures des phosphates $MMn_3(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Ba, Pb}$)

Résultats de l'affinement structural			
Composé	$SrMn_3(PO_4)_3$	$PbMn_3(PO_4)_3$	$BaMn_3(PO_4)_3$
R[F2 > 2 σ (F2)]	2,5%	1,6 %	2%
wR(F2)	6,6%	4 %	5,5 %
S	1,04	1,11	1,09
Nombre de paramètres affinés	53	53	53
Réflexions pour I > 2 σ (I)	887	771	732

Tableau (III-5) : Positions atomiques et facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents (\AA^2) des phosphates $SrMn_3(PO_4)_3$, $PbMn_3(PO_4)_3^*$ et $BaMn_3(PO_4)_3^{**}$

Atome	Site	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
Sr1	4e	0,0000	0,2500	-0,1060 (6)	0,0089 (1)
Pb1*		0,0000	0,2500	-0,1139 (3)	0,0131 (7)
Ba1**		0,0000	0,2500	-0,1150 (4)	0,0113 (1)
Mn1	4b	0,0000	0,5000	0,5000	0,0045 (1)
Mn1*		0,0000	0,5000	0,5000	0,0049 (1)
Mn1**		0,0000	0,5000	0,5000	0,0079 (2)
Mn2	8g	0,2500	0,3677 (4)	0,2500	0,0074 (1)
Mn2*		0,2500	0,3675 (4)	0,2500	0,0077 (1)
Mn2**		0,2500	0,3676 (4)	0,2500	0,0109 (1)
P1	4e	0,0000	0,2500	0,4071 (2)	0,0040 (2)
P1*		0,0000	0,2500	0,4055 (2)	0,0044 (2)
P1**		0,0000	0,2500	0,3968 (2)	0,0078 (2)
P2	8g	0,2500	0,5735 (6)	0,2500	0,0059 (2)
P2*		0,2500	0,5732 (6)	0,2500	0,0051 (2)
P2**		0,2500	0,5709 (6)	0,2500	0,0085 (2)
O1	8h	0,0000	0,1604 (2)	0,5390 (3)	0,0089 (4)
O1*		0,0000	0,1601 (2)	0,5362 (4)	0,0086 (5)
O1**		0,0000	0,1510 (2)	0,5237 (4)	0,0115 (5)
O2	8i	0,1174 (2)	0,2500	0,2602 (3)	0,0080 (4)
O2*		0,1182 (3)	0,2500	0,2619 (4)	0,0084 (5)
O2**		0,1185 (2)	0,2500	0,2553 (3)	0,0107 (4)
O3	16j	0,2044 (1)	0,6336 (1)	0,0726 (2)	0,0101 (3)
O3*		0,2066 (2)	0,6332 (1)	0,0719 (3)	0,0101 (4)
O3**		0,2105 (2)	0,6304 (1)	0,0721 (3)	0,0133 (3)
O4	16j	0,3622 (1)	0,5001 (1)	0,1971 (2)	0,0079 (3)
O4*		0,3627 (2)	0,5002 (1)	0,1977 (3)	0,0078 (3)
O4**		0,3634 (2)	0,4993 (1)	0,1983 (2)	0,0103 (3)

Tableau (III-6) : Facteurs des déplacements atomiques anisotropes (\AA^2) dans la structure des phosphates $\text{SrMn}_3(\text{PO}_4)_3$, $\text{PbMn}_3(\text{PO}_4)_3^*$ et $\text{BaMn}_3(\text{PO}_4)_3^{**}$

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Sr1	0,0107 (2)	0,0107 (2)	0,0052 (2)	0,000	0,000	0,000
<i>Pb1*</i>	<i>0,0188 (1)</i>	<i>0,0128 (1)</i>	<i>0,00770 (1)</i>	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>
Ba1**	0,0148 (2)	0,0119 (2)	0,0071 (1)	0,000	0,000	0,000
Mn1	0,0042 (3)	0,0064 (3)	0,0027 (3)	0,000	0,000	0,0000
<i>Mn1*</i>	<i>0,0038 (3)</i>	<i>0,0069 (3)</i>	<i>0,0040 (3)</i>	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>	<i>0,0000</i>
Mn1**	0,0102 (3)	0,0081 (3)	0,0056 (3)	0,000	0,000	-0,0001(2)
Mn2	0,0095 (2)	0,0054 (2)	0,0073 (2)	0,000	-0,0004 (2)	0,000
<i>Mn2*</i>	<i>0,0093 (3)</i>	<i>0,0054 (2)</i>	<i>0,0085 (2)</i>	<i>0,000</i>	<i>-0,0002 (2)</i>	<i>0,000</i>
Mn2**	0,0154 (3)	0,0063 (2)	0,0110 (2)	0,000	-0,0007 (2)	0,000
P1	0,0052 (4)	0,0042 (5)	0,0027 (4)	0,000	0,000	0,000
<i>P1*</i>	<i>0,0044 (6)</i>	<i>0,0045 (5)</i>	<i>0,0044 (5)</i>	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>
P1**	0,0104 (5)	0,0065 (5)	0,0066 (5)	0,000	0,000	0,000
P2	0,0072 (3)	0,0062 (4)	0,0043 (3)	0,000	0,0006 (2)	0,000
<i>P2*</i>	<i>0,0056 (4)</i>	<i>0,0047 (3)</i>	<i>0,0049 (4)</i>	<i>0,000</i>	<i>0,0007 (3)</i>	<i>0,000</i>
P2**	0,0121 (4)	0,0064 (4)	0,0071 (3)	0,000	0,0010 (3)	0,000
O1	0,0111 (1)	0,0067 (10)	0,0089 (9)	0,000	0,000	0,0021 (8)
<i>O1*</i>	<i>0,0092 (1)</i>	<i>0,0067 (1)</i>	<i>0,0100 (1)</i>	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>	<i>0,0033 (9)</i>
O1**	0,0166 (1)	0,0049 (9)	0,013 (1)	0,000	0,000	0,0014 (8)
O2	0,0075 (1)	0,0099 (1)	0,0065 (1)	0,000	0,0031 (7)	0,000
<i>O2*</i>	<i>0,0069 (1)</i>	<i>0,0086 (1)</i>	<i>0,0098 (1)</i>	<i>0,000</i>	<i>0,0036 (9)</i>	<i>0,000</i>
O2**	0,0121 (1)	0,0103 (1)	0,0098 (1)	0,000	0,0035 (8)	0,000
O3	0,0126 (7)	0,0102 (8)	0,0074 (7)	0,0023 (6)	0,0006 (6)	0,0026 (6)
<i>O3*</i>	<i>0,0123 (1)</i>	<i>0,0118 (8)</i>	<i>0,0061 (7)</i>	<i>0,0036 (7)</i>	<i>0,0014 (7)</i>	<i>0,0030 (6)</i>
O3**	0,0183 (8)	0,0114 (8)	0,0100 (7)	0,0027 (6)	0,0006 (7)	0,0033 (6)
O4	0,0087 (7)	0,0079 (7)	0,0072 (7)	00,0004 (6)	0,0033 (5)	0,0006 (5)
<i>O4*</i>	<i>0,0070 (9)</i>	<i>0,0078 (7)</i>	<i>0,0086 (8)</i>	<i>-0,0002 (6)</i>	<i>0,0023 (7)</i>	<i>0,0005 (6)</i>
O4**	0,0123 (8)	0,0087 (7)	0,0100 (7)	0,0014 (6)	0,0016 (6)	0,0009 (5)

III-2-4 Description de la structure des $MMn_3(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb, Ba}$)

La détermination structurale de $SrMn_3(PO_4)_3$, $PbMn_3(PO_4)_3$ et $BaMn_3(PO_4)_3$, a permis la mise en évidence de neuf atomes indépendants dans l'unité asymétrique : un atome M (Sr, Pb et Ba), deux atomes de manganèse Mn(1) et Mn(2), deux atomes de phosphore P(1) et P(2) et quatre atomes d'oxygène O(1), O(2), O(3) et O(4).

Ces atomes sont localisés dans des positions générales et spéciales du groupe d'espace $Imma$. En effet, seulement deux atomes d'oxygène O(3) et O(4) sont en positions générales $16j$ et tous les autres atomes sont en positions spéciales. L'atome de (Sr, Ba ou Pb), ainsi que ; l'atome de phosphore P(1) occupent des positions spéciales $4e$ ($mm2$), l'atomes de manganèse Mn(1) sur $4b$ ($2/m$), les atomes Mn(2) et P(2) sur l'axe de rotation 2 ($8g$), et les atomes d'oxygène O(1) et O(2), qui occupent les positions spéciales $8h$ et $8i$ du groupe d'espace $Imma$, sont situés sur le miroir.

III-2-4-1 Calcul de valence de liaison et détermination de la formule des nouveaux composés

Un calcul de valence de liaison, de tous les éléments de ces composés, est jugée utile afin de déterminer le degré d'oxydation de chaque élément dans ces composés et pour confirmer la formule chimique proposée pour chaque composé.

- **Rappel sur la valence des liaisons**

Le calcul de valence de liaison est basé sur le modèle de Pauling ^[206] qui a introduit en 1929, la notion de "force électrostatique de liaison" ou de "valence de liaison". Il est appliqué vers les années 1980-1990 à la cristallographie par Brown et Brese ^[206 - 207].

Dans ce cadre, la valence d'une liaison S_{ij} entre deux cation i et anion j dépend de la longueur de cette liaison et peut être calculée empiriquement par l'expression suivante ^[208 - 212] qui associe une valence de liaison et sa longueur.

$$S_{ij} \text{ (Valence de liaison)} = \text{Exp} ((R_{ij} - D_{ij})/B)$$

Où R_{ij} est la longueur de la liaison de valence 1, D_{ij} est la longueur de liaison entre deux atomes i, j et $B = 0.37$ (B est une constante calculé à partir des données expérimentales).

Théoriquement, la somme des valences de chaque liaison autour un atome central doit être égal à la charge (degré d'oxydation) de cet atome central.

Donc, la valence V_i d'un cation i est définie comme la somme de toutes les valences des liaisons S_{ij} entre le cation i et les anions j qui constituent son polyèdre de coordination ^{[210-}

^{212]} L'expression suivante est généralement utilisée pour calculer la valence d'un cation i entouré par N anion j .

$$V_i = \sum_1^N S_{ij} = \sum_1^N \text{Exp} ((R_{ij} - D_{ij}) / B)$$

- **Calcul de valence des liaisons dans $MMn_3(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb, Ba}$)**

Dans ce travail, les calculs des sommes des valences de liaisons pour chacune de ces structures ont été réalisés à l'aide du programme Platon. Ils conduisent aux résultats suivants: les cations M ($M = \text{Sr, Pb et Ba}$) sont bivalents, l'atome de manganèse $Mn(1)$ est de degré d'oxydation $3+$ et l'autre atome de manganèse $Mn(2)$ est de valence $2+$, et le degré d'oxydation des phosphores $P(1)$ et $P(2)$ est $5+$; voir les tableaux 1, 2 et 3 dans l'annexe II. Ces résultats conduisent pour ces phosphates aux formules chimiques $MMn^{\text{II}}_2Mn^{\text{III}}(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb et Ba}$).

III-2-4-2 Description de la structure des $MMn^{\text{II}}_2Mn^{\text{III}}(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb, Ba}$)

Les principales distances et les angles interatomiques des trois phosphates sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau (III-7) : Distances (\AA) et angles interatomiques ($^\circ$) dans les structures des phosphates $MMn^{\text{II}}_2Mn^{\text{III}}(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb, Ba}$)

Atome	Distances P(1) - O (\AA)	$\text{SrMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	$\text{PbMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	$\text{BaMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$
P(1)	P1—O1 ⁱⁱ	1,522 (2)	1,525 (3)	1,523 (2)
	P1—O1	1,522 (2)	1,525 (3)	1,523 (2)
	P1—O2	1,546 (2)	1,542 (3)	1,547 (2)
	P1—O2 ⁱⁱ	1,546 (2)	1,542 (3)	1,547 (2)
	Distance moyenne	1,534	1,534	1,535
	Angles O - P(1) - O ($^\circ$)			
	O1 ⁱⁱ —P1—O1	109,88 (2)	110,5 (2)	111,9 (2)
	O1 ⁱⁱ —P1—O2	111,19 (6)	110,72 (7)	110,09 (7)
	O1—P1—O2	111,19 (6)	110,72 (7)	110,09 (7)
	O1 ⁱⁱ —P1—O2 ⁱⁱ	111,19 (6)	110,72 (7)	110,09 (7)
	O1—P1—O2 ⁱⁱ	111,19 (6)	110,72 (7)	110,09 (7)
O2—P1—O2 ⁱⁱ	102,03 (2)	103,3 (2)	104,27 (2)	
	Distances P(2) - O (\AA)			
P(2)	P2—O3	1,516 (2)	1,518 (2)	1,512 (2)
	P2—O3 ^{vi}	1,516 (2)	1,518 (2)	1,512 (2)
	P2—O4	1,576 (2)	1,577 (2)	1,579 (2)
	P2—O4 ^{vi}	1,576 (2)	1,577 (2)	1,579 (2)
	Distance moyenne	1,546	1,548	1,546
	Angles O - P(2) - O ($^\circ$)			
	O3—P2—O3 ^{vi}	113,08 (1)	113,08 (2)	113,11 (1)

	O3—P2—O4	114,15 (9)	113,41 (1)	112,12 (9)
	O3 ^{vi} —P2—O4	107,75 (9)	108,31 (1)	108,94 (1)
	O3—P2—O4 ^{vi}	107,75 (9)	108,31 (1)	108,94 (1)
	O3 ^{vi} —P2—O4 ^{vi}	114,15 (9)	113,41 (1)	112,12 (9)
	O4—P2—O4 ^{vi}	99,30 (1)	99,65 (1)	101,00 (1)
	Distances Mn(1) - O (Å)			
Mn(1)	Mn1—O1 ⁱ	2,244 (2)	2,245 (3)	2,248 (2)
	Mn1—O1 ⁱⁱ	2,244 (2)	2,245 (3)	2,248 (2)
	Mn1—O4 ⁱⁱⁱ	1,922 (2)	1,925 (2)	1,938 (2)
	Mn1—O4 ^{iv}	1,922 (2)	1,925 (2)	1,938 (2)
	Mn1—O4 ^v	1,922 (2)	1,925 (2)	1,938 (2)
	Mn1—O4 ^{vi}	1,922 (2)	1,925 (2)	1,938 (2)
	Distance moyenne	2,030	2,032	2,042
	Angles O - Mn(1) - O (°)			
	O1 ⁱ —Mn1—O4 ⁱⁱⁱ	85,49 (6)	85,71 (7)	87,51 (6)
	O1 ⁱ —Mn1—O4 ^{iv}	94,51 (6)	94,29 (7)	92,49 (7)
	O1 ⁱ —Mn1—O4 ^v	94,51 (6)	94,29 (7)	92,49 (6)
	O1 ⁱ —Mn1—O4 ^{vi}	85,49 (6)	85,71 (7)	87,51 (7)
	O1 ⁱⁱ —Mn1—O4 ⁱⁱⁱ	94,51 (6)	94,29 (7)	92,49 (7)
	O1 ⁱⁱ —Mn1—O4 ^{iv}	85,49 (6)	85,71 (7)	87,51 (6)
	O1 ⁱⁱ —Mn1—O4 ^v	85,49 (6)	85,71 (7)	87,51 (7)
	O1 ⁱⁱ —Mn1—O4 ^{vi}	94,51 (6)	94,29 (7)	92,49 (6)
	O1 ⁱ —Mn1—O1 ⁱⁱ	180,0	180,0	180,0
O4 ⁱⁱⁱ —Mn1—O4 ^v	85,55 (1)	86,25 (1)	86,81 (1)	
O4 ^{iv} —Mn1—O4 ^v	94,45 (1)	93,75 (1)	93,19 (1)	
O4 ⁱⁱⁱ —Mn1—O4 ^{vi}	94,45 (1)	93,75 (1)	93,19 (1)	
O4 ^{iv} —Mn1—O4 ^{vi}	85,55 (1)	86,25 (1)	86,81 (1)	
	Distances Mn(2) - O (Å)			
Mn(2)	Mn2—O2 ^{vii}	2,127 (2)	2,124 (2)	2,134 (2)
	Mn2—O2	2,127 (2)	2,124 (2)	2,134 (2)
	Mn2—O3 ^{viii}	2,187 (2)	2,188 (2)	2,201 (2)
	Mn2—O3 ^{iv}	2,187 (2)	2,188 (2)	2,201 (2)
	Mn2—O4	2,197 (2)	2,207 (2)	2,212 (2)
	Mn2—O4 ^{vi}	2,197 (2)	2,207 (2)	2,212 (2)
	Distance moyenne	2,171	2,173	2,183
	Angles O - Mn(2) - O (°)			
	O3 ^{viii} —Mn2—O2	83,60 (7)	84,48 (8)	84,77 (8)
	O3 ^{viii} —Mn2—O2 ^{vii}	95,69 (7)	95,10 (9)	96,38 (8)
	O3 ^{viii} —Mn2—O4 ^{vi}	92,92 (6)	93,00 (7)	93,87 (9)
	O3 ^{viii} —Mn2—O4	95,69 (7)	95,10 (9)	96,38 (8)
	O3 ^{iv} —Mn2—O3 ^{viii}	179,08 (9)	179,45 (1)	178,52 (9)
	O3 ^{iv} —Mn2—O2 ^{vii}	83,60 (7)	84,48 (8)	84,77 (8)
	O3 ^{iv} —Mn2—O4 ^{vi}	87,85 (6)	87,46 (7)	51,95 (7)
	O3 ^{iv} —Mn2—O4	92,92 (6)	93,00 (7)	92,61 (7)
	O3 ^{iv} —Mn2—O2	87,85 (6)	87,46 (7)	86,16 (6)
O2—Mn2—O2 ^{vii}	79,45 (9)	79,02 (1)	78,86 (1)	
O2 ^{vii} —Mn2—O4	107,77 (6)	107,97 (8)	107,85 (7)	

	$\text{O2—Mn2—O4}^{\text{vi}}$	107,77 (6)	107,97 (8)	107,85 (7)
	$\text{O4—Mn2—O4}^{\text{vi}}$	66,27 (8)	66,18 (1)	115,41 (7)
	Distances M - O (Å)			
M= Sr, Pb, Ba	M—O1 ^{ix}	2,660 (2)	2,645 (3)	2,734 (2)
	M—O1 ^x	2,660 (2)	2,645 (3)	2,734 (2)
	M—O2	2,707 (2)	2,779 (3)	2,769 (2)
	M—O2 ⁱⁱ	2,707 (2)	2,779 (3)	2,769 (2)
	M—O3 ^{viii}	2,654 (2)	2,683 (2)	2,756 (2)
	M—O3 ^{xi}	2,654 (2)	2,683 (2)	2,756 (2)
	M—O3 ^{xii}	2,654 (2)	2,683 (2)	2,756 (2)
	M—O3 ^{xiii}	2,654 (2)	2,683 (2)	2,756 (2)
	Distance moyenne	2,669	2,698	2,754

Code de symétrie : (i) $x, y+1/2, -z+1$; (ii) $-x, -y+1/2, z$; (iii) $x-1/2, y, -z+1/2$; (iv) $-x+1/2, -y+1, z+1/2$; (v) $x-1/2, -y+1, z+1/2$; (vi) $-x+1/2, y, -z+1/2$; (vii) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$; (viii) $x, -y+1, -z$; (ix) $x, y, z-1$; (x) $-x, -y+1/2, z-1$; (xi) $-x, y-1/2, -z$; (xii) $x, y-1/2, -z$; (xiii) $-x, -y+1, -z$.

Les ORTEP de la structure des phosphates, $\text{SrMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{PbMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{BaMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, illustrant l'enchaînement des polyèdres et le déplacement anisotrope des atomes sont présentés sur les figures (III-1), (III-2) et (III-3) ; respectivement.

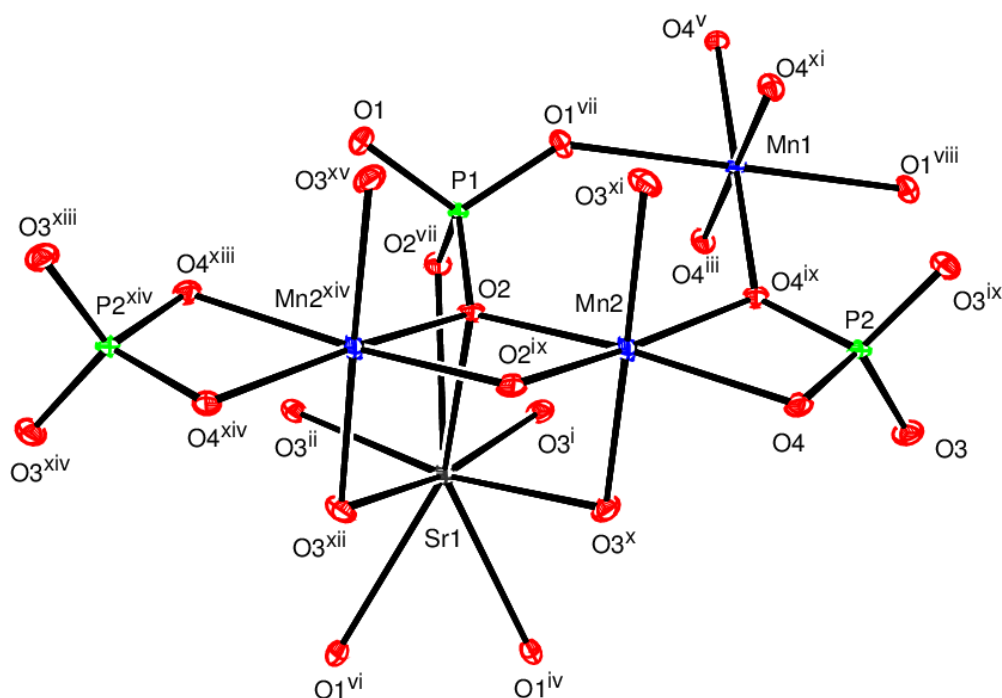
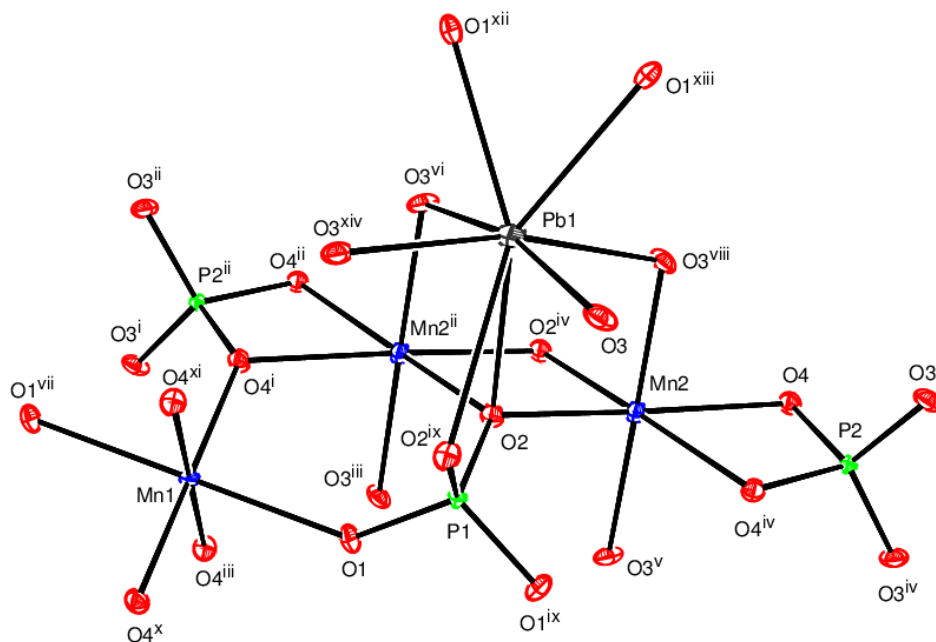
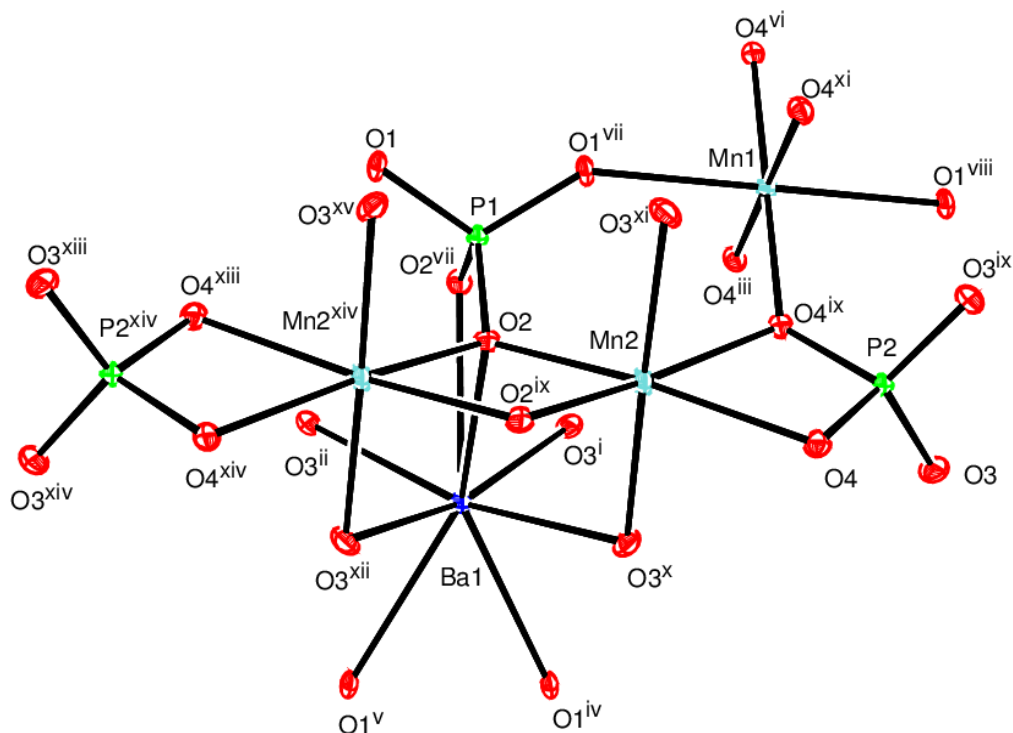


Figure (III-1) : Unité asymétrique du composé $\text{SrMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Code de symétrie : (i) $x, -y+1, -z$; (ii) $-x, y-1/2, -z$; (iii) $x, y-1/2, -z$; (iv) $-x, -y+1, -z$; (v) $x, y, z-1$; (vi) $-x, -y+1/2, z-1$; (vii) $-x, -y+1/2, z$; (viii) $-x+1/2, y-1/2, z+1/2$; (ix) $x-1/2, -y+1/2, -z+1/2$; (x) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$; (xi) $x-1/2, y-1/2, z+1/2$; (xii) $-x, -y, -z+1$; (xiii) $-x+1/2, -y+1, z+1/2$; (xiv) $-x+1/2, y, -z+1/2$.

Figure (III-2) : Unité asymétrique du composé $\text{PbMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Code de symétrie : (i) $-x, y + 1/2, -z$; (ii) $-x, -y, -z$; (iii) $x, -y + 1/2, z$; (iv) $-x, -y, -z + 1$; (v) $-x - 1, -y, -z$; (vi) $x + 1, y, z$; (vii) $-x, -y + 1, -z + 1$; (viii) $x + 1, -y + 1/2, z + 1$; (ix) $x + 1, y + 1, z$; (x) $x, -y - 1/2, z$; (xi) $x - 1, y - 1, z$; (xii) $-x, y - 1/2, -z + 1$; (xiii) $-x - 1, y + 1/2, -z$;

Figure (III-3) : Unité asymétrique du composé $\text{BaMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Code de symétrie : (i) $x, -y + 1, -z$; (ii) $-x, y - 1/2, -z$; (iii) $x, y - 1/2, -z$; (iv) $-x, -y + 1, -z$; (v) $x, y, z - 1$; (vi) $-x, -y + 1/2, z - 1$; (vii) $-x, -y + 1/2, z$; (viii) $-x + 1/2, y - 1/2, z + 1/2$; (ix) $x - 1/2, -y + 1/2, -z + 1/2$; (x) $-x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1/2$; (xi) $x - 1/2, y - 1/2, z + 1/2$; (xii) $-x, -y, -z + 1$; (xiii) $-x + 1/2, -y + 1, z + 1/2$; (xiv) $-x + 1/2, y, -z + 1/2$.

Dans les trois phases étudiées, les deux atomes de phosphore P(1) et P(2) adoptent un environnement tétraédrique. Le tétraèdre P(1)O₄ a une géométrie similaire avec celle rencontrée dans la littérature. Les distances P(1) - O sont comprises entre 1,522(2)Å et 1,546(2)Å avec une distance moyenne $\langle \text{P}(1) - \text{O} \rangle = 1,534\text{Å}$ pour $\text{SrMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, entre 1,525(3)Å et 1,542(3)Å et une distance moyenne $\langle \text{P}(1) - \text{O} \rangle = 1,534\text{Å}$ pour $\text{PbMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et entre 1,523(2)Å et 1,547(2)Å avec une distance moyenne $\langle \text{P}(1) - \text{O} \rangle = 1,535\text{Å}$ pour $\text{BaMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$; voir la figure (II-4a, b et c).

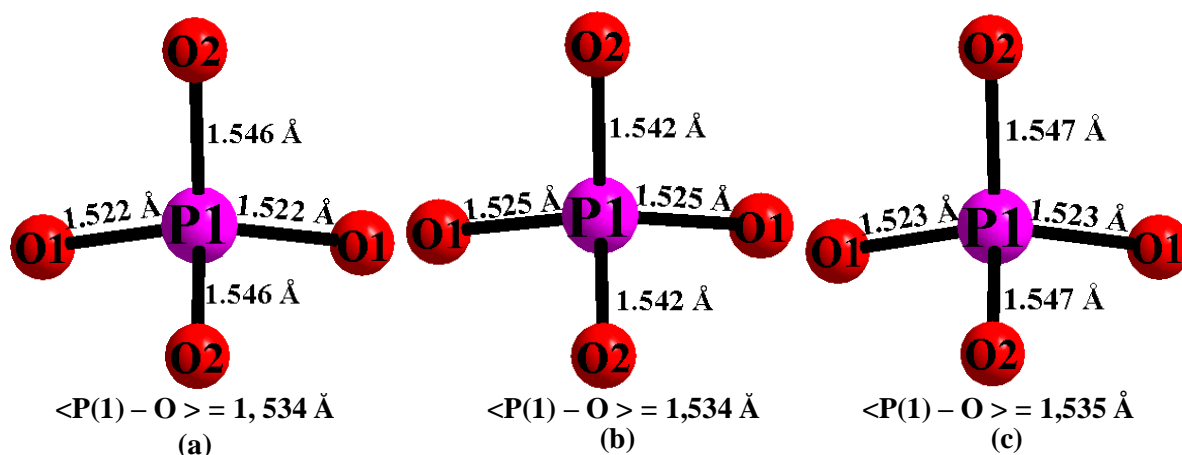


Figure (III-4) : Environnement de l'atome P(1) dans la structure des phosphates (a) $\text{SrMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, (b) $\text{PbMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et (c) $\text{BaMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Le tétraèdre P(2)O₄ est légèrement déformé avec des distances P(2) - O variant de 1,516(2)Å à 1,576(2)Å et une distance moyenne de 1,546Å pour le phosphate $\text{SrMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-5a), de 1,518(2)Å à 1,577(2)Å avec une distance moyenne de 1,548Å pour le phosphate $\text{PbMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-5b) et de 1,512(2)Å à 1,579(2)Å avec une moyenne de 1,546Å pour le phosphate $\text{BaMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-5c).

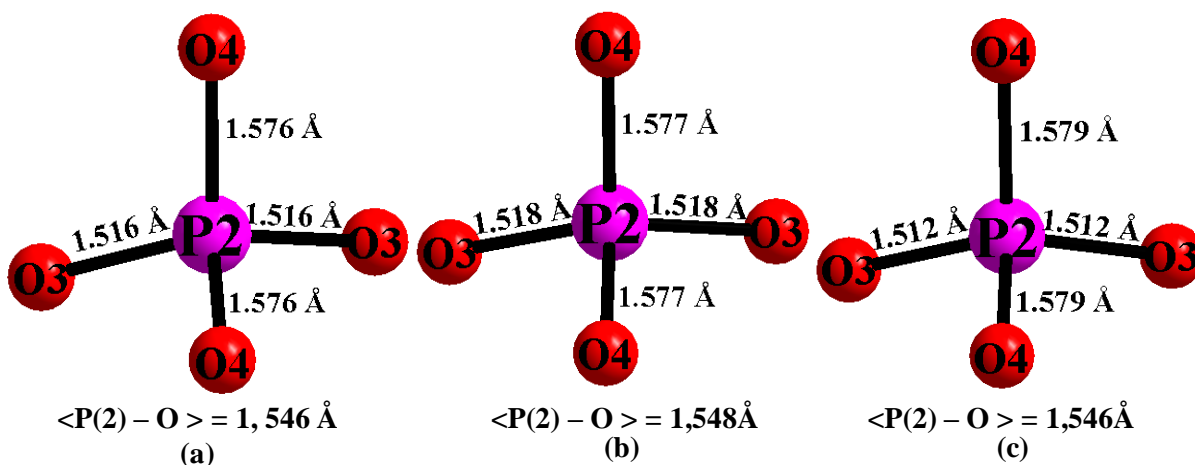


Figure (III-5) : Environnement de l'atome P(2) dans la structure des phosphates (a) $\text{SrMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, (b) $\text{PbMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et (c) $\text{BaMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Les atomes de manganèse présentent deux degrés d'oxydation différents ; le degré d'oxydation 3+ pour l'atome noté Mn(1) et le degré d'oxydation 2+ pour l'atome noté Mn(2). L'atome Mn(1), dans ces composés, est entouré de six atomes d'oxygène pour former un octaèdre déformé $\text{Mn}(1)\text{O}_6$. Cette déformation est due à l'effet Jahn-Teller ^[51-53]. Dans cet octaèdre, les quatre liaisons Mn(1) - O(4) du plan équatorial ont la même distance, 1,922(2)Å dans $\text{SrMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, 1,925(2)Å dans $\text{PbMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et 1,938(2)Å dans $\text{BaMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et les deux liaisons restantes Mn(1) - O(1) sont des distances plus longues que celles du plan équatorial. Elles sont de 2,244(2)Å dans $\text{SrMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, de 2,245(3)Å dans $\text{PbMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et 2,248(2)Å dans $\text{BaMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. L'environnement de cet atome est illustré sur la figure (III-6a, b et c) pour les trois phosphates.

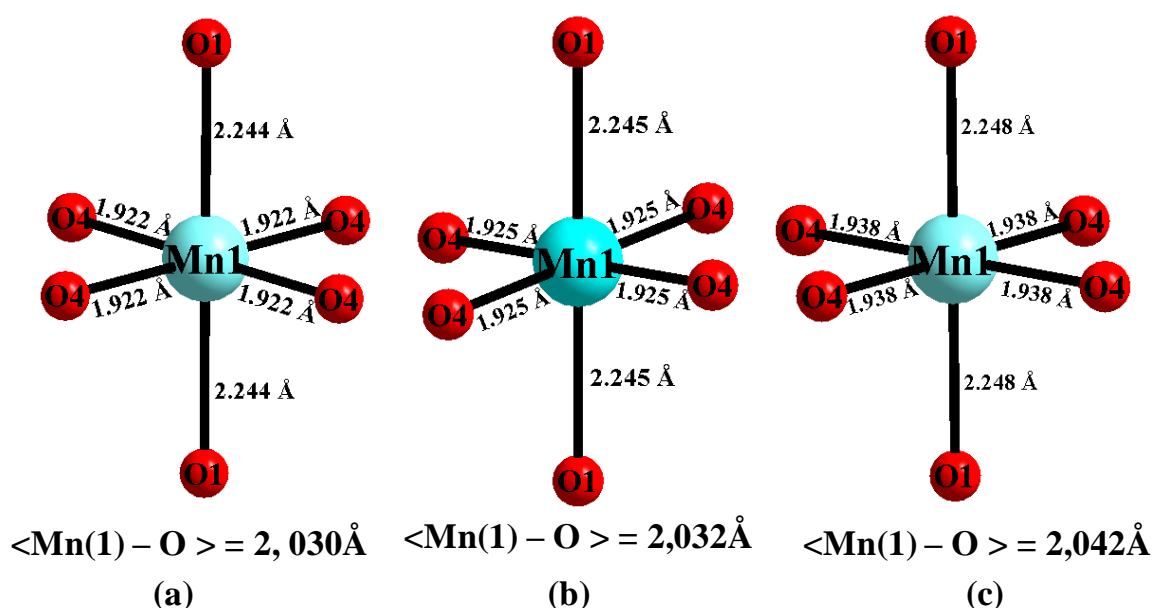


Figure (III-6) : Environnement de l'atome Mn(1) dans la structure des phosphates (a) $\text{SrMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, (b) $\text{PbMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et (c) $\text{BaMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

En revanche, le manganèse Mn(2) présente un environnement octaédrique $\text{Mn}(2)\text{O}_6$, moins déformé. Il est entouré par six atomes d'oxygène avec des distances Mn(2)-O variant entre 2,127(2)Å et 2,197(2)Å avec une distance moyenne 2,171Å pour $\text{SrMn}_3(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-7a), entre 2,124(2)Å et 2,207(2)Å avec une distance moyenne 2,173Å pour $\text{PbMn}_3(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-7b), et entre 2,134(2)Å et 2,212(2)Å avec une valeur moyenne 2,183Å dans la structure du phosphate $\text{BaMn}_3(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-7c). Ces valeurs sont légèrement supérieures à celle calculée à partir des rayons ioniques de Shannon du Mn et du O en coordinence six ; soit 2,03Å.

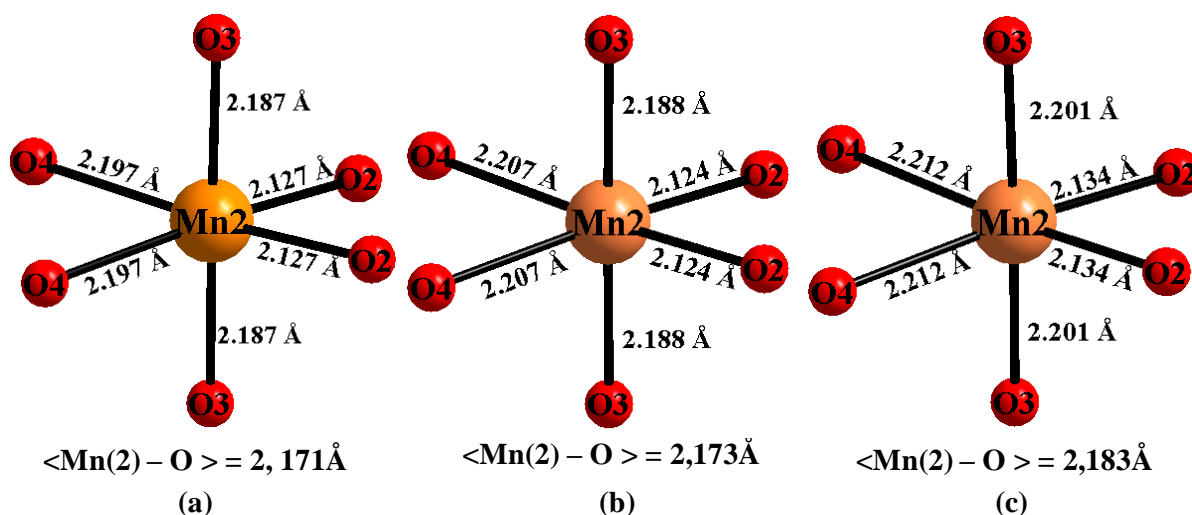


Figure (III-7) : Environnement de l'atome Mn(2) dans la structure des phosphates
(a) $\text{SrMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, (b) $\text{PbMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et (c) $\text{BaMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Les cations bivalents sont connectés par huit atomes d'oxygène, avec des distances $M^{\text{II}} - \text{O}$ variant entre 2,654 Å et 2,707 Å pour Sr (Figure III-8a), entre 2,645 Å et 2,892 Å pour Pb (Figure III-8b) et entre 2,734 Å et 2,769 Å pour Ba (Figure III-8b).

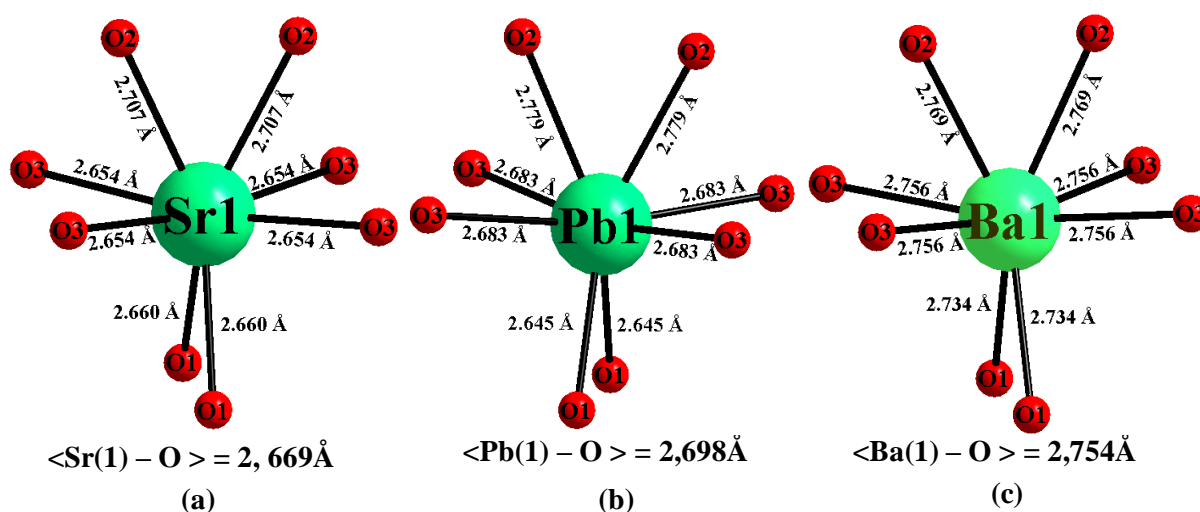


Figure (III-8) : Environnement des atomes Sr, Pb et Ba dans la structure des phosphates
(a) $\text{SrMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, (b) $\text{PbMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et (c) $\text{BaMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Dans la structure de ces phosphates, les octaèdres $\text{Mn}(2)\text{O}_6$ sont connectés entre - eux pour former des dimères $[\text{Mn}(2)_2\text{O}_{10}]$ en partageant des arêtes communes $\text{O}(2) - \text{O}(2)$. Ces dernières sont de longueur 2,718 Å dans la structure du phosphate $\text{SrMn}_3(\text{PO}_4)_3$, de 2,650 Å dans la structure du phosphate $\text{PbMn}_3(\text{PO}_4)_3$ et de 2,710 Å dans la structure du phosphate $\text{BaMn}_3(\text{PO}_4)_3$. Nous présentons sur la figure (III-9a, b et c) les dimères $\text{Mn}(2)_2^{\text{II}}\text{O}_{10}$, dans les trois structures sur laquelle nous présentons également les distances entre deux centres Mn(2).

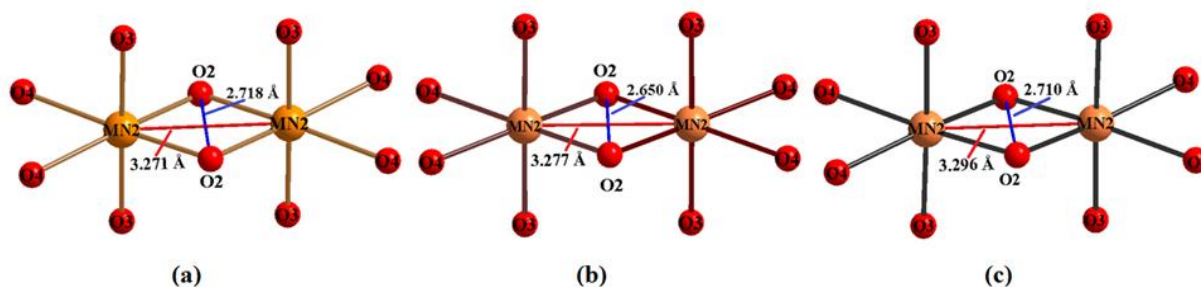


Figure (III-9) : Dimère $\text{Mn}(2)_2\text{O}_{10}$ dans la structure des phosphates (a) $\text{SrMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, (b) $\text{PbMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et (c) $\text{BaMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Les deux arêtes, se trouvant aux deux extrémités opposées, de chacun des dimères $\text{Mn}(2)_2\text{O}_{10}$, sont partagées avec deux tétraèdres $\text{P}(2)\text{O}_4$ (Figure III-10). Nous remarquons que les liaisons P-O dans les tétraèdres $\text{P}(2)\text{O}_4$ sont plus longues que celles dans les tétraèdres $\text{P}(1)\text{O}_4$. Ceci est dû au partage d'une arête de ces tétraèdres avec les octaèdres $\text{Mn}(2)\text{O}_6$, comme il a été signalé dans le composé $\text{NaV}_3(\text{PO}_4)_3$ ^[109].

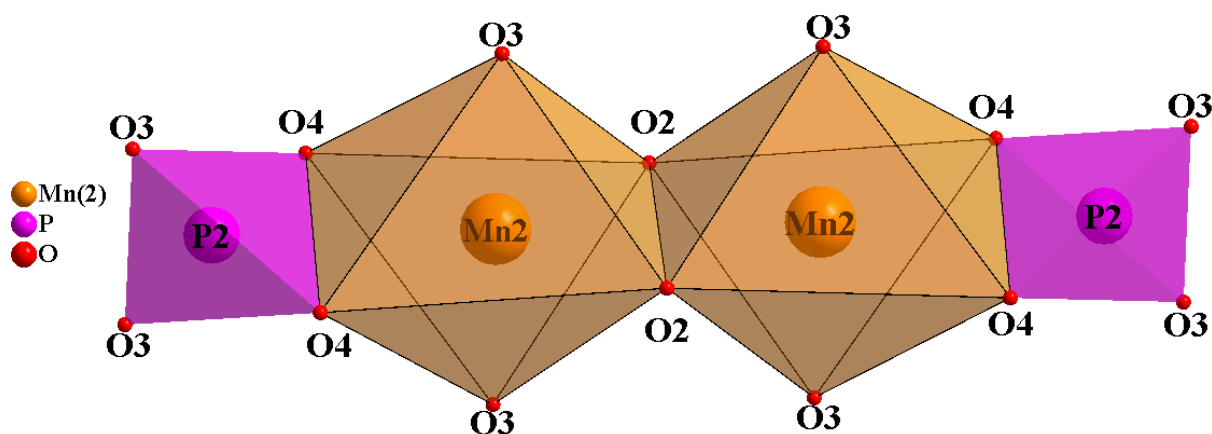


Figure (III-10) : Entité $\text{Mn}(2)_2\text{P}(2)_2\text{O}_{14}$

Ces entités mettent en commun les sommets pour former le feuillet $[\text{Mn}(2)_4\text{P}(2)_4\text{O}_{18}]^{8-}$ parallèle au plan (\vec{b}, \vec{c}) libérant des cavités hexagonales (Figure III-11).

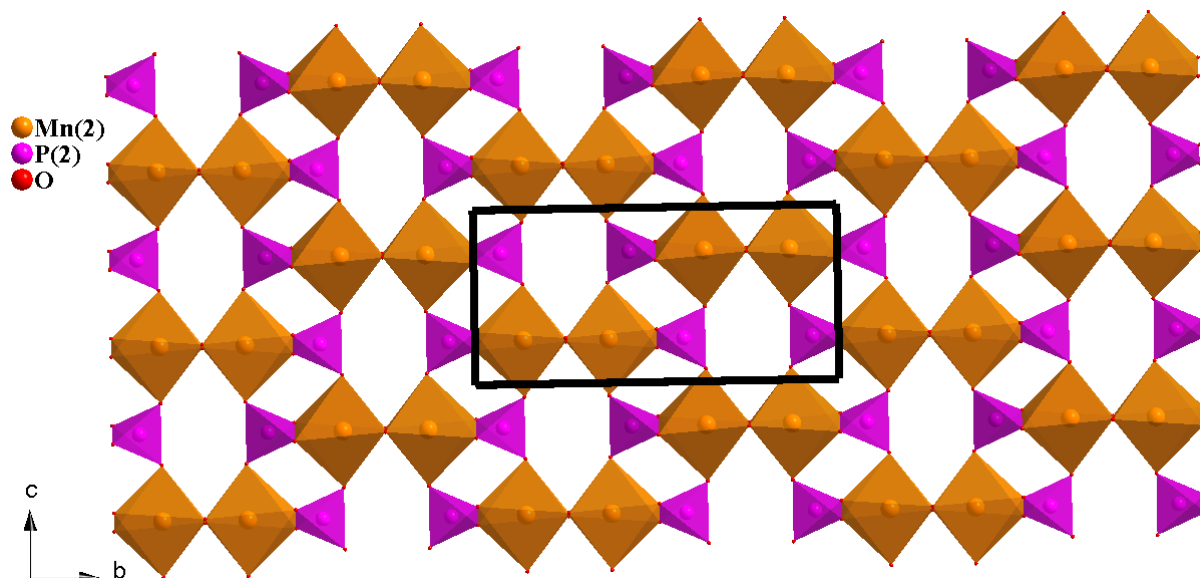


Figure (III-11) : Représentation d'un feuillet $[\text{Mn}(2)_4\text{P}(2)_4\text{O}_{18}]^{8-}$ parallèle au plan (\vec{b}, \vec{c})

Par contre, les octaèdres $\text{Mn}(1)\text{O}_6$ sont connectés aux tétraèdres $\text{P}(1)\text{O}_4$ par les sommets, pour conduire à la formation de la chaîne $\text{Mn}(1)\text{P}(1)\text{O}_9$ (Figure III-12).

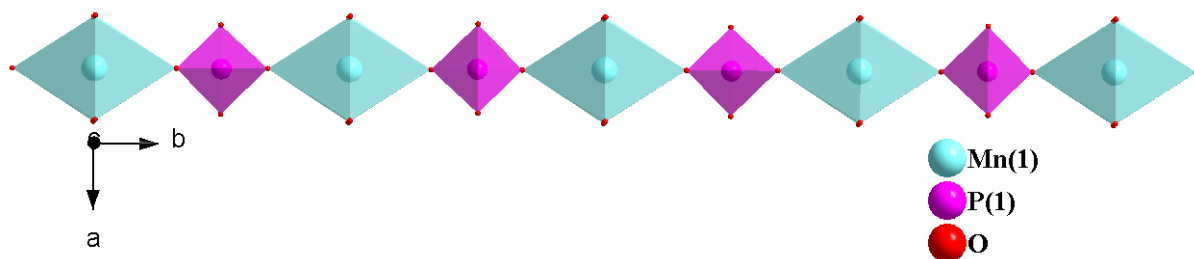
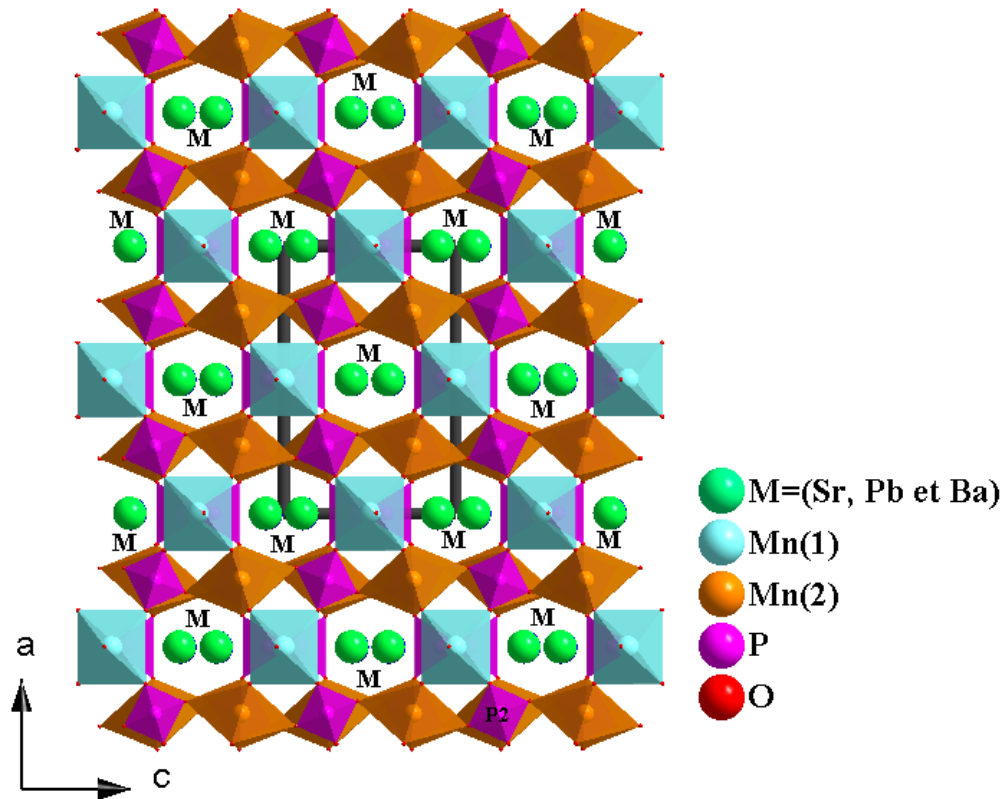
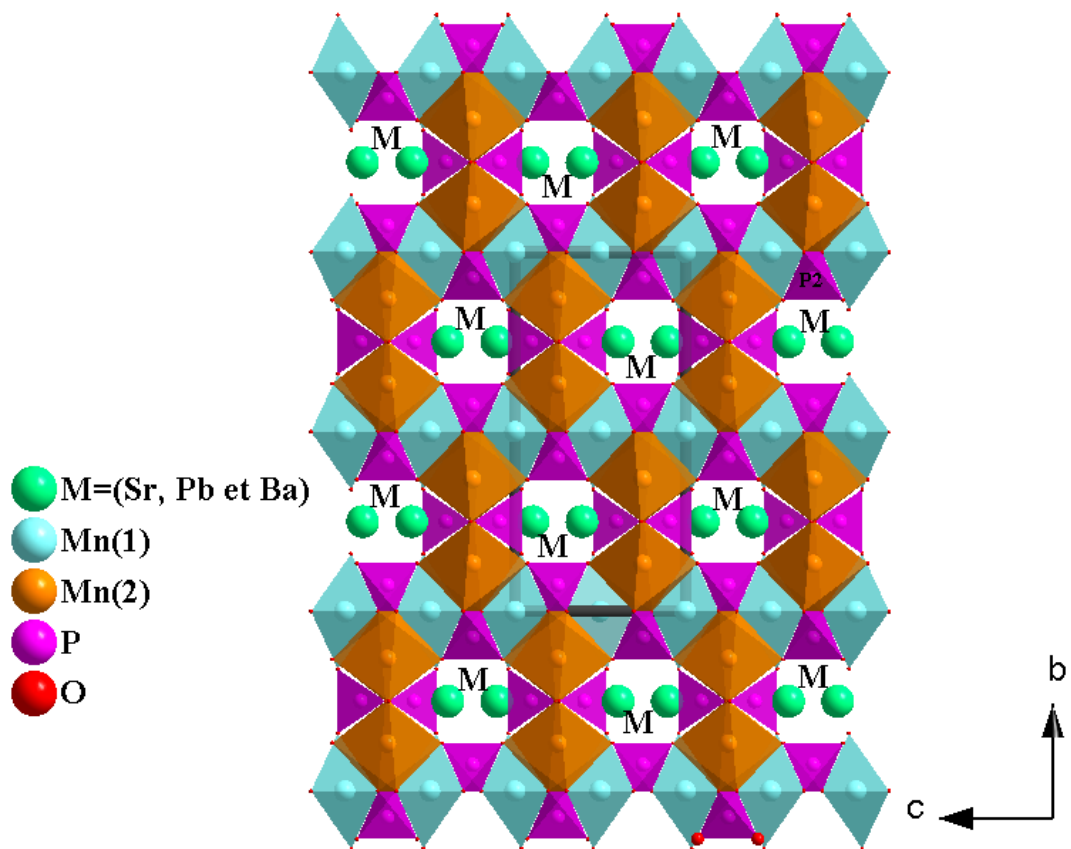


Figure (III-12) : Chaîne $[\text{Mn}(1)\text{P}(1)\text{O}_9]^{10-}$ dans le plan (001)

Deux feuillets $[\text{Mn}(2)_4\text{P}(2)_4\text{O}_{18}]^{8-}$ successives sont liés par des chaînes infinies $[\text{Mn}(1)\text{P}(1)\text{O}_9]^{10-}$ en mettant en commun des sommets pour conduire à un réseau tridimensionnel libérant deux types de tunnels où se logent les cations M^{2+} ($M = \text{Sr}, \text{Pb}$ ou Ba) figures (III-13) et (III-14).

Figure (III-13) : Projection de la structure de $MMn_3(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb ou Ba}$) le long de l'axe \vec{b} Figure (III-14) : Projection de la structure de $MMn_3(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb ou Ba}$) le long de l'axe \vec{a}

Les deux types de tunnels trouvés dans la structure de ces composés sont de forme hexagonale et de taille assez importante. Le premier type de tunnel, qui s'étend parallèlement à l'axe \vec{a} , est formé par quatre arêtes des deux dimères $Mn(2)_2O_{10}$ et de deux arêtes des tétraèdres $P(2)O_4$ (Figure III- 15). Le deuxième type du tunnel, orienté parallèlement à l'axe \vec{b} , est formé par quatre octaèdres MnO_6 et deux tétraèdres PO_4 (Figure III- 16). Il est intéressant de noter que, l'existence des tunnels avec ces caractéristiques laisse présager des propriétés physico-chimiques attirantes pour ces phosphates.

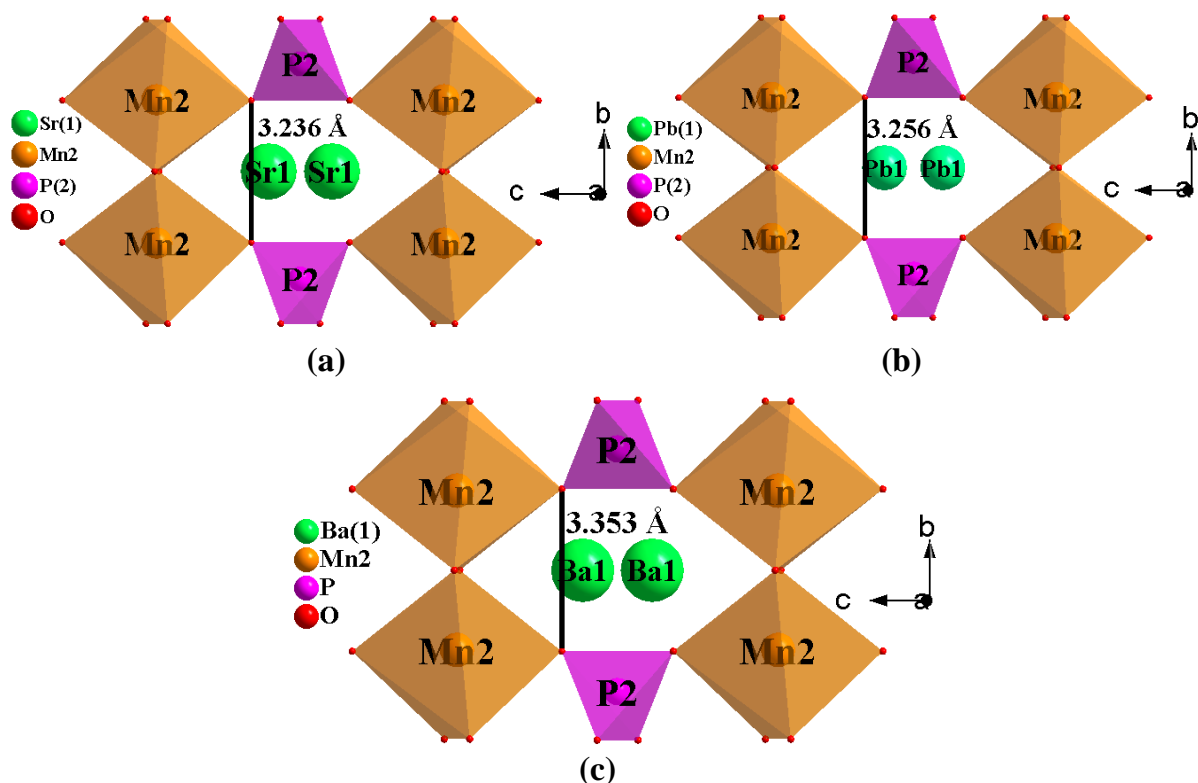


Figure (III-15) : Le premier type de tunnel dans la structure des phosphates

(a) $SrMn_3(PO_4)_3$, (b) $PbMn_3(PO_4)_3$ et (c) $BaMn_3(PO_4)_3$

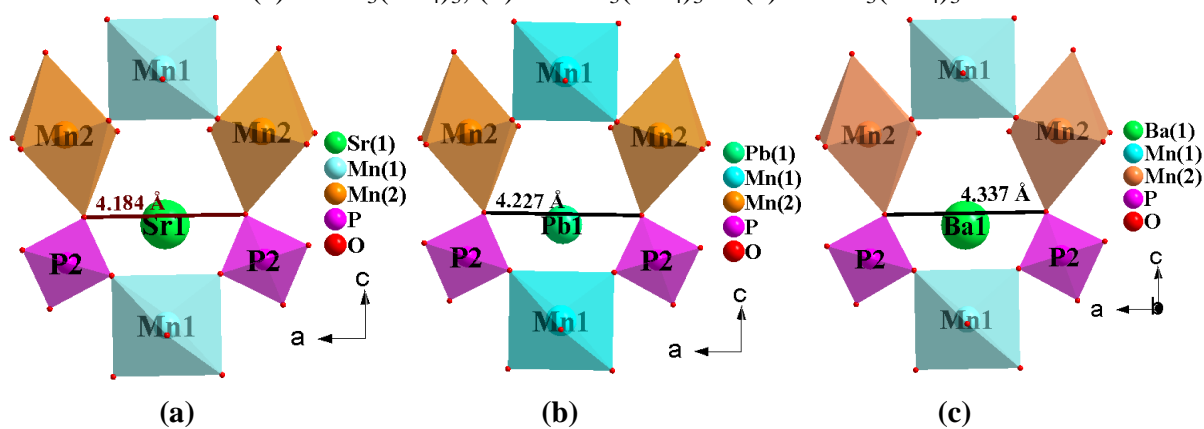


Figure (III-16) : Le deuxième type de tunnel dans la structure des phosphates

(a) $SrMn_3(PO_4)_3$, (b) $PbMn_3(PO_4)_3$ et (c) $BaMn_3(PO_4)_3$

D'après l'analyse bibliographique, les phosphates étudiés dans le présent travail, $MMn_2^{\text{II}}Mn^{\text{III}}(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb et Ba}$) sont de type $\alpha\text{-CrPO}_4$ [88]. Leurs homologues connus jusqu'à présent sont rassemblés dans le tableau (III-12). Tous ces composés cristallisent dans une maille orthorhombique avec $Imma$ comme groupe d'espace et des paramètres de même ordre de grandeur.

Tableau (III-8) : Données cristallographiques des phosphates isotypes de $MMn_2^{\text{II}}Mn^{\text{III}}(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Ba, Pb}$)

Phosphate	Paramètres et volume de maille				Groupe d'espace	Référence
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)		
$\alpha\text{-CrPO}_4$	10,405	12,899	6,299	845,4	$Imma$	88
$\text{SrNi}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(PO_4)_3$	10,388 (1)	13,159(1)	6,512(7)	890,15(1)	$Imma$	97
$\text{SrCo}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(PO_4)_3$	10,4097(2)	13,2714(3)	6,5481(2)	904,63(4)	$Imma$	98
$\text{SrFe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(PO_4)_3$	10,452 (3)	13,429(3)	6,528(2)	916,26(2)	$Imma$	111
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1,4}\text{Mg}_{0,6})^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(PO_4)_3$	10,481(5)	13,33(6)	6,596(3)	921,74	$Imma$	117
$\text{Ba}(\text{Fe}_{1,4}\text{Mg}_{0,6})^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(PO_4)_3$	10,555(4)	13,395(5)	6,642(3)	939,19	$Imma$	117
$\text{BaFe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(PO_4)_3$	10,524(3)	13,445(4)	6,641(2)	939,75	$Imma$	118
$\text{CaNi}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(PO_4)_3$	10,313 (3)	13,114(3)	6,441(2)	871,00(4)	$Imma$	119
$\text{PbCo}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(PO_4)_3$	10,4326(5)	13,281(2)	6,5746(4)	910,95(7)	$Imma$	120
$\text{BaCo}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(PO_4)_3$	10,507(2)	13,316(3)	6,647(2)	929,94(4)	$Imma$	120
$\text{SrMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(PO_4)_3$	10,233(8)	13,939(9)	6,657(4)	949,46(1)	$Imma$	121 Présent travail
$\text{PbMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(PO_4)_3$	10,237(2)	13,898(1)	6,623(6)	942,31(1)	$Imma$	84 Présent travail
$\text{BaMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(PO_4)_3$	10,304(7)	14,016(1)	6,713(4)	969,44(1)	$Imma$	122 Présent travail

III-2-5 Essais de synthèse des phases $MMn_3(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb, Ba}$) sous forme pulvérulente

Après avoir déterminé la structure des nouvelles phases $MMn_3(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Ba, Pb}$), par la diffraction de rayon-X sur monocristal, nous nous sommes intéressés à leur synthèse sous forme pulvérulente. Nous avons réalisé plusieurs essais par la diffusion à l'état solide. Les résultats obtenus sont toujours des mélanges des phases connues. Le tableau (III-9) résume quelques exemples des essais réalisés et les résultats obtenus.

Tableau (III-9) : Quelques exemples des essais d'élaborer la poudre des phases $\text{MMn}_3(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$) et les résultats obtenus

Les réactifs	T°C	Résultats obtenus
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{MnCO}_3 + 1/2\text{Mn}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	850°C	Mélange des phases $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$ ^[213] et $\text{Sr}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ ^[214]
$\text{PbO} + 3\text{Mn} + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	600°C	La majorité des pics correspondent à la phase $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[215]
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{Mn} + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	750°C	La majorité des pics correspondent à la phase $\text{BaMn}(\text{P}_2\text{O}_7)$ ^[216]

Par ailleurs, nous avons essayé, par la méthode hydrothermale, d'élaborer de monocristaux de bonne qualité et de grosse taille de ces phases pour les ramasser et broyer. Malheureusement, les différents essais par voie hydrothermale conduisent à la formation des cristaux des phases souhaitées plus un mélange de cristaux de $\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[186] et $\text{Mn}_7(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_4$ ^[185] et parfois de $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[217].

Généralement, les composés à base de manganèse à valence mixte 2+ et 3+ rapportés dans la littérature, sont étudiés sous forme de monocristal sans toutefois pouvoir réussir la synthèse de leur poudre. À titre d'exemple, les phosphates $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ^[218-219], $\text{Cs}_3\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}(\text{P}_6\text{O}_{18})_2$ ^[220], $\text{CsMn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}_6\text{O}_{18}$ ^[220], $\text{Na}_{1,265}\text{Mn}^{\text{II}}_{2,690}\text{Mn}^{\text{III}}_{0,785}(\text{PO}_4)_3$ ^[221] et $\text{K}_3\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)(\text{H}_{0,5}\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2$ ^[222], ainsi que, leurs homologues arséniate, $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[223], $\text{KMn}_3(\text{AsO}_4)_3$ ^[224] et $\text{Ag}_{1,49}\text{Mn}^{\text{II}}_{1,49}\text{Mn}^{\text{III}}_{1,51}(\text{AsO}_4)_3$ ^[225].

La suite de ce chapitre sera consacrée à l'exploration des nouveaux phosphates en remplaçant le Mn^{III} par le Fe^{III} dans les systèmes quaternaires $\text{MO} - \text{MnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Cd}$).

III-3 Phosphates $\text{MMn}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ avec ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Cd}$)

L'objectif de cette partie est de remplacer le manganèse (Mn^{III}) dans $\text{MMn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ par le fer (Fe^{III}) pour essayer d'aboutir à $\text{MMn}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, où M un cation bivalent. Pour atteindre cet objectif, la méthode hydrothermale et la diffusion à l'état solide ont été utilisées. La caractérisation structurale des nouveaux phosphates obtenus a été réalisée à partir des données de DRX sur monocristal. Comme nous l'avons signalé dans l'introduction de ce chapitre, cinq nouveaux phosphates à base de manganèse, de fer et de cation bivalent ont été isolés $\text{MMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Cd}$). Les phases à base de Sr, Ba ou de Pb cristallisent dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pbcn, alors que celles à base de Ca ou de Cd sont de type Alluaudite et cristallisent dans le système monoclinique avec le groupe d'espace C2/c.

III-3-1 Essais de synthèse hydrothermale des cristaux de $\text{MMn}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Cd}$)

Nous avons effectué un certain nombre de synthèses hydrothermales dans des conditions expérimentales variées. En conformité avec les phases recherchées, nous avons travaillé avec le rapport molaire $\text{M} : \text{Mn} : \text{Fe} : \text{P} = 1 : 2 : 1 : 3$, mais en variant les températures de traitement et en utilisant divers types de précurseurs.. Les résultats de ces essais de synthèse sont rassemblés dans le tableau (III-10).

Tableau (III-10) : Résultats des essais de synthèse hydrothermale de $\text{MMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Zn}$ et Cd)

Réactifs	T°C	Résultats
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 2Mn (métallique), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $3\text{H}_3\text{PO}_4$, (12ml) H_2O	200°C	Des petits cristaux inexploitable
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 2Mn (métallique), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $3\text{H}_3\text{PO}_4$, (12ml) H_2O	210°C	Des petits cristaux Marron inexploitable
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 2Mn (métallique), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $3\text{H}_3\text{PO}_4$, (12ml) H_2O	220°C	Des petits cristaux incolores Inexploitable
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 2Mn (métallique), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $3\text{H}_3\text{PO}_4$, (12ml) H_2O	200°C	Des cristaux de taille très petits et de couleur marron
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 2Mn (métallique), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $3\text{H}_3\text{PO}_4$, (12ml) H_2O	210°C	Des cristaux inexploitable
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 2Mn (métallique), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $3\text{H}_3\text{PO}_4$, (12ml) H_2O	220°C	Des cristaux inexploitable.
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 2Mn (métallique), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $3\text{H}_3\text{PO}_4$, (12ml) H_2O	200°C	Mélange de poudre orange et blanche
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 2Mn (métallique), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $3\text{H}_3\text{PO}_4$, (12ml) H_2O	210°C	Cristaux marron foncés inexploitable

$Pb(NO_3)_2$, 2Mn (métallique), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $3H_3PO_4$, (12ml) H_2O	220°C	Agrégation des blocs noir et rouge
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 2Mn (métallique), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $3H_3PO_4$, (12ml) H_2O	200°C	Pas de cristaux
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 2Mn (métallique), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $3H_3PO_4$, (12ml) H_2O	210°C	Poudre hétérogène de couleur jaune et blanche.
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 2MnSO ₄ ·4H ₂ O, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $3H_3PO_4$, (12ml) H_2O	220°C	Pas de cristaux
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 2Mn (métallique), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $3H_3PO_4$, (12ml) H_2O	200°C	$MnPO_4 \cdot H_2O$ PDF :78-1082 ^[33]
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 2Mn (métallique), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $3H_3PO_4$, (12ml) H_2O	210°C	Pas de cristaux
CdO, 2Mn (métallique), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ H_3PO_4 , (12ml) H_2O	220°C	Pas de cristaux
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 2Mn (métallique), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $3H_3PO_4$, (12.5ml) H_2O	200°C	Cristaux maclés
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 2Mn (métallique), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $3H_3PO_4$, (12.5ml) H_2O	210°C	$MnPO_4 \cdot H_2O$ PDF : 78-1082 ^[33]
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 2Mn (métallique), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $3H_3PO_4$, (12.5ml) H_2O	220°C	Poudre beige.

Comme le montre les résultats de ces essais de synthèse, nous n'avons pas pu isoler les phases qui répondent à notre objectif. Devant ces résultats infructueux de la méthode hydrothermale, nous avons opté pour l'utilisation de la méthode de diffusion à l'état solide.

III-3-2 Essais de synthèse des cristaux par diffusion à l'état solide de $MMn^{\text{II}}_2Fe^{\text{III}}(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Zn, Ba, Pb, Ca, Cd}$)

Plusieurs étapes de synthèse ont été effectués afin d'obtenir une poudre homogène nécessaire pour préparer $MMn_2Fe(PO_4)_3$. Ainsi selon le composé à préparer, des quantités stoechiométriques des produits de départ à haute pureté $M(NO_3)_2$ ($M = \text{Sr, Pb, Ba, Zn, Ca}$) et pour $M = \text{Cd}$, nous avons utilisé CdO comme source de Cd), $Mn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et H_3PO_4 , ont été dissout dans un bécher contenant 60 ml de l'eau distillée. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation, à l'aide d'un agitateur magnétique, à température ambiante et à pression atmosphérique pendant une nuit. Après évaporation à sec, un broyage dans un mortier d'agate est nécessaire jusqu'à l'obtention une poudre bien homogène. Cette dernière est soumise à un traitement thermique préliminaire, dans une nacelle de platine introduite dans un four à 300°C pendant 24h, afin d'éliminer les nitrates. Le produit obtenu est placé dans un petit creuset en platine de forme cylindrique. En suite l'ensemble est introduit dans un four NABERTHERM qui est programmé suivant le protocole expérimental donné sur la figure (III-17).

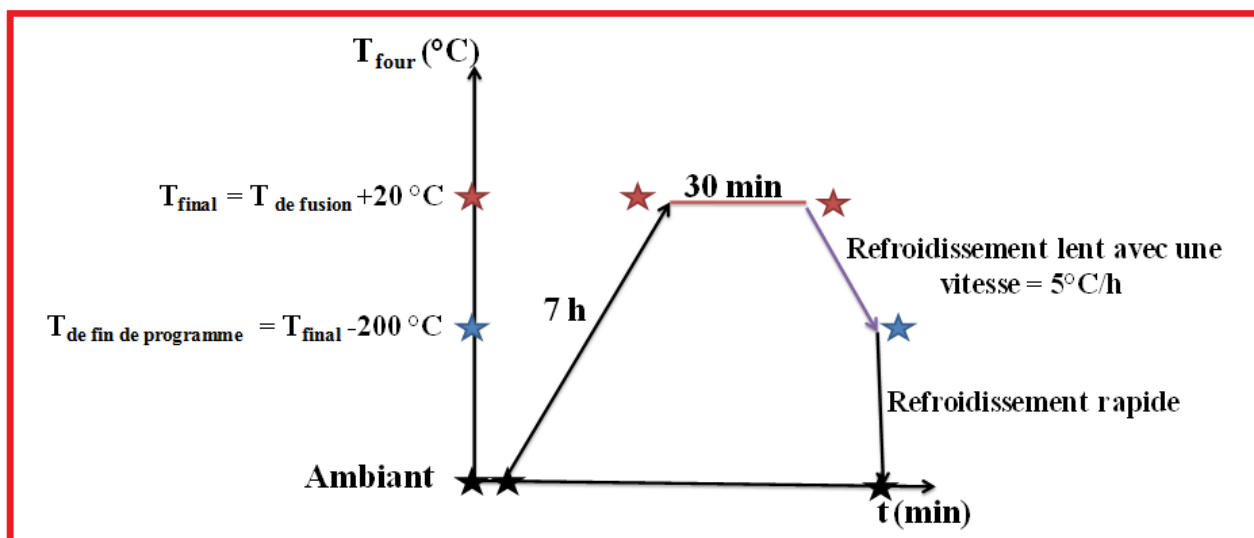


Figure (III-17) : Schéma du protocole expérimental suivi au cours des essais de synthèse de $MMn_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Sr, Zn, Ba, Pb, Ca, Cd}$)

Le protocole expérimental de la croissance cristalline de chaque manipulation est décrit par :

1. La température T_{final} est supérieure de 20°C à celle de la fusion ;
2. La montée de l'ambiante à la température T_{final} est réalisée pendant environ 7 heures, puis le palier à cette température pendant quelques minutes ;
3. Le refroidissement qui s'effectue avec une vitesse très lente. Dans tous les cas, nous avons utilisé la vitesse de refroidissement d'environ 5°C/h , jusqu'à 200°C en dessous de la température de fusion ;
4. Après cette dernière, la descente de la température jusqu'à l'ambiante se fait par l'inertie du four ;
5. Cette méthode nous a permis d'obtenir des cristaux avec des dimensions suffisantes pour une étude par diffraction X sur monocristal. Nous avons regroupé, dans le tableau (III-11), les résultats de ces essais de synthèse.

Tableau (III-11) : Résultats des essais de synthèse des cristaux de $\text{MMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sr, Zn, Ba, Pb, Ca, Cd}$) par diffusion à l'état solide

Réactifs	T _{finale}	Résultats obtenus
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2, 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2,$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $3\text{H}_3\text{PO}_4$	1020°C	Cristaux de couleur marron : nouvelle phase $\text{SrMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2, 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2,$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $3\text{H}_3\text{PO}_4$	1020°C	Mélange des cristaux marrons foncé et orange : nouvelles phases $\text{BaMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ $\text{Ba}_2\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_4$
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2,$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $3\text{H}_3\text{PO}_4$	980°C	Des cristaux marron: nouvelle phase $\text{PbMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2,$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $3\text{H}_3\text{PO}_4$	1050°C	Des cristaux de couleur marron claire : deux phases connues (1) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ PDF 83 - 0800 ^[226] (2) $(\text{Fe}_{4,94}\text{Mn}_{2,06})(\text{PO}_4)_6$ PDF 80 - 0751 ^[227]
$\text{CdO} - 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2,$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $3\text{H}_3\text{PO}_4$	1050°C	Des cristaux de couleur marron : nouvelle phase $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2,$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $3\text{H}_3\text{PO}_4$	980°C	Des cristaux marron : nouvelle phase $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

L'analyse des résultats regroupés dans le tableau précédent nous montre que l'essai relatif au composé de Zn a conduit à la formation des phases connues $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ PDF 83-0800 ^[226] et $(\text{Fe}_{4,94}\text{Mn}_{2,06})(\text{PO}_4)_6$ PDF 83-0751 ^[227].

Les essais relatifs aux Sr et Pb ont conduit à la formation des cristaux des phases souhaitées $\text{MMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sr, Pb}$), alors que celui au Ba a permis d'obtenir, en plus de la phase recherchée, un autre nouveau composé, $\text{Ba}_2\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_4$, qui sera étudié dans le chapitre IV. Les essais aux Ca et Cd ont permis d'isoler de nouvelles phases de type Alluaudite $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

III-3-3 Étude structurale des phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

III-3-3-1 Collecte et traitement des intensités diffractées

Pour chaque composé, les cristaux de bonne qualité et de taille exploitable sont sélectionnés et montés sur des fibres très fines en verre pour pouvoir les tester à l'aide du diffractomètre à 4 cercles.

La collecte des intensités de diffraction des rayons-X a été effectuée sur les deux cristaux de couleur marron des deux préparations. Les conditions d'enregistrement des données sont rassemblées dans le tableau (III-12). La collecte des données a abouti à un total de 14523 réflexions pour la phase au Ca et un total de 17429 réflexions pour la phase au Cd.

La réduction des données de diffraction des rayons X et la correction des intensités des effets de Lorenz, de polarisation et d'absorption ont conduit à 1998 réflexions indépendantes parmi lesquelles 1864 réflexions ayant des intensités $I > 2\sigma(I)$ pour la phase au Ca et à 1968 réflexions indépendantes parmi elles 1829 réflexions ayant des intensités $I > 2\sigma(I)$ pour la phase au Cd.

Tableau (III-12) : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités diffractées des phosphates $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$ et $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$

Données cristallographiques		
Formule chimique	$Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$	$Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c	C2/c
Paramètres de la maille		
a (Å)	12,349 (2)	12,157 (2)
b (Å)	12,657 (2)	12,623 (2)
c (Å)	6,465 (1)	6,431 (1)
β (°)	115,67 (1)	115,20 (1)
Volume de la maille (Å ³)	910,70 (3)	892,91 (3)
Nombre de motif / maille Z	4	4
Densité calculée (g .cm ⁻³)	3,596	3,975
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	5,17	6,83
Collecte de données		
Diffractomètre	Bruker X8 APEXII ^[187]	Bruker X8 APEXII ^[187]
Température (K)	293	293
Longueur d'onde Mo(K α) (Å)	0,7071	0,7071
Correction d'absorption	multi-scan (SADABS; Bruker, 2009) ^[187]	multi-scan (SADABS; Bruker, 2009) ^[187]
R_{int}	0,029	0,032
Domaine de la collecte	$\theta_{\text{min}} = 3,2^\circ, \theta_{\text{max}} = 35,0^\circ$	$\theta_{\text{min}} = 2,5^\circ, \theta_{\text{max}} = 35,0^\circ$
	$h = -19 \rightarrow 19$	$h = -19 \rightarrow 19$
	$k = -20 \rightarrow 20$	$k = -20 \rightarrow 20$
	$l = -10 \rightarrow 9$	$l = -10 \rightarrow 10$
Réflexions mesurées	14523	17429
Réflexions indépendantes	1998	1968
Réflexions pour $I > 2\sigma(I)$	1864	1829

III-3-3-2 Résolution et affinement de la structure

Après avoir déterminé le groupe d'espace de ces deux phases, la première étape de la résolution structurale consiste à localiser les atomes lourds Ca, Cd, Mn, Fe et P par la méthode directe à l'aide du programme SHLEXS97 [188]. La série de Fourier différence, exécutée après l'affinement de ces atomes, nous a permis de localiser les six atomes d'oxygène indépendants. L'affinement des coordonnées de tous les atomes en anisotrope avec un taux d'occupation 100% des sites cristallographique a conduit aux facteurs de reliabilité ($R1 = 12\%$, $WR = 44\%$) pour la phase au Ca et ($R1 = 10\%$, $WR = 31\%$) pour la phase au Cd, avec les coefficients de déplacement atomique négatifs pour les atomes de Ca et de Cd. Pour résoudre ce problème, divers modèles ont été testés. Les modèles qui ont donné les bons facteurs de reliabilité en respectant le remplissage des sites cristallographiques et la neutralité des charges sont consignés dans les tableaux (III-13).

Pour la phase au Ca, le site général (8f) est occupé par Mn(1) et Fe(1) avec un taux d'occupation de 50% chacun. La position particulière (4e) est occupée conjointement par Mn(2) et Ca(1) avec un taux d'occupation de 0,463(9) et 0,537(9) respectivement. Les atomes de Ca(2) et Ca(3) sont affinés dans les positions cristallographiques (4e et 8f) avec des taux d'occupation de 0,192(1) et 0,404(1) respectivement.

De même, pour la phase au Cd, Fe(1) et Mn(1) sont répartie statistiquement sur la position 8f avec un taux d'occupation de 50% chacun. Quant aux atomes Mn(2) et Cd(1), ils sont localisés sur la position 4e avec un taux d'occupation de 0,695(2) et 0,305(2) respectivement. L'atome Cd(2) occupe la position 4e avec un taux de 0,08 alors que Mn(3) et Cd(3) sont affinés dans le même site (8f) avec un taux de 0,322(2) et 0,138(2) respectivement.

Dans les deux structures, P(1) est localisé dans la position (8f) alors que P(2) est en position 4e. Les six atomes d'oxygène sont situés sur la position générale (8f). Les atomes de phosphores et d'oxygènes sont affinés avec un taux d'occupation de 100%. Ces deux modèles conduisent aux formulations chimiques suivantes: $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$ et $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$. L'affinement des atomes de ces deux structures conduit à de bons facteurs de reliabilité qui sont regroupés dans le tableau (III-13).

Tableau (III-13) : Résultats du dernier cycle d'affinement structural des structures des phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{11,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

Composé \Rightarrow	$\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{11,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,027	0,02
$wR(F^2)$	0,068	0,048
S	1,07	1,07
Nombre des paramètres affinés	99	101
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)	1,52	1,03
$\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)	-0,93	-1,02
Réflexions pour $I > 2\sigma(I)$	1864	1829

Les coordonnées atomiques et les facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents et anisotropes des phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{11,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ sont donnés dans les tableaux (III-14) et (III-15).

Tableau (III-14) : Coordonnées atomiques et facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents des phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{11,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3^*$

Atome	Site	Taux d'occup.	x	y	Z	U_{eq}
Fe1 /Mn1	8f	0,50 / 0,50	0,2240 (2)	0,1536 (2)	0,6367 (4)	0,0093 (7)
Fe1/Mn1*		0,50 / 0,50	0,2194 (2)	0,15168 (2)	0,6295 (4)	0,0074 (6)
Ca1/Mn2	4e	0,537(9) / 0,463(9)	0,0000	0,2594 (4)	0,7500	0,0143 (1)
Mn2/Cd1*		0,695 (2) / 0,305(2)	0,0000	0,2577 (2)	0,7500	0,0105 (8)
Ca2	4e	0,192(1)	0,0000	0,0145 (2)	0,2500	0,0108 (4)
Cd2*		0,080(1)	0,0000	0,0198 (2)	0,2500	0,0128 (3)
Ca3	8f	0,404(1)	-0,0277 (9)	0,4910 (7)	0,0456 (2)	0,0160 (2)
Mn3/Cd3*		0,322(2) / 0,138(2)	-0,0229 (4)	0,5007 (3)	0,0359 (7)	0,0131 (1)
P1	8f	1	0,2419 (5)	0,1070 (3)	0,1378 (8)	0,0114 (9)
P1*		1	0,2415 (4)	0,1085 (3)	0,1358 (6)	0,0084 (8)
P2	4e	1	0,0000	0,2841 (5)	0,2500	0,0080 (1)
P2*		1	0,0000	0,2870 (4)	0,2500	0,0068 (9)
O1	8f	1	0,1756 (2)	0,1617 (1)	-0,0960 (3)	0,0234 (3)
O1*		1	0,1745 (1)	0,1632 (9)	-0,0988 (2)	0,0140 (2)
O2	8f	1	0,1877 (2)	-0,0018 (1)	0,1287 (3)	0,0302 (4)
O2*		1	0,1899 (1)	-0,0016 (1)	0,1287 (2)	0,0213 (3)
O3	8f	1	0,2279 (1)	0,1769 (1)	0,3203 (2)	0,0145 (2)
O3*		1	0,2253 (1)	0,1784 (1)	0,3183 (2)	0,0128 (2)

O4	8f	1	0,3763 (2)	0,0977 (1)	0,1990 (4)	0,0287 (4)
O4*		1	0,3783 (1)	0,1008 (1)	0,1981 (2)	0,0188 (2)
O5	8f	1	0,0924 (1)	0,3586 (1)	0,2261 (4)	0,0317 (5)
O5*		1	0,0965 (1)	0,3624 (1)	0,2360 (2)	0,0190 (3)
O6	8f	1	0,0515 (1)	0,2137 (1)	0,4646 (2)	0,0151 (2)
O6*		1	0,0483 (1)	0,2169 (9)	0,4659 (2)	0,0110 (2)

Tableau (III-15) : Facteurs des déplacements atomiques anisotropes des atomes des phosphates $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$ et $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3^*$

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Fe1/Mn1	0,0102 (1)	0,0079 (1)	0,0113 (1)	0,0017 (7)	0,0061 (9)	0,0020 (7)
Fe1/Mn1*	0,0076 (1)	0,0079 (1)	0,0076 (1)	0,0016 (6)	0,0041 (7)	0,0018 (6)
Ca1/Mn2	0,0128 (2)	0,0191 (2)	0,0148 (2)	0,000	0,0096 (2)	0,000
Mn2/Cd1*	0,0105 (1)	0,0129 (1)	0,0111 (1)	0,000	0,0075 (9)	0,000
Ca2	0,0051 (8)	0,0168 (1)	0,0086 (9)	0,000	0,0013 (7)	0,000
Cd2*	0,0029 (7)	0,0253 (1)	0,0078 (7)	0,000	0,0002 (6)	0,000
Ca3	0,0157 (4)	0,0088 (3)	0,0162 (4)	-0,0003 (3)	0,0000 (3)	-0,0019 (3)
Mn3/Cd3*	0,0126 (2)	0,0056 (2)	0,0131 (2)	0,0010 (1)	-0,0023 (1)	-0,0005 (1)
P1	0,0201 (2)	0,0068 (2)	0,0082 (2)	-0,0011 (1)	0,0070 (2)	-0,0001 (1)
P1*	0,0120 (2)	0,0073 (2)	0,0063 (2)	-0,0002 (1)	0,0042 (1)	0,0004 (1)
P2	0,0070 (2)	0,0089 (2)	0,0075 (2)	0,000	0,0026 (2)	0,000
P2*	0,0063 (2)	0,0075 (2)	0,0055 (2)	0,000	0,0017 (2)	0,000
O1	0,0464 (1)	0,0110 (6)	0,0092 (6)	0,0025 (6)	0,0087 (6)	0,0025 (4)
O1*	0,0230 (6)	0,0099 (5)	0,0069 (4)	0,0010 (4)	0,0042 (4)	0,0019 (4)
O2	0,0519 (1)	0,0132 (6)	0,0193 (7)	-0,0129 (7)	0,0095 (7)	0,0032 (5)
O2*	0,0289 (7)	0,0123 (5)	0,0217 (6)	-0,0052 (5)	0,0099 (6)	0,0046 (4)
O3	0,0156 (6)	0,0189 (6)	0,0106 (5)	-0,0029 (5)	0,0072 (4)	-0,0046 (4)
O3*	0,0118 (5)	0,0192 (5)	0,0083 (5)	0,0002 (4)	0,0051 (4)	-0,0032 (4)
O4	0,0279 (8)	0,0190 (7)	0,0465 (1)	0,0024 (6)	0,0229 (8)	-0,0083 (7)
O4*	0,0154 (5)	0,0159 (5)	0,0282 (7)	0,0026 (4)	0,0122 (5)	-0,0032 (5)
O5	0,0113 (6)	0,0248 (8)	0,0503 (1)	-0,0021 (5)	0,0053 (7)	0,0239 (8)
O5*	0,0105 (5)	0,0149 (5)	0,0273 (7)	-0,0019 (4)	0,0039 (5)	0,0105 (5)
O6	0,0146 (6)	0,0213 (6)	0,0075 (5)	-0,0029 (5)	0,0031 (4)	0,0032 (4)
O6*	0,0105 (4)	0,0156 (5)	0,0068 (4)	-0,0010 (4)	0,0034 (4)	0,0018 (4)

Dans la littérature, seulement un nombre limité de composés de type Alluaudite possédant des modèles structuraux avec des sites M(2) (8f du groupe d'espace C2/c) occupés par $0,5\text{Fe}^{III} / 0,5\text{Mn}^{II}$, nous citons à titre d'exemple, les composés regroupés dans le tableau suivant.

Tableau (III-16) : Données cristallographiques des composés de type Alluaudite avec des sites M(2) (8f du groupe d'espace C2/c) occupés par $0,5\text{Fe}^{III} / 0,5\text{Mn}^{II}$

Phosphate	Paramètres et volume de maille					Groupe d'espace	Réf.
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	V(Å ³)		
$\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	12,147(3)	12,733(4)	6,499(5)	114,53(3)	907,85(2)	C2/c	44
$\text{AgNaMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	12,085(1)	12,684(0)	6,498(4)	114,54(3)	906,25(3)	C2/c	45
$\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	12,049(5)	12,624(1)	6,507(3)	114,56(3)	900,35(2)	C2/c	45
$\text{Na}_2\text{CdMnFe}(\text{PO}_4)_3$	12,169(5)	12,685(3)	6,524(4)	114,51(2)	916,32(3)	C2/c	46
$\text{K}_{0,53}\text{Mn}_{2,37}\text{Fe}_{1,24}(\text{PO}_4)_3$	12,272 (2)	12,606 (2)	6,416 (4)	114,87(2)°	900,5 (6)	C2/c	47
$\text{Na}_2\text{CaMnFe}(\text{PO}_4)_3$	12,283(1)	12,736 (1)	6,494 (5)	114,76 (3)	922,5 (7)	C2/c	48
$\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	12,0169(2)	12,990(2)	6,8479(1)	111,614(1)	993,81(4)	C2/c	49
$\text{AgNaMn}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	12,003(4)	12,9766(5)	6,8559(3)	111,693(2)	992,26(8)	C2/c	49
$\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$	11,994(3)	12,952(3)	6,8517(2)	111,904(3)	988,20(5)	C2/c	49
$\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	12,349 (2)	12,657 (2)	6,465 (1)	115,67 (1)	910,7 (3)	C2/c	Présent travail
$\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	12,157 (2)	12,623 (2)	6,431 (1)	115,20 (1)	892,9(3)	C2/c	Présent travail

III-3-3-3 Description structurale des phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

Le tableau (III-17) rassemble les principales distances et angles interatomiques dans les structures des $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

Tableau (III-17) : Distances (Å) et angles interatomiques (°) dans les structures des phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{2,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

atome	Distances P(1) - O (Å)	$\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{2,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$
P(1)	P1—O1	1,537 (2)	1,540 (1)
	P1—O2	1,521 (2)	1,517 (1)
	P1—O3	1,543 (1)	1,546 (1)
	P1—O4	1,536 (2)	1,539 (1)
	Distance moyenne	1,534	1,536
	Angles O - P(1) - O (°)		
	O2—P1—O4	110,39 (1)	109,70 (8)
	O2—P1—O1	109,36 (1)	109,97 (7)

	O4—P1—O1	110,14 (1)	110,24 (8)
	O2—P1—O3	110,84 (1)	111,14 (8)
	O4—P1—O3	108,29 (9)	108,14 (7)
	O1—P1—O3	107,79 (9)	107,61 (7)
	Distances P(2) - O (Å)		
P(2)	P2—O5 ^{vi}	1,539 (2)	1,543 (1)
	P2—O5	1,539 (2)	1,543 (1)
	P2—O6 ^{vi}	1,536 (1)	1,536 (1)
	P2—O6	1,536 (1)	1,536 (1)
	Distance moyenne	1,538	1,540
	Angles O - P(2) - O (°)		
	O6 ^{vi} —P2—O6	109,09 (1)	109,75 (9)
	O6 ^{vi} —P2—O5	107,46 (1)	108,04 (7)
	O6—P2—O5	114,28 (8)	113,60 (6)
	O6 ^{vi} —P2—O5 ^{vi}	114,28 (8)	113,60 (6)
	O6—P2—O5 ^{vi}	107,46 (1)	108,04 (7)
	O5—P2—O5 ^{vi}	104,37 (2)	103,80 (1)
	Distances (Fe1/Mn1) - O (Å)		
Fe1/Mn1	(Fe1/Mn1)—O1 ⁱⁱⁱ	2,062 (2)	2,046 (1)
	(Fe1/Mn1)—O2 ⁱ	1,968 (2)	1,928 (1)
	(Fe1/Mn1)—O3	2,088 (1)	2,061(1)
	(Fe1/Mn1)—O3 ⁱⁱ	2,211 (2)	2,230 (1)
	(Fe1/Mn1)—O5 ⁱⁱ	2,051 (2)	2,035 (1)
	(Fe1/Mn1)—O6	2,074 (2)	2,060 (1)
	Distance moyenne	2,076	2,060
	Angles O – (Fe1/Mn1)- O (°)		
	O2 ⁱ —(Fe1/Mn1)—O5 ⁱⁱ	97,73 (8)	94,88 (6)
	O2 ⁱ —(Fe1/Mn1)—O1 ⁱⁱⁱ	85,69 (7)	87,44 (6)
	O5 ⁱⁱ —(Fe1/Mn1)—O1 ⁱⁱⁱ	108,01 (8)	106,76 (6)
	O2 ⁱ —(Fe1/Mn1)—O6	100,04 (8)	104,21 (6)
	O5 ⁱⁱ —(Fe1/Mn1)—O6	161,00 (6)	160,06 (5)
	O1 ⁱⁱⁱ —(Fe1/Mn1)—O6	80,09 (6)	80,17 (5)
	O2 ⁱ —(Fe1/Mn1)—O3	102,34 (7)	103,97 (6)
	O5 ⁱⁱ —(Fe1/Mn1)—O3	86,78 (7)	86,57 (5)
	O1 ⁱⁱⁱ —(Fe1/Mn1)—O3	162,26 (6)	161,85 (5)
	O6—(Fe1/Mn1)—O3	82,92 (6)	83,33 (5)
	O2 ⁱ —(Fe1/Mn1)—O3 ⁱⁱ	174,86 (6)	171,66 (5)
	O5 ⁱⁱ —(Fe1/Mn1)—O3 ⁱⁱ	80,37 (6)	79,23 (5)
	O1 ⁱⁱⁱ —(Fe1/Mn1)—O3 ⁱⁱ	90,35 (6)	88,63 (4)
	O6—(Fe1/Mn1)—O3 ⁱⁱ	82,46 (6)	82,33 (5)
	O3—(Fe1/Mn1)—O3 ⁱⁱ	82,37 (5)	81,72 (5)
	Distances (Ca1/Mn2,Cd1/Mn2) - O (Å)		
(Ca1/Mn2 Cd1/Mn2)	(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ^{vi}	2,313 (2)	2,260 (1)
	(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ⁱⁱⁱ	2,313 (2)	2,261 (1)
	(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O4 ^v	2,298 (2)	2,252 (1)
	(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O4 ⁱⁱ	2,298 (2)	2,252 (1)

	(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O6	2,272 (1)	2,204 (1)
	(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O6 ^{iv}	2,272(2)	2,204 (1)
	Distance moyenne	2,295	2,239
	Angles O —(Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) - O (°)		
	O6 — (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O6 ^{iv}	150,51 (8)	153,02 (6)
	O6 — (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O4 ^v	119,11 (6)	116,88 (5)
	O6 ^{iv} — (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O4 ^v	85,09 (6)	85,29 (5)
	O6 — (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O4 ⁱⁱ	85,09 (6)	85,29 (5)
	O6 ^{iv} — (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O4 ⁱⁱ	119,11 (6)	116,88 (5)
	O4 ^v — (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O4 ⁱⁱ	76,07 (9)	75,00 (6)
	O6 — (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ^{vi}	93,12 (5)	93,02 (4)
	O6 ^{iv} — (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ^{vi}	70,94 (5)	72,62 (4)
	O4 ^v — (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ^{vi}	85,33 (6)	85,29 (5)
	O4 ⁱⁱ — (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ^{vi}	157,45 (7)	156,80 (5)
	O6 — (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ⁱⁱⁱ	70,94 (5)	72,62 (4)
	O6 ^{iv} — (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ⁱⁱⁱ	93,12 (5)	93,02 (4)
	O4 ^v — (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ⁱⁱⁱ	157,45 (7)	156,80 (5)
	O4 ⁱⁱ — (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ⁱⁱⁱ	85,33 (6)	85,29 (5)
	O1 ^{vi} — (Ca1/Mn2, Cd1/Mn2) —O1 ⁱⁱⁱ	115,36 (9)	116,32 (6)
	Distances (Ca2, Cd2) - O (Å)		
(Ca2, Cd2)	(Ca2, Cd2) —O1 ^{vii}	2,965 (3)	3,004 (2)
	(Ca2, Cd2) —O1 ⁱ	2,965 (3)	3,004 (2)
	(Ca2, Cd2) —O2	2,758 (2)	2,747 (2)
	(Ca2, Cd2) —O2 ^{vi}	2,758 (2)	2,747 (2)
	(Ca2, Cd2) —O2 ⁱ	2,545 (2)	2,554 (2)
	(Ca2, Cd2) —O2 ^{vii}	2,545 (2)	2,554 (2)
	(Ca2, Cd2) —O6 ^{vi}	2,815 (3)	2,788 (2)
	(Ca2, Cd2) —O6	2,814 (3)	2,788 (2)
	Distance moyenne	2,771	2,773
	Distances (Ca3, Cd3/Mn3) - O (Å)		
(Ca3, Cd3/Mn3)	(Ca3, Cd3/Mn3) —O4 ^{viii}	2,222 (2)	2,248 (1)
	(Ca3, Cd3/Mn3) —O4 ^{ix}	2,253 (2)	2,279 (1)
	(Ca3, Cd3/Mn3) —O4 ^x	2,377 (2)	2,362 (2)
	(Ca3, Cd3/Mn3) —O5	2,294 (2)	2,285 (1)
	(Ca3, Cd3/Mn3) —O5 ^{xi}	2,390 (2)	2,348 (2)
	(Ca3, Cd3/Mn3) —O5 ^{vi}	2,653 (3)	2,667 (2)
	Distance moyenne	2,365	2,365

Code de symétrie : (i) $x, -y, z+1/2$; (ii) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (iii) $x, y, z+1$; (iv) $-x, y, -z+3/2$; (v) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; (vi) $-x, y, -z+1/2$; (vii) $-x, -y, -z$; (viii) $x-1/2, y+1/2, z$; (ix) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (x) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (xi) $-x, -y+1, -z$.

Les figures (III- 18) et (III- 19) représentent les unités asymétriques illustrant l'enchaînement des polyèdres, ainsi que, les facteurs de déplacements atomiques de chaque atome dans les composés $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

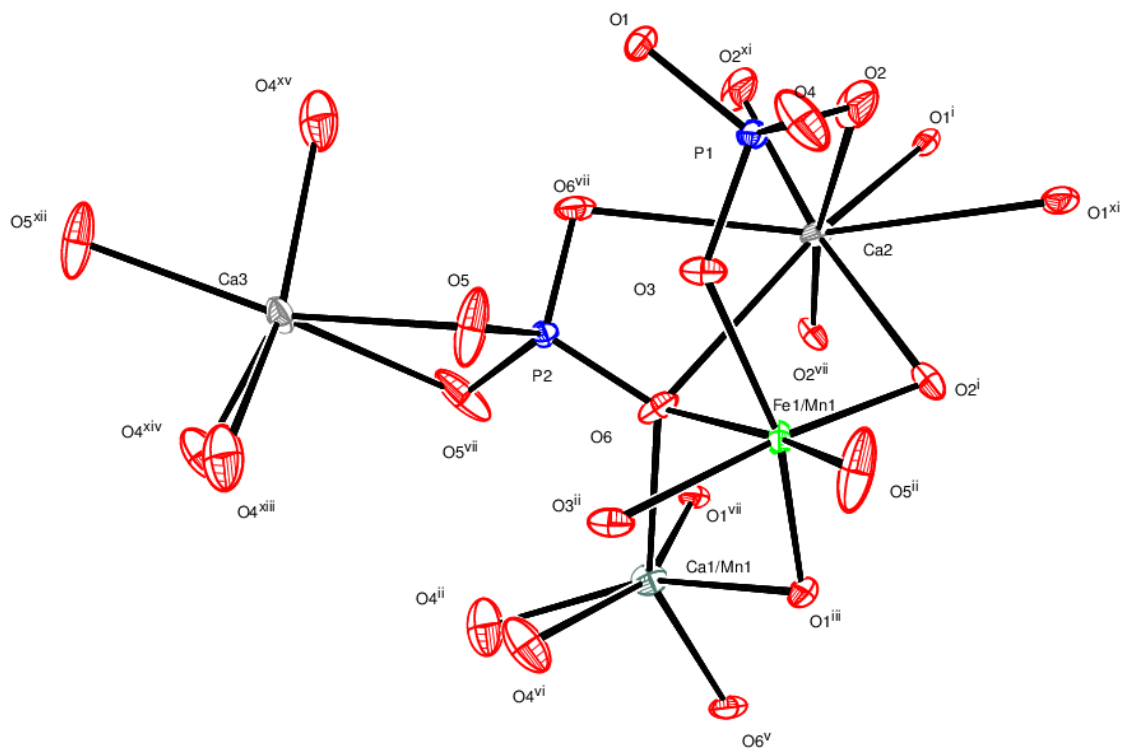


Figure (III-18) : Unité asymétrique dans le phosphate $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$

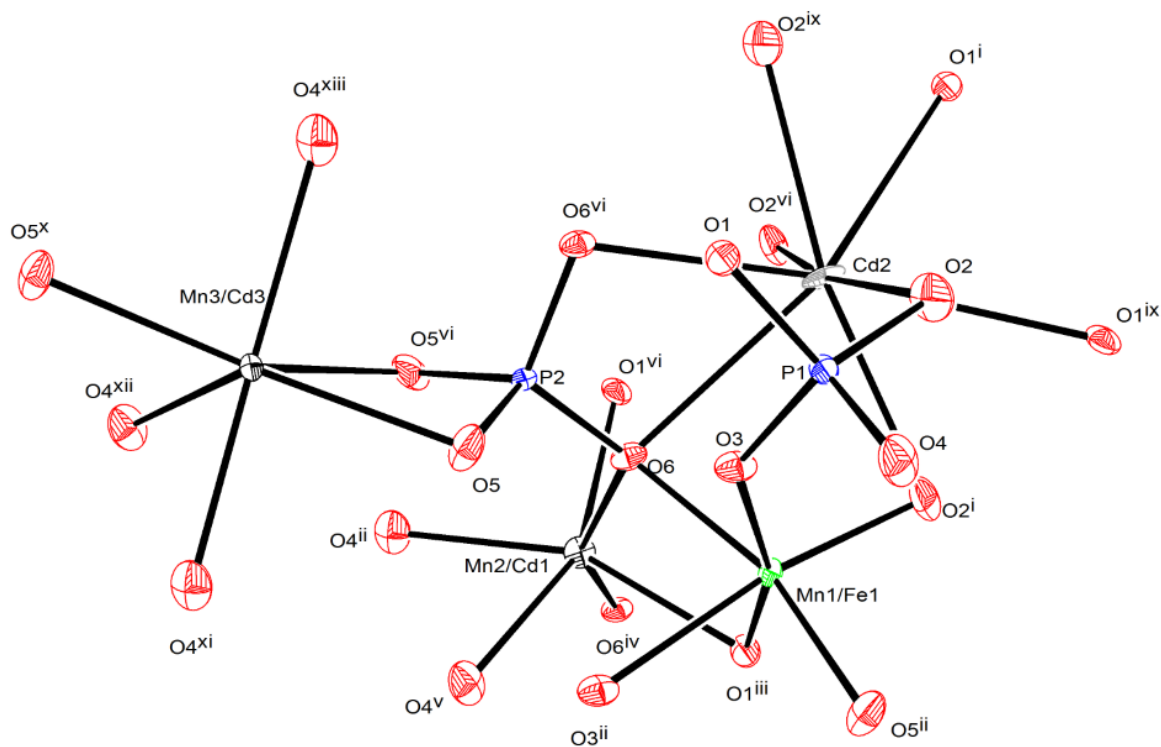


Figure (III-19) : Unité asymétrique dans le phosphate $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$

Les deux atomes du phosphore, dans les deux phosphates, adoptent un environnement tétraédrique $P(1)O_4$ et $P(2)O_4$. Les distances $P(1)-O$ et $P(2)-O$ sont comparables avec celles observées dans d'autres composés de type Alluaudite.

Dans le phosphate $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$, les quatre liaisons $P(1)-O$ du tétraèdre $P(1)O_4$ varient entre $1,521(2)\text{\AA}$ et $1,543(1)\text{\AA}$. Pour le tétraèdre $P(2)O_4$, les distances $P(2)-O$ varient entre $1,536(1)\text{\AA}$ et $1,539(2)\text{\AA}$ (Figure III-20).

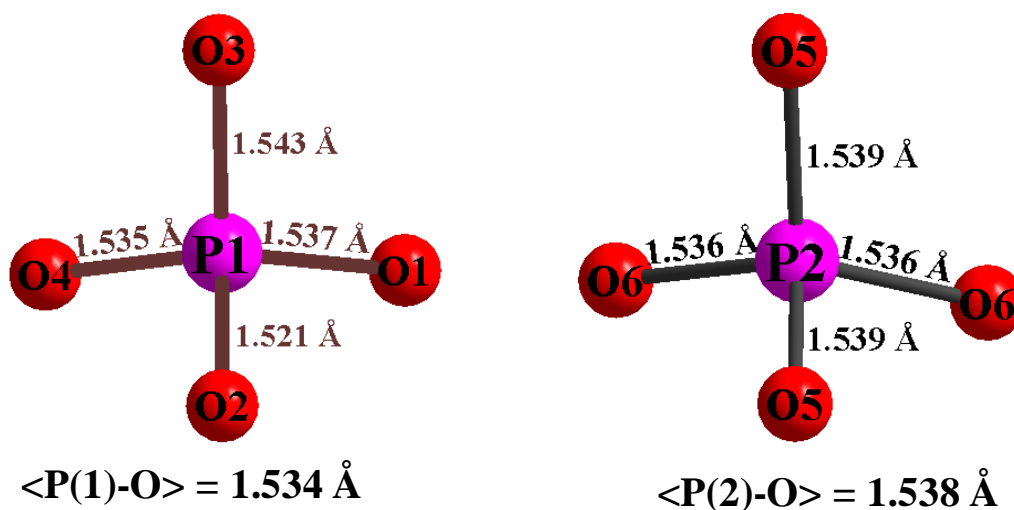


Figure (III-20) : Environnement des atomes P(1) et P(2) dans $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$

De même, dans le phosphate $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$ les phosphores P(1) et P(2) adoptent un environnement tétraédrique avec les distances $P-O$ variant entre $1,517(1)\text{\AA}$ et $1,546(1)\text{\AA}$ et entre $1,536(1)\text{\AA}$ et $1,543(1)\text{\AA}$ pour $P(1)O_4$ et $P(2)O_4$ respectivement (Figure III-21).

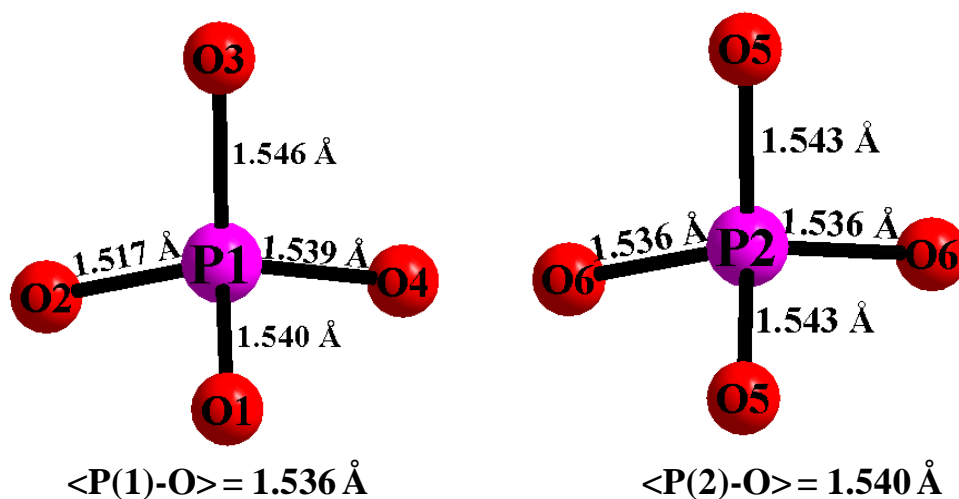


Figure (III-21) : Environnement des atomes P(1) et P(2) dans $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$

Dans la structure du phosphate $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$, les atomes Ca(1) et Mn(2) sont localisés dans le même site 4e qui est équivalent à celui occupé conjointement par les atomes

Cd(1) et Mn(2) dans la structure du phosphate $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$. Ca(1)/Mn(2) et Cd(1)/Mn(2) adoptent un environnement octaédrique déformé $Ca(1)/Mn(2)O_6$ et $Cd(1)/Mn(2)O_6$. Les distances Ca(1)/Mn(2) - O varient entre 2,272(2)Å et 2,313(2)Å avec une distance moyenne 2,295Å (Figure III-22) et les distances Cd(1)/Mn(2) - O varient entre 2,204(1)Å et 2,261(1)Å avec une distance moyenne 2,239Å (Figure III- 23).

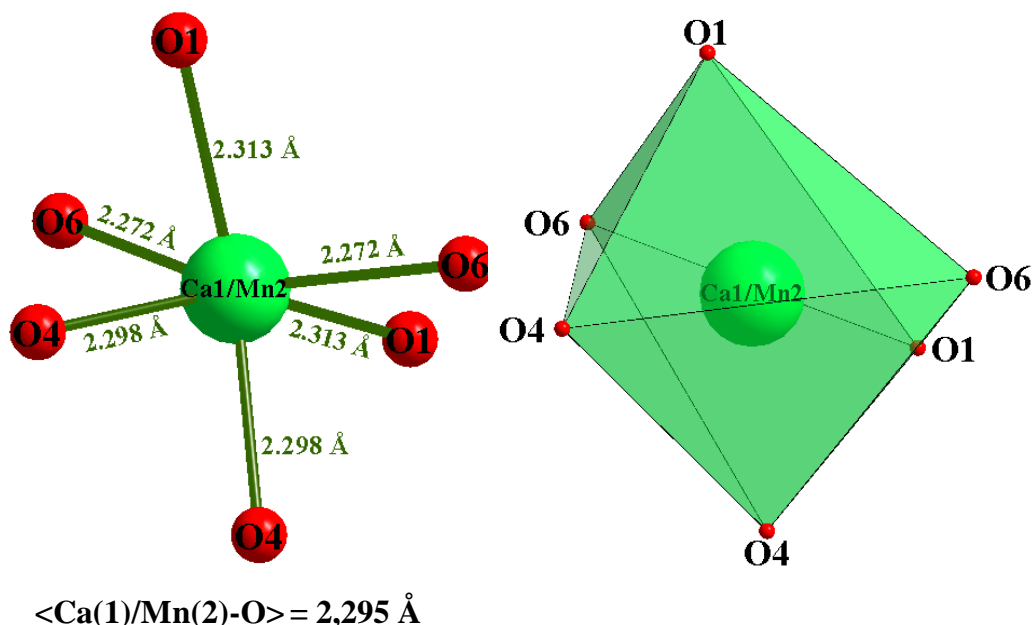


Figure (III-22) : Environnement de Ca(1)/Mn(2) dans la structure de $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$

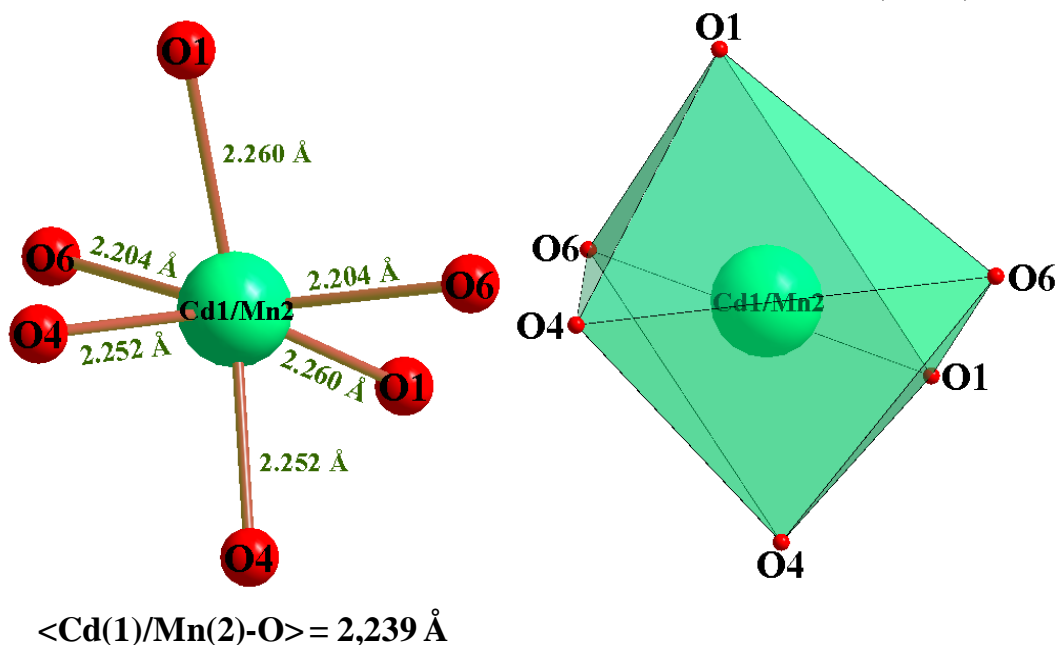


Figure (III-23) : Environnement de Cd(1)/Mn(2) dans la structure de $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$

Dans la structure des deux phosphates, les atomes Fe(1)/Mn(1) partagent le même site. Ils sont entourés de 6 atomes d'oxygène qui fixaient un environnement octaédrique presque régulier avec des distances (Fe1/Mn1) - O varient entre 1,968(2)Å et 2,211(2)Å et une

distance moyenne de $2,076 \text{ \AA}$ pour le phosphate $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$ (Figure III-24), et entre $1,928(1) \text{ \AA}$ et $2,230(1) \text{ \AA}$ avec une distance moyenne $2,060 \text{ \AA}$ pour le phosphate $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$ (Figure III-25).

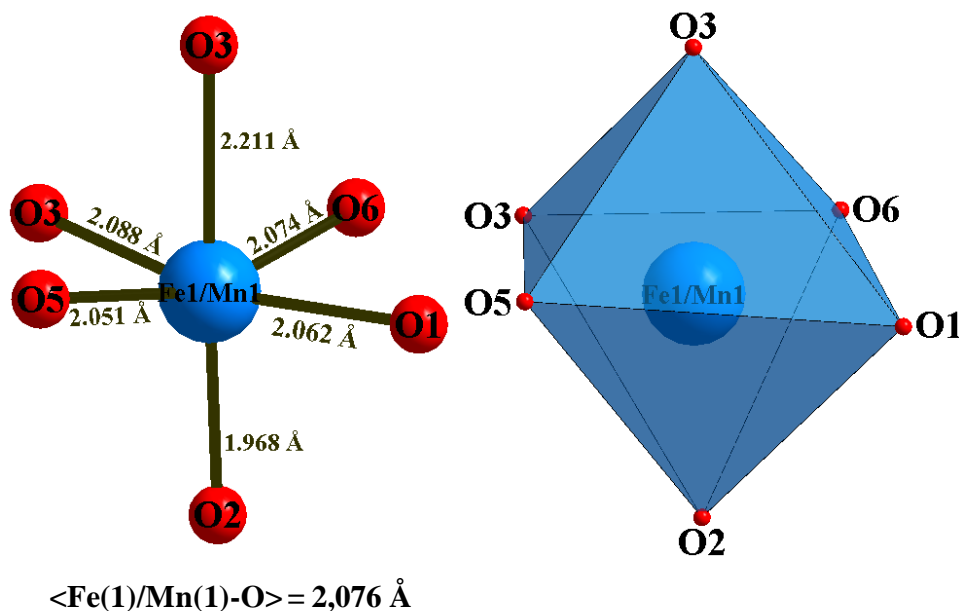


Figure (III-24) : Environnement de (Fe1/Mn1) dans la structure de $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$

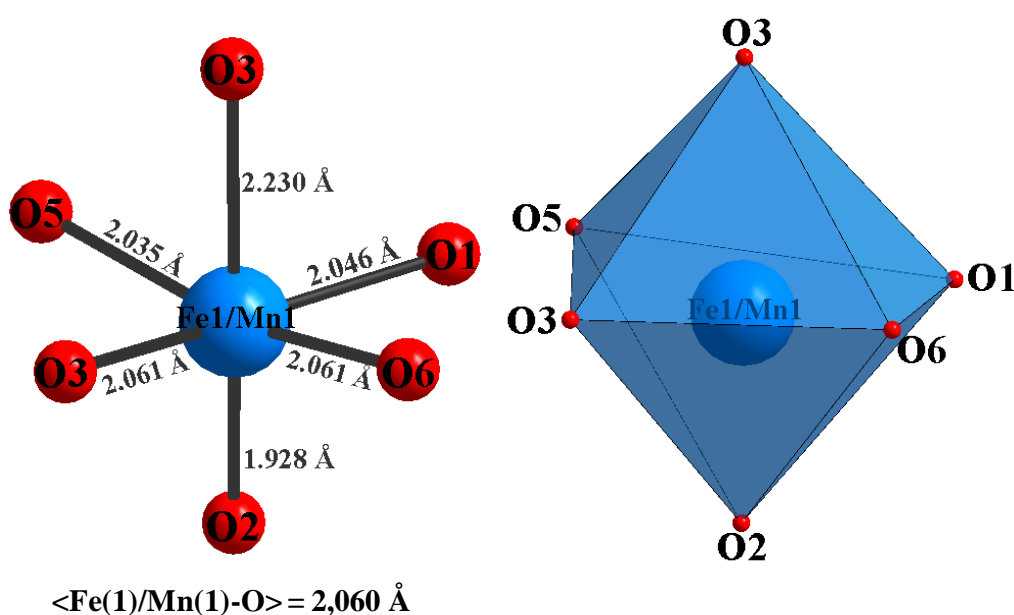


Figure (III-25) : Environnement de (Fe1/Mn1) dans la structure de $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$

Dans la structure des phosphates $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$ et $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$, les atomes Ca(2) et Cd(2) sont entourés par huit atomes d'oxygène. Les distances Ca(2) - O sont comprises entre $2,545(2) \text{ \AA}$ et $2,965(3) \text{ \AA}$ avec une distance moyenne $\langle \text{Ca}(2) - \text{O} \rangle = 2,771 \text{ \AA}$, et les distances Cd(2) - O varient entre $2,554(2) \text{ \AA}$ et $3,004(2) \text{ \AA}$ et une distance moyenne $\langle \text{Cd}(2) - \text{O} \rangle = 2,773 \text{ \AA}$ (Figure III-26).

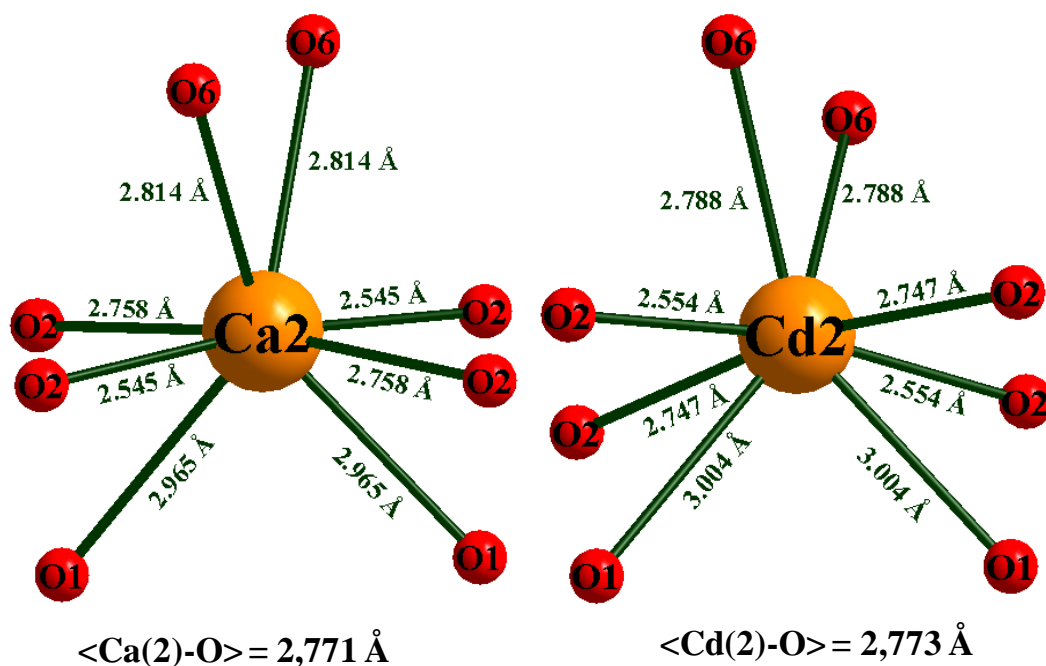


Figure (III-26) : Environnement de Ca2 et Cd2 dans les structure des phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

Les atomes Ca(3) et Cd(3)/Mn(3) se logent dans des environnements "octaédriques" très déformés avec des distances Ca(3) - O comprises entre 2,222(2)Å et 2,653(3)Å et des distances Cd(3)/Mn(3) - O comprises entre 2,248(1)Å et 2,667(2)Å (Figure III-27).

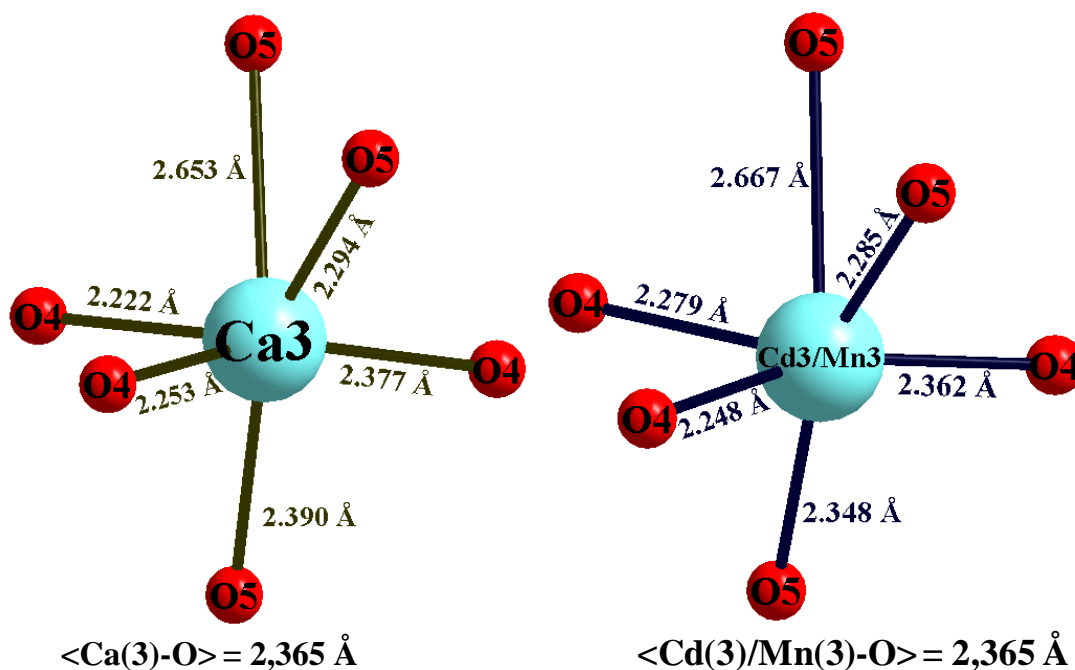


Figure (III-27) : Environnement de Ca(3) et (Cd(3)/Mn(3)) dans la structure des phosphates $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

Deux octaèdres $(\text{Fe}(1)/\text{Mn}(1))\text{O}_6$ partagent des arêtes $\text{O}(3) - \text{O}(3)$ de longueur $2,832 \text{ \AA}$ avec une distance $(\text{Fe}(1)/\text{Mn}(1)) - (\text{Fe}(1)/\text{Mn}(1))$ de $3,236 \text{ \AA}$ dans le phosphate $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, et de longueur $2,810 \text{ \AA}$ avec une distance $(\text{Fe}(1)/\text{Mn}(1)) - (\text{Fe}(1)/\text{Mn}(1))$ de $3,248 \text{ \AA}$ dans le phosphate $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ pour construire des dimères $(\text{Fe}(1)/\text{Mn}(1))_2\text{O}_{10}$ (Figure III-28a, b).

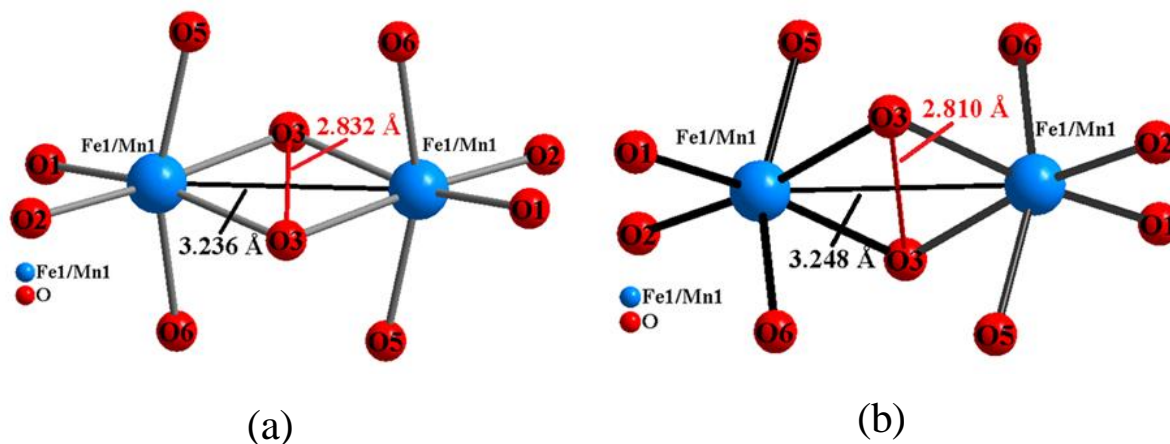


Figure (III-28) : Dimères $(\text{Fe}(1)/\text{Mn}(1))_2\text{O}_{10}$ dans la structure des phosphates
(a) $\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}_{1,46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et (b) $\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}_{2,34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

Les dimères $(\text{Fe}(1)/\text{Mn}(1))_2\text{O}_{10}$ sont reliés alternativement, par un octaèdre fortement distordu XO_6 ($X = \text{Ca}(1)/\text{Mn}(2), \text{Cd}(1)/\text{Mn}(2)$) pour former des chaînes infinies en zigzag parallèle à la rangée $[10\bar{1}]$ (Figure III-29).

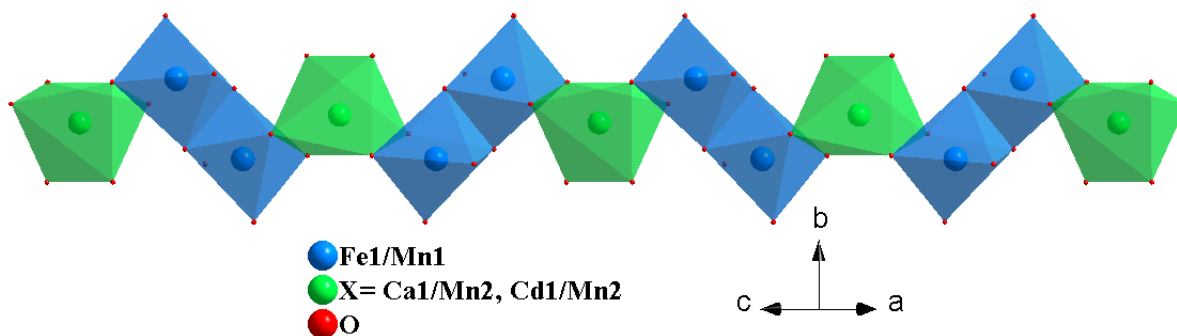
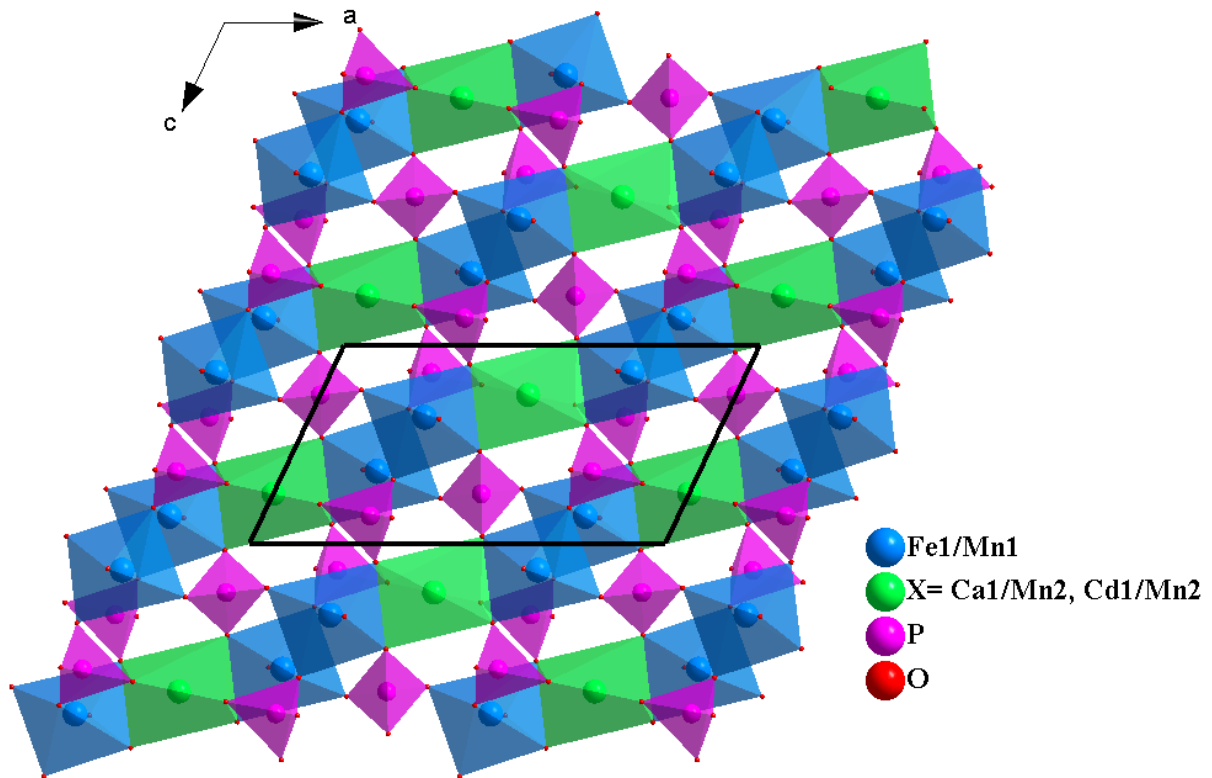
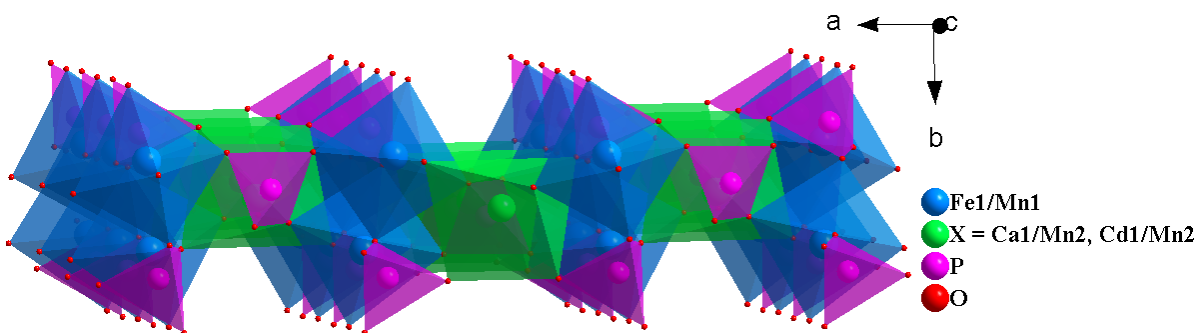


Figure (III-29) : Enchaînement des octaèdres XO_6 ($X = \text{Ca}(1)/\text{Mn}(2)$ ou $\text{Cd}(1)/\text{Mn}(2)$) et des dimères $(\text{Fe}(1)/\text{Mn}(1))_2\text{O}_{10}$ suivant $[10\bar{1}]$

Les chaînes adjacentes sont connectées entre elles par des tétraèdres PO_4 . Ceci conduit à la formation de feuillets (couches) parallèles au plan (\vec{a}, \vec{c}) (Figures III-30 et III-31).

Figure (III-30) : Représentation d'un feuillet parallèle au plan (\vec{a}, \vec{c}) Figure (III-31) : Représentation d'un feuillet orienté suivant l'axe c

La connexion entre deux feuillets est assurée par la mise en commun des sommets des tétraèdres $P(1)O_4$ (appartenant au feuillet) et des octaèdres $(Fe(1)/Mn(1))O_6$ (appartenant à la chaîne en zigzag) (Figure III-32) pour former ainsi une charpente tridimensionnelle comportant deux types de tunnels parallèles à l'axe c . Les atomes $Ca(2)$ ou $Cd(2)$ sont localisés dans le premier type de tunnel alors que $Ca(3)$ ou $Cd(3)/Mn(3)$ sont logés dans le deuxième type de tunnel (Figure III-33, et III-34).

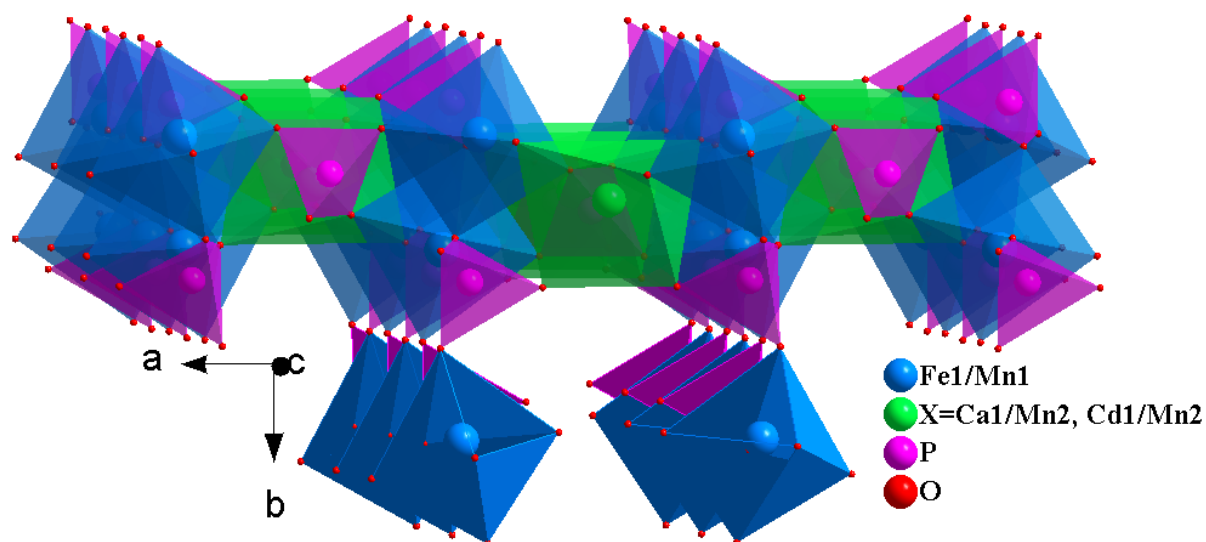
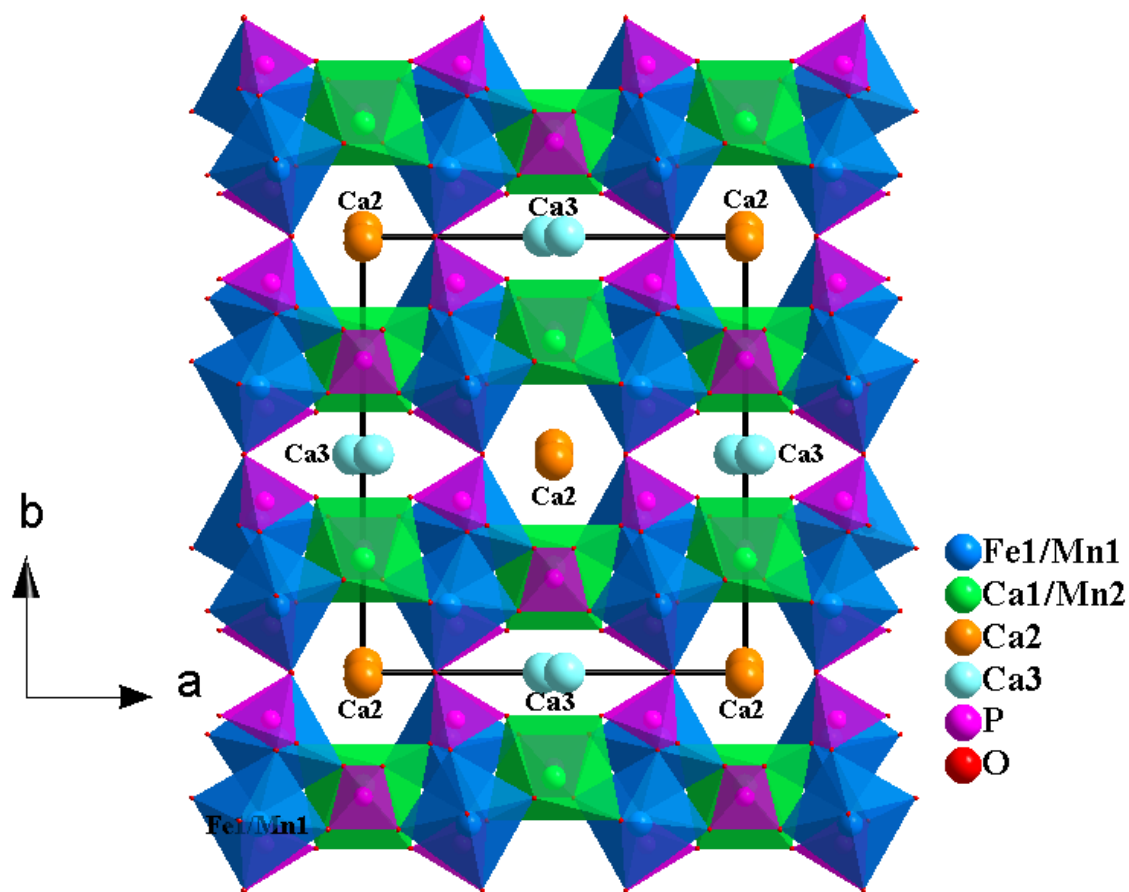


Figure (III-32) : Connexion entre les feuillets suivant la direction [001]

Figure (III-33) : Projection de la structure de $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$ dans le plan (001)

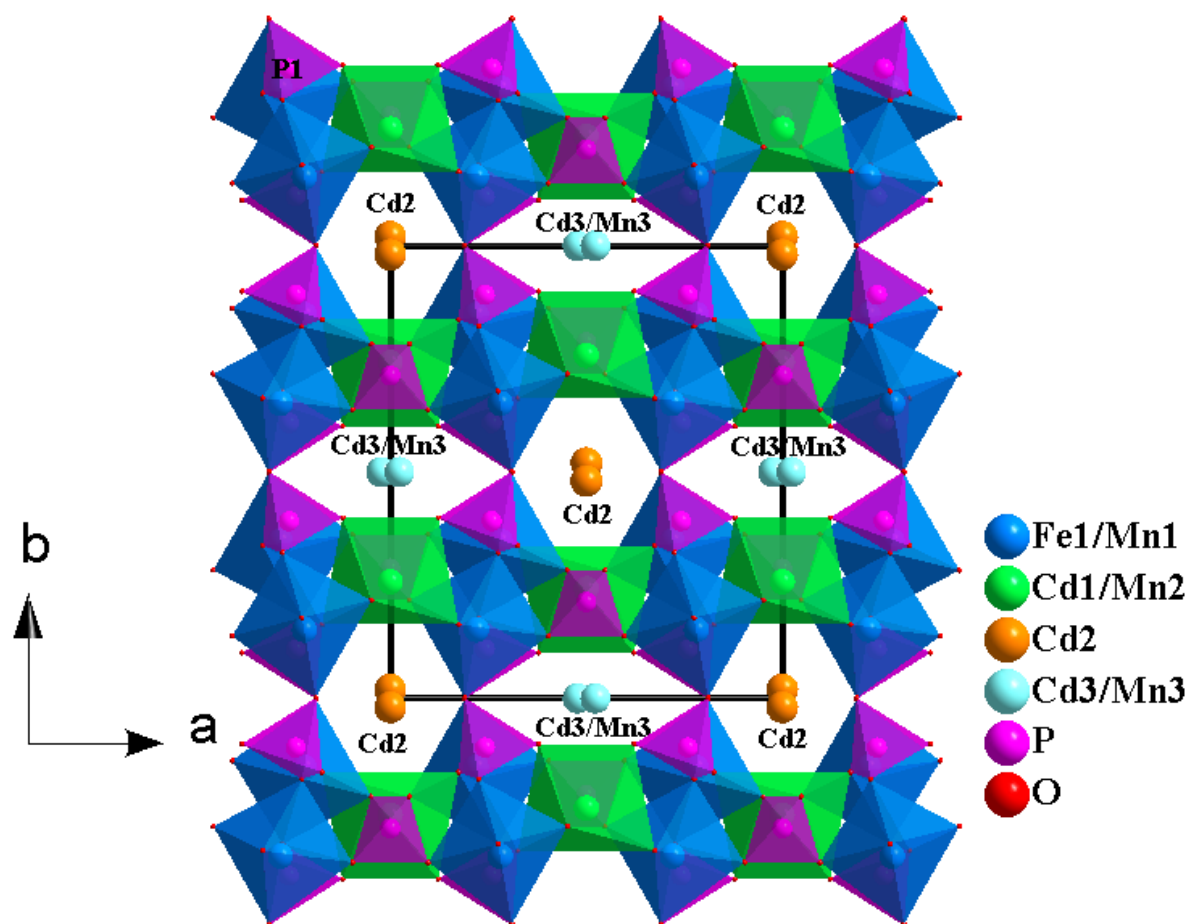


Figure (III-34) : Projection de la structure de $\text{Cd}_{0.66}\text{Mn}_{2.34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ dans le plan (001)

Dans les deux phosphates, $\text{Ca}_{1.54}\text{Mn}_{1.46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cd}_{0.66}\text{Mn}_{2.34}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, les tailles des tunnels sont très proches de celles observées dans les phosphates de type Alluaudite ^[224] (Figure III-35, III-36).

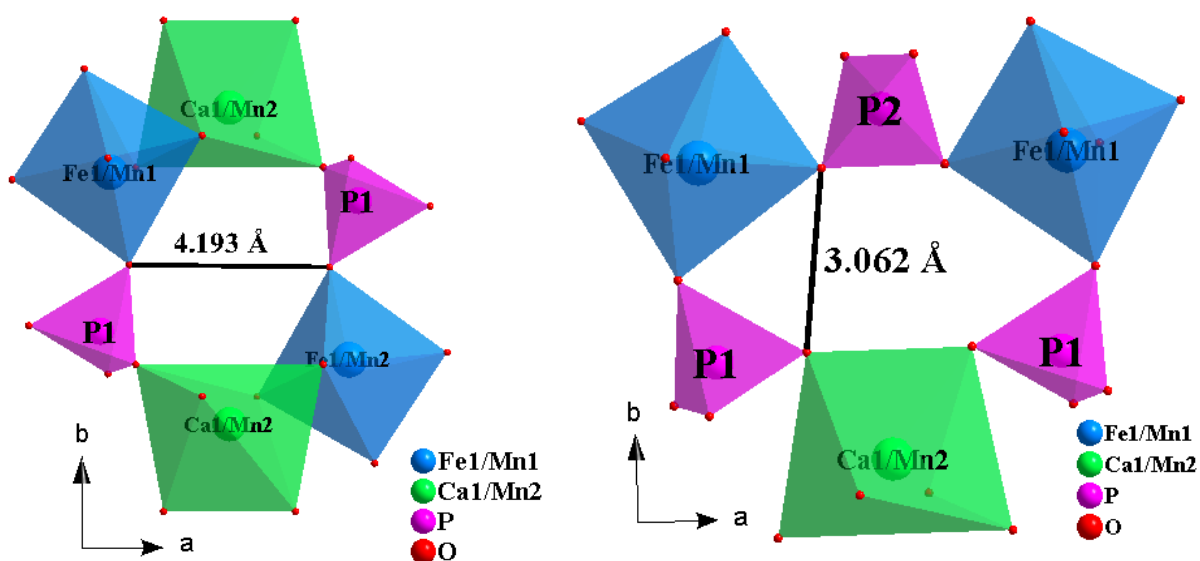


Figure (III-35) : Les tunnels dans la structure du phosphate $\text{Ca}_{1.54}\text{Mn}_{2.46}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

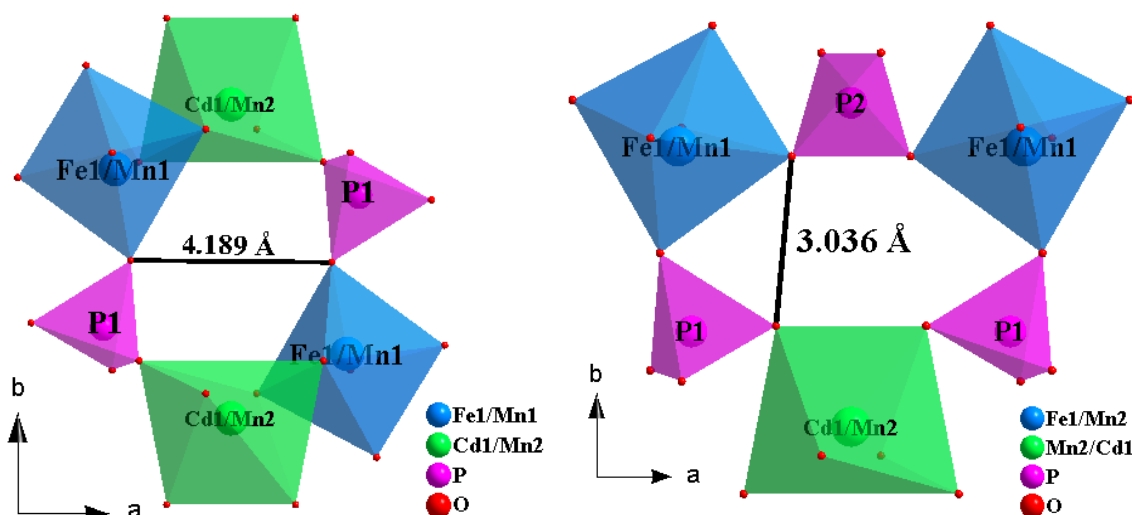


Figure (III-36) : Les tunnels dans la structure du phosphate $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$

D'après la formule générale proposée pour la famille de composé de type Alluaudite, $A(2)A(1)M(1)M(2)_2(PO_4)_3$ ^[50-51] et d'après l'étude structurale de ces nouveaux phosphate, les sites A(2), A(1), M(1) et M(2) sont occupés partiellement ou totalement par Ca2, Ca3, Ca1/Mn2 et Fe1/Mn1 respectivement dans le phosphate $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$ et par Cd2, Cd3/Mn3, Cd1/Mn2 et Fe1/Mn1 respectivement dans le phosphate $Cd_{0,66}Mn_{1,34}Fe(PO_4)_3$.

Ces deux phosphates $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$ et $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$ sont les premiers phosphates de type Alluaudite où les tunnels sont uniquement occupés par des cations bivalents. Il convient de signaler que la présence des cations bivalents dans les tunnels ne provoque aucune modification dans le réseau tridimensionnel des composés de type Alluaudite.

Dans la littérature, le nombre des composés de type Alluaudite où les tunnels contiennent des cations bivalents, est très limité^[231]. De plus, les cations bivalents situés dans les tunnels sont accompagnés par des cations monovalents ou des atomes hydrogènes soit dans le même tunnel où dans l'autre tunnel. À titre d'exemple, $AgCd_2Mg_2(PO_4)_3$ ^[50], $AgCaCdMg_2(PO_4)_3$ ^[232], $NaMg_2(HPO_4)_2(PO_4)_2$ ^[96], $NaFe_{3,67}(PO_4)_3$ ^[137].

Il s'ensuit de cette analyse bibliographique que cette famille de phosphate reste à explorer pour découvrir de nouveaux composés apparentés à cette famille dans laquelle les tunnels seront essentiellement occupés que par des cations bivalents.

III-3-3-4 Essai de synthèse de la phase $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$

Nous nous sommes intéressés à élaborer ces phosphates sous forme de poudre par réaction de diffusion à l'état solide. Durant ce travail, nous avons essayé de synthétiser le phosphate $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$ sous forme pulvérulente par la méthode de diffusion à l'état solide à partir des quantités stœchiométriques des précurseurs suivants : $CaCO_3$, $MnCO_3$, Fe_2O_3 et $NH_4H_2PO_4$ qui sont pesées puis mélangées et broyées intimement dans un mortier en agate avant de subir des traitements thermiques à différents paliers de températures pendant une durée de 24 h pour chaque palier. Ces traitements thermiques sont entrecoupés de broyage pour bien homogénéiser le mélange réactionnel et pour augmenter la surface de contact entre les réactifs.

La poudre obtenue au terme de chaque traitement thermique est analysé par diffraction des rayons X en utilisant le diffractomètre Siemens D5000. Le diagramme de DRX expérimental, enregistré après chaque traitement thermique, est systématiquement comparé à celui théorique de la nouvelle phase $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$. Ce dernier est généré, à partir des données cristallographiques obtenues sur monocristal, à l'aide du programme Powder Cell 2.2. La figure (III-67) représente une comparaison entre le diffractogramme calculé à partir de données de DRX sur monocristal et le diffractogramme obtenu expérimentalement sur poudre préparée à 870°C .

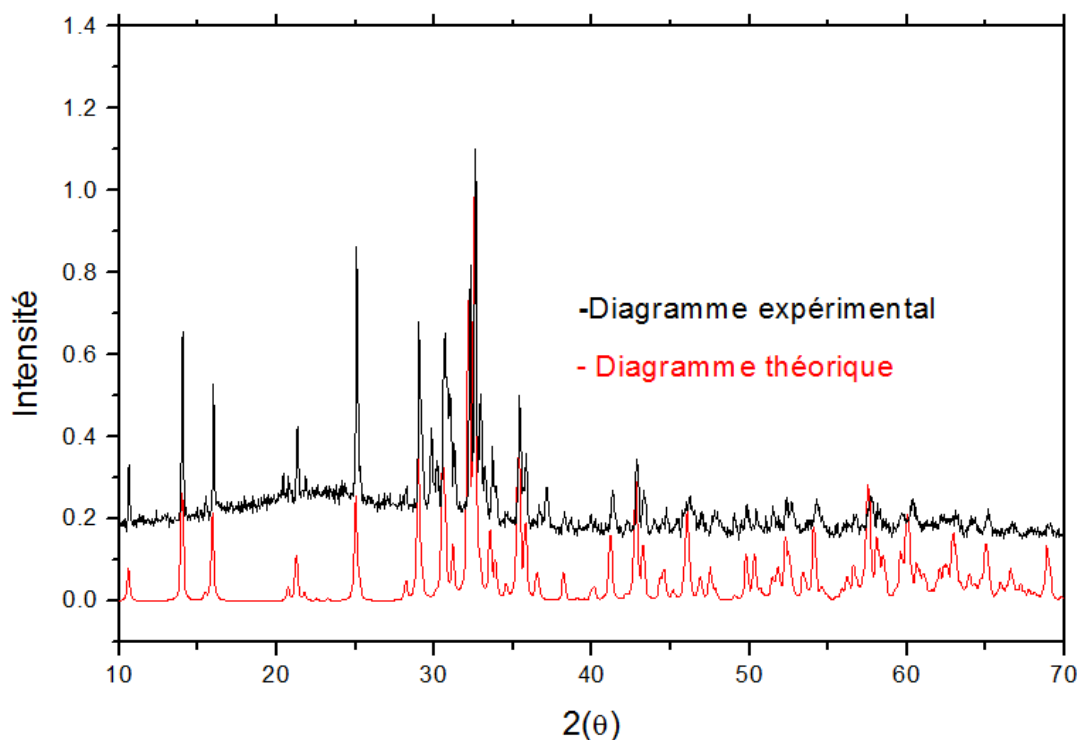


Figure (III-37) : Diffractogramme théorique et expérimental de la phase $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$.

D'après la figure précédente, on observe qu'il existe des raies supplémentaires dans le diffractogramme expérimental obtenu sur poudre.

III-3-4 Étude structurale des phosphates $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Ba et Pb}$)

III-3-4-1 Collecte et réduction des données de diffractions

La collecte des intensités diffractées a été effectuée sur des monocristaux de couleur marron et sous forme de feuillets à l'aide du diffractomètre Bruker X8. Les intensités des réflexions sont réduites et corrigées de Lorentz-polarisation et de l'absorption. Les extinctions systématiques observées sur l'ensemble des données sont compatibles avec le groupe d'espace Pbcn. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement des intensités de cette famille de phase sont rassemblées dans le tableau (III-18).

Tableau (III-18) : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités des composés $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb et Ba}$)

Données cristallographiques			
Formule chimique	$SrMn_2Fe(PO_4)_3$	$PbMn_2Fe(PO_4)_3$	$BaMn_2Fe(PO_4)_3$
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbcn	Pbcn	Pbcn
Paramètres de la maille			
a(Å)	6,430 (3)	6,475 (1)	6,590 (2)
b(Å)	17,846 (7)	17,964 (4)	17,647 (4)
c(Å)	8,491 (3)	8,467 (2)	8,511 (2)
Volume de la maille(Å ³)	974,37 (7)	984,81 (4)	989,70 (4)
Nombre de motif // maille Z	4	4	4
Densité calculée (g m ⁻³)	3,675	4,437	3,946
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	10,19	21,55	8,41
Collection de données			
Diffractomètre	Bruker X8 APEXII ^[187]	Bruker X8 APEXII ^[187]	Bruker X8 APEXII ^[187]
Température (K)	296	296	296
Longueur d'onde Mo(Kα) (Å)	0,7071	0,7071	0,7071
Correction d'absorption	multi-scan (SADABS; Bruker, 2005) ^[187]	multi-scan (SADABS; Bruker, 2005) ^[187]	multi-scan (SADABS; Bruker, 2005) ^[187]
R _{int}	0,030	0,038	0,031

Domaine de la collecte	$\theta_{\max} = 35,6^\circ, \theta_{\min} = 3,3^\circ$	$\theta_{\max} = 35,6^\circ, \theta_{\min} = 3,3^\circ$	$\theta_{\max} = 35,6^\circ, \theta_{\min} = 3,3^\circ$
		$h = -10 \rightarrow 10$ $k = -29 \rightarrow 29$ $l = -8 \rightarrow 13$	$h = -8 \rightarrow 10$ $k = -29 \rightarrow 29$ $l = -13 \rightarrow 13$
Réflexions mesurées	20943	19906	25446
Réflexions indépendantes	2256	2284	2286
Réflexions pour $I > 2\sigma(I)$	2092	2060	2113

III-3-4-2 Résolution et affinement de la structure

La structure de ces nouveaux phosphates a été résolue par la méthode directe suivie par des synthèses de Fourier différences à l'aide du programme SHELXS-97 [188]. L'affinement des positions atomiques et des facteurs de déplacement thermique a été réalisé à l'aide du programme SHELXL-97 [189]. Cela nous a permis de localiser onze atomes pour chaque phase. Le cation bivalent M ($M = \text{Sr, Pb, Ba}$), l'atome de fer (Fe1) et un atome de phosphore (P2) sont localisés dans la position spéciale 4c alors que le 2ème phosphore (P1), le manganèse (Mn1) et les six atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4, O5, O6) sont en position générale (8d) du groupe d'espace Pbcn. Les résultats de l'affinement structural des phosphates $MMn_2Fe(PO_4)_3$ sont résumés dans le tableau (III-19).

Tableau (III-19) : Résultats de l'affinement structural des phosphates $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb, Ba}$)

Affinement structural			
Composé	$SrMn_2Fe(PO_4)_3$	$PbMn_2Fe(PO_4)_3$	$BaMn_2Fe(PO_4)_3$
$R[F_2 > 2\sigma(F_2)]$	0,025	0,019	0,016
$wR(F_2)$	0,073	0,042	0,039
S	1,05	1,06	1,10
Nombre de paramètres affinés	89	89	89
Réflexions pour $I > 2\sigma(I)$	2092	2060	2113

Les coordonnées atomiques et les facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents et anisotropes des atomes sont rassemblés dans les tableaux (III-20) et (III-21) pour les trois phosphates $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb et Ba}$).

Tableau (III-20) : Coordonnées atomiques et facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents des phosphates $SrMn_2Fe(PO_4)_3$, $PbMn_2Fe(PO_4)_3^*$ et $BaMn_2Fe(PO_4)_3^{**}$

Atome	Site	x	Y	z	U_{eq}
Sr1	4c	0,5000	0,4324 (2)	0,7500	0,0097 (7)
<i>Pb1*</i>		0,5000	0,4270 (2)	0,7500	0,0126 (4)
Ba1**		0,5000	0,4427 (2)	0,7500	0,0105 (4)
Fe1	4c	1,0000	0,3155 (2)	0,7500	0,0031 (8)
<i>Fe1*</i>		1,0000	0,3163 (2)	0,7500	0,0049 (7)
Fe1**		1,0000	0,3180 (2)	0,7500	0,0047 (5)
Mn1	8d	0,8382 (4)	0,3716 (2)	0,3955 (3)	0,0082 (7)
<i>Mn1*</i>		0,8392 (5)	0,3726 (2)	0,3949 (4)	0,0069 (6)
Mn1**		0,8390 (3)	0,3657 (2)	0,3987 (2)	0,0065 (4)
P1	8d	0,8355 (7)	0,1775 (3)	0,5359 (5)	0,0055 (9)
<i>P1*</i>		0,8365 (8)	0,1792 (3)	0,5369 (6)	0,0054 (8)
P1**		0,8327 (6)	0,1793 (2)	0,5377 (4)	0,0049 (6)
P2	4c	1,0000	0,4676 (4)	0,7500	0,0047 (1)
<i>P2*</i>		1,0000	0,4678 (4)	0,7500	0,0053 (1)
P2**		1,0000	0,4712 (3)	0,7500	0,0052 (8)
O1	8d	1,0239 (2)	0,1257 (1)	0,5474 (2)	0,0146 (3)
<i>O1*</i>		1,0264 (3)	0,1294 (1)	0,5491 (2)	0,0155 (3)
O1**		1,0197 (2)	0,1283 (6)	0,5534 (1)	0,0118 (2)
O2	8d	0,6609 (2)	0,1521 (9)	0,6458 (2)	0,0088 (2)
<i>O2*</i>		0,6625 (3)	0,1530 (9)	0,6452 (2)	0,0092 (3)
O2**		0,6625 (2)	0,1548 (6)	0,6487 (1)	0,0087 (2)
O3	8d	0,7693 (2)	0,1750 (8)	0,3615 (2)	0,0077 (2)
<i>O3*</i>		0,7709 (2)	0,1759 (9)	0,3612 (2)	0,0080 (3)
O3**		0,7637 (2)	0,1759 (6)	0,3649 (1)	0,0080 (2)
O4	8d	0,8910 (3)	0,2597 (9)	0,5745 (2)	0,0143 (3)
<i>O4*</i>		0,8884 (3)	0,2613 (1)	0,5746 (2)	0,0144 (3)
O4**		0,8871 (2)	0,2634 (6)	0,5728 (1)	0,0103 (2)
O5	8d	0,8927 (2)	0,4117 (7)	0,6338 (2)	0,0062 (2)
<i>O5*</i>		0,8933 (2)	0,4112 (8)	0,6346 (2)	0,0070 (2)
O5**		0,8927 (2)	0,41421 (5)	0,6361 (1)	0,0065 (2)
O6	8d	0,8277 (2)	0,5125 (8)	0,8268 (2)	0,0094 (2)
<i>O6*</i>		0,8325 (3)	0,5128 (9)	0,8298 (2)	0,0110 (3)
O6**		0,8380 (2)	0,5173 (6)	0,8321 (1)	0,0100 (2)

Tableau (III-21) : Facteurs des déplacements atomiques anisotropes des atomes des phosphates $SrMn_2Fe(PO_4)_3$, $PbMn_2Fe(PO_4)_3$ *et $BaMn_2Fe(PO_4)_3$ **

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Sr1	0,0058 (1)	0,0128 (1)	0,0104 (1)	0,000	-0,00128 (7)	0,000
<i>Pb1*</i>	<i>0,00998 (6)</i>	<i>0,0137 (6)</i>	<i>0,0140 (6)</i>	<i>0,000</i>	<i>-0,00227 (4)</i>	<i>0,000</i>
Ba1**	0,00569 (6)	0,0145 (6)	0,0113 (6)	0,000	-0,00083 (4)	0,000
Fe1	0,0039 (2)	0,0024 (1)	0,0030 (2)	0,000	0,00016 (1)	0,000
<i>Fe1*</i>	<i>0,00581 (2)</i>	<i>0,0046 (1)</i>	<i>0,0042 (2)</i>	<i>0,000</i>	<i>0,00015 (1)</i>	<i>0,000</i>
Fe1**	0,0054 (1)	0,0044 (9)	0,0042 (1)	0,000	0,00016 (8)	0,000
Mn1	0,0068 (1)	0,0108 (1)	0,0070 (1)	-0,0002 (9)	0,00069 (8)	-0,0006 (8)
<i>Mn1*</i>	<i>0,0053 (1)</i>	<i>0,0102 (1)</i>	<i>0,0052 (1)</i>	<i>-0,0004 (1)</i>	<i>0,00063 (1)</i>	<i>-0,0007 (1)</i>
Mn1**	0,0060 (9)	0,0079 (8)	0,0056 (8)	-0,0002 (6)	0,00045 (7)	0,0002 (6)
P1	0,0035 (2)	0,0084 (2)	0,0045 (2)	-0,0008 (1)	-0,0001 (1)	-0,0018 (1)
<i>P1*</i>	<i>0,0035 (2)</i>	<i>0,0087 (2)</i>	<i>0,0042 (2)</i>	<i>-0,0008 (2)</i>	<i>-0,0003 (2)</i>	<i>-0,0010 (2)</i>
P1**	0,0037 (1)	0,0067 (1)	0,0044 (1)	-0,0005 (1)	-0,0003 (1)	-0,0008 (1)
P2	0,0048 (2)	0,0033 (2)	0,0059 (2)	0,000	-0,00013 (2)	0,000
<i>P2*</i>	<i>0,0062 (3)</i>	<i>0,0039 (2)</i>	<i>0,0059 (3)</i>	<i>0,000</i>	<i>0,0000 (2)</i>	<i>0,000</i>
P2**	0,0058 (2)	0,0036 (2)	0,0062 (2)	0,000	0,0000 (2)	0,000
O1	0,0059 (5)	0,0241 (8)	0,0138 (7)	0,0061 (5)	-0,0014 (5)	0,0012 (6)
<i>O1*</i>	<i>0,0059 (6)</i>	<i>0,0242 (9)</i>	<i>0,0165 (8)</i>	<i>0,0066 (6)</i>	<i>-0,0009 (6)</i>	<i>0,0036 (7)</i>
O1**	0,0059 (5)	0,0168 (5)	0,0127 (5)	0,0044 (4)	-0,0017 (4)	-0,0006 (4)
O2	0,0057 (5)	0,0143 (6)	0,0064 (5)	-0,0017 (4)	0,0009 (4)	0,0019 (4)
<i>O2*</i>	<i>0,0066 (6)</i>	<i>0,0146 (7)</i>	<i>0,0063 (6)</i>	<i>-0,0027 (5)</i>	<i>0,0004 (5)</i>	<i>0,0009 (5)</i>
O2**	0,0066 (4)	0,0126 (4)	0,0069 (4)	-0,0017 (3)	0,0008 (3)	0,0019 (3)
O3	0,0061 (5)	0,0122 (5)	0,0048 (5)	0,0001 (4)	-0,0011 (4)	-0,0011 (4)
<i>O3*</i>	<i>0,0067 (6)</i>	<i>0,0130 (7)</i>	<i>0,0043 (6)</i>	<i>-0,0002 (5)</i>	<i>-0,0008 (5)</i>	<i>-0,0012 (5)</i>
O3**	0,0065 (4)	0,0126 (4)	0,0049 (4)	0,0003 (3)	-0,0017 (3)	-0,0018 (3)
O4	0,0169 (7)	0,0132 (6)	0,0127 (6)	-0,0083 (5)	0,0032 (6)	-0,0076 (5)
<i>O4*</i>	<i>0,0175 (8)</i>	<i>0,0143 (7)</i>	<i>0,0115 (7)</i>	<i>-0,0091 (6)</i>	<i>0,0031 (6)</i>	<i>-0,0081 (6)</i>
O4**	0,0136 (5)	0,0089 (4)	0,0085 (4)	-0,0049 (4)	-0,0001 (4)	-0,0028 (3)
O5	0,0084 (5)	0,0055 (5)	0,0049 (5)	-0,0012 (4)	-0,0016 (4)	-0,0006 (4)
<i>O5*</i>	<i>0,0092 (6)</i>	<i>0,0066 (6)</i>	<i>0,0051 (6)</i>	<i>-0,0014 (5)</i>	<i>-0,0020 (5)</i>	<i>0,0000 (5)</i>
O5**	0,0082 (4)	0,0058 (3)	0,0053 (4)	-0,0005 (3)	-0,0008 (3)	-0,0002 (3)
O6	0,0080 (5)	0,0066 (5)	0,0138 (6)	0,0020 (4)	0,0014 (5)	-0,0033 (4)
<i>O6*</i>	<i>0,0106 (6)</i>	<i>0,0085 (6)</i>	<i>0,0141 (7)</i>	<i>0,0022 (5)</i>	<i>0,0022 (6)</i>	<i>-0,0030 (5)</i>
O6**	0,0093 (5)	0,0074 (4)	0,0133 (4)	0,0017 (3)	0,0011 (4)	-0,0032 (3)

III-3-4-3 Description de la structure des composés $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Ba, Pb}$)

Les calculs de valence des liaisons montrent que les valences des cations sont 2+ pour M ($M = \text{Sr, Pb et Ba}$), 2+ pour Mn, 3+ pour Fe et 5+ pour P; voir les tableaux (4, 5 et 6) dans l'annexe II. Ces valeurs confirment les degrés d'oxydation des cations attendus dans ces structures et conduisent à la formulation suivante : $MMn^{\text{II}}_2Fe^{\text{III}}(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb, Ba}$).

Les principales distances interatomiques et les angles significatifs dans la structure de trois composés sont rassemblés dans le tableau (III-22).

Tableau (III-22) : Distances (Å) et angles interatomiques (°) dans la structure des phosphates $MMn^{\text{II}}_2Fe^{\text{III}}(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb, Ba}$)

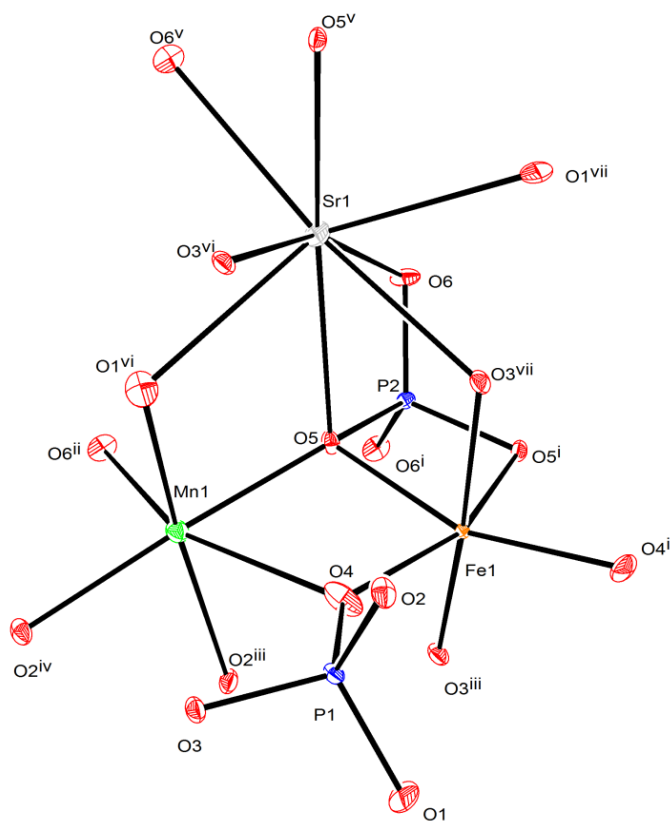
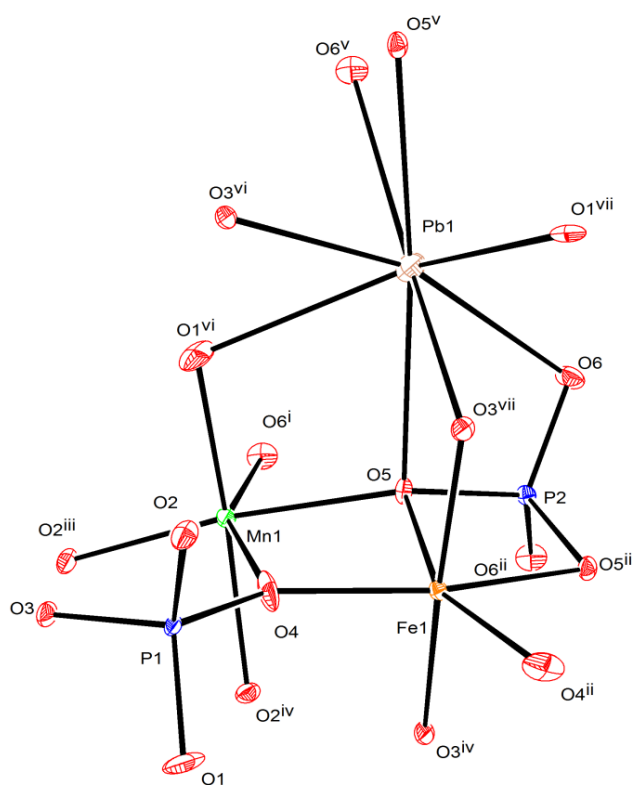
Atome	Distances P(1) - O (Å)	$SrMn^{\text{II}}_2Fe^{\text{III}}(PO_4)_3$	$PbMn^{\text{II}}_2Fe^{\text{III}}(PO_4)_3$	$BaMn^{\text{II}}_2Fe^{\text{III}}(PO_4)_3$
P(1)	P1—O1	1,527 (2)	1,524 (2)	1,533 (1)
	P1—O2	1,528 (2)	1,526 (2)	1,529 (1)
	P1—O3	1,541 (2)	1,548 (2)	1,541 (1)
	P1—O4	1,545 (2)	1,546 (2)	1,554 (1)
	Distance moyenne	1,536	1,537	1,539
	Angles O - P(1) - O (°)			
	O1—P1—O2	111,38 (9)	111,95 (1)	111,67 (6)
	O1—P1—O3	105,28 (9)	105,30 (1)	107,30 (6)
	O1—P1—O4	112,20 (1)	111,75 (1)	111,04 (7)
	O2—P1—O3	112,02 (8)	111,25 (9)	111,24 (6)
	O2—P1—O4	108,75 (9)	109,32 (1)	108,69 (6)
	O3—P1—O4	107,15 (9)	107,13 (1)	106,79 (6)
	Distances P(2) - O (Å)			
P(2)	P2—O5	1,564(1)	1,570 (2)	1,566 (1)
	P2—O5 ^v	1,564 (1)	1,570 (2)	1,566 (1)
	P2—O6	1,515 (1)	1,512 (2)	1,512 (1)
	P2—O6 ^v	1,515 (1)	1,512 (2)	1,512 (1)
	Distance moyenne	1,540	1,541	1,540
	Angles O - P(2) - O (°)			
	O6—P2—O6 ^v	116,15 (1)	115,41 (1)	115,01 (9)
	O6—P2—O5	106,65 (8)	107,94 (9)	108,22 (6)
	O6 ^v —P2—O5	112,86 (8)	112,55 (9)	112,19 (6)
	O6—P2—O5 ^v	112,86 (8)	112,55 (9)	112,19 (6)

	$O6^v-P2-O5^v$	106,66 (8)	107,94 (9)	108,22 (6)
	$O5-P2-O5^v$	100,67 (1)	99,34 (1)	100,03 (8)
	Distances Mn(1) - O (Å)			
Mn(1)	$Mn1-O1^i$	2,079 (2)	2,081 (2)	2,146 (1)
	$Mn1-O2^{vi}$	2,162 (1)	2,164 (2)	2,158 (1)
	$Mn1-O2^{iv}$	2,147 (1)	2,170 (2)	2,200 (1)
	$Mn1-O4$	2,533(2)	2,533 (2)	2,357 (1)
	$Mn1-O5$	2,175 (1)	2,174 (2)	2,222 (1)
	$Mn1-O6^{vii}$	2,150 (1)	2,133 (2)	2,142 (1)
	Distance moyenne	2,208	2,209	2,204
	Angles O - Mn(1) - O (°)			
	$O6^{vii}-Mn1-O1^i$	90,62 (6)	93,18 (7)	89,96 (4)
	$O6^{vii}-Mn1-O2^{vi}$	85,59 (6)	87,29 (7)	84,29 (4)
	$O1^i-Mn1-O2^{vi}$	103,66 (6)	102,38 (7)	101,01 (4)
	$O6^{vii}-Mn1-O2^{iv}$	100,15 (6)	100,59 (6)	96,48 (4)
	$O1^i-Mn1-O2^{iv}$	169,19 (7)	166,22 (7)	173,39 (4)
	$O2^{vi}-Mn1-O2^{iv}$	78,39 (6)	78,89 (7)	78,22 (5)
	$O6^{vii}-Mn1-O5$	86,63 (6)	86,33 (6)	82,52 (4)
	$O1^i-Mn1-O5$	86,10 (6)	87,10 (7)	87,97 (4)
	$O2^{vi}-Mn1-O5$	167,57 (6)	168,86 (6)	164,02 (4)
	$O2^{iv}-Mn1-O5$	93,48 (6)	93,32 (6)	94,35 (4)
	$O6^{vii}-Mn1-O4$	157,75 (6)	156,95 (6)	154,91 (4)
	$O1^i-Mn1-O4$	90,48 (6)	88,40 (7)	92,90 (4)
$O2^{vi}-Mn1-O4$	115,67 (5)	114,84 (6)	119,46 (4)	
$O2^{iv}-Mn1-O4$	79,18 (6)	78,76 (6)	81,91 (4)	
$O5-Mn1-O4$	71,28 (5)	70,77 (6)	72,69 (4)	
	Distances Fe(1) - O (Å)			
Fe(1)	$Fe1-O3^{iv}$	1,981 (1)	1,996 (2)	1,997 (1)
	$Fe1-O3^{ii}$	1,981 (1)	1,996 (2)	1,997 (1)
	$Fe1-O4^v$	1,924 (2)	1,924 (2)	1,938 (1)
	$Fe1-O4$	1,924 (2)	1,924 (2)	1,938 (1)
	$Fe1-O5^v$	2,097 (1)	2,083 (2)	2,079 (1)
	$Fe1-O5$	2,097 (1)	2,083 (2)	2,079 (1)
	Distance moyenne	2,001	2,001	2?005

Angles O - Mn(2) - O (°)				
	O4 ^v —Fe1—O4	117,72 (1)	118,17 (1)	120,36 (7)
	O4 ^v —Fe1—O3 ^{iv}	95,53 (7)	94,02 (7)	94,22 (5)
	O4—Fe1—O3 ^{iv}	89,56 (6)	90,10 (7)	88,86 (5)
	O4 ^v —Fe1—O3 ⁱⁱ	95,53 (7)	94,02 (7)	94,22 (5)
	O4—Fe1—O3 ⁱⁱ	89,56 (6)	90,10 (7)	88,86 (5)
	O3 ^{iv} —Fe1—O3 ⁱⁱ	170,16 (8)	171,98 (1)	173,81 (6)
	O4 ^v —Fe1—O5 ^v	86,51 (7)	86,23 (7)	85,00 (4)
	O4—Fe1—O5 ^v	155,18 (7)	155,08 (7)	154,09 (4)
	O3 ^{iv} —Fe1—O5 ^v	89,57 (6)	90,74 (6)	91,34 (4)
	O3 ⁱⁱ —Fe1—O5 ^v	82,36 (6)	82,68 (6)	83,59 (4)
	O4 ^v —Fe1—O5	155,18 (7)	155,08 (7)	154,09 (4)
	O4—Fe1—O5	86,51 (7)	86,23 (7)	85,00 (4)
	O3 ^{iv} —Fe1—O5	89,57 (6)	90,74 (6)	91,34 (4)
Distances M - O (Å)				
		Sr - O	Pb - O	Ba - O
M= Sr, Pb et Ba	M—O1 ⁱ	2,734 (2)	2,733 (2)	2,873 (1)
	M—O1 ⁱⁱ	2,734 (2)	2,733 (2)	2,873 (1)
	M—O3 ⁱ	2,602(1)	2,551 (2)	2,786 (1)
	M—O3 ⁱⁱ	2,602 (1)	2,551 (2)	2,786 (1)
	M—O5 ⁱⁱⁱ	2,736 (1)	2,742 (2)	2,809 (1)
	M—O5	2,736 (1)	2,742 (2)	2,809 (1)
	M—O6 ⁱⁱⁱ	2,629 (2)	2,732 (2)	2,680 (1)
	M—O6	2,629 (2)	2,732 (2)	2,680 (1)
	Distance moyenne	2,675	2,690	2,787

Code de symétrie: (i) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; (ii) $-x+3/2, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $-x+1, y, -z+3/2$; (iv) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (v) $-x+2, y, -z+3/2$; (vi) $-x+3/2, -y+1/2, z-1/2$; (vii) $x, -y+1, z-1/2$.

Les figures (III-38), (III-39) et (III-40), représentent les unités asymétriques illustrant l'enchaînement des polyèdres et l'agitation de chaque atome.

Figure (III-38) : Unité asymétrique du phosphate $\text{SrMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ Figure (III-39) : Unité asymétrique du phosphate $\text{PbMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

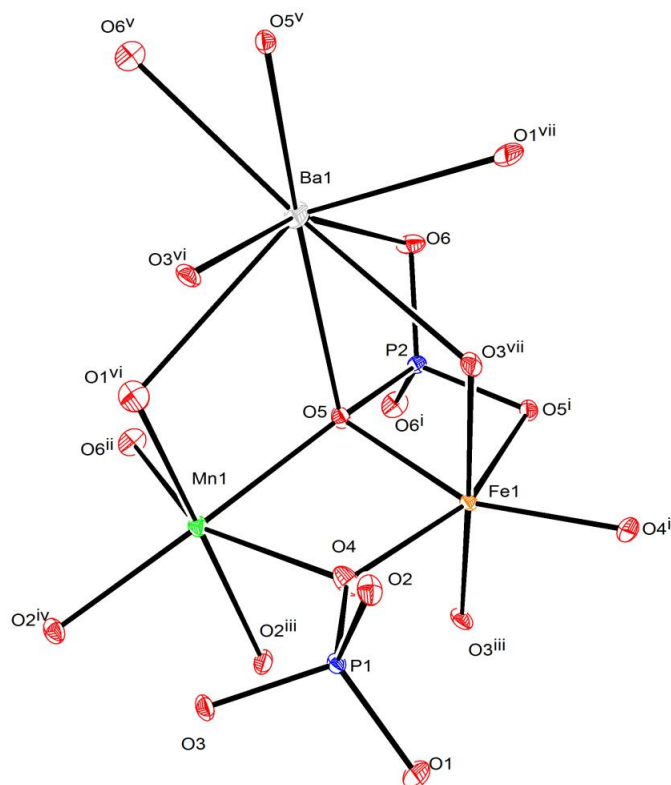


Figure (III-40) : Unité asymétrique du phosphate $BaMn_2Fe(PO_4)_3$

Les atomes de phosphore, dans la structure de cette série, sont entourés par quatre atomes oxygènes pour former deux types de tétraèdre $P(1)O_4$ et $P(2)O_4$. Les distances $P(1) - O$ varient entre $1,527(2)\text{Å}$ et $1,545(2)\text{Å}$ pour le phosphate $SrMn_2Fe(PO_4)_3$ (Figure III-41a), entre $1,524(2)\text{Å}$ et $1,548(2)\text{Å}$ pour $PbMn_2Fe(PO_4)_3$ (Figure III-41b) et entre $1,529(1)\text{Å}$ et $1,554(1)\text{Å}$ pour $BaMn_2Fe(PO_4)_3$ (Figure III-41c). Alors que l'atome $P(2)$ est entouré par deux paires d'atomes d'oxygène avec deux courtes distances et deux autres plus longues. Les distances $P(2) - O$ sont comprises entre $1,515(1)\text{Å}$ et $1,564(1)\text{Å}$ avec une distance moyenne de $1,540\text{Å}$ dans $SrMn_2Fe(PO_4)_3$ (Figure III-42a), entre $1,512(2)\text{Å}$ et $1,570(2)\text{Å}$ avec une distance moyenne de $1,541\text{Å}$ dans $PbMn_2Fe(PO_4)_3$ (Figure III-42b) et entre $1,512(1)\text{Å}$ et $1,566(1)\text{Å}$ avec une distance moyenne de $1,540\text{Å}$ dans $BaMn_2Fe(PO_4)_3$ (Figure III-42c).

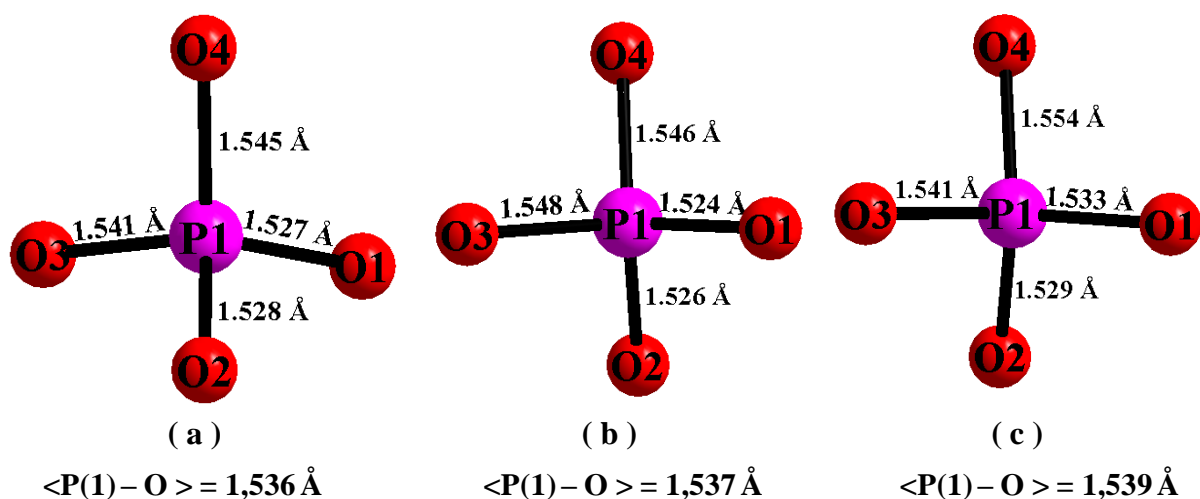


Figure (III-41) : Environnement de l'atome P(1) dans la structure (a) $\text{SrMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, (b) $\text{PbMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et (c) $\text{BaMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

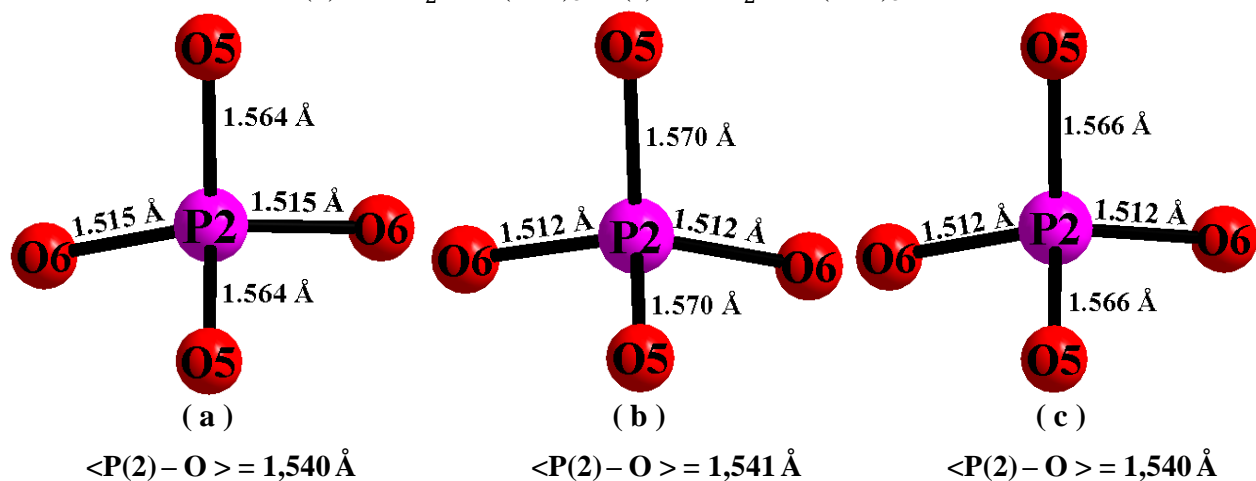


Figure (III-42) : Environnement de l'atome P(2) dans la structure (a) $\text{SrMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, (b) $\text{PbMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et (c) $\text{BaMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Les atomes de Fe, dans les trois composés, se trouvent dans un environnement octaédrique $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ légèrement déformé. Les distances $\text{Fe}(1) - \text{O}$ sont dans l'intervalle $1,924(1)\text{ \AA} - 2,097(1)\text{ \AA}$ avec une distance moyenne $2,001\text{ \AA}$ dans la structure de $\text{SrMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-43a), $1,924(2)\text{ \AA} - 2,083(2)\text{ \AA}$ avec une distance moyenne $2,001\text{ \AA}$ dans $\text{PbMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-43b) et dans l'intervalle $1,938(1)\text{ \AA} - 2,079(1)\text{ \AA}$ avec une distance moyenne $2,005\text{ \AA}$ dans la structure du phosphate $\text{BaMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-43c). Ces distances sont en bon accord avec la valeur prédite de $2,04\text{ \AA}$ résultant de la somme des rayons ioniques données par Shannon pour un Fe^{3+} avec coordinance égale à 6. Il convient ici de signaler que la légère déformation des octaèdres $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ provient de l'interaction atomiques avec d'autres polyèdres dans le réseau tridimensionnel ; comme nous le verrons ci-après.

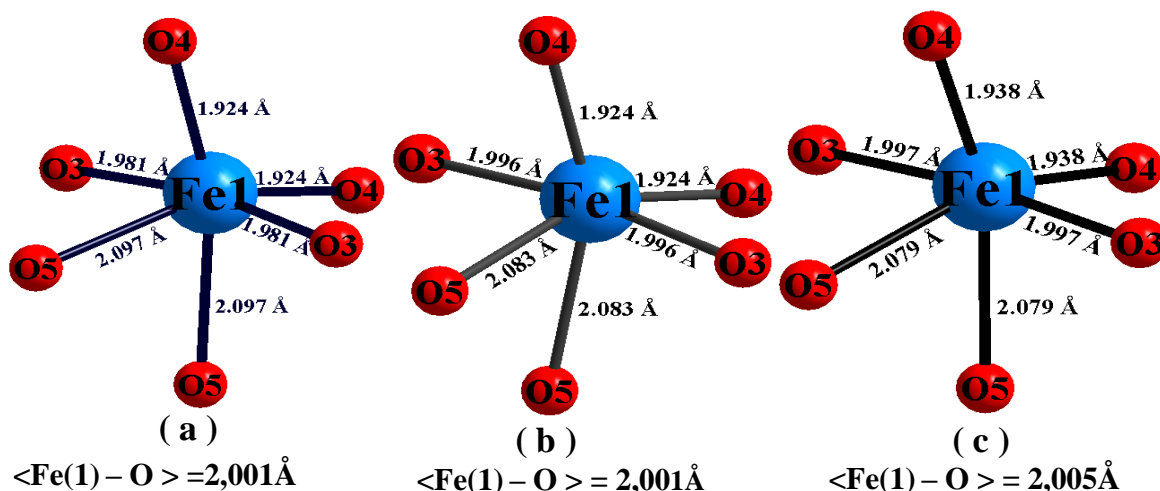


Figure (III-43) : Environnement de l'atome Fe(1) dans la structure (a) $\text{SrMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, (b) $\text{PbMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et (c) $\text{BaMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Dans ces structures, tous les atomes de Mn adoptent un environnement octaédrique $\text{Mn}(1)\text{O}_6$ déformé avec les distances $\text{Mn}(1) - \text{O}$ varient entre $2,079(2) \text{ \AA}$ et $2,533(2) \text{ \AA}$ avec une distance moyenne $\langle \text{Mn}(1) - \text{O} \rangle = 2,208 \text{ \AA}$ dans $\text{SrMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-44a), entre $2,081(2) \text{ \AA}$ et $2,533(2) \text{ \AA}$ avec une distance moyenne de $2,209 \text{ \AA}$ dans $\text{PbMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-44b), et entre $2,142(1) \text{ \AA}$ et $2,357(1) \text{ \AA}$ avec une distance moyenne de $2,204 \text{ \AA}$ dans $\text{BaMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-44c).

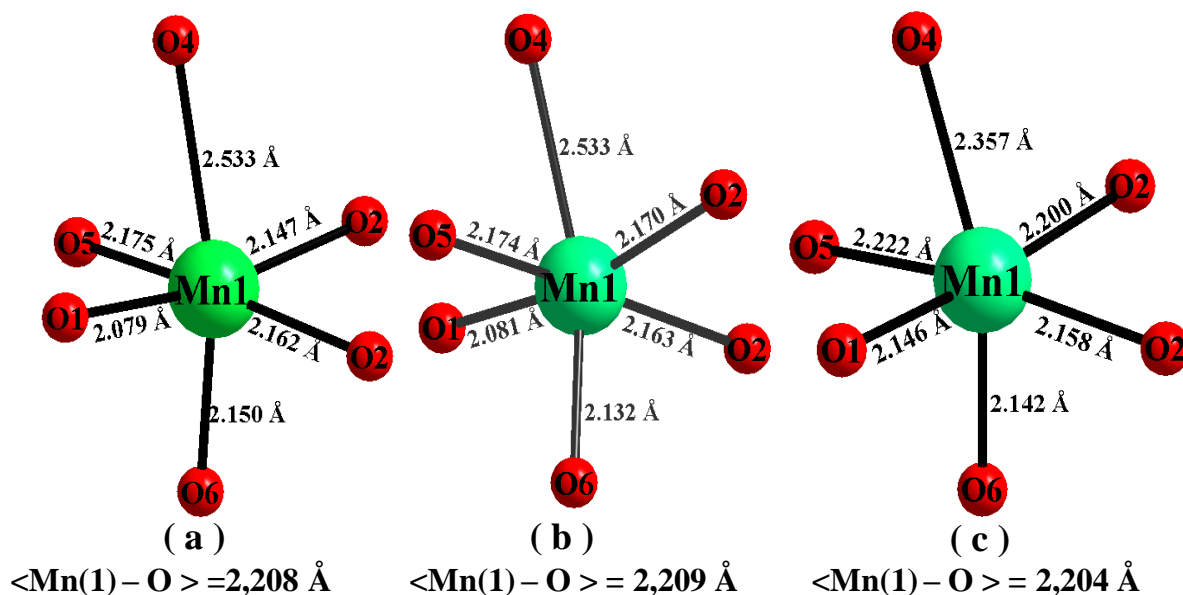


Figure (III-44) : Environnement de l'atome Mn(1) dans la structure (a) $\text{SrMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, (b) $\text{PbMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et (c) $\text{BaMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Les cations $M = \text{Sr}, \text{Pb}$ et Ba sont localisés dans des polyèdres formés de huit atomes d'oxygène figure (III-45a, b et c).

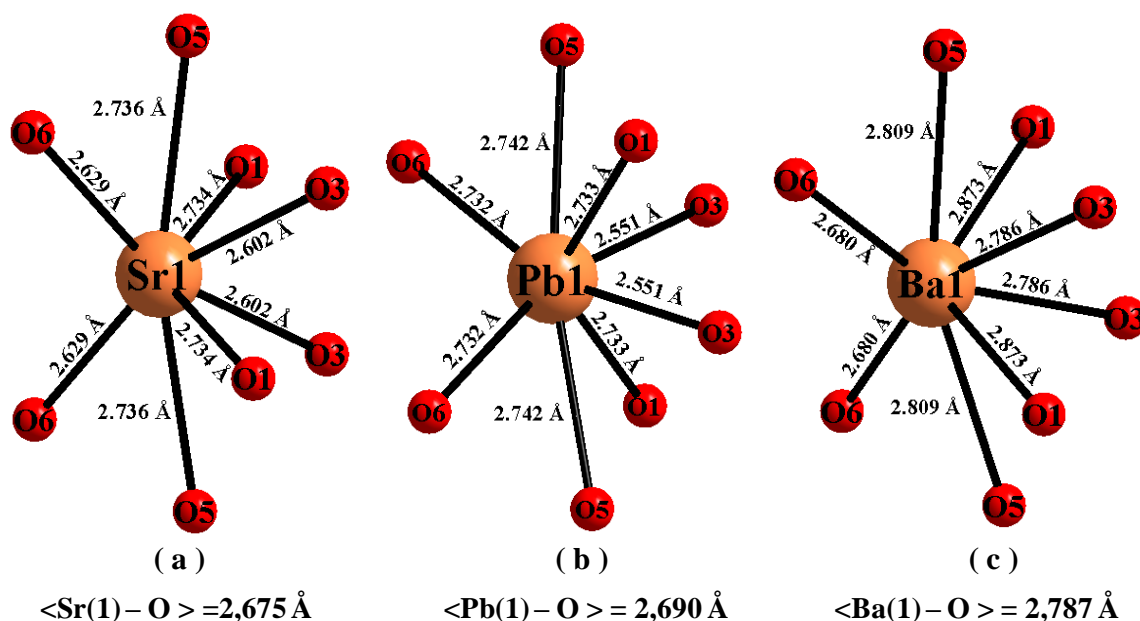


Figure (III-45) : Environnement des atomes Sr, Pb et Ba dans la structure
 (a) $\text{SrMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, (b) $\text{PbMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ et (c) $\text{BaMn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Les octaèdres $\text{Mn}(1)\text{O}_6$ forment des dimères $\text{Mn}(1)_2\text{O}_{10}$ en partageant une arête $\text{O}(2)-\text{O}(2)$ de longueur de $2,726 \text{ \AA}$ dans le $\text{SrMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, de $2,753 \text{ \AA}$ dans le $\text{PbMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et de $2,750 \text{ \AA}$ dans le $\text{BaMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-46). Dans ces dimères, la distance entre les deux centres $\text{Mn}(1)$ est de $3,230 \text{ \AA}$ dans le $\text{SrMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, de $3,218 \text{ \AA}$ dans le $\text{PbMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et de $3,303 \text{ \AA}$ dans le $\text{BaMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

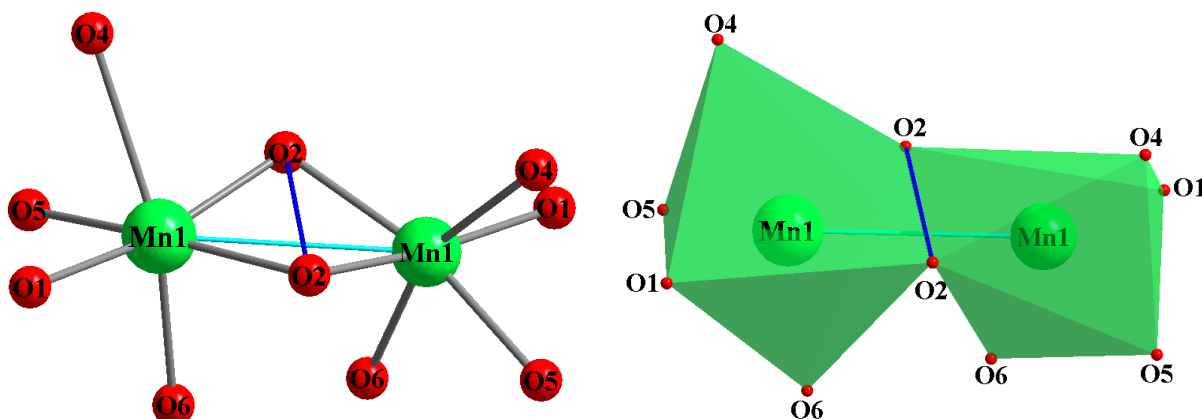


Figure (III-46) : Dimère $\text{Mn}(1)_2\text{O}_{10}$ dans la structure des phosphates $MMn_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$
 ($M = \text{Sr, Pb et Pb}$)

Chaque dimère partage deux arêtes opposées avec deux octaèdres $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ pour former des chaînes infinies en zigzag suivant la direction $[001]$. Nous présentons un modèle de ces chaînes sur la figure (III-47). On peut signaler que ce type d'enchaînement « octaèdre - dimère - octaèdre » est observé dans les phosphates de type Alluaudite.

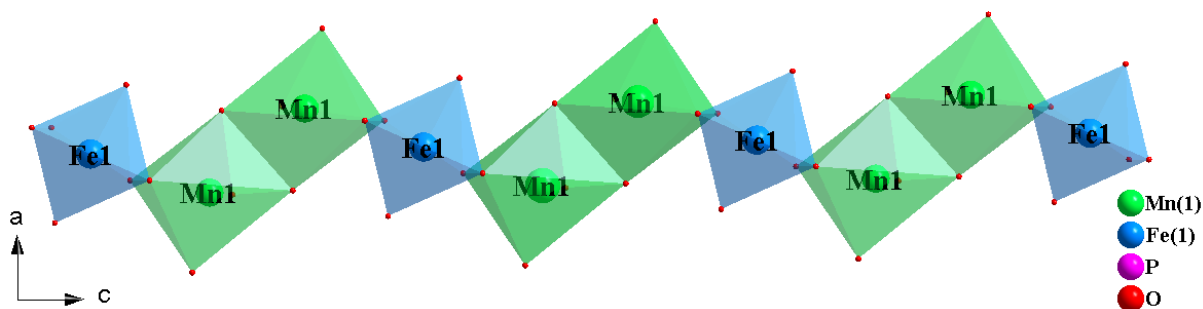


Figure (III-47) : Enchaînement des octaèdres FeO_6 et des dimères $Mn(1)_2O_{10}$ suivant la direction $[001]$ dans la structure des phosphates $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb et Pb}$)

Ces chaînes disposées suivant l'axe \vec{c} sont interconnectées entre elles par l'intermédiaire des tétraèdres $P(1)O_4$, en partageant les sommets, pour former deux types de feuillets perpendiculaires à l'axe \vec{b} . Le premier feuillet est situé au voisinage de $b \approx 0,15$ et $b \approx 0,65$ (Figures III-48a et III-48b). Le deuxième feuillet est identique au premier mais décalé de 90° et il est situé au voisinage de $b \approx 0,35$ et $b \approx 0,85$ (Figures III-49a et III-49b).

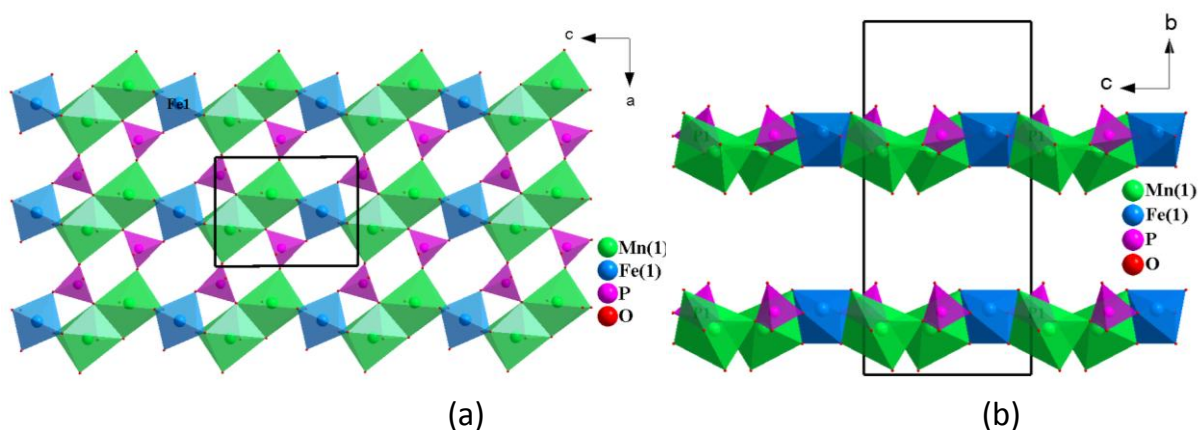


Figure (III-48) : Représentation du premier feuillet dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) (a) et dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) (b)

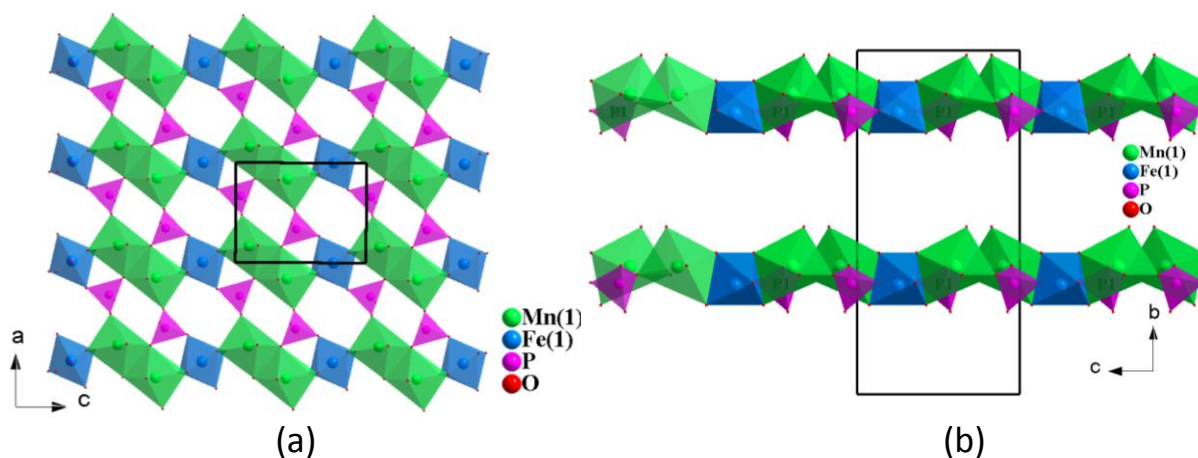


Figure (III-49) : Représentation du deuxième feuillet dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) (a) et dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) (b)

Ces feuillets sont connectés deux à deux par les sommets des tétraèdres $P(1)O_4$, des octaèdres $Fe(1)O_6$ et des octaèdres $Mn(1)O_6$ formant des doubles feuillets (Figure III-50).

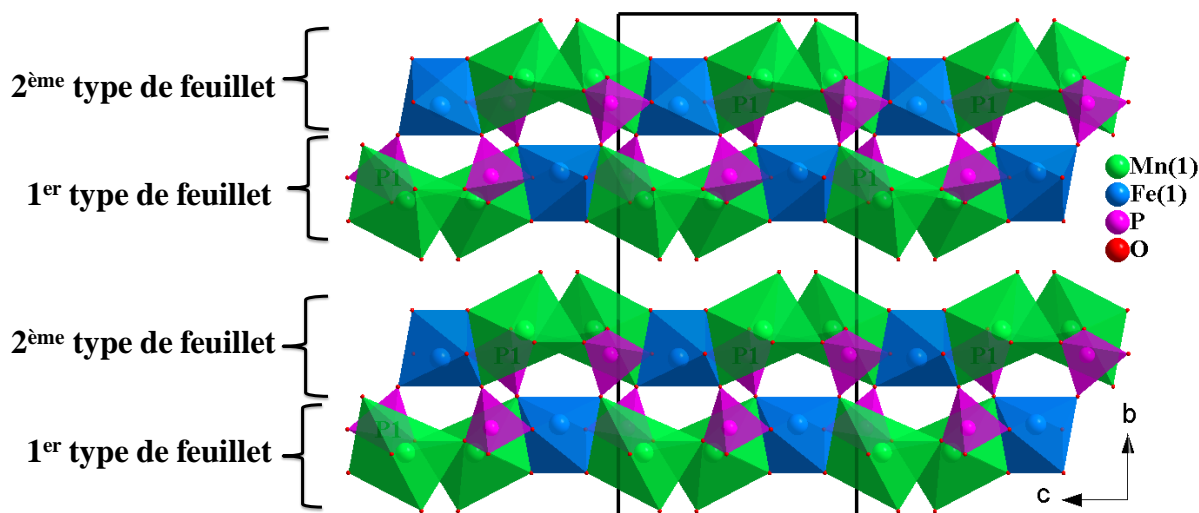


Figure (III-50) : Connexions de deux types de feuillets dans le plan (\vec{b}, \vec{c})

Deux paires de feuillets sont connectés entre eux par les tétraèdres $P(2)O_4$. Ces derniers n'appartiennent à aucun des feuillets. En effet, le tétraèdre $P(2)O_4$ est lié par une arête commune avec l'octaèdre FeO_6 . Les deux sommets restants de $P(2)O_4$ sont mis en commun avec deux octaèdres MnO_6 appartenant à la paire de feuillets voisine. Nous donnons sur les figures (III-51) et (III-52) la connexion de ces paires de feuillets dans les plans (100) et (001) conduisant à un enchaînement tridimensionnel délimitant des espaces vides, de différentes formes, dirigées suivant l'axe \vec{a} , ainsi, des larges tunnels suivant l'axe \vec{c} où se logent les cations bivalents ($M = \text{Sr}, \text{Pb}$ ou Ba).

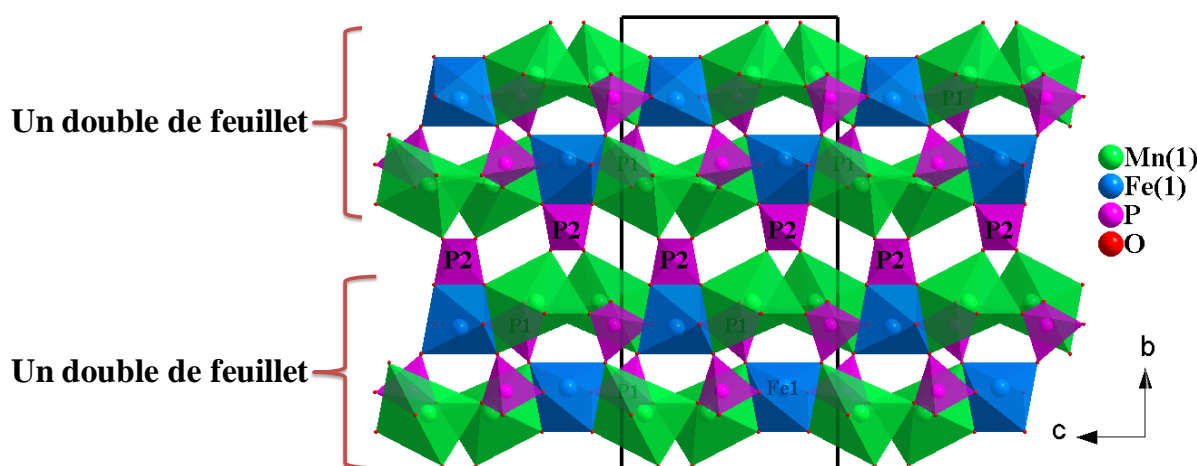


Figure (III-51) : Empilement des doubles feuillets dans la structure des phosphates $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr}, \text{Pb}$ et Ba) dans le plan (\vec{b}, \vec{c})

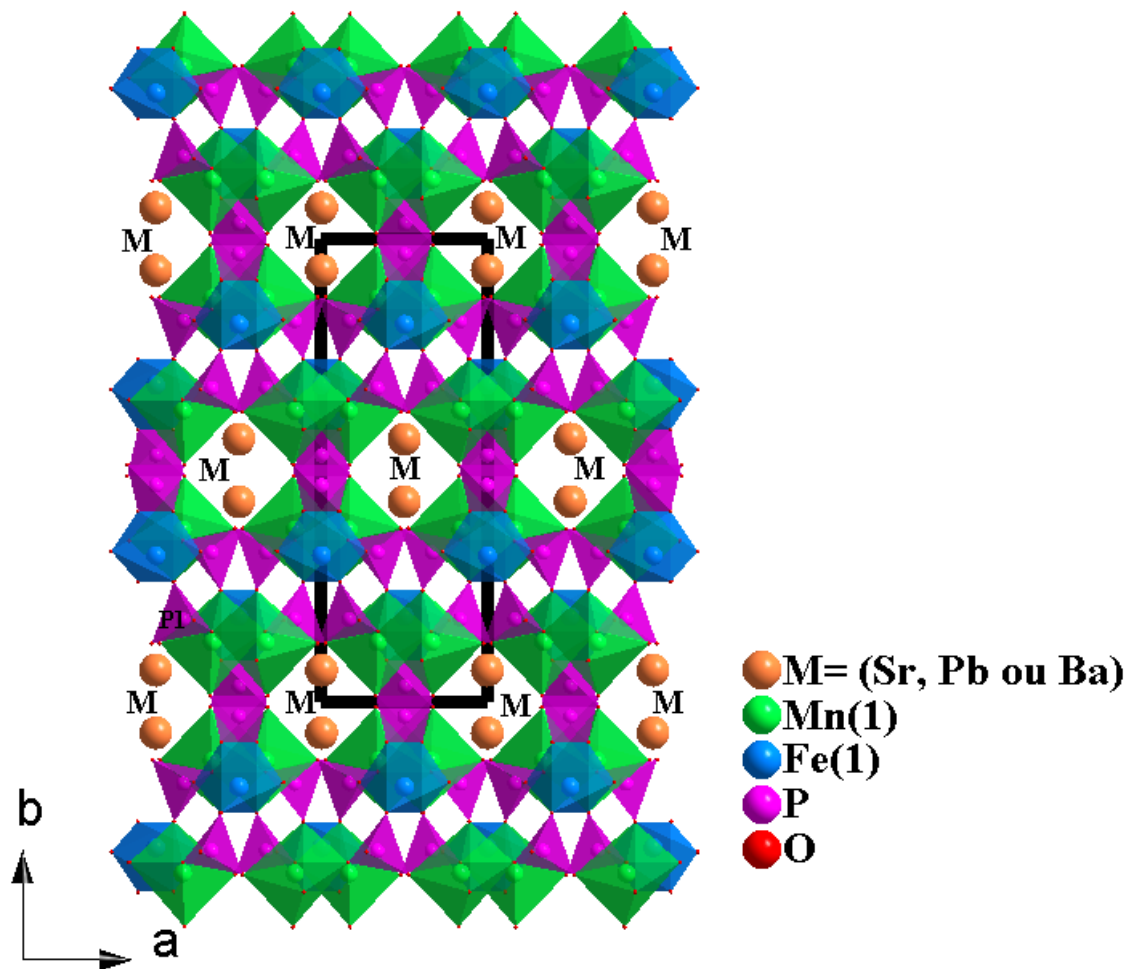


Figure (III-52) : Projection de la structure des phosphates $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr}$ ou Ba) suivant l'axe c

Sur la figure (III-53), nous avons présenté la forme des tunnels qui sont occupés par les cations bivalents (Sr^{2+} , Pb^{2+} ou Ba^{2+}) dans la structure des phosphates $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$ et Pb). Chaque tunnel est formé par l'enchaînement de deux octaèdres MnO_6 , deux octaèdres FeO_6 et quatre tétraèdres PO_4 . Les tunnels sont localisés autour des positions $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$.

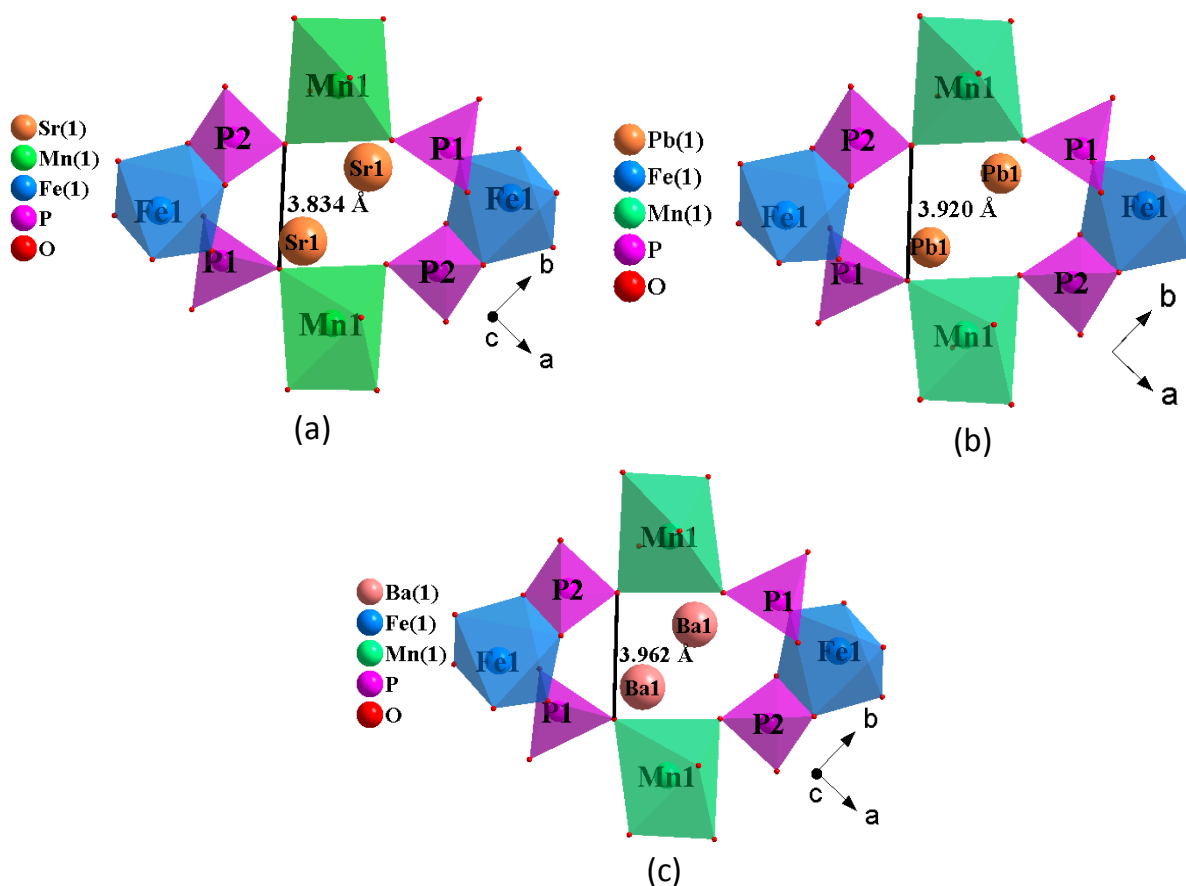


Figure (III-53) : Formes et dimensions des tunnels dans les structures des phosphates $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr et Ba}$)

Un examen attentif des données bibliographiques consacrées aux monophosphates à base de fer et de cations bivalents avec la formule générale $MM'_2Fe^{\text{III}}(PO_4)_3$ ($M, M' = \text{cations bivalents}$), montre qu'un grand nombre de ces phosphates ont des structures isotypes de celle $\alpha\text{-CrPO}_4$. Toutefois, les phosphates $MMn_2^{\text{II}}Fe^{\text{III}}(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb, Ba, Ca et Cd}$), objet du présent chapitre, ainsi que $\text{CaZn}_2\text{Fe}(PO_4)_3$ ^[56] font exception de cette famille puisqu'ils cristallisent dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace $Pbcn$ pour $M = \text{Sr, Pb et Ba}$ et dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$ pour $M = \text{Ca et Cd}$; tandis que le phosphate $\text{CaZn}_2\text{Fe}(PO_4)_3$ ^[56] cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$. Les données cristallographiques de ces phosphates sont rassemblées dans le tableau III-23.

Tableau (III-23) : Données cristallographiques des phosphates $MM'_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ($M, M' = \text{cations bivalents}$)

Phosphate	Paramètres et volume des mailles					Groupe d'espace	Réf.
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	V(Å ³)		
$\text{SrNi}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	10,388 (1)	13,159(1)	6,512 (7)	-	890,15(1)	Imma	97
$\text{SrCo}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	10,4097(2)	13,2714(3)	6,5481(2)	-	904,63(4)	Imma	98
$\text{SrFe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	10,452 (3)	13,429 (3)	6,528 (2)	-	916,26(2)	Imma	111
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1,4}\text{Mg}_{0,6})^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	10,481(5)	13,331(6)	6,596(3)	-	921,74	Imma	117
$\text{Ba}(\text{Fe}_{1,4}\text{Mg}_{0,6})^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	10,555(4)	13,395(5)	6,642(3)	-	939,19	Imma	117
$\text{BaFe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	10,524(3)	13,4454(4)	6,6411(2)	-	939,75	Imma	118
$\text{CaNi}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	10,313 (3)	13,114 (3)	6,441 (2)	-	871,00(4)	Imma	119
$\text{BaCo}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	10,507(2)	13,316 (3)	6,647 (2)	-	929,94(4)	Imma	120
$\text{PbCo}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	10,433(5)	13,2811(2)	6,5746(4)	-	910,95(7)	Imma	120
$\text{CaZn}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	8,562 (3)	15,270 (5)	8,119 (3)	117,79(2)	939,06(6)	P2 ₁ /c	195
$\text{SrMn}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	6,430 (3)	17,846 (7)	8,491 (3)	-	974,37(7)	Pbcn	205 Présent travail
$\text{PbMn}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	6,475 (1)	17,964 (4)	8,467 (2)	-	984,81(4)	Pbcn	Présent travail
$\text{BaMn}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	6,590 (2)	17,647 (4)	8,511 (2)	-	989,70(4)	Pbcn	205 Présent travail
$\text{Ca}_{1,54}\text{Mn}^{\text{II}}_{1,46}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	12,349 (2)	12,657 (2)	6,465 (1)	115,67(1)	910,70(3)	C2/c	233 Présent travail
$\text{Cd}_{0,66}\text{Mn}^{\text{II}}_{2,34}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	12,157 (2)	12,623 (2)	6,431 (1)	115,20 (1)	892,91(3)	C2/c	233 Présent travail

III-3-4-4 Synthèse des phases $MMn_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Pb, Sr et Ba}$) sous forme pulvérulente

Devant la difficulté de synthétiser les phosphates à valence mixte $MMn_2^{2+}\text{Mn}^{3+}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Pb, Sr et Ba}$) sous forme de poudre, nous avons tenté la synthèse des phases $MMn_2^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$ sous forme pulvérulente. La synthèse est réalisée par voie solide selon un schéma réactionnel que nous préciserons par la suite.

a) Synthèse de la poudre des phosphates $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr et Pb}$)

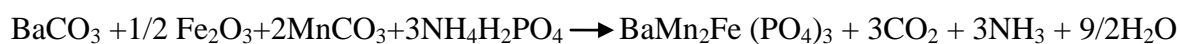
La synthèse de la poudre des phosphates $SrMn_2Fe(PO_4)_3$ et $PbMn_2Fe(PO_4)_3$ a été réalisée à partir des quantités stœchiométriques de $M(NO_3)_2$ ($M = \text{Sr et Pb}$), Fe (métallique), Mn (métallique) et $NH_4H_2PO_4$. Chaque réactif est dissout séparément dans un bécher contenant l'eau distillé. Nous ajoutons pour le fer métallique et le manganèse métallique une petite quantité d'acide nitrique 2N. Ces quatre solutions sont mélangées dans un bécher de volume 100 ml et maintenues sous agitation magnétique pendant une nuit.

Après évaporation du mélange réactionnel, nous obtenons une poudre noire. Cette dernière est traitée progressivement entre 200°C et 500°C , pour dégager les nitrates. Le produit obtenu a été finement broyé dans un mortier d'agate puis placé dans une nacelle de platine afin de subir des traitements thermiques à des températures variant de 600 à 900°C pour $SrMn_2Fe(PO_4)_3$ et de 600°C à 750°C pour $PbMn_2Fe(PO_4)_3$, entrecoupé du broyage afin d'augmenter la réactivité chimique des réactifs. Les poudres obtenues en fin de traitement thermique ont une couleur jaune. La pureté des phases est suivie par l'analyse par diffraction des rayons-X en comparant les diagrammes de poudres expérimentaux et ceux théoriques obtenus à partir des données cristallographiques de ces phases.

Il est à signaler que l'essai de synthèse de la poudre $BaMn_2Fe(PO_4)_3$ dans les mêmes conditions que les phases au Sr et Pb n'est pas concluant, en effet l'analyse par DRX montre l'existence des raies de la phase $BaMn_2Fe(PO_4)_3$ avec des raies en plus non identifiées.

b) Synthèse de la poudre du phosphate $BaMn_2Fe(PO_4)_3$

Le phosphate $BaMn_2Fe(PO_4)_3$ a été synthétisé sous forme de poudre par la voie solide-solide- selon le schéma réactionnel suivant:



Les produits de départ, pris en proportions stœchiométriques, sont mélangés intimement dans un mortier d'agate. Le mélange est soumis à des traitements thermiques progressifs effectués dans un creuset en platine à des paliers de température allant de 200 à 900°C pendant 24 heures pour chaque palier. Ces paliers sont entrecoupés du broyage pour assurer l'homogénéité du produit et favoriser la diffusion à l'état solide.

III-3-4-5 Identification des produits obtenus par DRX sur poudre

L'identification des phases par diffraction des rayons-X sur poudre a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 du laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux

(voir les techniques de caractérisation dans l'annexe 1). Au cours de différentes étapes de synthèse, l'évolution de la réaction a été suivie par diffraction de RX sur poudre jusqu'à l'obtention des diffractogrammes semblables à ceux calculés théoriquement à l'aide du programme **PowderCell** à partir des données de diffractions des RX sur monocristal des phases correspondantes.

III-3-4-6 Affinement des paramètres de maille

Les diagrammes de diffraction, de ces phases, ont été enregistrés dans le domaine angulaire ou $10 - 60^\circ$ (2θ) avec un pas de 0.02° en (2θ) et un temps de mesure de 10 s. La longueur d'onde du rayonnement X utilisée est celle du cuivre $K\alpha_1 = 1,5407\text{\AA}$. L'affinement du profil total du diagramme expérimental par la méthode de Rietveld en utilisant l'option « pattern Matching » a été réalisé à l'aide du programme Jana 2006.

Nous constatons qu'il y a une bonne correspondance entre le diagramme observé et simulé pour les trois phases $MMn_2Fe(PO_4)_3$ comme le montre les figures (III- 54), (III- 55), (III- 56) et les facteurs de mérites regroupés dans le tableau (III-23). Les paramètres de maille affinés issus de la modélisation des diagrammes de poudre sont rassemblés également dans le tableau (III-23).

Tableau (III-23) : Résultat de l'affinement des paramètres des mailles et du profile total des diagrammes de poudre des phosphates $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb et Ba}$)

	$BaMn_2Fe(PO_4)_3$	$PbMn_2Fe(PO_4)_3$	$SrMn_2Fe(PO_4)_3$
$a(\text{\AA})$	6,5865(1)	6,4811(1)	6,4201(1)
$b(\text{\AA})$	17,6543(1)	17,9549(1)	17,7815(1)
$c(\text{\AA})$	8,5129(1)	8,4719(1)	8,4775(1)
$V(\text{\AA}^3)$	989,9	985,9	967,8
R_p	9,53	8,66	14,91
wR_p	12,93	13,26	19,54
GOF	1,53	2,01	1,35

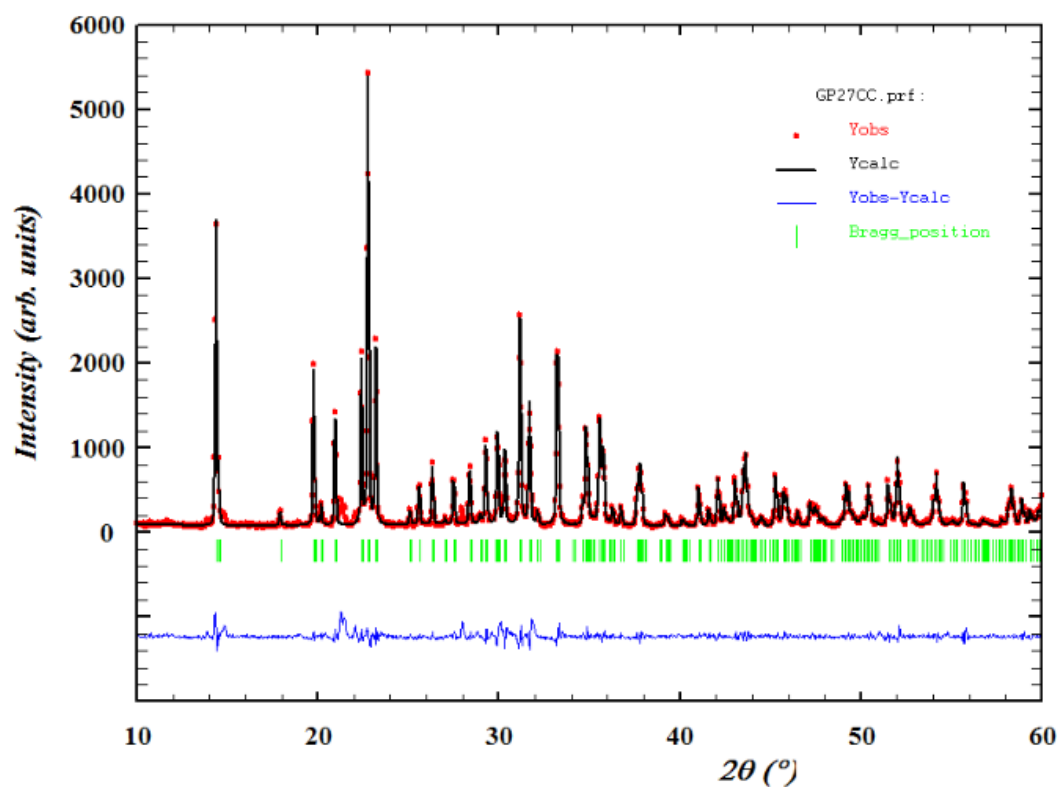


Figure (III-54) : Diffractogrammes de $\text{SrMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$: diagramme observé, calculé et leur différence

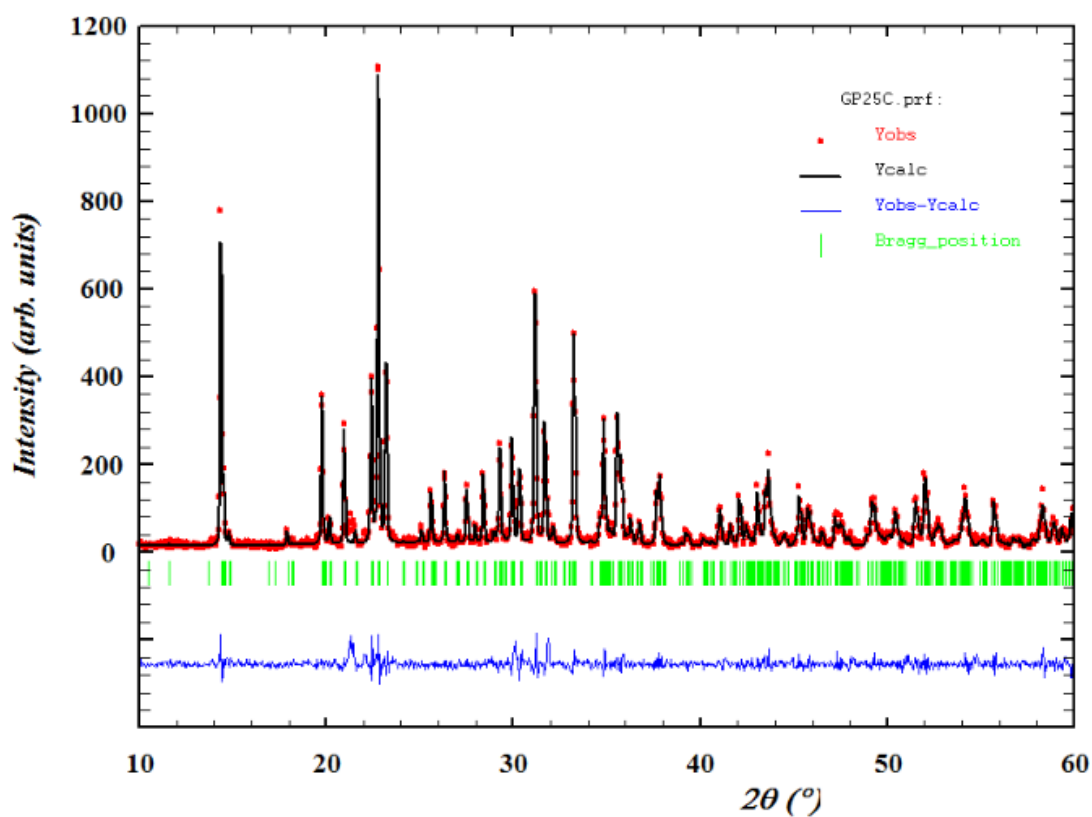


Figure (III-55) : Diffractogrammes de $\text{PbMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$: diagramme observé, calculé et leur différence

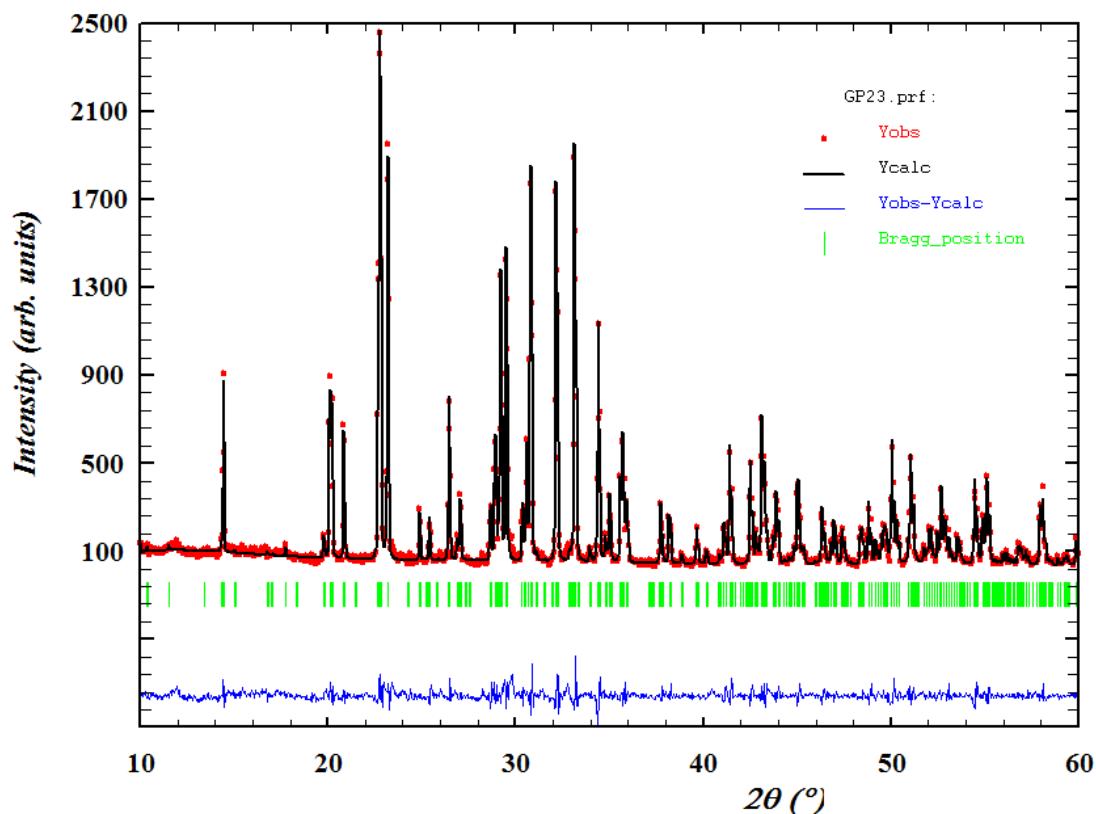


Figure (III-56) : Diffractogrammes de $BaMn_2Fe(PO_4)_3$: diagramme observé, calculé et leur différence

III-3-4-7 Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges des poudres des phosphates $SrMn_2Fe(PO_4)_3$, $BaMn_2Fe(PO_4)_3$ et $PbMn_2Fe(PO_4)_3$, sont représentés sur la figure (III- 57). Nous observons que les spectres obtenus pour ces échantillons présentent la même allure générale.

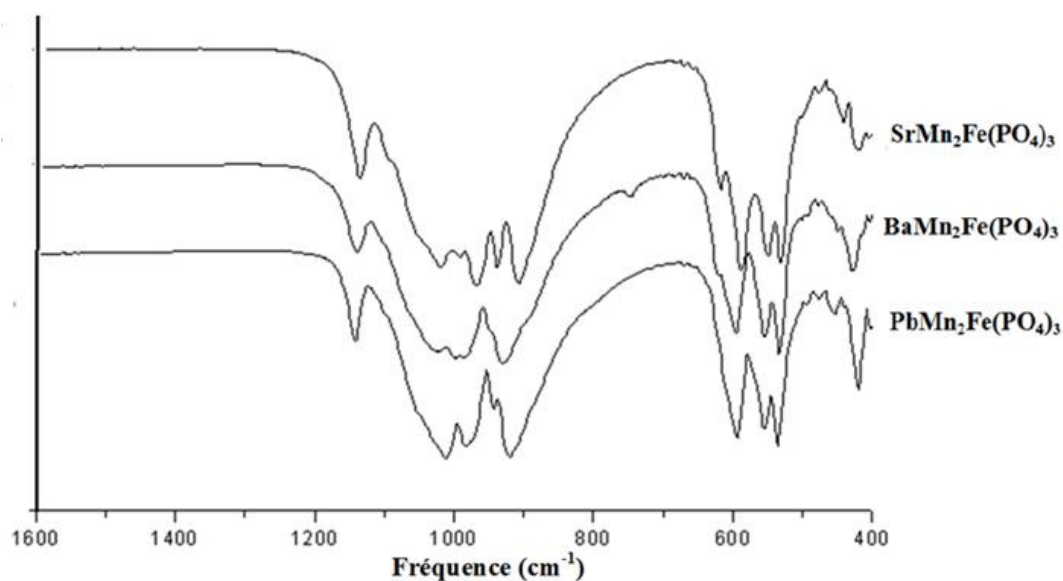


Figure (III-57) : Spectres d'absorption infrarouge des phosphates $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Ba et Pb}$)

Ces spectres présentent :

- Le domaine de vibration qui est situés entre 400 cm^{-1} et 600 cm^{-1} , correspond aux vibrations de déformation antisymétrique et symétrique des groupements PO_4 .
- Le domaine de vibration situés entre 900 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} , correspond aux vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique.

Le tableau (III-24) rassemble les bandes relatives aux modes de vibration des phosphates $SrMn_2Fe(PO_4)_3$, $BaMn_2Fe(PO_4)_3$ et $PbMn_2Fe(PO_4)_3$, ainsi que leurs attributions.

Tableau (III-24) : les modes de vibration par spectroscopie infrarouge des phosphates $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Ba et Pb}$)

Nombre d'onde (cm^{-1}) de bande observée	Groupement fonctionnel	Mode de vibration
987 1065 1135	P-O dans les groupes $(PO_4)^{3-}$.	Élongation (valence) symétriques et antisymétriques.
408 528 576	O-P-O dans les groupes $(PO_4)^{3-}$	Déformation symétriques et antisymétrique

III-4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse et l'étude structurale de huit nouveaux phosphates obtenus par la méthode hydrothermale et la diffusion à l'état solide.

L'investigation hydrothermale des systèmes ternaires $MO-MnO-P_2O_5$ ($M = \text{Sr, Pb et Ba}$) avec le rapport molaire $M : Mn : P = 1 : 3 : 3$, nous a permis d'isoler des cristaux de trois nouveaux phosphates de formule générale $MMn_2^{\text{II}}Mn^{\text{III}}(PO_4)_3$ ($M = \text{Ba, Sr, Pb}$). Les structures cristalline de ces nouveaux phosphates ont été résolues et discutées. Trois phosphates à valence mixte de Mn, en occurrence $MMn_2^{\text{II}}Mn^{\text{III}}(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb, Ba}$), sont isotypes et présentent une structure de type $\alpha\text{-CrPO}_4$. Ils cristallisent dans une maille orthorhombique de groupe d'espace $Imma$, leur structure est formée à partir de tétraèdres PO_4 , d'octaèdres $Mn^{\text{II}}O_6$ et $Mn^{\text{III}}O_6$. L'association de ces polyèdres conduit à une charpente tridimensionnelle libérant des tunnels occupés part les cations bivalents M^{II} ($M = \text{Sr, Pb, Ba}$).

Des essais de synthèse de ces phosphates sous forme poudre n'ont pas été concluants. En effet, la présence du manganèse avec deux valences (Mn^{II}) et (Mn^{III}) peut être à l'origine de la difficulté de la synthèse de ces phases sous forme pulvérulente.

De même, l'exploration des systèmes quaternaires $MO - MnO - Fe_2O_3 - P_2O_5$ ($M = \text{cation bivalent}$) avec le rapport molaire $M : Mn : Fe : P = 1 : 2 : 1 : 3$ par la diffusion à l'état solide nous a permis d'isoler des cristaux de cinq nouvelles phases :

Deux phases, $Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO_4)_3$ et $Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO_4)_3$, sont de type Alluaudite. Elles cristallisent dans un système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$. La structure tridimensionnelle de ces phases est construite par l'assemblage des tétraèdres PO_4 et d'octaèdres $(Fe(1)/Mn(1))O_6$, $(Ca(1)/Mn(2))O_6$ ou $(Cd(1)/Mn(2))O_6$ via des arêtes et des sommets délimitant de larges tunnels, parallèle à l'axe c , occupés par $Ca(2)$ et $Ca(3)$ dans la phase au Ca et par $Cd(2)$ et $Cd(3)/Mn(3)$ dans la phase au Cd. Les structures de ces composés présentent un désordre cationique.

Trois phases de formule générale $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = \text{Sr, Pb, Ba}$) qui cristallisent dans un système orthorhombique avec un groupe d'espace $Pbcn$. Leur structure peut être décrite à partir des couches formées à partir de tétraèdres PO_4 , d'octaèdres $Mn^{\text{II}}O_6$ et $Fe^{\text{III}}O_6$. Ces couches sont associées deux à deux pour former des paires de couches. L'assemblage de ces paires de couches conduit à une charpente tridimensionnelle délimitant des tunnels suivant l'axe \vec{c} . Nous avons également synthétisé ces dernières phases sous forme de poudre par la diffusion à l'état solide.

Chapitre IV

Synthèse et étude structurale de nouveaux phosphates $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ ($M = Sr, Ba$)

IV-1 Introduction

Les phosphates à base de métaux de transitions de formule générale $M_xM'_y(PO_4)_4$ (M est un cation mono ou bivalent, M' est un métal de transition et x, y sont des indices qui dépendent du degré d'oxydation de M et M'), avec $M+M'/P = 5/4$, ont suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs. Cet intérêt se justifie par leurs structures cristallines qui cristallisent dans différents types structuraux avec des caractéristiques particulières, telle que, la présence des espaces où peuvent s'insérer différents cations, ainsi que par leurs propriétés électriques ^{[4][234]} et magnétiques ^{[19] [172][176][235]} intéressantes. Le tableau (IV-1) résume les données cristallographiques de quelques phosphates caractérisés par un rapport (Métal / Phosphore) = 5/4.

Tableau (IV-1) : Données cristallographiques de quelques phosphates $M_xM'_y(PO_4)_4$ (M = cation mono ou bivalent, M' = métal de transition) dont le rapport Cation/ Phosphore = 5/4

Composé	Système cristallin et groupe d'espace	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	V(Å) ³	Réf,
$Pb_3Fe_2(PO_4)_4$	Monoclinique P2 ₁ /c	9,007(6)	9,057 (6)	9,306(6)	116,88(4)	677,1(8)	180
$Pb_3Cr_2(PO_4)_4$	Tétragonale P4 ₁ 2 ₁ 2	9,597	9,597	4,80		442,1(1)	181
$Ba_2Bi_2Mn(PO_4)_4$	Orthorhombique Pnma	9,052(5)	15,63(8)	10,29(5)		1455,6(1)	182
$Ba_2Bi_2Ni(PO_4)_4$	Orthorhombique Pnma	9,073(2)	15,48(3)	10,17(2)		1428,3(5)	182
$Ba_2Bi_2Cu(PO_4)_4$	Orthorhombique Pnma	9,003(2)	16,125(3)	9,912(2)		1439,0(5)	182
$NaCaFe_3(PO_4)_4$	Orthorhombique Pnma	8,706(4)	9,410(1)	29,211(6)		2393	179
$Pb_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$	Monoclinique P2 ₁ /c	7,945 (2)	8,891 (2)	9,572 (3)	100,9 (2)	663,90	183
$Sr_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$	Monoclinique P2 ₁ /c	7,854 (1)	8,779 (2)	9,617 (2)	101,4 (1)	649,88	184
$Ba_2Mn_3(HPO_4)_2(PO_4)_2$	Monoclinique P2 ₁ /c	8,067	8,944	9,697	101,8 (1)	685,04	Ce travail

Dans ce travail, un intérêt particulier est accordé à l'élaboration et à l'étude structurale des phosphates de manganèse, de fer et des cations bivalent où le rapport $(M+Mn+Fe)/P = 5/4$ (M = cation bivalents).

IV-2 Synthèse des cristaux des phosphates $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ ($M = Sr, Ba$)

IV-2-1 Synthèse des cristaux du phosphate $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$

Lors de l'essai de synthèse de $BaMn_2Fe(PO_4)_3$ par la méthode de diffusion à l'état solide (se référer au chapitre III, paragraphe III-3-2), nous avons obtenu, en plus des cristaux de la phase recherchée (c'est-à-dire $BaMn_2Fe(PO_4)_3$), d'autres types de cristaux dont l'étude structurale a montré qu'il s'agit de la nouvelle phase $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$.

IV-2-2 Synthèse des cristaux du phosphate $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$

Les monocristaux de cette phase ont été préparés par la fusion directe d'un mélange contenant des quantités stœchiométriques, correspondant à la composition $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ en partant des précurseurs $Sr(NO_3)_2$, Mn métallique, Fe métallique et $NH_4H_2PO_4$. Ce mélange est préalablement traité à 300°C pendant une nuit avant qu'il soit porté à fusion (990°C) dans un creuset en platine. Puis, il est maintenu à cette température pendant 30 minutes, ensuite, il subit, un refroidissement lent de 5°C/heure jusqu'à 790°C où l'alimentation du four est coupée.

Au terme de ce protocole, nous avons obtenu deux types de cristaux de couleurs différentes : orange et marron foncé mélangés avec une poudre de couleur blanche cassée. Pour séparer les cristaux de la poudre, le mélange obtenu est dispersé dans l'éthanol par ultrason pendant une demi-heure.

Les tests préliminaires des deux types de cristaux, effectués par diffraction des rayons X sur monocristal à l'aide du diffractomètre à 4 cercles Bruker X8, nous montrent que les cristaux de couleur marron foncé, correspondent à la phase $SrMn_2Fe(PO_4)_3$ qui est décrite dans le chapitre III et les cristaux de couleur orange, cristallisent dans une maille monoclinique de mode de réseau de Bravais P avec des paramètres proches de ceux de la phase $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$.

IV-2-3 Essais de synthèse des cristaux du phosphate $Pb_2MnFe_2(PO_4)_4$

À l'inverse de ce que nous avons obtenu pour ce type de phosphate à base de baryum ou de strontium, les cristaux de leur homologue au plomb $Pb_2MnFe_2(PO_4)_4$, n'ont pas pu être isolés dans nos conditions expérimentales; bien que les étapes de croissance cristalline sont identiques à celles suivies lors de la préparation des monocristaux des phosphates

$Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$ et $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$. Nous avons toujours obtenu des monocristaux correspondant à une phase $Pb_{1,5}Fe_3(PO_4)_4$ ^[236] malgré les différents essais réalisés en changeant les précurseurs comme le montre le tableau (IV-2).

Tableau (IV-2) : Essais de synthèse des cristaux du phosphate $Pb_2MnFe_2(PO_4)_4$

Les réactifs	Le protocole de croissance cristalline	Les résultats
$2Pb(NO_3)_2$ Mn (métallique) $2Fe$ (métallique) HNO_3 $4NH_4H_2PO_4$		Cristaux cubique $a=9,89\text{Å}$ correspondre à la phase $Pb_{1,5}Fe_3(PO_4)_4$
$2Pb(NO_3)_2$ Mn (métallique) HNO_3 $2Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $4H_3PO_4$		Cristaux cubique $a=9,87\text{Å}$ correspondre à la phase $Pb_{1,5}Fe_3(PO_4)_4$
$2Pb(NO_3)_2$ Mn (métallique) HNO_3 $2Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $4NH_4H_2PO_4$		Cristaux cubique $a=9,89\text{Å}$ correspondre à la phase $Pb_{1,5}Fe_3(PO_4)_4$
$2PbO$ Mn (métallique) $2Fe$ (métallique) HNO_3 $4H_3PO_4$		Cristaux cubique $a=9,89\text{Å}$ correspondre à la phase $Pb_{1,5}Fe_3(PO_4)_4$
$2Pb(NO_3)_2$ $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ $2Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ HNO_3 $4H_3PO_4$		Cristaux cubique $a=9,89\text{Å}$ correspondre à la phase $Pb_{1,5}Fe_3(PO_4)_4$

IV-3 Étude structurale des phosphates $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ ($M = Sr, Ba$)

IV-3-1 Collecte et réduction des données de diffraction

L'enregistrement des données de diffraction des rayons-X sur des monocristaux, de couleur orange, sélectionnés à partir des résultats de la croissance cristalline, a été effectué à l'aide du diffractomètre automatique à quatre cercles de type Bruker X8. Toutes ces données ont été corrigées de l'effet de Lorentz, de polarisation et de l'absorption grâce à des logiciels informatiques. Le tableau IV-3 résume les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement des intensités de diffraction X des phosphates $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ ($M = Sr, Ba$).

Tableau (IV-3) : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités de diffraction de $M_2Mn^{II}Fe_2^{III}(PO_4)_4$ ($M = Sr, Ba$)

Données cristallographiques		
Formule chimique	$Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$	$Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Paramètres de la maille		
$a(\text{Å})$	8,419 (3)	8,735 (2)
$b(\text{Å})$	9,787 (3)	10,055 (2)
$c(\text{Å})$	22,376 (7)	22,120 (6)
$\beta(^{\circ})$	93,59(1)	93,55 (1)
Volume de la maille (Å^3)	1839,9 (1)	1939,0 (9)
Nombre de motif //par maille Z	4	4
Densité calculée (g cm^{-3})	3,100	3,538
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	15,33	11,99
Collection de données		
Diffractomètre	Bruker X8 APEX	Bruker X8 APEX
Température (K)	296	296
Longueur d'onde $Mo(K\alpha)$ (Å)	0,7071	0,7071
Domaine de la collecte	$\theta_{\min} = 1,8^{\circ}, \theta_{\max} = 33,6^{\circ}$	$\theta_{\min} = 1,9, \theta_{\max} = 31,1^{\circ}$
	$h = -13 \rightarrow 13$ $k = -15 \rightarrow 15$ $l = -34 \rightarrow 34$	$h = -12 \rightarrow 12$ $k = -14 \rightarrow 14$ $l = -29 \rightarrow 32$
Réflexions mesurées	71251	45474
Réflexions indépendantes	7252	6223
Réflexions pour $I > 2\sigma(I)$	5700	5532

IV-3-2 Résolution et affinement de la structure de $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ ($M = Sr, Ba$)

La résolution de la structure des phosphates $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ et $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$ a été réalisée en utilisant, respectivement, 5700 et 5532 réflexions observées ayant $I > 2\sigma(I)$ parmi les réflexions indépendantes. Ces structures ont été résolues dans une symétrie monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ à l'aide de la méthode directe qui a permis de localiser les atomes Sr ou Ba, Mn, Fe et P. Ensuite, plusieurs cycles d'affinement ont été effectués pour localiser 24 atomes d'oxygène.

La qualité de l'affinement est attestée par une faible valeur des facteurs de reliabilité. Le tableau (IV-4) regroupe les résultats finaux de l'affinement.

Tableau (IV-4) : Résultats de l'affinement structural des structures des phosphates $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ ($M = Sr, Ba$)

Composé	$Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$	$Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$
R[F2 > 2 σ (F2)]	0,036	0,019
wR(F2)	0,080	0,042
S	1,04	1,04
Nombre de paramètres affinés	341	341
Réflexions pour I > 2 σ (I)	5700	5532

Les positions atomiques et les facteurs des déplacements atomiques isotropes et anisotropes des phosphates $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ et $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$ sont regroupées dans les tableaux (IV-5) et (IV-6).

Tableau (IV-5) : Coordonnées atomiques et facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents (Å^2) de $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ et de $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$ *

Atome	X	Y	z	U_{eq}
Sr1	0,2442 (4)	0,1906 (3)	0,2982 (2)	0,0129 (7)
Ba1*	0,2386 (2)	0,1929 (2)	0,2923 (2)	0,0114 (4)
Sr2	0,3209 (4)	0,9001 (4)	0,1568 (2)	0,0191 (8)
Ba2*	0,3145 (2)	0,8960 (2)	0,1537 (2)	0,0149 (4)
Sr3	0,2044 (4)	0,8937 (3)	0,4699 (2)	0,0150 (7)
Ba3*	0,2113 (2)	0,8927 (2)	0,4619 (2)	0,0104 (4)
Fe1	0,5408 (6)	0,2784 (5)	0,1773 (2)	0,0089 (9)
Fe1*	0,5377 (4)	0,2848 (3)	0,1770 (2)	0,0063 (7)
Fe2	-0,1263 (5)	0,0086 (5)	0,3690 (2)	0,0086 (9)
Fe2*	-0,1250 (4)	0,0157 (3)	0,3719 (2)	0,0065 (7)
Fe3	0,3915 (6)	0,2948 (5)	0,4586 (2)	0,0102 (9)
Fe3*	0,3957 (4)	0,2950 (3)	0,4621 (2)	0,0077 (7)
Mn1	-0,0647 (6)	0,0987 (5)	0,1631 (2)	0,0113 (1)
Mn1*	-0,0692 (4)	0,0809 (4)	0,1616 (2)	0,0098 (8)
Mn2	0,0000	0,5000	0,5000	0,0197 (2)
Mn2*	0,0000	0,5000	0,5000	0,0275 (2)
P1	0,2112 (1)	0,2118 (9)	0,0879 (4)	0,0092 (2)
P1*	0,2143 (7)	0,2146 (6)	0,0927 (3)	0,0066 (1)
P2	0,3546 (1)	0,4911 (8)	0,2579 (4)	0,0085 (2)
P2*	0,3529 (7)	0,5029 (6)	0,2559 (3)	0,0061 (2)
P3	0,0216 (1)	0,2278 (8)	0,4205 (4)	0,0084 (2)
P3*	0,0278 (7)	0,2277 (6)	0,4213 (3)	0,0068 (1)

P4	0,5167 (1)	0,0717 (8)	0,4028 (4)	0,0079 (2)
<i>P4*</i>	0,5229 (7)	0,0773 (6)	0,4065 (3)	0,0068 (1)
P5	0,3436 (1)	0,5999 (9)	0,4384 (4)	0,0113 (2)
<i>P5*</i>	0,3417 (7)	0,5948 (6)	0,4364 (3)	0,0064 (1)
P6	0,0976 (1)	0,8812 (8)	0,2760 (4)	0,0095 (2)
<i>P6*</i>	0,1017 (7)	0,8777 (6)	0,2809 (3)	0,0061 (1)
O1	0,2710 (5)	0,2038 (5)	0,0267 (2)	0,0569 (1)
<i>O1*</i>	0,2889 (3)	0,1899 (2)	0,0331 (1)	0,0242 (5)
O2	0,0878 (3)	0,3260 (3)	0,0923 (1)	0,0162 (5)
<i>O2*</i>	0,1113 (2)	0,3378 (2)	0,0893 (9)	0,0135 (4)
O3	0,3441 (5)	0,2306 (5)	0,1347 (2)	0,0569 (1)
<i>O3*</i>	0,3343 (2)	0,2268 (2)	0,1452 (1)	0,0260 (5)
O4	0,1315 (5)	0,0768 (3)	0,1006 (2)	0,0494 (1)
<i>O4*</i>	0,1197 (2)	0,0894 (2)	0,1041 (1)	0,0160 (4)
O5	0,2660 (3)	0,5352 (3)	0,1998 (1)	0,0164 (5)
<i>O5*</i>	0,2576 (2)	0,5378 (2)	0,19808 (9)	0,0161 (4)
O6	0,4876 (3)	0,5922 (2)	0,2784 (1)	0,0141 (5)
<i>O6*</i>	0,4731 (2)	0,6111 (2)	0,2723 (9)	0,0118 (4)
O7	0,2407 (3)	0,4654 (3)	0,3067 (1)	0,0156 (5)
<i>O7*</i>	0,2479 (2)	0,4737 (2)	0,3068 (8)	0,0108 (3)
O8	0,4378 (3)	0,3519 (3)	0,2492 (1)	0,0161 (5)
<i>O8*</i>	0,4412 (2)	0,3713 (2)	0,2469 (8)	0,0109 (3)
O9	-0,0823 (3)	0,2210 (3)	0,3613 (1)	0,0168 (5)
<i>O9*</i>	-0,0594 (2)	0,2166 (2)	0,3585 (8)	0,0118 (4)
O10	0,0139 (3)	0,0792 (2)	0,4443 (1)	0,0104 (4)
<i>O10*</i>	0,0070 (2)	0,0855 (2)	0,4472 (8)	0,0085 (3)
O11	-0,0541 (4)	0,3175 (3)	0,4653 (2)	0,0256 (7)
<i>O11*</i>	-0,0521 (2)	0,3249 (2)	0,4607 (1)	0,0183 (4)
O12	0,1904 (3)	0,2671 (2)	0,4059 (1)	0,0112 (4)
<i>O12*</i>	0,1968 (2)	0,2583 (2)	0,4122 (9)	0,0124 (4)
O13	0,4387 (3)	-0,0306 (3)	0,3588 (1)	0,0222 (6)
<i>O13*</i>	0,4485 (2)	-0,0390 (2)	0,3719 (9)	0,0153 (4)
O14	0,5016 (3)	0,2182 (2)	0,3766 (1)	0,0130 (5)
<i>O14*</i>	0,4932 (2)	0,2116 (2)	0,3742 (9)	0,0142 (4)
O15	0,4180 (3)	0,0843 (3)	0,45837 (1)	0,0146 (5)
<i>O15*</i>	0,4399 (2)	0,0997 (2)	0,4661 (8)	0,0115 (4)
O16	0,6914 (3)	0,0394 (3)	0,4219 (1)	0,0111 (4)
<i>O16*</i>	0,6949 (2)	0,0583 (2)	0,4219 (8)	0,0124 (4)
O17	0,1748 (5)	0,5505 (5)	0,4433 (2)	0,0632 (2)

<i>O17*</i>	0,1717 (2)	0,5590 (2)	0,4368 (9)	0,0181 (4)
O18	0,4528 (3)	0,4800 (3)	0,4260 (1)	0,0186 (5)
<i>O18*</i>	0,4379 (2)	0,4705 (2)	0,4249 (8)	0,0105 (3)
O19	0,4000 (3)	0,6872 (3)	0,4925 (13)	0,0206 (6)
<i>O19*</i>	0,3939 (2)	0,6692 (2)	0,4949 (9)	0,0139 (4)
O20	0,3224 (5)	0,7003 (3)	0,3859 (2)	0,0421 (10)
<i>O20*</i>	0,3465 (3)	0,6977 (2)	0,3846 (9)	0,0190 (4)
O21	0,0837 (3)	0,9744 (3)	0,3314 (1)	0,0167 (5)
<i>O21*</i>	0,0807 (2)	0,9671 (2)	0,3372 (8)	0,0097 (3)
O22	0,2589 (3)	0,8093 (3)	0,2771 (1)	0,0253 (7)
<i>O22*</i>	0,2712 (2)	0,8382 (2)	0,2788 (9)	0,0143 (4)
O23	-0,0286 (3)	0,7700 (3)	0,2759 (1)	0,0204 (6)
<i>O23*</i>	0,0027 (2)	0,7536 (2)	0,2847 (9)	0,0129 (4)
O24	0,0988 (3)	0,9761 (3)	0,2218 (1)	0,0196 (5)
<i>O24*</i>	0,0731 (2)	0,9636 (2)	0,2240 (8)	0,0128 (4)

Tableau (IV-6) : Facteurs des déplacements atomiques anisotropes dans $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ et $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4^*$

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Sr1	0,0161(2)	0,0107 (1)	0,0116 (1)	-0,0048 (1)	-0,0019 (1)	0,0020 (1)
<i>Ba1*</i>	0,0122 (7)	0,0111 (7)	0,0108 (7)	-0,0042(5)	0,00002 (5)	0,0005 (5)
Sr2	0,0124 (2)	0,0206 (2)	0,0240 (2)	0,0063 (1)	-0,0004 (1)	-0,0078 (1)
<i>Ba2*</i>	0,0116 (7)	0,0179 (8)	0,0157 (8)	0,0054 (6)	0,0046 (6)	0,0002 (6)
Sr3	0,0148 (2)	0,0118 (1)	0,0182 (2)	0,0049 (1)	0,0004 (1)	0,0008 (1)
<i>Ba3*</i>	0,0115 (7)	0,0113 (7)	0,0086 (7)	0,0043 (5)	0,0006 (5)	-0,0002 (5)
Fe1	0,0089 (2)	0,0083 (2)	0,0092 (2)	-0,0003 (2)	-0,0018 (2)	0,0010 (2)
<i>Fe1*</i>	0,0060 (2)	0,0067 (2)	0,0063 (2)	-0,0003 (1)	0,0002 (1)	-0,0001(1)
Fe2	0,0068 (2)	0,0086 (2)	0,0101 (2)	-0,0001 (2)	-0,0006 (2)	0,00004 (2)
<i>Fe2*</i>	0,0057 (2)	0,0073 (2)	0,0065 (2)	0,0000 (1)	-0,0003 (1)	-0,0007(1)
Fe3	0,0103 (2)	0,0104 (2)	0,0098 (2)	-0,00281 (2)	0,0001 (2)	0,0009 (2)
<i>Fe3*</i>	0,0084 (2)	0,0067 (2)	0,0081 (2)	-0,0010 (1)	0,0010 (1)	0,0005 (1)
Mn1	0,0064 (2)	0,0142 (2)	0,0130 (2)	-0,00311 (2)	-0,0006 (2)	0,0005 (2)
<i>Mn1*</i>	0,0079 (2)	0,0108 (2)	0,0108 (2)	-0,0010 (1)	0,00102 (1)	0,00293 (1)
Mn2	0,0245 (4)	0,0123 (3)	0,0237 (4)	-0,0127 (3)	0,0135 (3)	-0,0090 (3)
<i>Mn2*</i>	0,0336 (4)	0,0172 (3)	0,0344 (4)	-0,0182 (3)	0,0247 (3)	-0,0180 (3)
P1	0,0085 (4)	0,0101 (4)	0,0088 (4)	0,0007 (3)	0,0000 (3)	0,0010 (3)
<i>P1*</i>	0,0055 (3)	0,0074 (3)	0,0069 (3)	-0,0003 (2)	0,0003 (2)	0,0009 (2)
P2	0,0089 (3)	0,0075 (3)	0,0089 (4)	-0,0005 (3)	-0,0007 (3)	0,0005 (3)
<i>P2*</i>	0,0060 (3)	0,0064 (3)	0,0058 (3)	0,0005 (2)	-0,0001 (2)	-0,0010 (2)
P3	0,0072 (3)	0,0066 (3)	0,0116 (4)	-0,0002 (3)	0,0018 (3)	-0,0007 (3)

<i>P3*</i>	0,0057 (3)	0,0056 (3)	0,0091 (3)	-0,0006 (2)	0,0015 (2)	-0,0011 (2)
P4	0,0064 (3)	0,0066 (3)	0,0107 (4)	-0,0007 (3)	-0,0005 (3)	-0,0005 (3)
<i>P4*</i>	0,0058 (3)	0,0060 (3)	0,0085 (3)	-0,0002 (2)	0,0003 (2)	-0,0013 (2)
P5	0,0114 (4)	0,0097 (4)	0,0130 (4)	-0,0020 (3)	0,0020 (3)	-0,0023 (3)
<i>P5*</i>	0,0061 (3)	0,0058 (3)	0,0071 (3)	-0,0002 (2)	0,0005 (2)	0,0000 (2)
P6	0,0068 (3)	0,0075 (3)	0,0143 (4)	-0,0001 (3)	0,0013 (3)	-0,0017 (3)
<i>P6*</i>	0,0054 (3)	0,0063 (3)	0,0067 (3)	0,0004 (2)	0,0006 (2)	0,0001 (2)
O1	0,048 (2)	0,108 (4)	0,0165 (2)	0,043 (2)	0,0168 (2)	0,014 (2)
<i>O1*</i>	0,0320 (1)	0,0266 (1)	0,0157 (1)	0,0097 (9)	0,0147 (9)	0,0052 (9)
O2	0,0133 (1)	0,0113 (1)	0,0238 (1)	0,0028 (9)	-0,0014 (1)	-0,0038 (1)
<i>O2*</i>	0,0143 (9)	0,0079 (8)	0,0182 (1)	0,0027 (7)	0,0005 (7)	-0,0010 (7)
O3	0,0350 (2)	0,0740 (3)	0,0570 (3)	0,0190 (2)	-0,0361 (2)	-0,0230 (2)
<i>O3*</i>	0,0171 (1)	0,0342 (1)	0,0252 (1)	-0,0021 (9)	-0,0115 (9)	-0,0013 (1)
O4	0,041 (2)	0,0090 (1)	0,1010 (4)	-0,0027 (13)	0,025 (2)	0,0127 (1)
<i>O4*</i>	0,0143 (9)	0,0098 (8)	0,0246 (1)	-0,0025 (7)	0,0054 (8)	0,0030 (8)
O5	0,0167 (1)	0,0208 (1)	0,0112 (1)	0,0020 (10)	-0,0029 (9)	-0,0003 (1)
<i>O5*</i>	0,0146 (9)	0,0242 (1)	0,0090 (9)	0,0034 (8)	-0,0037 (7)	0,0000 (7)
O6	0,0115 (1)	0,0094 (1)	0,0210 (1)	-0,0010 (9)	-0,0014 (9)	-0,0004 (9)
<i>O6*</i>	0,0118 (8)	0,0103 (8)	0,0136 (9)	-0,0039 (7)	0,0025 (7)	-0,0039 (7)
O7	0,0164 (1)	0,0178 (1)	0,0128 (1)	-0,0024 (10)	0,0034 (1)	-0,0004 (9)
<i>O7*</i>	0,0108 (8)	0,0113 (8)	0,0107 (9)	0,0018 (7)	0,0047 (7)	0,0005 (7)
O8	0,0216 (1)	0,0087 (1)	0,0187 (1)	0,0050 (9)	0,0065 (1)	0,0023 (9)
<i>O8*</i>	0,0126 (9)	0,0085 (8)	0,0124 (9)	0,0030 (6)	0,0052 (7)	-0,0009 (7)
O9	0,0152 (1)	0,0149 (1)	0,0192 (1)	-0,0035 (9)	-0,0065 (1)	0,0056 (1)
<i>O9*</i>	0,0124 (9)	0,0107 (8)	0,0119 (9)	-0,0014 (7)	-0,0021 (7)	0,0036 (7)
O10	0,0108 (1)	0,0093 (1)	0,0108 (1)	-0,0012 (8)	-0,0002 (8)	0,0013 (8)
<i>O10*</i>	0,0093 (8)	0,0081 (8)	0,0079 (8)	0,0003 (6)	0,0001 (6)	0,0014 (6)
O11	0,0262 (1)	0,0133 (1)	0,0397 (1)	-0,0027 (1)	0,0201 (1)	-0,0112 (1)
<i>O11*</i>	0,0159 (1)	0,0115 (9)	0,0287 (1)	-0,0018 (7)	0,0108 (9)	-0,0103 (8)
O12	0,0083 (1)	0,0141 (1)	0,0114 (1)	-0,0018 (8)	0,0017 (8)	-0,0008 (9)
<i>O12*</i>	0,0079 (8)	0,0155 (9)	0,0139 (9)	-0,0044 (7)	0,0023 (7)	-0,0029 (7)
O13	0,0162 (1)	0,0169 (1)	0,0326 (1)	-0,0012 (1)	-0,0060 (1)	-0,0127 (1)
<i>O13*</i>	0,0151 (9)	0,0134 (9)	0,0176 (1)	-0,0057 (7)	0,0022 (8)	-0,0089 (7)
O14	0,0121 (1)	0,0081 (1)	0,0190 (1)	0,0011 (9)	0,0015 (9)	0,0041 (9)
<i>O14*</i>	0,0120 (9)	0,0115 (8)	0,0192 (1)	0,0010 (7)	0,0016 (8)	0,0059 (7)
O15	0,0148 (1)	0,0149 (1)	0,0145 (1)	0,0017 (9)	0,0049 (9)	0,0046 (9)
<i>O15*</i>	0,0140 (9)	0,0095 (8)	0,0116 (9)	0,0011 (7)	0,0053 (7)	-0,0008 (7)
O16	0,0059 (1)	0,0156 (1)	0,0119 (1)	0,0020 (8)	0,0006 (8)	0,0005 (9)
<i>O16*</i>	0,0057 (8)	0,0224 (1)	0,0092 (9)	0,0032 (7)	0,0004 (7)	-0,0022 (7)
O17	0,039 (2)	0,073 (3)	0,082 (3)	-0,041 (2)	0,043 (2)	-0,060 (3)
<i>O17*</i>	0,0114 (9)	0,0242 (1)	0,0192 (1)	-0,0049 (8)	0,0042 (8)	-0,0080 (8)
O18	0,0206 (1)	0,0101 (1)	0,0243 (1)	0,0044 (1)	-0,0033 (1)	-0,0018 (1)

<i>O18*</i>	0,0122 (8)	0,0075 (8)	0,0119 (9)	0,0035 (6)	0,0006 (7)	0,0006 (6)
O19	0,0215 (1)	0,0163 (1)	0,0223 (1)	0,0077 (1)	-0,0120 (1)	-0,0084 (1)
<i>O19*</i>	0,0144 (9)	0,0133 (9)	0,0133 (9)	0,0020 (7)	-0,0058 (7)	-0,0049 (7)
O20	0,080 (3)	0,0258 (2)	0,0209 (2)	0,0317 (2)	0,0065 (2)	0,0030 (1)
<i>O20*</i>	0,0358 (1)	0,0091 (9)	0,0130 (1)	0,0062 (8)	0,0097 (9)	0,0049 (7)
O21	0,0126 (1)	0,0142 (1)	0,0240 (1)	-0,0037 (9)	0,0070 (1)	-0,0095 (1)
<i>O21*</i>	0,0095 (8)	0,0099 (8)	0,0100 (9)	-0,0011 (6)	0,0036 (7)	-0,0029 (6)
O22	0,0185 (1)	0,0311 (2)	0,0246 (2)	0,0159 (1)	-0,0118 (11)	-0,0167 (1)
<i>O22*</i>	0,0084 (8)	0,0228 (1)	0,0116 (9)	0,0060 (7)	-0,0010 (7)	-0,0013 (7)
O23	0,0198 (1)	0,0193 (1)	0,0225 (1)	-0,0125 (1)	0,0046 (1)	-0,0081 (1)
<i>O23*</i>	0,0150 (9)	0,0103 (8)	0,0134 (9)	-0,0056 (7)	0,0020 (7)	-0,0008 (7)
O24	0,0253 (1)	0,0140 (1)	0,0196 (1)	0,0029 (1)	0,0019 (1)	0,0047 (1)
<i>O24*</i>	0,0130 (9)	0,0148 (9)	0,0107 (9)	0,0041 (7)	0,0012 (7)	0,0043 (7)

IV-3-3 Description de la structure des phosphates $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ ($M = Sr, Ba$)

La validité du modèle structural des phosphates $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ ($M = Sr, Ba$) est confirmée par le calcul des bondes de valence de chaque atome via le logiciel platon dont les résultats sont consignés dans les tableaux (7 et 8) rassemblés dans l'annexe II.

Les principales distances interatomiques (Å) et les angles de liaisons (°) dans la structure des phosphates $M_2Mn^{II}Fe^{III}_2(PO_4)_4$ ($M = Sr, Ba$), sont rassemblés dans le tableau (IV-7).

Tableau (IV-7) : Distances (Å) et angles interatomiques (°) dans la structure des phosphates $M_2Mn^{II}Fe^{III}_2(PO_4)_4$ ($M=Sr, Ba$)

Atome	Distances P(1) - O (Å)	$Sr_2Mn^{II}Fe^{III}_2(PO_4)_4$	$Ba_2Mn^{II}Fe^{III}_2(PO_4)_4$
P(1)	P1—O1	1,490 (3)	1,526 (2)
	P1—O2	1,533 (3)	1,531 (2)
	P1—O3	1,495 (3)	1,521 (2)
	P1—O4	1,517 (3)	1,534 (2)
	Distance moyenne	1,509	1,528
	Angles O - P(1) - O (°)		
	O1—P1—O3	111,7 (3)	111,2 (1)
	O1—P1—O4	107,8 (3)	105,7 (1)
	O3—P1—O4	107,2 (3)	107,1 (1)
	O1—P1—O2	111,5 (2)	111,8 (1)
	O3—P1—O2	110,2 (2)	110,3 (1)
	O4—P1—O2	108,3 (2)	110,6 (1)
	Distances P(2) - O (Å)		
P(2)	P2—O5	1,520 (3)	1,522 (2)
	P2—O6	1,542 (3)	1,540 (2)

	P2—O7	1,517 (3)	1,524 (2)
	P2—O8	1,550 (3)	1,551 (2)
	Distance moyenne	1,533	1,535
	Angles O - P(2) - O (°)		
	O7—P2—O5	111,3 (2)	110,1 (1)
	O7—P2—O6	111,9 (2)	111,4 (1)
	O5—P2—O6	112,3 (2)	113,2 (1)
	O7—P2—O8	104,8 (2)	104,9 (1)
	O5—P2—O8	110,1 (2)	109,9 (1)
	O6—P2—O8	106,1 (2)	107,2 (1)
	Distances P(3) - O (Å)		
P(3)	P3—O9	1,543 (3)	1,545 (2)
	P3—O10	1,552(3)	1,555 (2)
	P3—O11	1,504 (3)	1,510 (2)
	P3—O12	1,528 (3)	1,533 (2)
	Moyenne	1,532	1,536
	Angles O - P(3) - O (°)		
	O11—P3—O12	115,8 (2)	115,4 (1)
	O11—P3—O9	110,9 (2)	110,2 (1)
	O12—P3—O9	108,1 (2)	108,8 (1)
	O11—P3—O10	106,8 (2)	108,2 (1)
	O12—P3—O10	111,6 (1)	111,6 (1)
O9—P3—O10	102,8 (1)	101,7 (1)	
	Distances P(4) - O (Å)		
P(4)	P4—O13	1,523 (3)	1,521 (2)
	P4—O14	1,551 (3)	1,543 (2)
	P4—O15	1,544 (3)	1,559 (2)
	P4—O16	1,539 (3)	1,532 (2)
	Moyenne	1,540	1,539
	Angles O - P(4) - O (°)		
	O13—P4—O16	114,2 (2)	113,5 (1)
	O13—P4—O15	109,9 (2)	109,3 (1)
	O16—P4—O15	110,2 (1)	109,4 (1)
	O13—P4—O14	110,02 (2)	112,7 (1)
	O16—P4—O14	110,4 (1)	110,3 (1)
O15—P4—O14	101,2 (1)	101,1 (1)	
	Distances P(5) - O (Å)		
P(5)	P5—O17	1,511 (3)	1,528 (2)
	P5—O18	1,527 (3)	1,536 (2)
	P5—O19	1,532 (3)	1,540 (2)
	P5—O20	1,534 (3)	1,547 (2)
	Moyenne	1,526	1,538
	Angles O - P(5) - O (°)		
	O17—P5—O18	110,3 (2)	110,6 (1)
	O17—P5—O19	111,6 (2)	110,3 (1)

	O18—P5—O19	114,4 (2)	113,5 (1)
	O17—P5—O20	101,2 (3)	103,5 (1)
	O18—P5—O20	113,3 (2)	112,4 (1)
	O19—P5—O20	105,2 (2)	106,1 (1)
	Distances P(6) - O (Å)		
P(6)	P6—O21	1,550 (3)	1,555 (2)
	P6—O22	1,529 (3)	1,537 (2)
	P6—O23	1,521 (3)	1,524 (2)
	P6—O24	1,527 (3)	1,535 (2)
	Moyenne	1,532	1,538
	Angles O - P(6) - O (°)		
	O23—P6—O21	109,5 (2)	109,5 (1)
	O23—P6—O22	106,9 (2)	109,9 (1)
	O23—P6—O24	118,3 (2)	116,2 (1)
	O24—P6—O22	104,1 (2)	103,2 (1)
	O24—P6—O21	106,2 (2)	108,1 (1)
	O22—P6—O21	111,7 (2)	109,6 (1)
	Distances Fe(1) ^{III} - O (Å)		
Fe(1)	Fe1—O3	1,916 (4)	1,959 (2)
	Fe1—O6 ^{III}	2,095 (3)	2,080 (2)
	Fe1—O8	2,010 (3)	2,004 (2)
	Fe1—O13 ^{viii}	2,047 (3)	2,084 (2)
	Fe1—O20 ^{III}	2,028 (4)	1,954 (2)
	Fe1—O22 ^{III}	1,940 (3)	1,956 (2)
	Moyenne	2,01	2,01
	Angles O - Fe(1) ^{III} - O (°)		
	O3—Fe1—O6 ^{III}	84,4 (2)	82,7 (9)
	O3—Fe1—O8	94,7 (2)	89,5 (9)
	O3—Fe1—O13 ^{viii}	96,8 (1)	98,4 (9)
	O3—Fe1—O20 ^{III}	94,2 (1)	96,5 (1)
	O3—Fe1—O22 ^{III}	174,7 (2)	171,2 (9)
	O6 ^{III} —Fe1—O8	82,2 (1)	85,1 (7)
	O6 ^{III} —Fe1—O13 ^{viii}	174,4 (1)	178,6 (8)
	O6 ^{III} —Fe1—O20 ^{III}	95,1 (1)	92,5 (8)
	O6 ^{III} —Fe1—O22 ^{III}	90,4 (2)	91,6 (8)
	O8—Fe1—O13 ^{viii}	92,3 (1)	94,1 (8)
	O8—Fe1—O20 ^{III}	170,4 (1)	173,2 (9)
	O8—Fe1—O22 ^{III}	85,8 (1)	83,3 (8)
	O13 ^{viii} —Fe1—O20 ^{III}	90,2 (1)	88,2 (8)
	O13 ^{viii} —Fe1—O22 ^{III}	88,5 (1)	87,2 (8)
O20 ^{III} —Fe1—O22 ^{III}	85,1 (2)	90,5 (9)	
	Distances Fe(2) ^{III} - O (Å)		
Fe(2)	Fe2—O2 ^I	2,003 (1)	1,984 (2)
	Fe2—O5 ^I	1,897 (3)	1,888 (2)
	Fe2—O9	2,121 (3)	2,125 (2)
	Fe2—O10	2,112 (2)	2,088 (2)
	Fe2—O16 ^{IX}	2,018 (2)	2,024 (2)

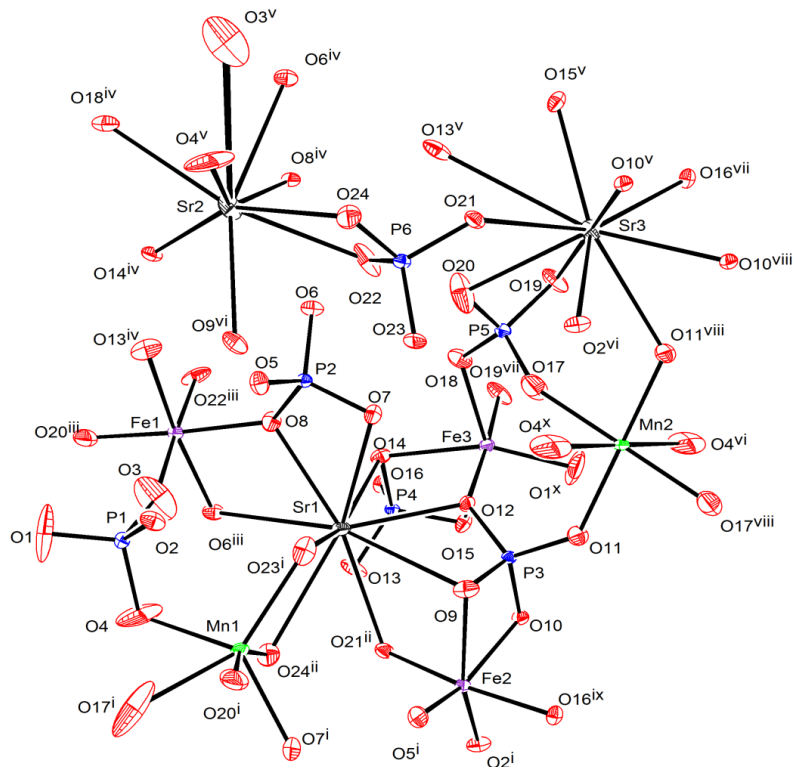
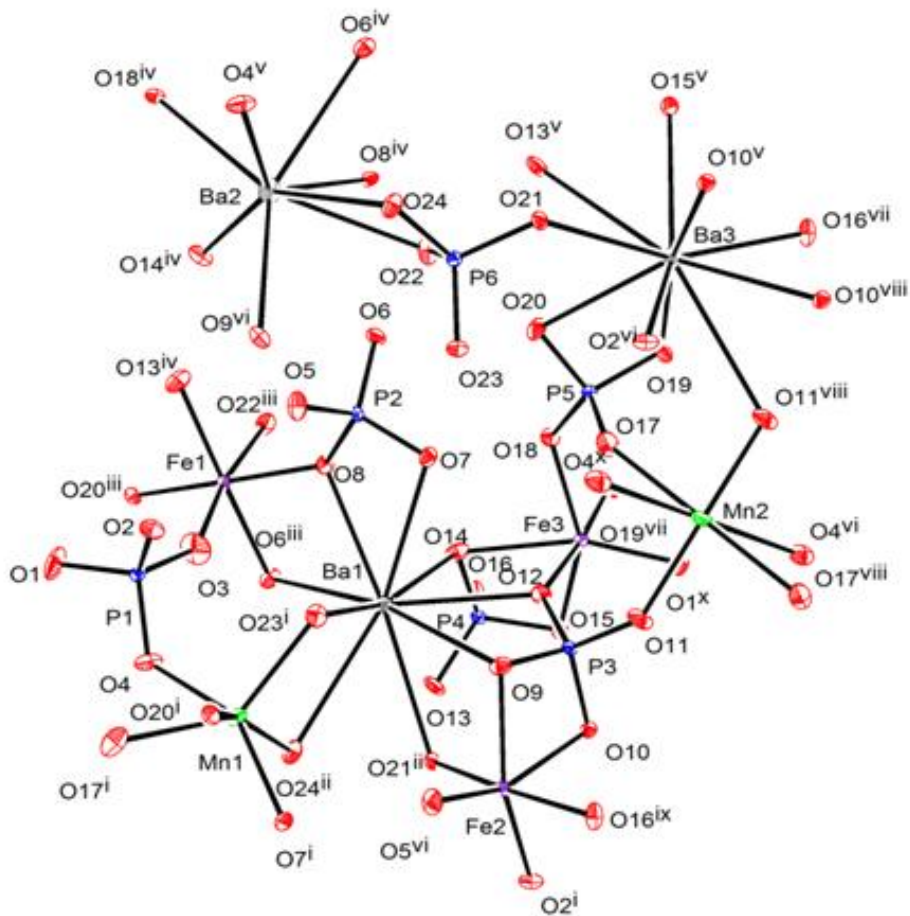
	Fe2—O21 ⁱⁱ	2,033 (3)	2,056 (2)
	Moyenne	2,031	2,028
	Angles O - Fe(2) ⁱⁱⁱ - O (°)		
	O5 ⁱ —Fe2—O16 ^{ix}	89,9 (1)	87,9 (8)
	O2 ⁱ —Fe2—O16 ^{ix}	89,3 (1)	88,9 (8)
	O5 ⁱ —Fe2—O21 ⁱⁱ	101,4 (1)	103,2 (8)
	O2 ⁱ —Fe2—O21 ⁱⁱ	84,9 (1)	85,2 (8)
	O16 ^{ix} —Fe2—O21 ⁱⁱ	168,7 (1)	168,9 (8)
	O5 ⁱ —Fe2—O10	152,9 (1)	153,5 (8)
	O2 ⁱ —Fe2—O10	83,10 (1)	86,7 (7)
	O16 ^{ix} —Fe2—O10	83,8 (1)	84,4 (7)
	O21 ⁱⁱ —Fe2—O10	85,9 (1)	85,8 (7)
	O5 ⁱ —Fe2—O9	84,3 (1)	86,1 (8)
	O2 ⁱ —Fe2—O9	152,3 (1)	155,1 (8)
	O16 ^{ix} —Fe2—O9	92,6 (1)	95,7 (8)
	O21 ⁱⁱ —Fe2—O9	88,1 (1)	85,7 (7)
	O10—Fe2—O9	69,7 (9)	69,6 (7)
	Distances Fe(3) ⁱⁱⁱ - O (Å)		
Fe(3)	Fe3—O1 ^x	1,883 (3)	1,881 (2)
	Fe3—O12	2,021 (3)	2,033 (2)
	Fe3—O14	2,236 (3)	2,327 (2)
	Fe3—O15	2,073 (3)	2,001 (2)
	Fe3—O18	2,033 (3)	1,992 (2)
	Fe3—O19 ^v	2,017 (3)	2,048 (2)
	Moyenne	2,044	2,047
	Angles O - Fe(3) ⁱⁱⁱ - O (°)		
	O1 ^x —Fe3—O12	89,9 (1)	91.0(1)
	O1 ^x —Fe3—O14	159,8 (2)	162.3(1)
	O1 ^x —Fe3—O15	94,2 (2)	98.5(1)
	O1 ^x —Fe3—O18	116,5 (2)	112.8(1)
	O1 ^x —Fe3—O19 ^v	93,2 (2)	94.3(1)
	O12—Fe3—O14	81,4 (1)	80.0(1)
	O12—Fe3—O15	87,2 (1)	90.1(1)
	O12—Fe3—O18	97,6 (1)	96.3(1)
	O12—Fe3—O19 ^v	175,9 (1)	174.7(1)
	O14—Fe3—O15	67,3 (9)	66.7(1)
	O14—Fe3—O18	82,9 (1)	83.5(1)
	O14—Fe3—O19 ^v	94,8 (1)	95.0(1)
O15—Fe3—O18	148,9 (1)	147.9(1)	
O19 ^v —Fe3—O15	89,9 (1)	89.3(1)	
O19 ^v —Fe3—O18	83,4 (1)	81.5(1)	
	Distances Mn(1) ⁱⁱ - O (Å)		
Mn(1) ⁱⁱ	Mn1—O4	2,240 (4)	2,147 (2)
	Mn1—O7 ⁱ	2,117 (3)	2,055 (2)
	Mn1—O17 ⁱ	2,543 (6)	2,312 (2)
	Mn1—O20 ⁱ	2,569 (5)	2,826 (2)
	Mn1—O23 ⁱ	2,271 (3)	2,164 (2)

	Mn1—O24 ⁱⁱ	2,199 (3)	2,151 (2)
	Moyenne	2,323	2,276
	Angles O - Mn(1) ⁱⁱ - O (°)		
	O4—Mn1—O7 ⁱ	134,3 (1)	148,3 (1)
	O4—Mn1—O17 ⁱ	68,75(1)	73,3 (1)
	O4—Mn1—O24 ⁱⁱ	82,07 (14)	88,1 (1)
	O4—Mn1—O23 ⁱ	101,9 (1)	95,9 (1)
	O4—Mn1—O20 ⁱ	113,9 (1)	116,3 (1)
	O7 ⁱ —Mn1—O17 ⁱ	87,9(1)	90,7 (1)
	O7 ⁱ —Mn1—O24 ⁱⁱ	84,1 (1)	85,1 (1)
	O7 ⁱ —Mn1—O23 ⁱ	119,1 (1)	114,7 (1)
	O7 ⁱ —Mn1—O20 ⁱ	77,6(1)	71,9 (1)
	O17 ⁱ —Mn1—O20 ⁱ	54,8(1)	54,9 (1)
	O17 ⁱ —Mn1—O23 ⁱ	129,5(1)	131,99 (1)
	O17 ⁱ —Mn1—O24 ⁱ	142,32 (1)	136,6 (1)
	O20 ⁱ —Mn1—O23 ⁱ	102,5 (1)	93,5 (1)
	O20 ⁱⁱ —Mn1—O24 ⁱ	161,3 (1)	155,3(1)
	O23 ⁱ —Mn1—O24 ⁱⁱ	82,18 (1)	87,85 (1)
	Distances Mn(2) ⁱⁱ - O (Å)		
Mn(2)	Mn2—O4 ^x	2,558 (5)	2,627 (2)
	Mn2—O4 ^{vii}	2,558 (5)	2,627 (2)
	Mn2—O11 ^{vi}	1,989 (3)	2,003 (2)
	Mn2—O11	1,989 (3)	2,003 (2)
	Mn2—O17 ^{vi}	2,063 (4)	2,194 (2)
	Mn2—O17	2,063 (4)	2,194 (2)
	Moyenne	2,203	2,275
	Angles O - Mn(2) ⁱⁱ - O (°)		
	O4 ⁱ —Mn2—O4	180,0	180,0
	O4 ⁱ —Mn2—O11 ^{vi}	81,1(1)	81,6(1)
	O4 ⁱ —Mn2—O11	98,9(1)	98,4(1)
	O4 ⁱ —Mn2—O17 ^{vi}	70,9(1)	66,4(1)
	O4 ⁱ —Mn2—O17	109,1(1)	113,6 (1)
	O11 ^{vi} —Mn2—O11	180,0	180,0
	O11—Mn2—O17	97,5 (1)	96,2 (8)
O11 ^{vi} —Mn2—O17 ^{vi}	97,5 (1)	96,2 (8)	
O11—Mn2—O17 ^{vi}	82,5 (1)	83,9 (8)	
O17—Mn2—O17 ^{vi}	180,0	180,0	
	Distances Sr(1), Ba(1) - O (Å)		
Sr(1), Ba(1)	Sr(1), Ba(1)—O6 ⁱ	3,074 (3)	3,083 (2)
	Sr(1), Ba(1)—O7	2,697 (3)	2,842 (2)
	Sr(1), Ba(1)—O8	2,563 (3)	2,753 (2)
	Sr(1), Ba(1)—O9	3,181 (3)	3,074 (2)
	Sr(1), Ba(1)—O12	2,590 (2)	2,779 (2)
	Sr(1), Ba(1)—O13	2,988 (3)	
	Sr(1), Ba(1)—O14	2,715 (3)	2,786 (2)
	Sr(1), Ba(1)—O21 ⁱⁱ	2,642 (3)	2,865 (2)
	Sr(1), Ba(1)—O23 ⁱⁱⁱ	2,503 (3)	2,696 (2)

	Sr(1), Ba(1) —O24 ⁱⁱ	2,926 (3)	3,069 (2)
	Moyenne	2,788	2,883
	Distances Sr(2), Ba(2) - O (Å)		
Sr(2), Ba(2)	Sr(2), Ba(2)—O3 ^{iv}	3,279 (5)	
	Sr(2), Ba(2)—O4 ^{iv}	2,619 (4)	2,767 (2)
	Sr(2), Ba(2)—O6 ^v	2,818 (3)	3,229 (2)
	Sr(2), Ba(2)—O8 ^v	2,870 (3)	2,978 (2)
	Sr(2), Ba(2)—O9 ^{vi}	2,677 (3)	2,866 (2)
	Sr(2), Ba(2)—O14 ^v	2,470 (2)	2,601 (2)
	Sr(2), Ba(2)—O18 ^v	2,849 (3)	2,954 (2)
	Sr(2), Ba(2)—O22	2,912 (3)	2,875 (2)
	Sr(2), Ba(2)—O24	2,550 (3)	2,780 (2)
	Moyenne	2,783	2,882
	Distances Sr(3), Ba(3)- O (Å)		
Sr(3), Ba(3)	Sr(3), Ba(3)—O2 ^{vi}	2,828 (3)	3,022 (2)
	Sr(3), Ba(3)—O10 ^{iv}	2,466 (2)	2,642 (2)
	Sr(3), Ba(3)—O10 ^{vii}	2,752 (2)	2,865 (2)
	Sr(3), Ba(3)—O11 ^{vii}	2,864 (3)	3,153 (2)
	Sr(3), Ba(3)—O13 ^{iv}		3,039 (2)
	Sr(3), Ba(3)—O15 ^{iv}	2,615 (3)	2,882 (2)
	Sr(3), Ba(3)—O16 ^{viii}	2,607 (2)	2,697 (2)
	Sr(3), Ba(3)—O19	2,635 (3)	2,825 (2)
	Sr(3), Ba(3)—O20	2,887 (3)	2,900 (2)
	Sr(3), Ba(3)—O21		3,013 (2)
	Moyenne	2.710	2,904

Codes de symétrie : (i) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (ii) $x, y-1, z$; (iii) $-x, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $x, y+1, z$; (v) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (vi) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (vii) $-x, -y+1, -z+1$; (viii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ix) $x-1, y, z$; (x) $x, -y+1/2, z+1/2$.

Les unités asymétriques des phosphates $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ et $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$ (Figure IV-1) et Figure IV-2), sont constituées par trente-huit atomes, à savoir, trois atomes d'alcalino-terreux (Sr ou Ba), trois atomes de fer, deux atomes de manganèse, six atomes de phosphores et vingt-quatre atomes d'oxygène. Tous les atomes se trouvent en position générale 4e du groupe d'espace $P2_1/c$, sauf, l'atome Mn(2) qui est en position spéciale 2a.

Figure (IV-1) : Unité asymétrique dans la structure de $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ Figure (IV-2) : Unité asymétrique dans la structure de $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$

a) Environnement des phosphores

Chacun des six atomes de phosphore de l'unité asymétrique des composés $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ et $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$ sont entourés de quatre atomes d'oxygènes pour former des tétraèdres $P(1)O_4$, $P(2)O_4$, $P(3)O_4$, $P(4)O_4$, $P(5)O_4$ et $P(6)O_4$. Les distances phosphore – oxygène ainsi que leur moyenne sont données sur la figure représentant chacun des tétraèdres. Ces distances P-O sont compatibles avec celles mentionnées dans la littérature.

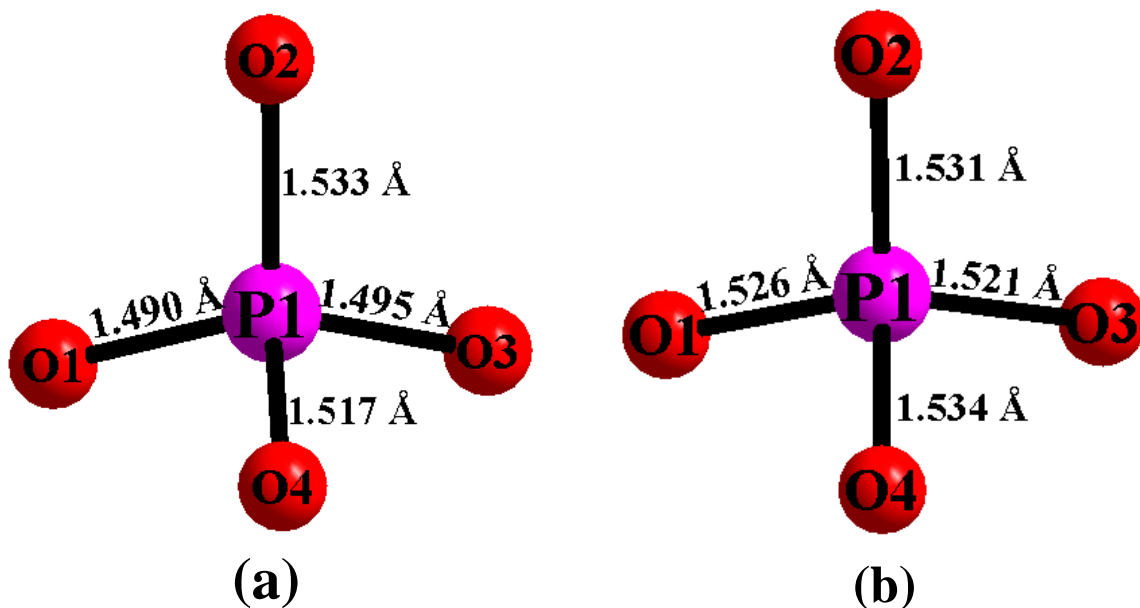


Figure (IV-3) : Environnement de l'atome P(1) dans la structure des phosphates
(a) $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ et (b) $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$

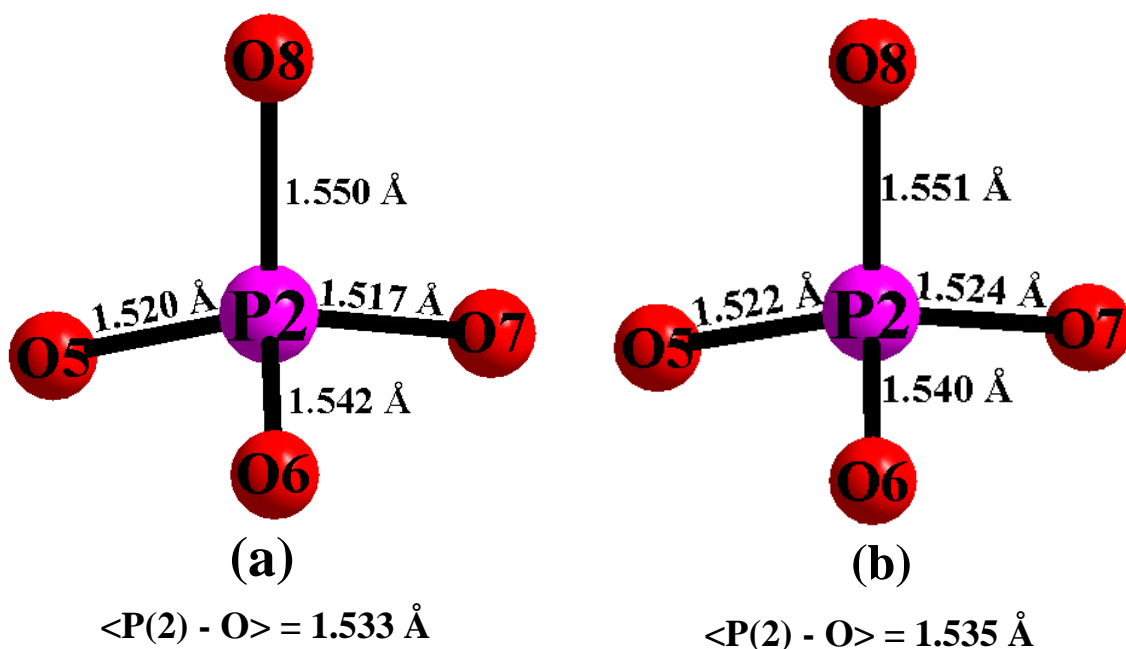


Figure (IV-4) : Environnement de l'atome P(2) dans la structure des phosphates
(a) $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ et (b) $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$

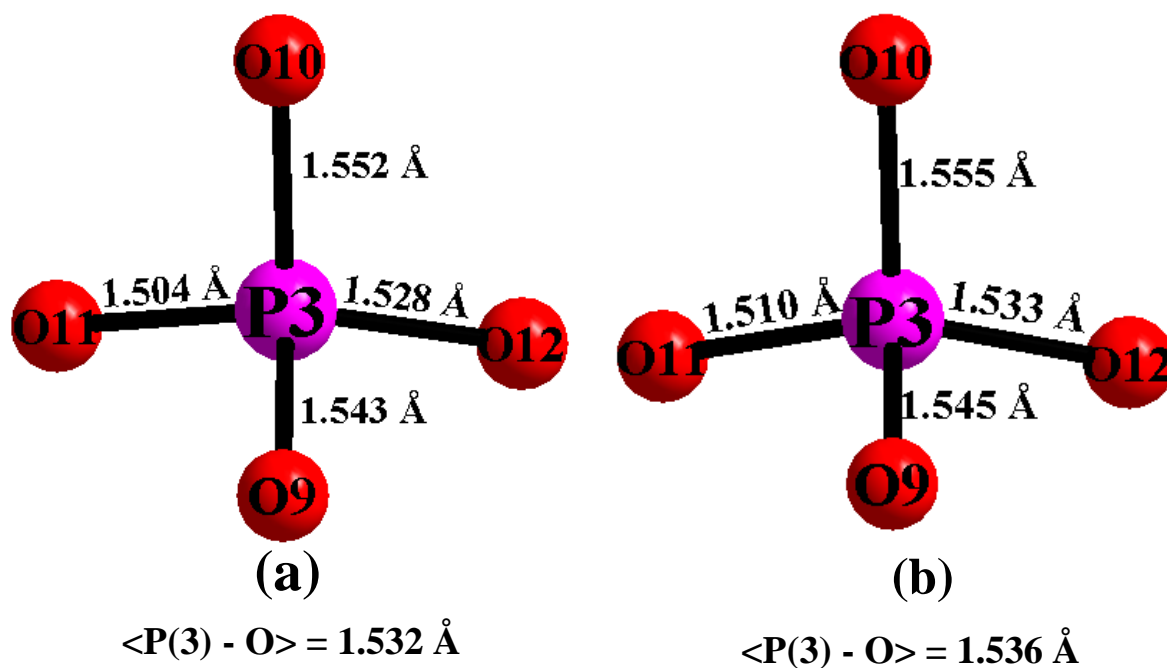


Figure (IV-5) : Environnement de l'atome P(3) dans la structure des phosphates
(a) $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ et (b) $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$

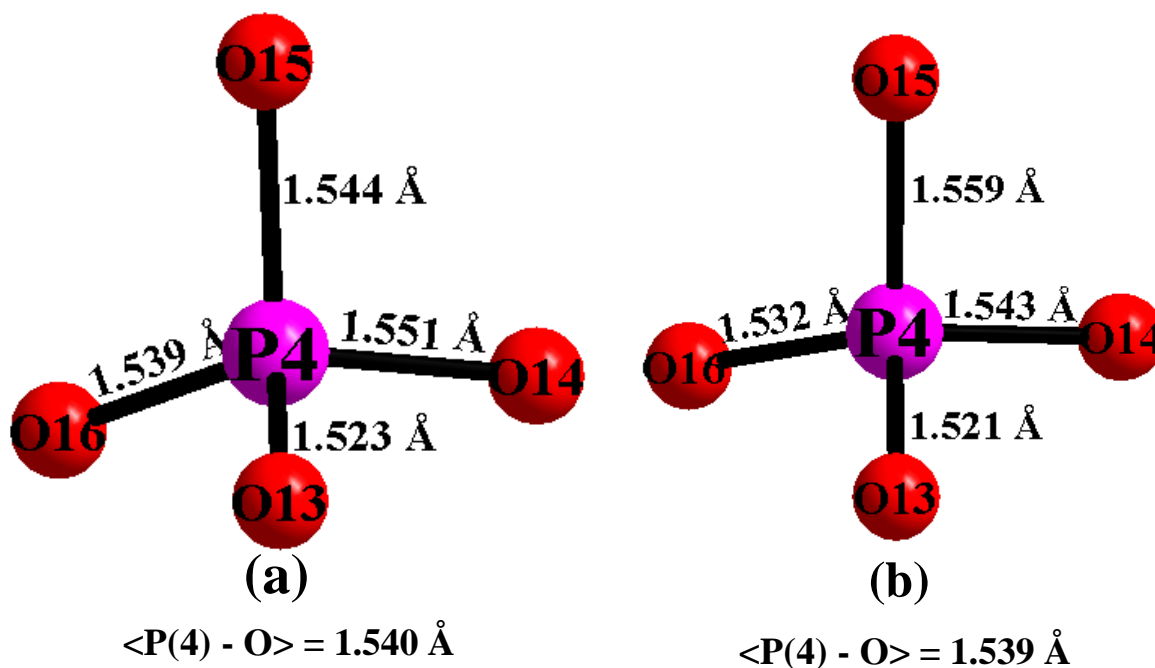


Figure (IV-6) : Environnement de l'atome P(4) dans la structure des phosphates
(a) $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ et (b) $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$

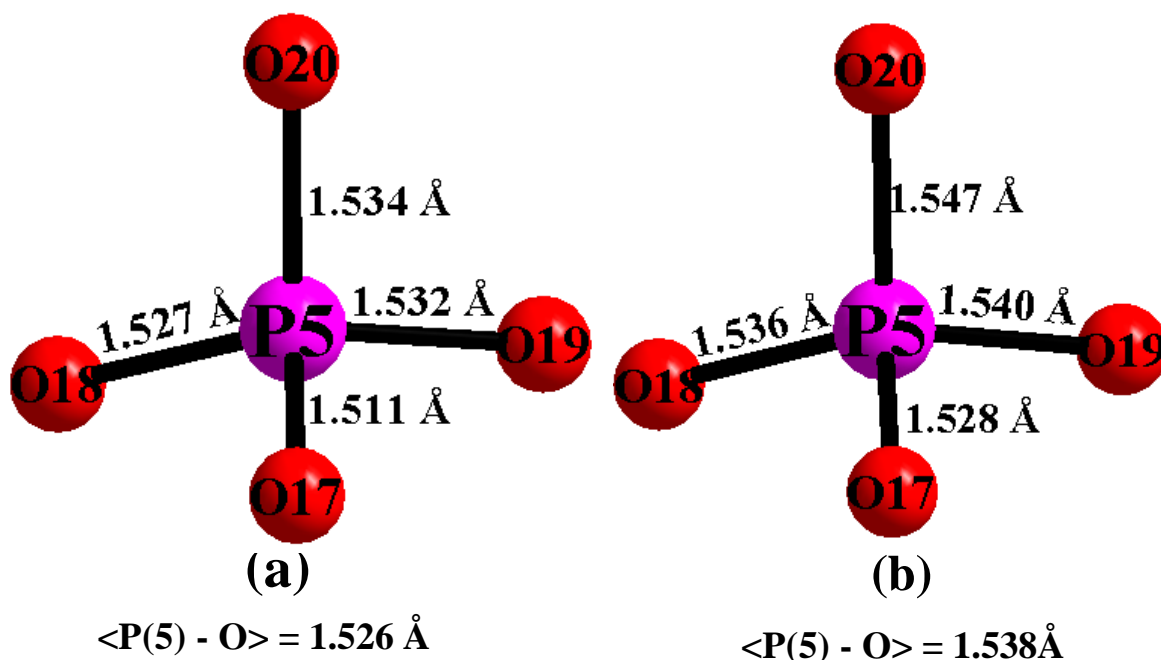


Figure (IV-7) : Environnement de l'atome P(3) dans la structure des phosphates
(a) $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ et (b) $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$

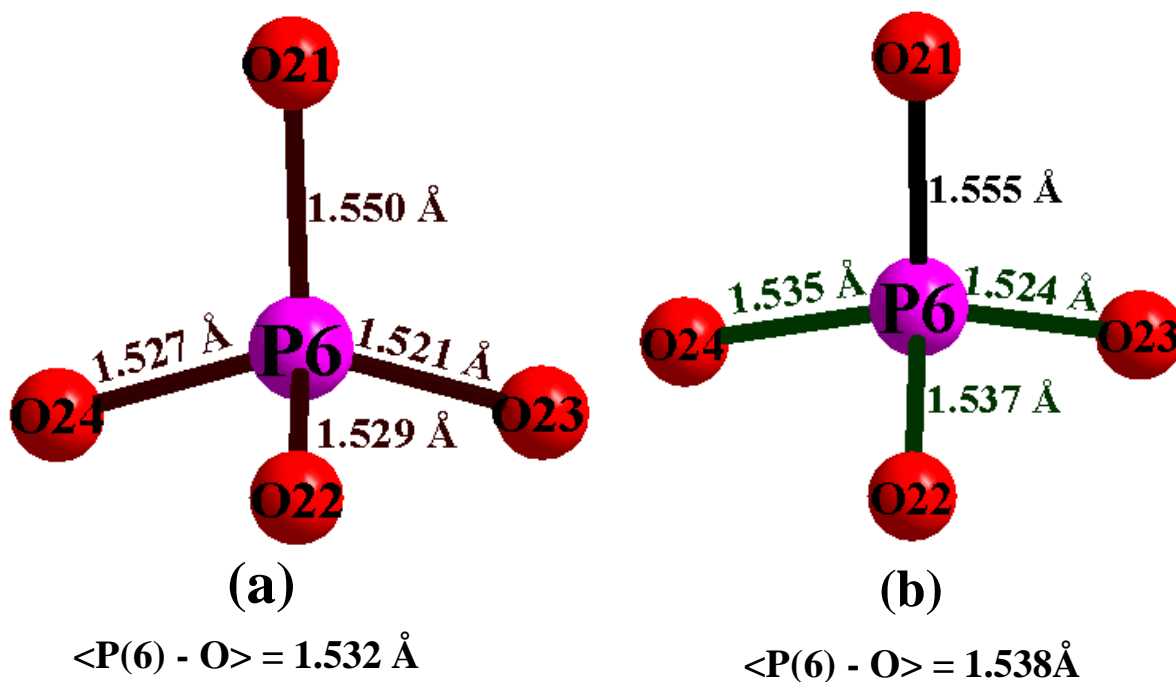


Figure (IV-8) : Environnement de l'atome P(4) dans la structure des phosphates
(a) $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ et (b) $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$

b) Environnement des atomes de Fer

- Environnement de Fe(1)

L'atome Fe(1) est entouré de six oxygènes qui forment un environnement octaédrique. Les distances Fe(1) - O varient entre $1,916(4)\text{\AA}$ et $2,095(3)\text{\AA}$ avec une distance moyenne $2,01\text{\AA}$ dans la structure du phosphate $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ (Figure IV-9), et entre $1,954(2)\text{\AA}$ et

2,080(2)Å avec une distance moyenne de 2,01Å dans la structure du phosphate $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$ (Figure IV-10).

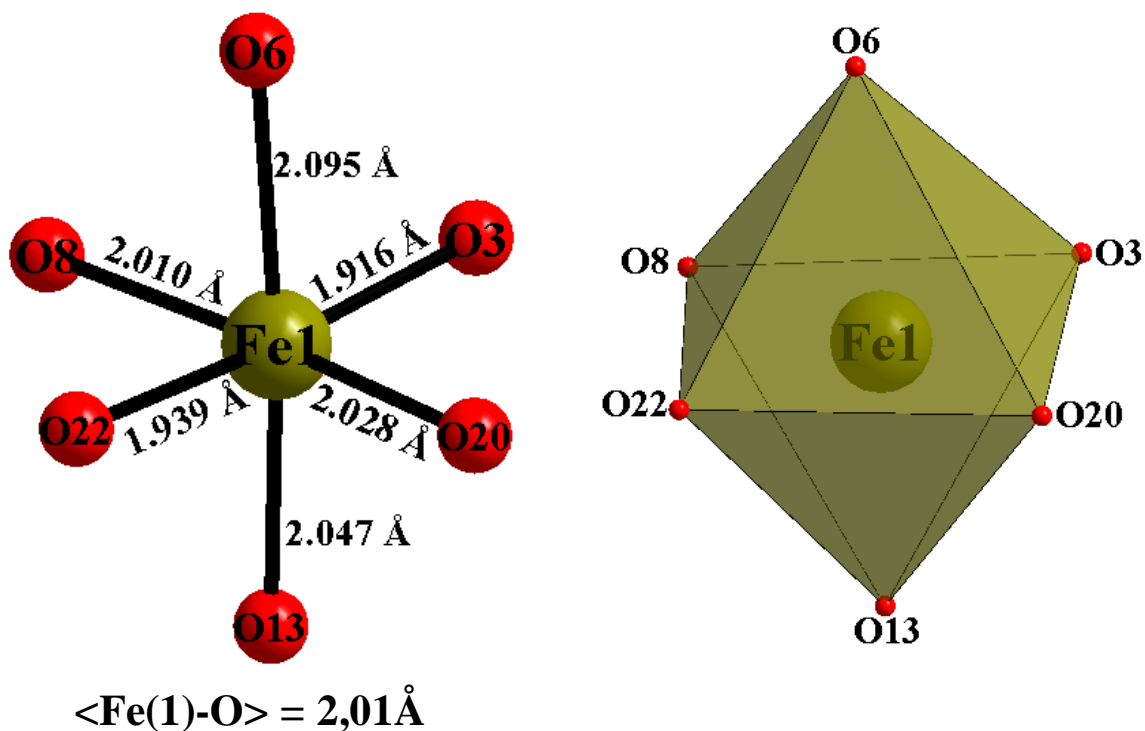


Figure (IV-9) : Environnement de l'atome Fe(1) dans la structure de $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$

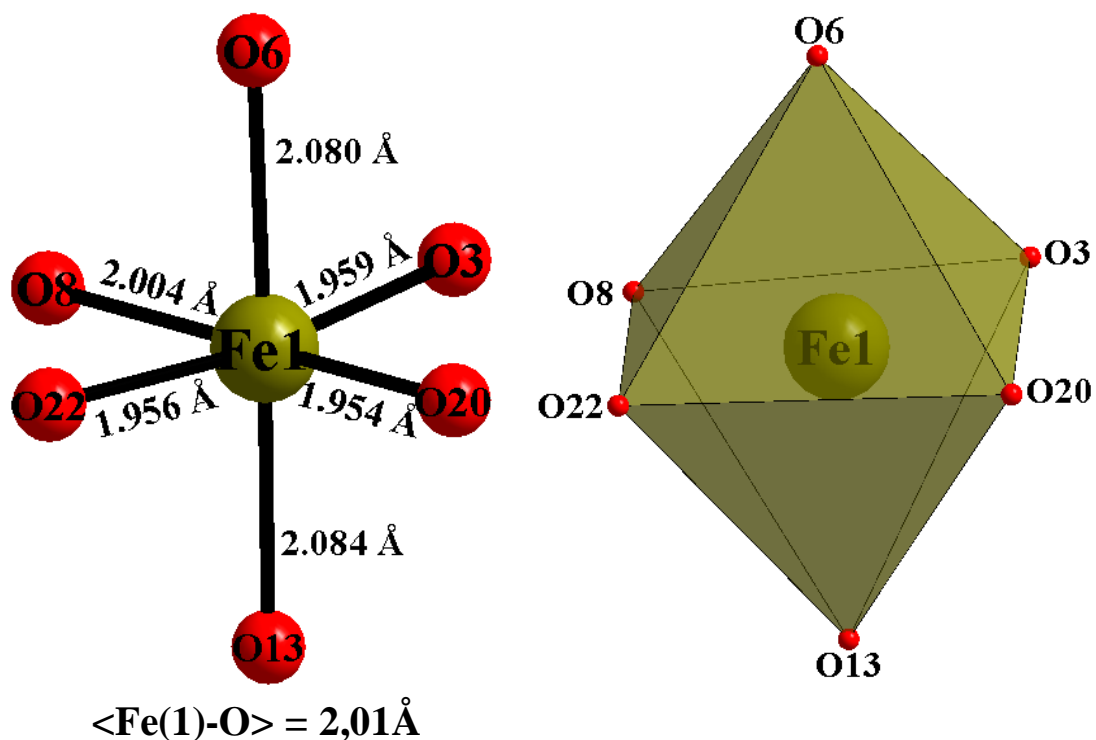


Figure (IV-10) : Environnement de l'atome Fe(1) dans la structure de $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$

- Environnement de Fe(2)

L'atome Fe(2) est entouré par six atomes d'oxygène pour former l'octaèdre Fe(2)O₆ dont les distances Fe(2) - O varient de 1,897(3)Å à 2,121(3)Å avec une distance moyenne 2,031Å pour le phosphate Sr₂MnFe₂(PO₄)₄ (Figure IV-11), et de 1,888(2)Å à 2,125(2)Å avec une distance moyenne de 2,028Å pour le phosphate Ba₂MnFe₂(PO₄)₄ (Figure IV-12).

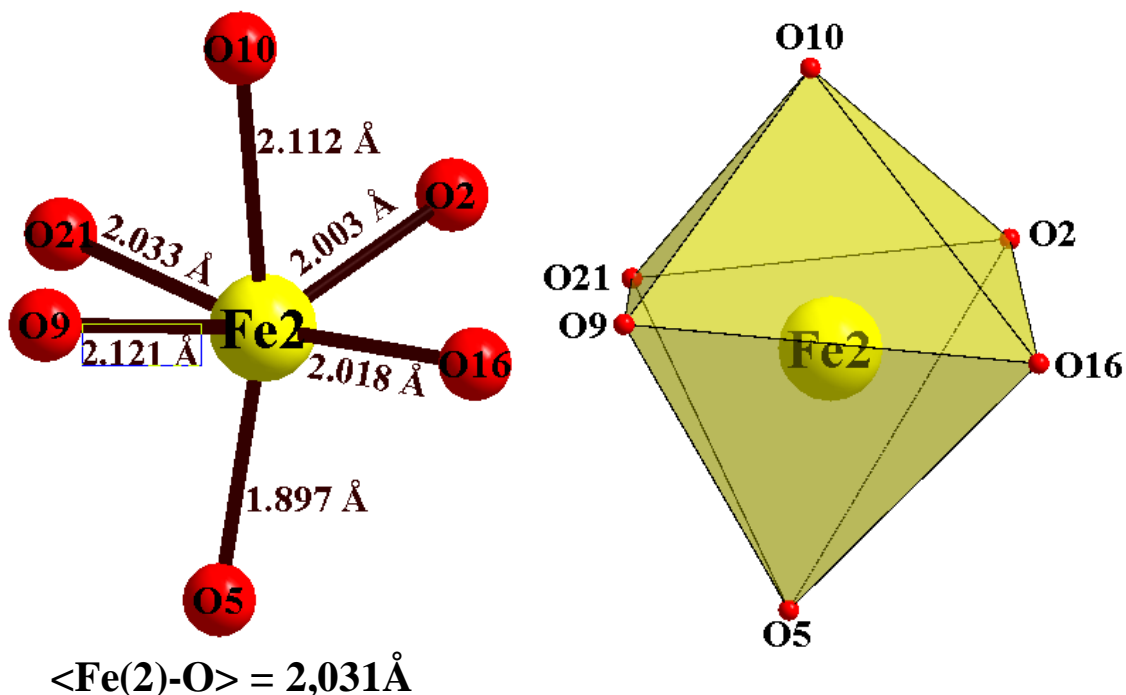


Figure (IV-11) : Environnement de l'atome Fe(2) dans la structure de Sr₂MnFe₂(PO₄)₄

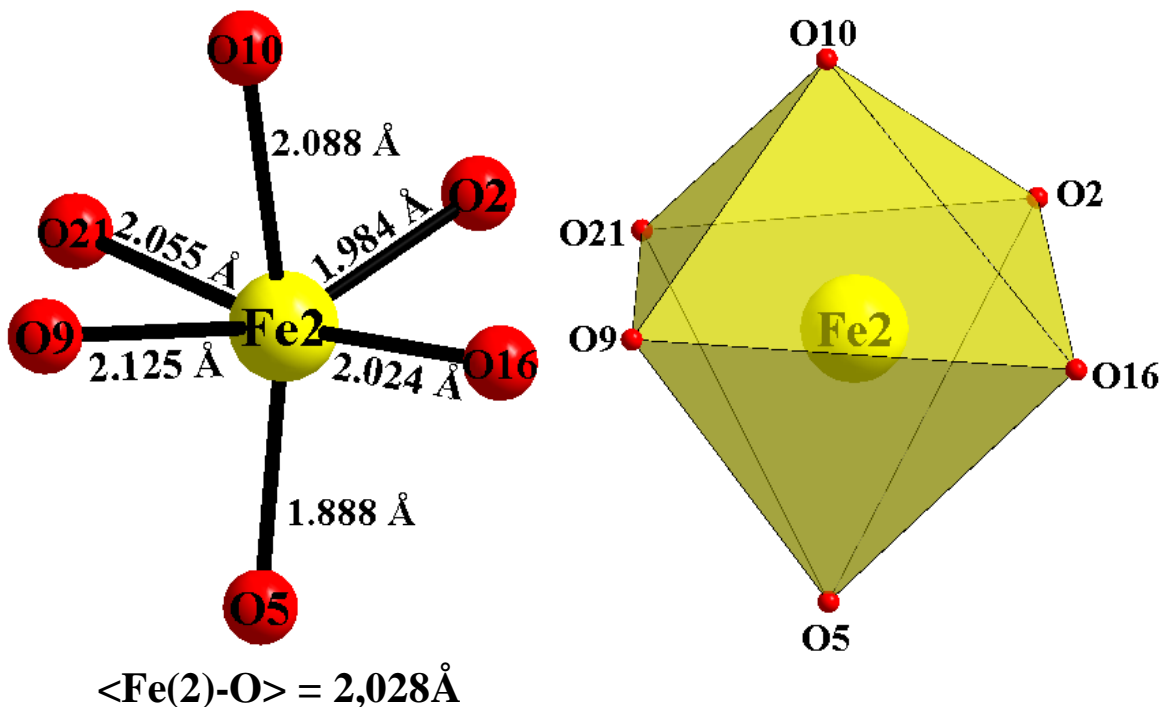


Figure (IV-12) : Environnement de l'atome Fe(2) dans la structure de Ba₂MnFe₂(PO₄)₄

- Environnement de Fe(3)

Le dernier atome de fer, Fe(3), est également de coordination six avec des distances variant entre 1,883(3)Å à 2,236(3)Å et une distance moyenne 2,044Å pour le phosphate $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ (Figure IV-13) et entre 1,882(2)Å et 2,328(2)Å et une distance moyenne de 2,047Å pour le phosphate $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$ (Figure IV-14).

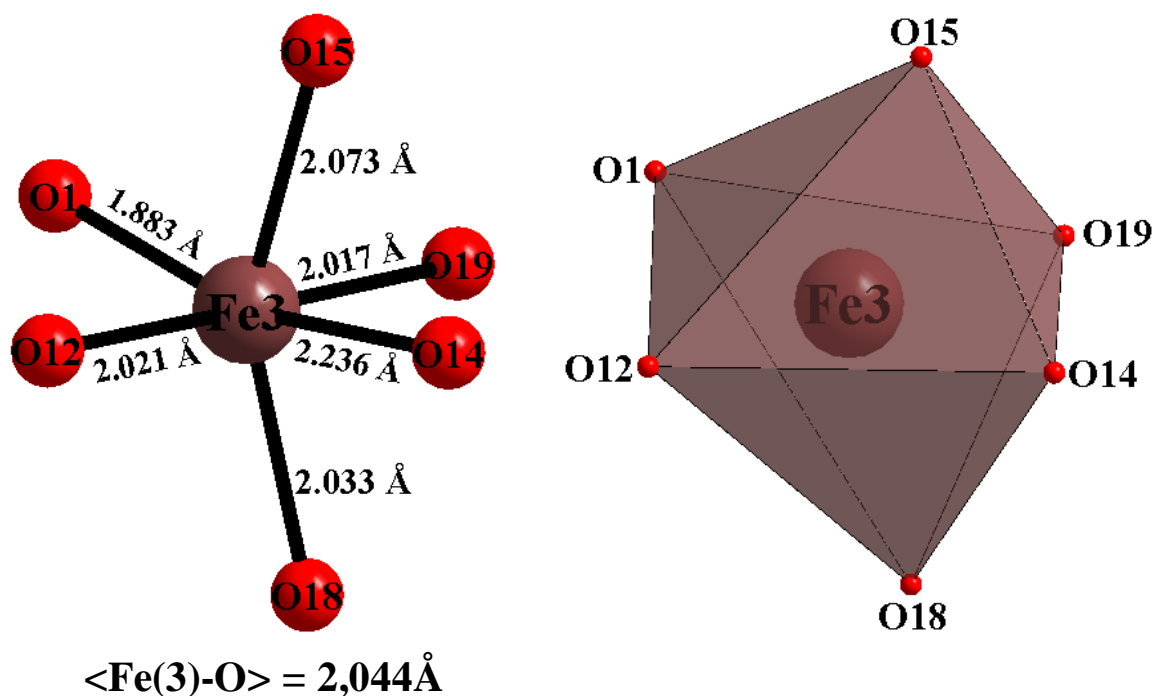


Figure (IV-13) : Environnement de l'atome Fe(3) dans la structure de $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$

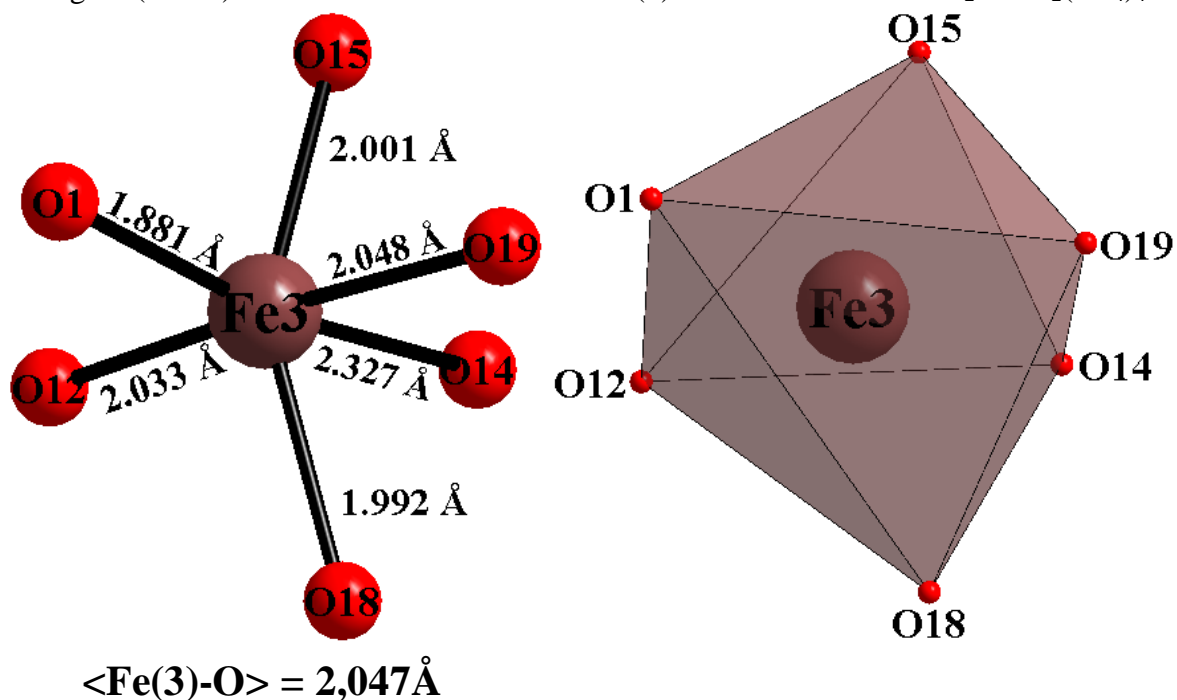


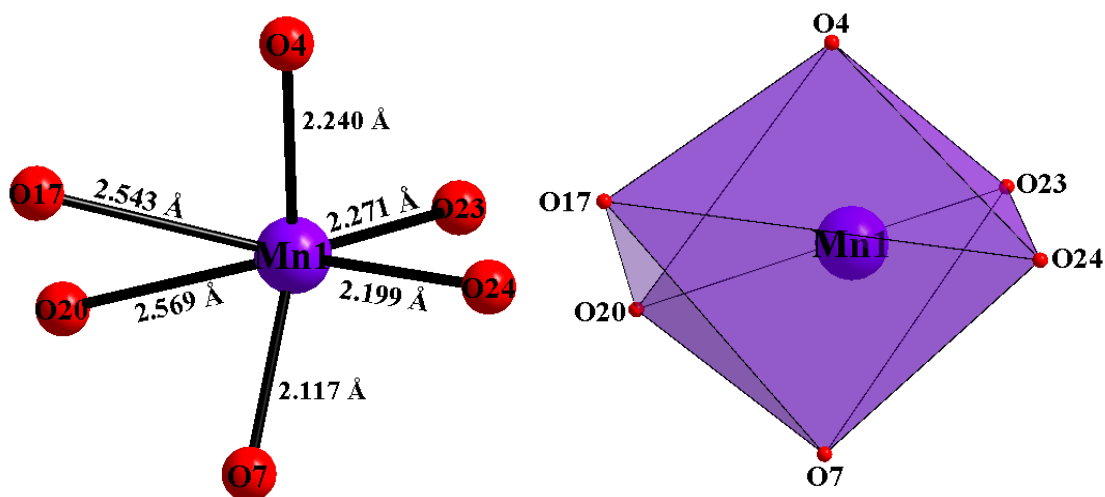
Figure (IV-14) : Environnement de l'atome Fe(3) dans la structure de $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$

c) Environnement des atomes de Mn

Dans la structure de ces phosphates, il existe deux atomes du manganèse indépendants. L'atome Mn(1) occupe une position générale 4e et l'atome Mn(2) occupe la position spéciale 2a du groupe d'espace $P2_1/c$.

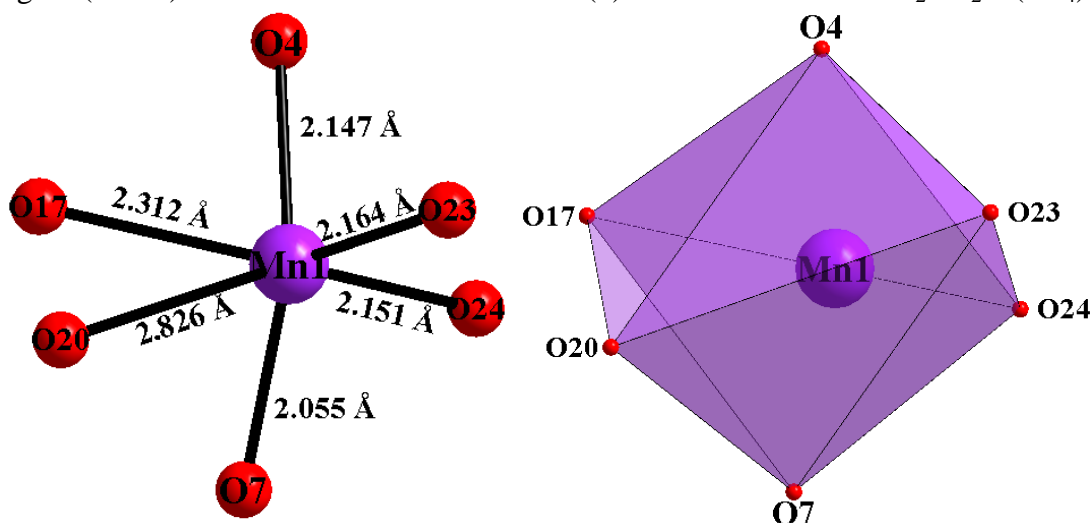
- **Environnement de Mn(1)**

Pour l'atome Mn(1), il est entouré par six oxygènes pour former un environnement octaédrique très déformé. Les distances Mn(1)-O varient de 2,117(3)Å à 2,569(5)Å et une distance moyenne de 2,324Å pour $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ (Figure IV-15), et de 2,055(2)Å à 2,826(2)Å avec une distance moyenne de 2,276Å pour $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$ (Figure IV-16).



$$\langle \text{Mn(1)-O} \rangle = 2,324 \text{ \AA}$$

Figure (IV-15): Environnement de l'atome Mn(1) dans la structure de $Sr_2Mn_2Fe(PO_4)_4$



$$\langle \text{Mn(1)-O} \rangle = 2,276 \text{ \AA}$$

Figure (IV-16): Environnement de l'atome Mn(1) dans la structure de $Ba_2Mn_2Fe(PO_4)_4$

- **Environnement de Mn(2)**

L'environnement de Mn(2) peut être décrit par quatre atomes d'oxygène formant un rectangle avec quatre distances Mn(2) – O qui varient entre 1,989(3) Å et 2,063(4) Å pour $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ et entre 2,003(2) Å et 2,194(2) Å pour $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$. L'environnement de M(2) peut être complété par deux atomes d'oxygène à une distance de 2,558(5) Å pour $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ et de 2,627(2) Å pour $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$ pour former une forme bipyramidale à base rectangulaire (Figure IV-17, IV-18).

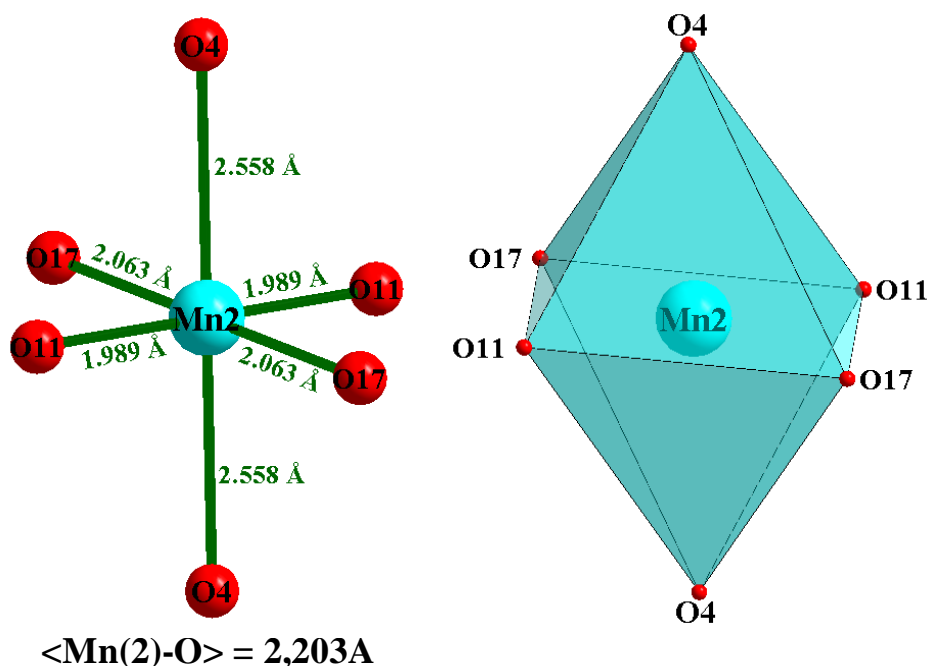


Figure (IV-17) : Environnement de l'atome Mn(2) dans la structure de $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$

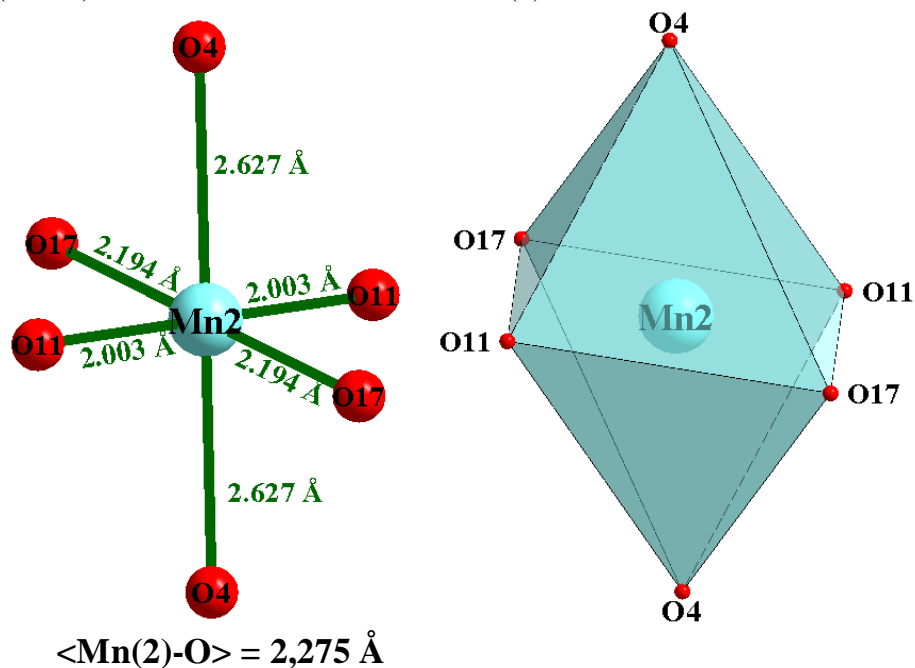


Figure (IV-18) : Environnement de l'atome Mn(2) dans la structure de $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$

d) Environnement de cation bivalent M (Sr et Ba)

- Environnement du cation Sr^{2+}

Dans la structure de le phosphate $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$, le Sr(1) est entouré de 10 atomes d'oxygène avec des distances Sr(1) - O-varient entre 2,503(3)Å et 3,181(3)Å et une distance moyenne $\langle Sr(1)-O \rangle = 2,788 \text{ Å}$ (Figure IV-19a). Le Sr(2) est entouré de 9 atomes d'oxygène avec des distances Sr(2)- O comprises entre 2,470(2)Å et 3,279(5)Å et une distance moyenne $\langle Sr(2) - O \rangle = 2,783 \text{ Å}$ (Figure IV-19b). Le Sr(3) est entouré par 8 atomes d'oxygène avec des liaisons Sr(3) - O qui sont situées entre 2,466(2)Å et 2,887(3)Å et une distance moyenne $\langle Sr(3) - O \rangle = 2.710 \text{ Å}$ (Figure IV-19).

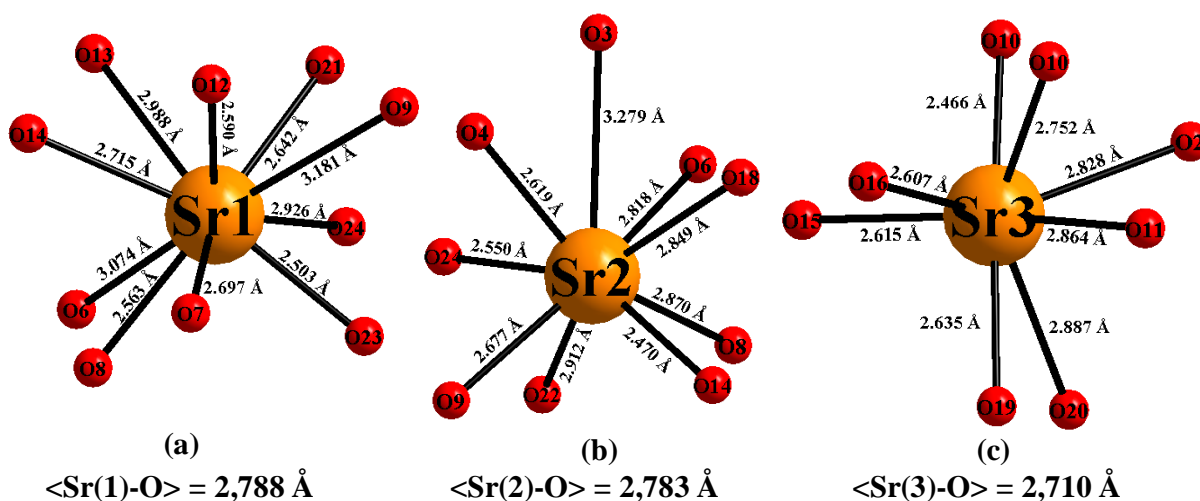


Figure (IV-19) : Environnement des atomes Sr(1), Sr(2) et Sr(3) dans la structure de $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$

- Environnement du cation Ba^{2+}

L'atome Ba(1) est entouré par neuf oxygènes avec des distances Ba(1) - O situées entre 2,696(2)Å et 3,083(2)Å et une distance moyenne 2,883Å (Figure IV-20a). Le deuxième atome du baryum est entouré par huit oxygènes avec des distances Ba(2) - O comprises entre 2,601(2)Å et 3,229(2)Å et une distance moyenne $\langle Ba(2) - O \rangle = 2,882 \text{ Å}$ (Figure IV-20b). Pour le troisième atome Ba(3), il est entouré par dix atomes d'oxygène avec des distances Ba(3)-O qui varient entre 2,642(2)Å et 3,154(2)Å avec une distance moyenne $\langle Ba(3) - O \rangle = 2,904 \text{ Å}$ (Figure IV-20c).

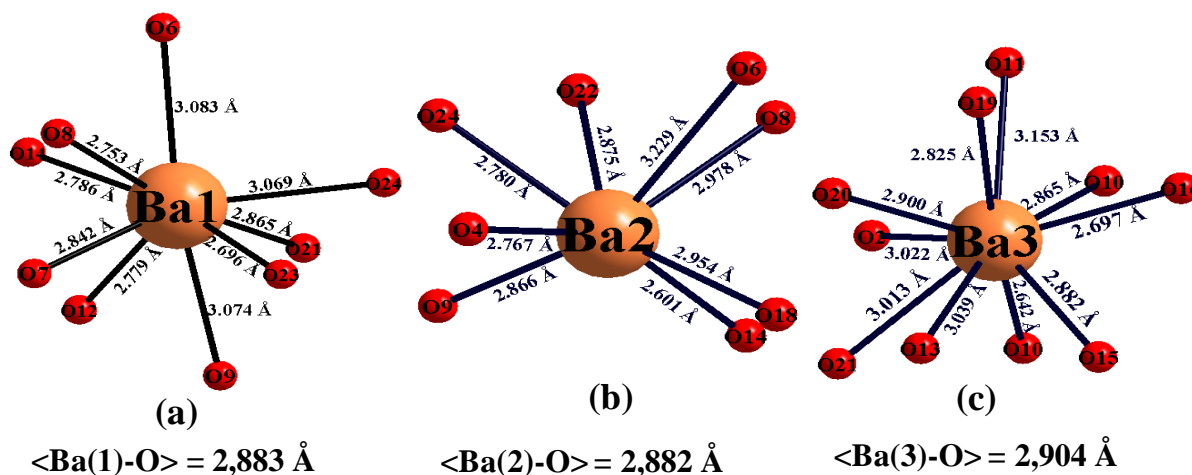


Figure (IV-21) : Environnement des atomes Ba(1), Ba(2) et Ba(3) dans la structure de $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$

L'octaèdre $Fe(3)O_6$ est lié aux tétraèdres $P(5)O_4$ et $P(4)O_4$ par un sommet et une arête respectivement. Ce dernier tétraèdre, $P(4)O_4$, partage un sommet avec l'octaèdre $Fe(1)O_6$. L'ensemble conduit à la formation de l'entité $Fe_2P_2O_{16}$ (Figure IV-22).

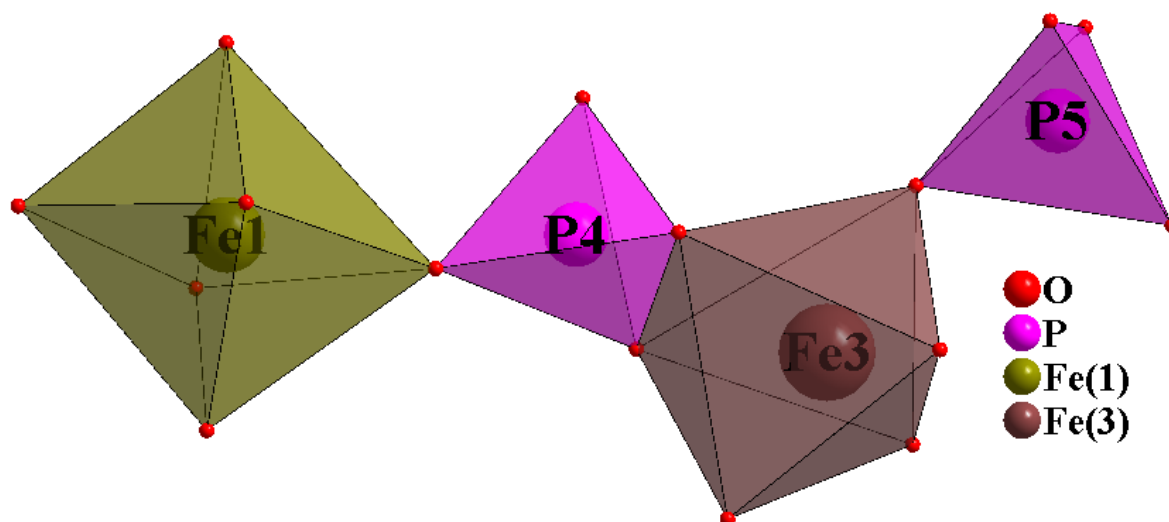


Figure (IV-22) : Entité $Fe_2P_2O_{16}$ dans la structure des phosphates $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ ($M=Sr, Ba$)

Deux de ces entités sont liées par un centre d'inversion pour former un anneau à quatre tétraèdres et quatre octaèdres (Figure IV-23).

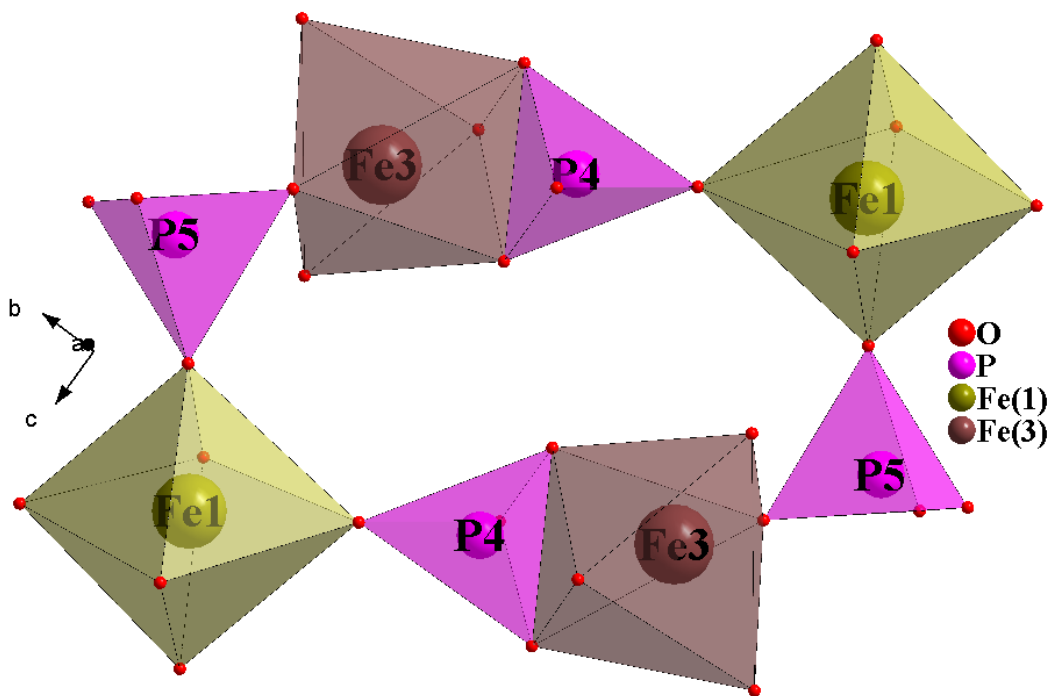


Figure (IV-23) : Premier type d'anneau à huit polyèdres dans $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ ($M=Sr, Ba$)

De même, la séquence de polyèdres $P(2)O_4-Fe(1)O_6-P(2)O_4-Fe(1)O_6-P(5)O_4-Fe(3)O_6-P(4)O_4-Fe(1)O_6$ permet de construire un deuxième type d'anneau à huit polyèdres (Figure IV-24).

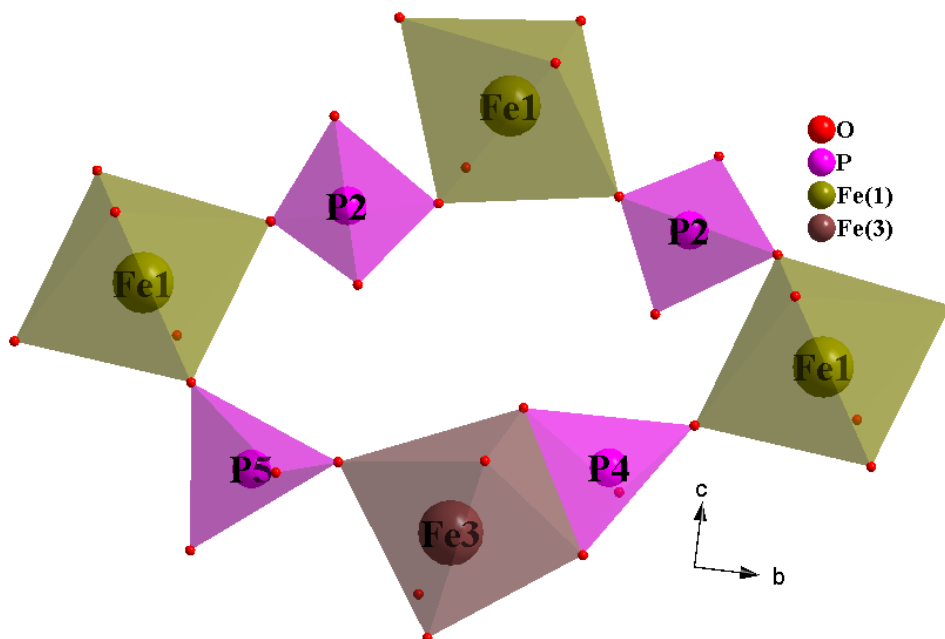


Figure (IV-24) : Deuxième type d'anneau à huit polyèdres dans $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ ($M=Sr, Ba$)

Ces deux anneaux mettent en commun les polyèdres $Fe(3)O_6-P(4)O_4-Fe(1)O_6$ (Figure IV-25a et b) pour former un feuillet $[Fe_6P_7O_{48}]^{43-}$ situé au voisinage de $a \approx 0,5$ et parallèle au plan (\vec{b}, \vec{c}) (Figure IV-26).

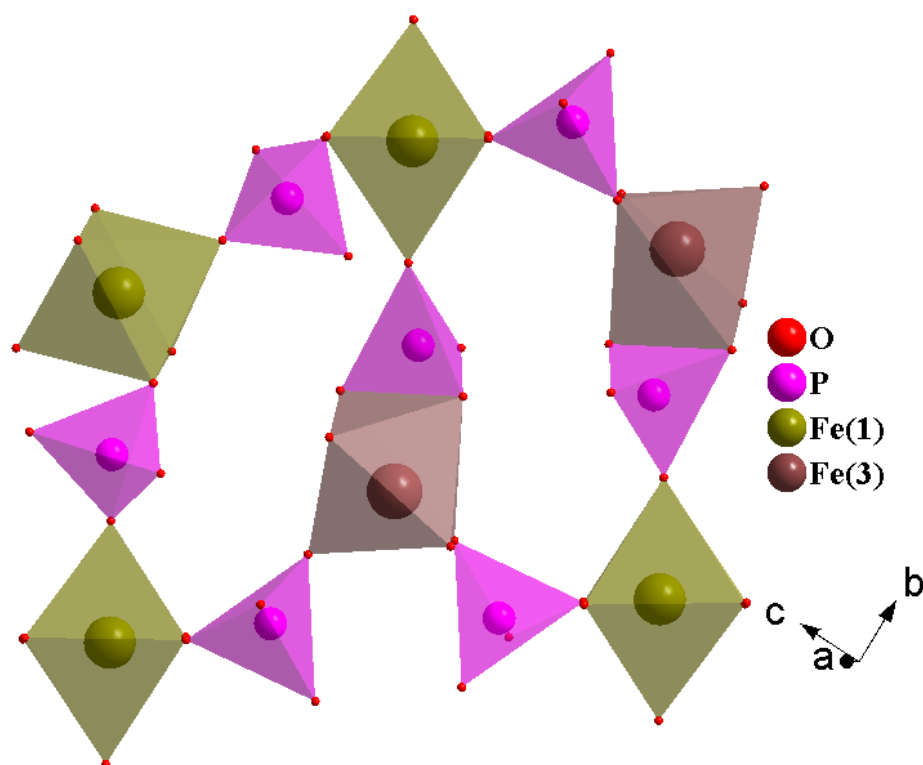


Figure (IV-25a) : Feuillet $[Fe_6P_7O_{48}]^{43-}$ formé à partir de la connexion des deux types d'anneau

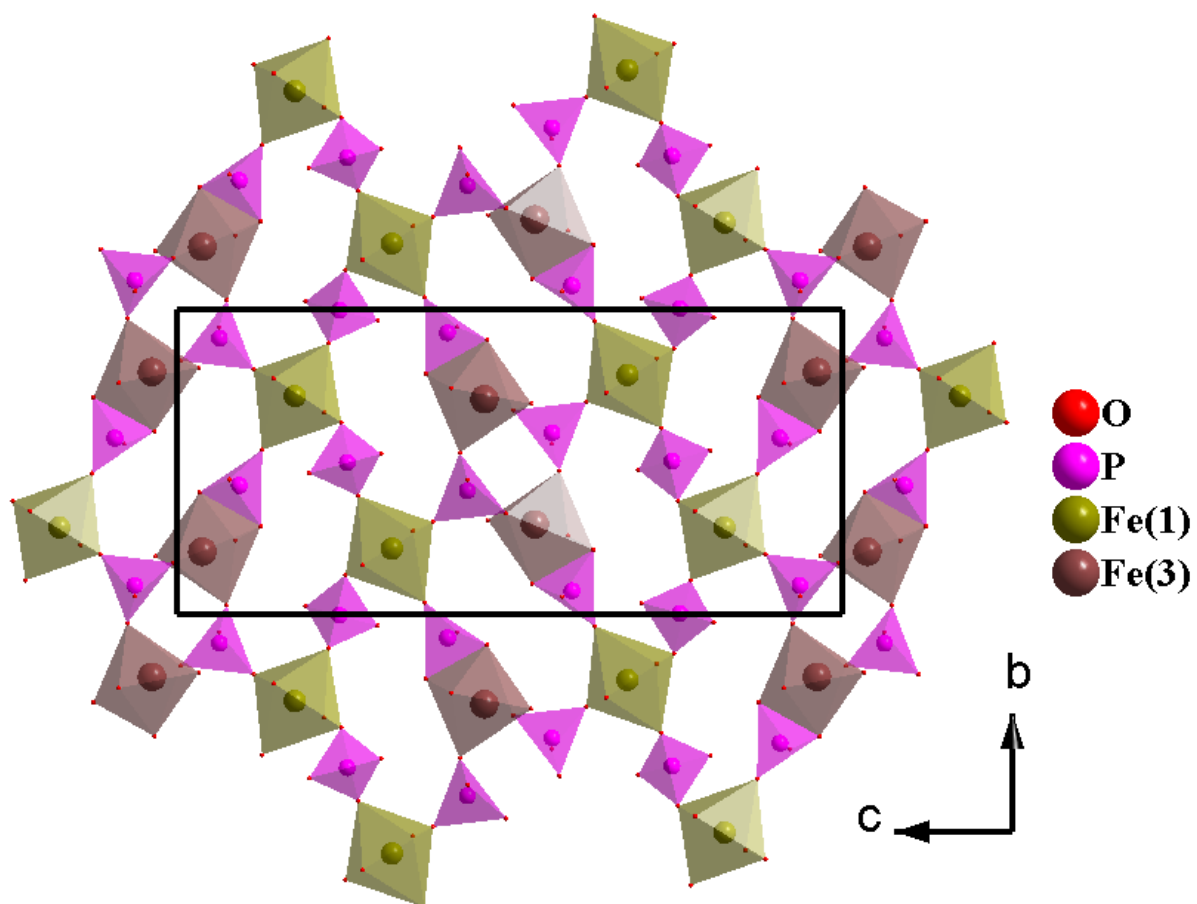


Figure (IV-25b) : Représentation du feuillet infini $[Fe_6P_7O_{48}]_{\infty}^{43-}$ dans le plan (\vec{b}, \vec{c})

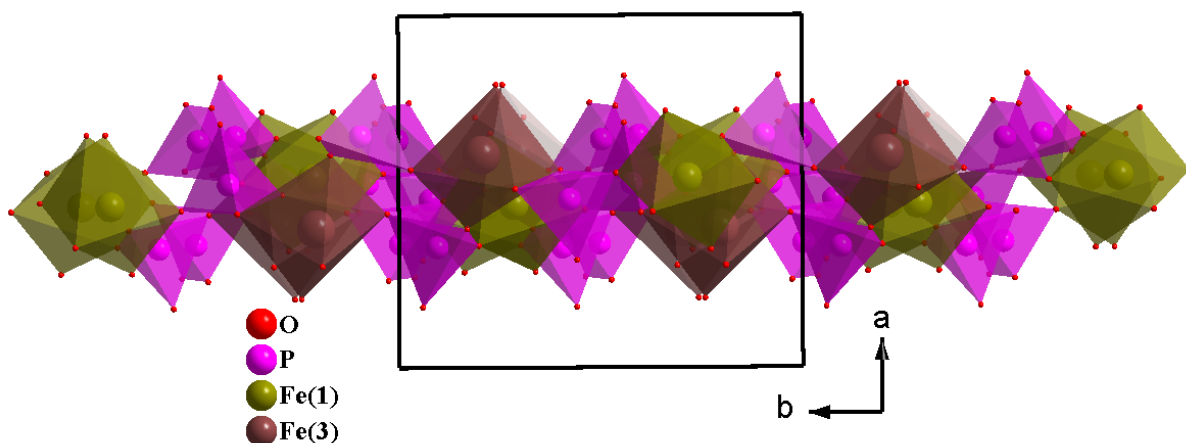


Figure (IV-26) : Représentation du feuillet $[Fe_6P_7O_{48}]^{43-}$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b})

De même, les polyèdres des atomes de fer, de manganèse et de phosphore sont liés par les sommets ou les arêtes, pour former un anneau à sept polyèdres, selon la séquence P(6)-Fe(2)-P(3)-Mn(2)-Mn(1)-P(6)-Mn(1) (Figure IV-27) et un autre anneau à 10 selon la séquence P(6)-Fe(2)-P(3)-Mn(2)-Mn(1)-P(6)-Fe(2)-P(3)-Mn(2)-Mn(1) (Figure IV-28).

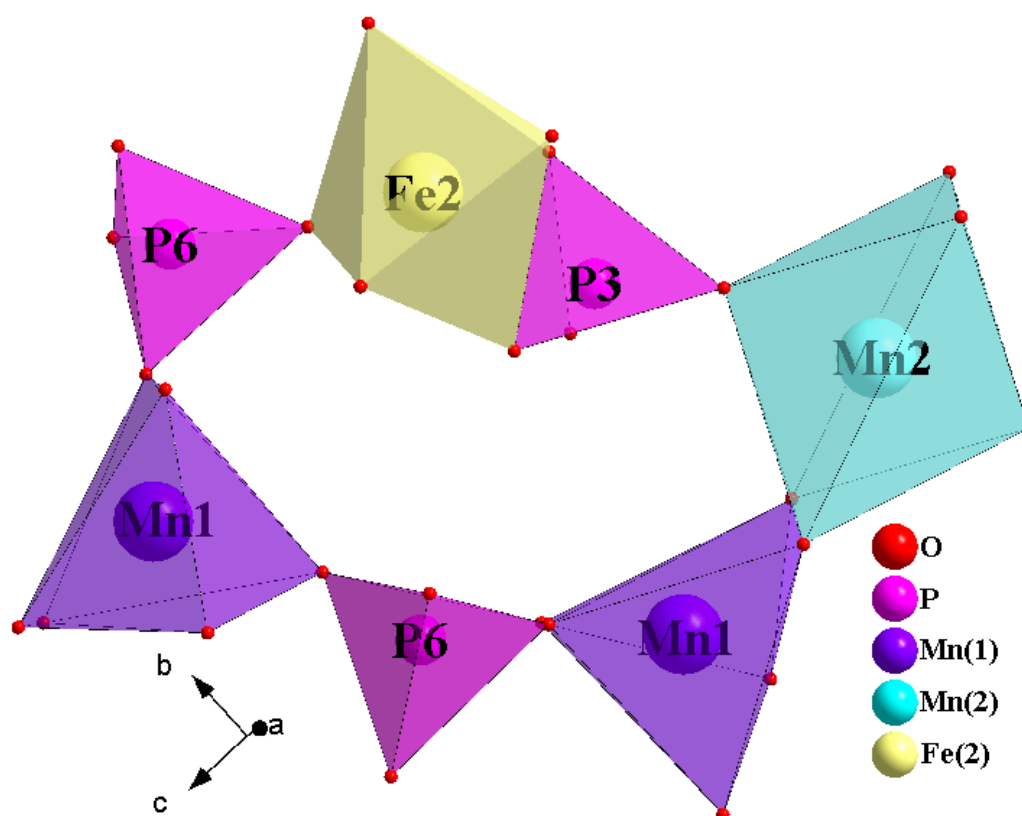


Figure (IV-27) : Anneau à sept polyèdres

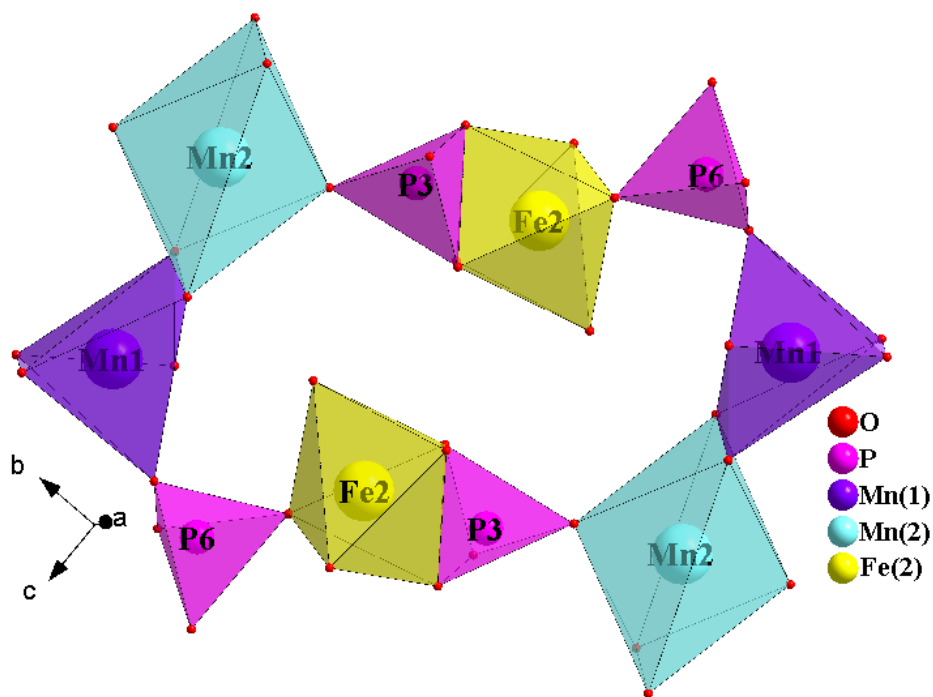


Figure (IV-28) : Anneau à dix polyèdres

Ces 2 anneaux mettent en commun les polyèdres $P(6)O_4$, $Fe(2)O_6$, $P(3)O_4$ et $Mn(2)O_6$ (Figure IV-28), pour engendrer un feuillet se développant au voisinage de $a \approx 0$ parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c}) (Figures IV-29a, b et c).

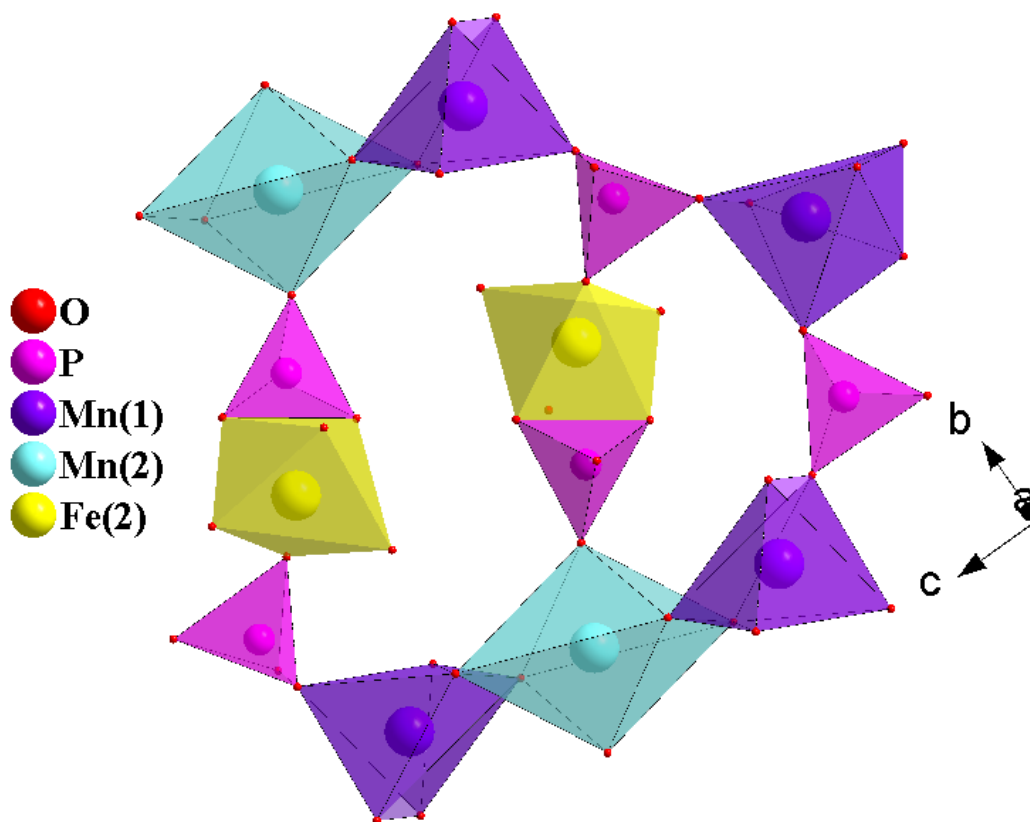


Figure (IV-29a) : Double anneaux à sept et à dix polyèdres

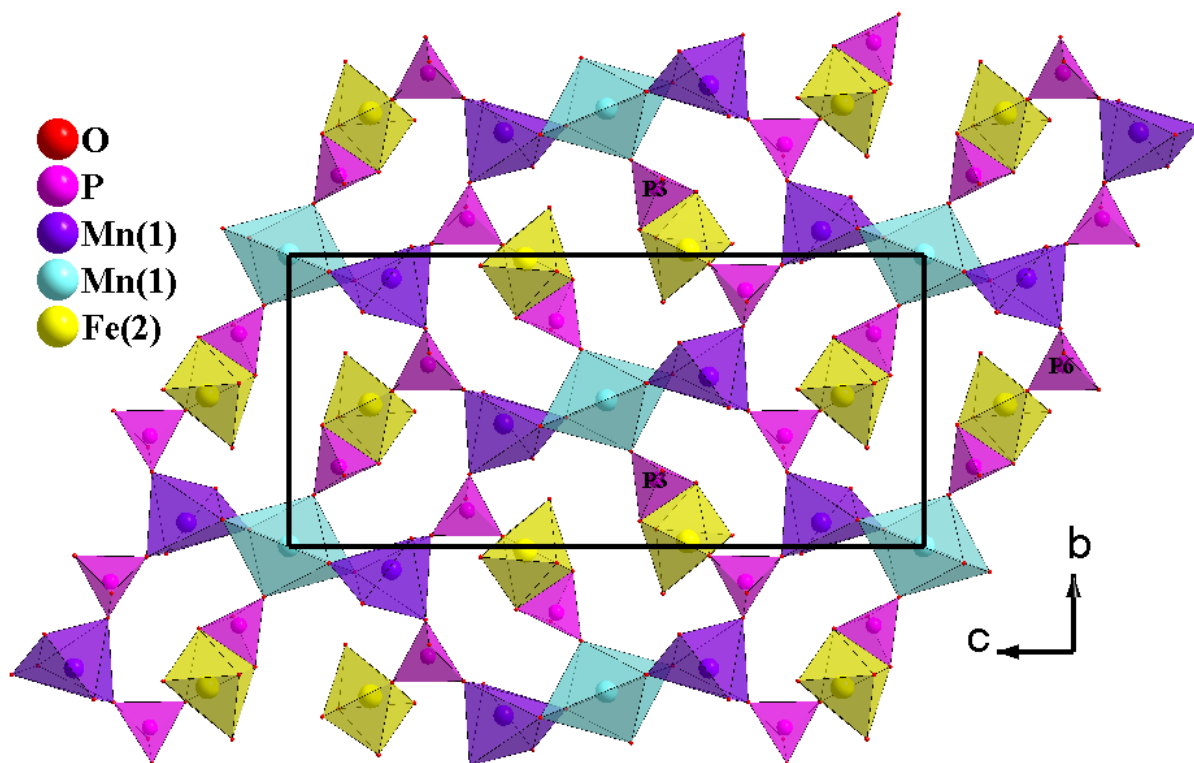


Figure (IV-29b) : Feuillet d'anneaux à sept et à dix polyèdres parallèle au plan (100)

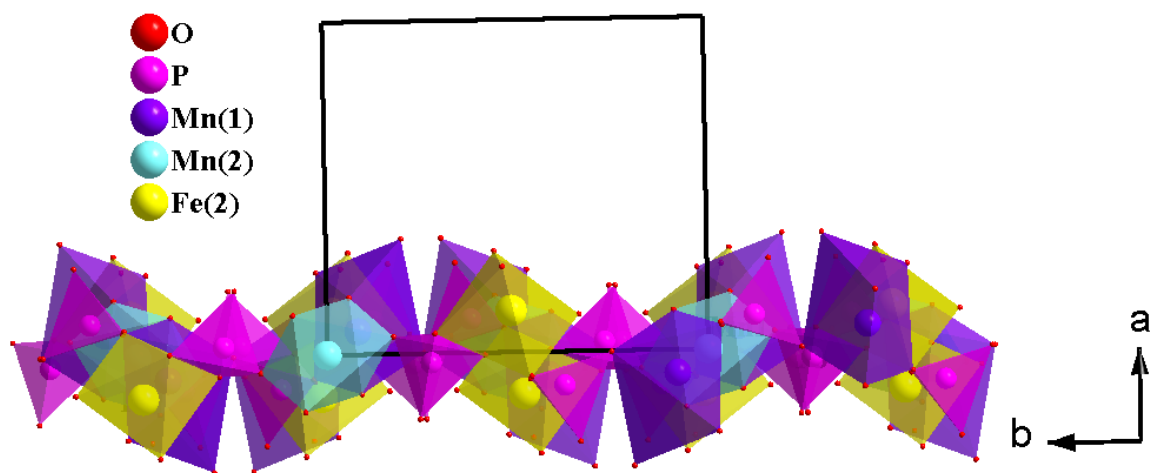


Figure (IV-29c) : Feuillet d'anneaux à sept et à dix polyèdres dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) au voisinage de $a = 0$

La connexion entre les deux types de feuillets est assurée par les PO_4 d'un feuillet et les octaèdres MnO_6 et FeO_6 de l'autre feuillet. Il est à noter que le tétraèdre $P(1)O_4$ n'appartenant à aucun des deux feuillets, renforce la cohésion entre ces derniers (Figure IV-30).

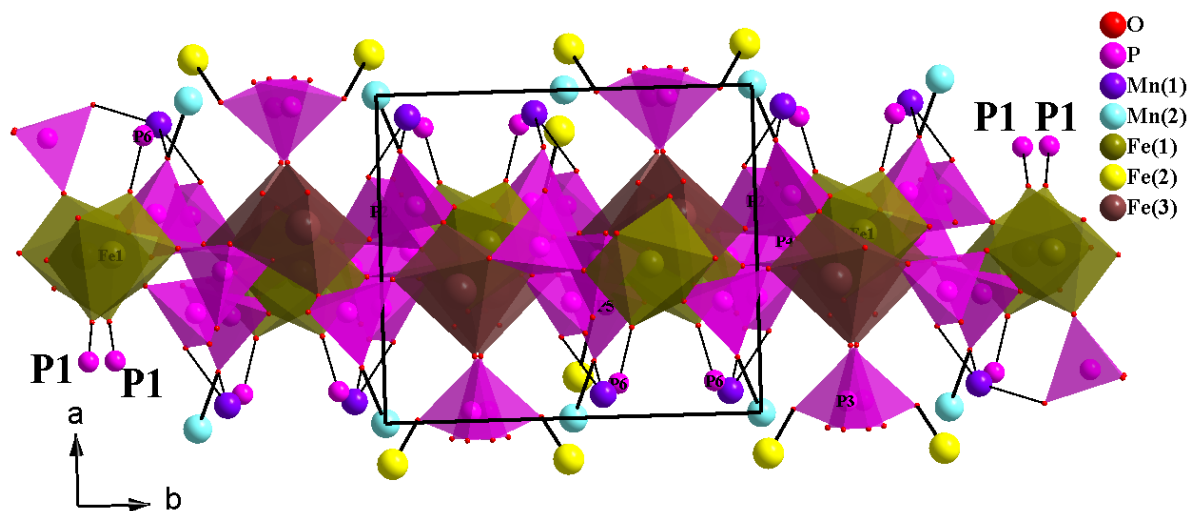


Figure (IV-30) : Représentation de la jonction entre les feuillets dans le plan (001)

Cette association conduit à un enchainement tridimensionnel libérant des tunnels occupés par les cations bivalents comme la montre les figures (IV-31 et IV-32).

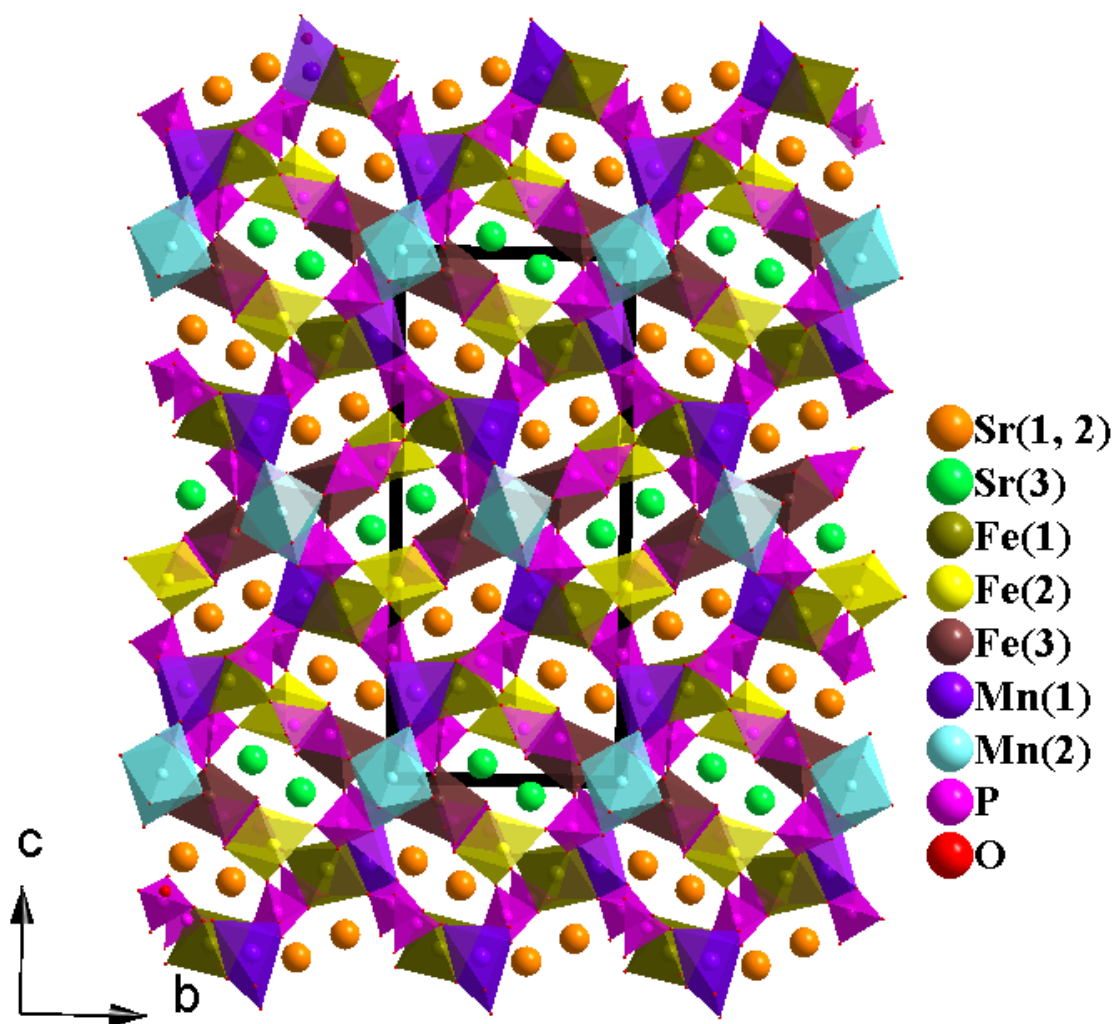


Figure (IV-31) : Projection de la structure du phosphate $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$ dans le plan (100)

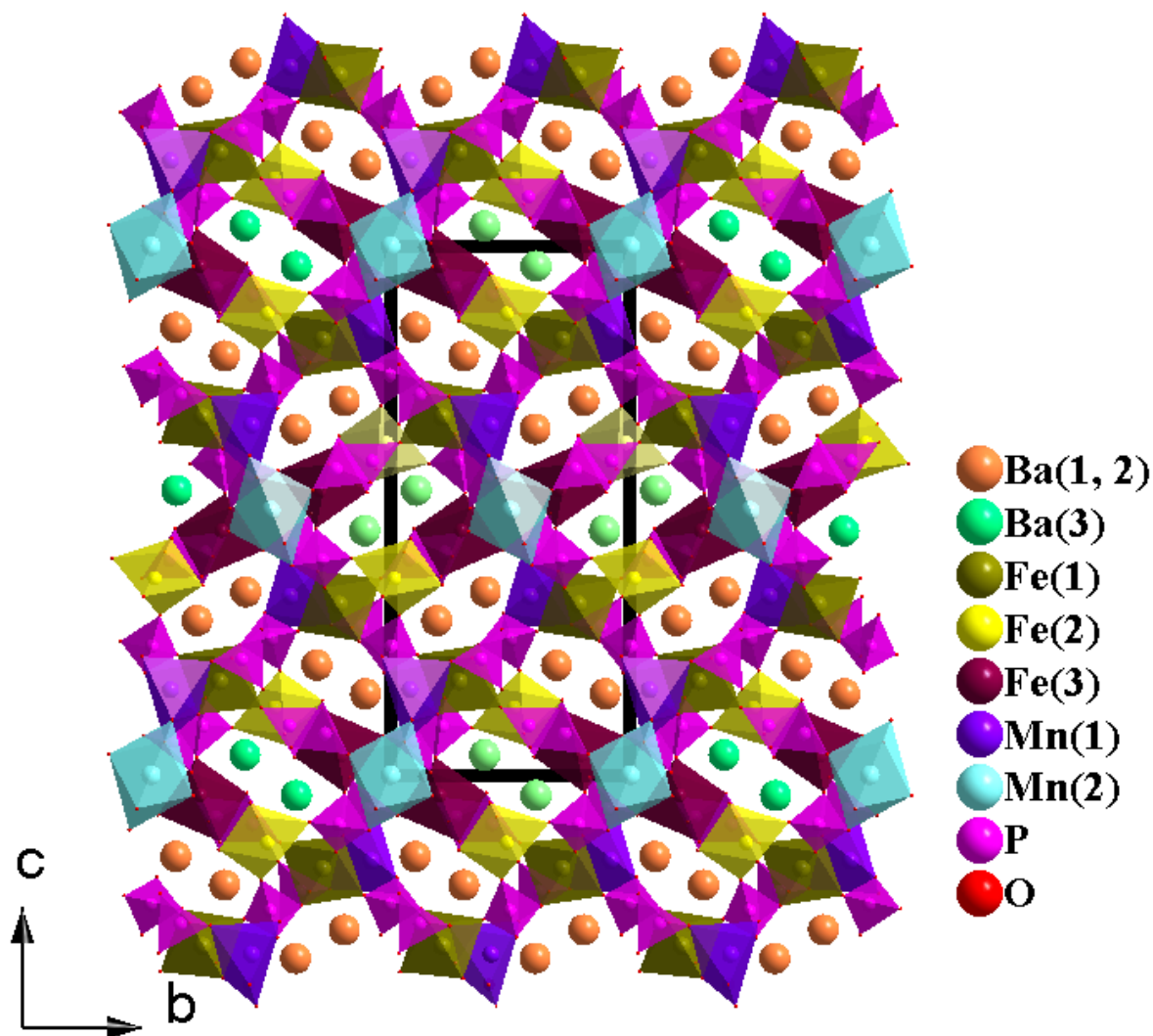


Figure (IV-32) : Projection de la structure de phosphate $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$ dans le plan (100)

Dans la structure de ces phosphates, les tunnels sont formés à partir d'enchaînement des octaèdres FeO_6 et MnO_6 et des tétraèdres PO_4 , ils sont assez larges avec des dimensions compatibles d'insérer des gros cations tel que Sr et Ba.

On peut distinguer deux types de tunnels selon leurs dimensions et selon la distribution les cations qui se loge dans lesquels. Dans la structure de $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$, les deux types de tunnels sont de dimensions de $3,151\text{Å}$ et de $2,788\text{Å}$. Le grand tunnel est occupé par des cations $Sr(1)^{2+}$, $Sr(2)^{2+}$ et le petit tunnel est occupé par des cations $Sr(3)^{2+}$ (Figure IV-33).

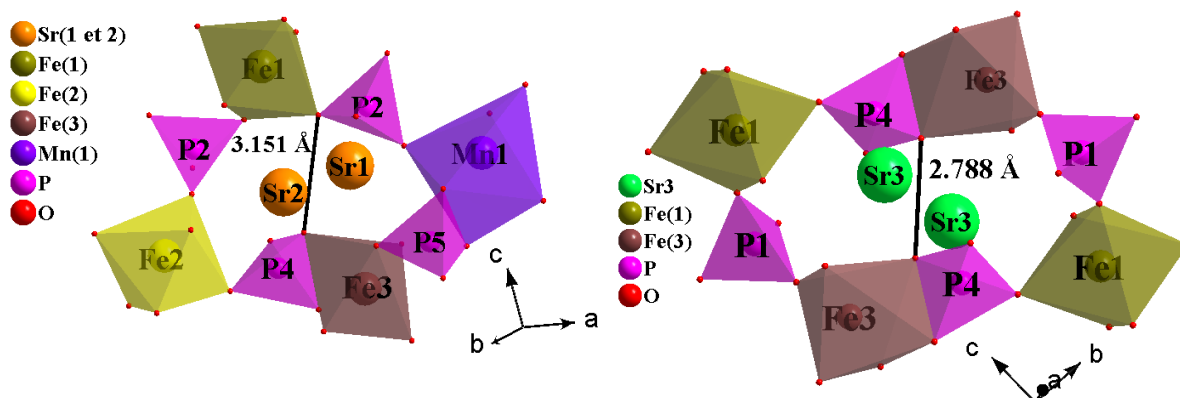


Figure (VI-34) : Forme des tunnels occupés par Sr(1), Sr(2) et Sr(3) dans la structure du phosphate $Sr_2MnFe_2(PO_4)_4$

Pour le phosphate $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$, les dimensions de deux types de tunnels sont de l'ordre de 3,248Å et de 2,681Å. L'un de ces tunnels est occupé par des cations $Ba(1)^{2+}$ et $Ba(2)^{2+}$ et l'autre est occupé par des cations $Ba(3)^{2+}$ (Figure IV-35).

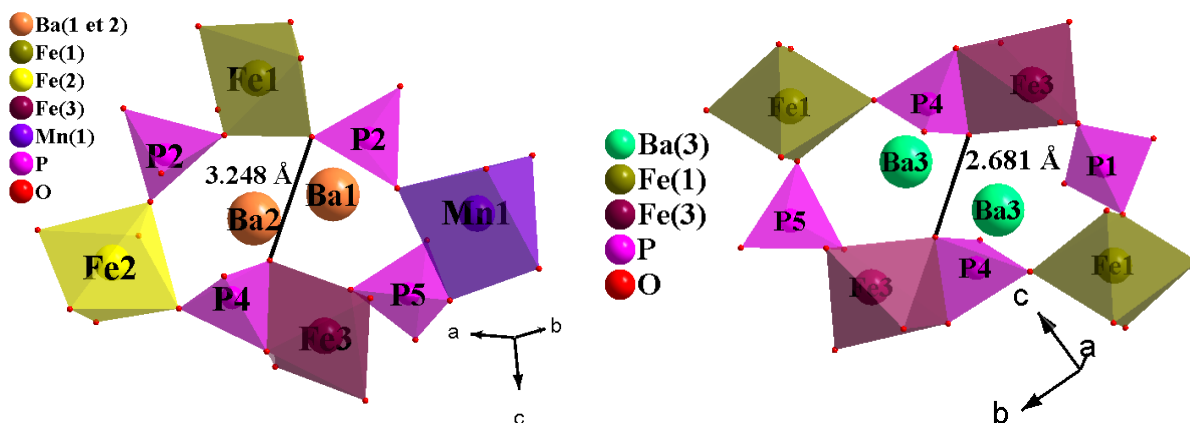


Figure (VI-35) : Forme des tunnels occupés par Ba(1), Ba(2) et Ba(3) dans la structure du phosphate $Ba_2MnFe_2(PO_4)_4$

IV-4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé la synthèse et l'étude structurale de deux nouveaux phosphates de formule générale $M_2MnFe_2(PO_4)_4$ ($M = Sr, Ba$). Ces phosphates ont été élaborés par la méthode de diffusion à l'état solide et caractérisés par la diffraction des rayons-X sur monocristal. Ils cristallisent dans un système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$.

La structure de ces phosphates peut être décrite comme un enchainement tridimensionnel des polyèdres PO_4 , FeO_6 et MnO_6 . Ces polyèdres sont reliés entre eux pour former une structure tridimensionnelle libérant des tunnels qui sont occupés par les cations Sr^{2+} et Ba^{2+} .



Conclusion générale

Conclusion Générale

Au cours de ce travail, nous avons, tout d'abord, entrepris une recherche bibliographique approfondie sur les phosphates de métaux de transition à charpente ouverte, spécialement les phosphates de type α -CrPO₄ et de type Alluaudite.

La synthèse par voie hydrothermale et par la méthode de la diffusion à l'état solide nous a permis d'isoler treize nouveaux phosphates dont les structures cristallines correspondantes ont été déterminées à partir des données de la diffraction des rayons X sur monocristal :

- Deux phosphates mono - hydratés, ZnMn₂(PO₄)₂.H₂O et Cd_{0,44}Mn_{2,56}(PO₄)₂.H₂O. Ces deux phosphates sont isotopes et cristallisent dans un système monoclinique avec un groupe d'espace P2₁/n. La structure cristalline de chacun de ces phosphates est formée par l'empilement de deux types de couches dont la cohésion est renforcée par des liaisons hydrogènes.
- Un phosphate Ba₂Mn₃(HPO₄)₂(PO₄)₂ qui adopte une maille monoclinique de groupe d'espace P2₁/c. Dans la structure de ce phosphate, tous les octaèdres MnO₆ partagent des arêtes communes pour former des couches. Ces dernières sont connectées par les sommets des tétraèdres PO₄ et PO₃OH pour construire un réseau tridimensionnel. La cohésion de la structure est assurée par les liaisons hydrogènes et les cations Ba²⁺ qui sont localisés dans les tunnels.
- Trois phosphates MMn^{II}₂Mn^{III}(PO₄)₃ (M = Ba, Pb, Sr) qui cristallisent dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace Imma. Leur structure est de type α -CrPO₄. Elle est formée à partir de tétraèdres PO₄, d'octaèdres Mn^{II}O₆ et Mn^{III}O₆. L'association de ces polyèdres conduit à une charpente tridimensionnelle libérant des tunnels occupés par les cations bivalents M^{II} (M = Sr, Pb, Ba).

L'essai de substitution de Mn^{III} par Fe^{III} dans cette dernière famille MMn^{II}₂Mn^{III}(PO₄)₃, en utilisant la synthèse par diffusion à l'état solide, nous a permis d'isoler sept nouveaux phosphates :

- La première famille rassemble deux nouveaux phosphates, Ca_{1,54}Mn_{1,46}Fe(PO₄)₃ et Cd_{0,66}Mn_{2,34}Fe(PO₄)₃, de type Alluaudite cristallisant dans un système monoclinique avec le groupe d'espace C2/c. La charpente tridimensionnelle de ces phosphates est formée de tétraèdres PO₄ et d'octaèdres (Fe(1)/Mn(1))O₆, (Ca(1)/Mn(2))O₆ ou (Cd(1)/Mn(2))O₆ connectés via des arêtes et des sommets délimitant de larges tunnels occupés par Ca(2) et Ca(3) dans la phase au calcium et par Cd(2) et Cd(3)/Mn(3) dans la phase au cadmium.

- La deuxième famille englobe trois nouveaux phosphates de formule générale $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Sr, Ba$ et Pb). Ces trois phases sont isotopes et elles cristallisent dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace $Pbcn$. Leur structure cristalline peut être décrite à partir de couches formées de tétraèdres PO_4 , d'octaèdres $Mn^{II}O_6$ et $Fe^{III}O_6$. Ces couches sont associées deux à deux pour former des doubles couches. L'assemblage de ces doubles couches conduit à une charpente tridimensionnelle délimitant des tunnels occupés par le cation M^{II} .
- La dernière famille étudiée dans le présent travail est la famille des phosphates $M_2Mn^{II}Fe^{III}_2(PO_4)_4$ ($M = Sr$ et Ba). Ces phosphates cristallisent dans un système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$. La structure de ces phosphates est construite à partir d'un enchaînement de polyèdres PO_4 , FeO_6 et MnO_6 . Ces polyèdres sont reliés entre eux pour former une structure tridimensionnelle libérant des tunnels où se logent les cations Sr^{2+} et Ba^{2+} .

Nous avons pu, également, synthétiser les phosphates $MMn_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Sr, Ba, Pb$) sous forme pulvérulente par diffusion à l'état solide et nous avons modélisé leurs diagrammes de diffraction X.

Comme perspectives à ce travail, nous projetons d'optimiser les conditions de préparation des poudres des phases obtenues sous forme de monocristaux afin d'étudier leurs propriétés physiques.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Frigui, W., Falah, C., Boughzala, H., Zid, M. F., & Driss, A. Synthèse et étude physico-chimique du matériau. *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 12, 179-188 (2010).
2. Chevalier César, C. *Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO*, Thèse de doctorat. Université de Paris-Est Marne-la-Vallée, (2013).
3. Xu, F., Wang, R., Zhang, R., & Zhao, J. Structure and electrochemical performance of LiFePO_4 modified with mononuclear and binuclear phthalocyanines as cathode materials. *Journal of Materials Research*, 32(6), 1168-1176 (2017).
4. Trad, K., Carlier, D., Wattiaux, A., Ben Amara, M., & Delmas, C. Study of a layered iron (III) phosphate phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ used as positive electrode in lithium batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(8), A947-A952 (2010).
5. Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Masquelier, C., Okada, S., & Goodenough, J. B. Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(5), 1609-1613 (1997).
6. Meisel, W., Guttman, H. J., & Gülich, P. The influence of phosphoric acid on steel and on its corrosion products: A Mössbauer spectroscopic approach. *Corrosion science*, 23(12), 1373-1379 (1983).
7. Honma, T., Sato, A., Ito, N., Togashi, T., Shinozaki, K., & Komatsu, T. Crystallization behavior of sodium iron phosphate glass $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+0.5x}\text{P}_2\text{O}_7$ for sodium ion batteries. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 404, 26-31 (2014).
8. Sadiq, M., Abdennouri, M., Barka, N., Baalala, M., Lamonier, C., & Bensitel, M. Influence of the Crystal Phase of Magnesium Phosphates Catalysts on the Skeletal Isomerization of 3, 3-dimethylbut-1-ene. *Can. Chem. Trans*, 3(2), 225-233 (2015).
9. Jamin, C. *Synthèse et étude du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme électrode négative dans les accumulateurs Li-ion*. Thèse de doctorat, Université de Liège, Liège, Belgique (2014).
10. Cheetham, A. K., Férey, G., & Loiseau, T. Open-framework inorganic materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(22), 3268-3292 (1999).
11. Averbuch-Pouchot, M. T., & Durif, A. *Topics in phosphate chemistry*. World Scientific, (1996).
12. Datta, A., Agarwal, M., & Dasgupta, S. Novel vanadium phosphate phases as catalysts for selective oxidation. *Journal of Chemical Sciences*, 114(4), 379-390 (2002).
13. Han, X. B., Zhang, Z. M., Zhang, T., Li, Y. G., Lin, W., You, W., ... & Wang, E. B. Polyoxometalate-based cobalt-phosphate molecular catalysts for visible light-driven water oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 136(14), 5359-5366 (2014).
14. Lu, W., Jansen, A., Dees, D., & Henriksen, G. Olivine electrode engineering impact on the electrochemical performance of lithium-ion batteries. *Journal of Materials Research*, 25(8), 1656-1660 (2010).
15. El Asri, S. *Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales*. Thèse de doctorat. Université Mohammed V – Agdal. Rabat, (2009).

16. Elouadi, B., Elammari, L., & Ravez, J. A new ferroelectric phosphate family. *Ferroelectrics*, 56(1), 17-20 (1984).
17. Elammari, L., Durand, J., Cot, L., & Elouadi, B. The structure of NaZnPO_4 . *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 180(1-4), 137-140 (1987).
18. Elammari, L., & Elouadi, B. Crystal-structure of LiCdPO_4 and LiPbPO_4 . In *Zeitschrift Fur Kristallographie. Rosenheimer STR 145 Postfach 801360, W-8000 Munich 80, Germany: Roldenbourg Verlag*, 178 (1-4) 59-60 (1987).
19. Boukhari, A., Moqine, A., & Flandrois, S. A new linear trimeric magnetic ion in $(\text{Ca, Sr})_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ phosphates. *Materials research bulletin*, 21(4), 395-400 (1986).
20. Durif, A. *Crystal chemistry of condensed phosphates*. Springer Science & Business Media, (2013).
21. Naïma, E. K. Structures magnétiques dans quelques phosphates d'éléments de transition. Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal, (2001).
22. Averbuch, M. T., & Durif, A. *Topics in phosphate chemistry*. Word Scientific Publication, London, (1996).
23. Durif, A. *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*. Plenum Press, New York, (1995).
24. Hassairi, M. A. Synthèse et caractérisation structurale et optique de phosphates dopés aux ions de terres rares. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, (2015).
25. Baur, W. H. The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 30(5), 1195-1215 (1974).
26. Hafid, E., & El Hassan, M. Cristallogénèse exploratoire, structure cristalline et propriétés physiques des deux nouveaux composés dans le système $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2013).
27. Elammari, L., & Elouadi, B. Structure of $\alpha\text{-LiZnPO}_4$. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 45(12), 1864-1867 (1989).
28. Morozov, V. A., Pokholok, K. V., Lazoryak, B. I., Malakho, A. P., Lachgar, A., Lebedev, O. I., & Van Tendeloo, G.. A new iron oxophosphate $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3\text{O}$ with chain-like structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 170(2), 411-417 (2003).
29. Etourneau, J., & Le Flem, G. *Les Matériaux Phosphatés*. Thèse de doctorat, École Doctorale des Sciences Chimiques, (2010).
30. Vasovic, D. D., Stojakovic, D. R., & Zec, S. P. Metal phosphate preparation using boron phosphate, *Materials Research Bulletin*, 32(6), 779-784 (1997).
31. Corbridge, D. E. C. *Structural chemistry of phosphorus*. Elsevier Scientific Pub. Co, (1974).
32. Corbridge, D. E. C. *Phosphorus chemistry, biochemistry and technology*, sixth edition, Elsevier, 1 mar (25), 1258 (2000).
33. Chiang, R. K., Huang, C. C., Lin, C. R., & Wur, C. S. Synthesis and Characterization of A New Open-Framework Cobalt Phosphate: $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 156(1), 242-246 (2001).

34. Haushalter, R. C., & Mundi, L. A. Reduced molybdenum phosphates: octahedral-tetrahedral framework solids with tunnels, cages, and micropores. *Chemistry of materials*, 4(1), 31-48 (1992).
35. Feng, P., Bu, X., & Stucky, G. D. Hydrothermal syntheses and structural characterization of zeolite analogue compounds based on cobalt phosphate. *Nature*, 388(6644), 735-741 (1997).
36. Ferdov, S., Reis, M. S., Lin, Z., & Ferreira, R. A. S. Hydrothermal synthesis, crystal structure, and magnetic properties of a new inorganic vanadium (III) phosphate with a chain structure. *Inorganic chemistry*, 47(21), 10062-10066 (2008).
37. Han, Z., Tian, A., Peng, J., & Zhai, X. A new three-dimensional cobalt phosphate: $\text{Co}_5(\text{OH}_2)_4(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(10), 3209-3213 (2006).
38. Trad, K., Carlier, D., Croguennec, L., Wattiaux, A., Ben Amara, M., & Delmas, C. $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ alluaudite phase: synthesis, structure, and electrochemical properties as positive electrode in lithium and sodium batteries. *Chemistry of Materials*, 22(19), 5554-5562 (2010).
39. Huang, W., Li, B., Saleem, M. F., Wu, X., Li, J., Lin, J., ... & Wu, Z. Self-Assembled Alluaudite $\text{Na}_2\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$ Micro/Nan compounds for Sodium-Ion Battery Electrodes: A New Insight into Their Electronic and Geometric Structure. *Chemistry—A European Journal*, 21(2), 851-860 (2015).
40. Trad, K., Carlier, D., Croguennec, L., Wattiaux, A., Lajmi, B., Ben Amara, M., & Delmas, C. A Layered Iron (III) Phosphate Phase, $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$: Synthesis, structure, and electrochemical properties as positive electrode in sodium batteries, *Journal of Physical Chemistry C*, 114(21), 10034-1004 (2010).
41. Marx, N. Synthèse et caractérisation de nouveaux phosphates utilisés comme matériaux d'électrode positive pour batteries au lithium, Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, (2010).
42. Kim, S. C., Kwak, H. J., Yoo, C. Y., Yun, H., & Kim, S. J. Synthesis, crystal structure, and ionic conductivity of a new layered metal phosphate, $\text{Li}_2\text{Sr}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 243, 12-17 (2016).
43. Liu, X., Zhao, Y., Kuang, Q., Li, X., Dong, Y., Jing, Z., & Hou, S. Mixing transition-metal phosphates $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$): the synthesis, structure and electrochemical properties. *Electrochimica Acta*, 196, 517-526 (2016)..
44. Wang, R., Zhang, R., Xu, B., Yang, F., Zhao, J., Zhang, S., & Wang, J. Metal tetra bromophthalocyanines mediate the structure and electrochemical performance of lithium iron phosphate as cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 755, 47-51 (2015).
45. Stucky, G. D., Phillips, M. L., & Gier, T. E. The potassium titanyl phosphate structure field: a model for new nonlinear optical materials. *Chemistry of materials*, 1(5), 492-509 (1989).
46. Le Flem, G. Les Phosphates, matériaux pour l'optique, Thèse de doctorat, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, (2010).

47. Elammari, L., El Koumiri, M., Zschokke-Gränacher, I., & Elouadi, B. Elaboration and non linear properties of ortho-phosphate solid solutions $A^I B^{II}_{1-x} M^{II}_x PO_4$ (A^I = monovalent cation, B^{II} & M^{II} = divalent cations). *Ferroelectrics*, 158(1), 19-24 (1994).
48. Rusu, O. A., Hoelderich, W. F., Wyart, H., & Ibert, M. Metal phosphate catalyzed dehydration of sorbitol under hydrothermal conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, 139-149 (2015).
49. Lopez-Pedrajas, S., Estevez, R., Navarro, R., Luna, D., & Bautista, F. M. Catalytic behavior of mesoporous metal phosphates in the gas-phase glycerol transformation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 421, 92-101 (2016).
50. Kacimi, M., Ziyad, M., & Hatert, F. Structural features of $AgCaCdMg_2(PO_4)_3$ and $AgCd_2Mg_2(PO_4)_3$, two new compounds with the alluaudite-type structure, and their catalytic activity in butan-2-ol conversion. *Materials research bulletin*, 40(4), 682-693 (2005).
51. Jahn, H. A., & Teller, E.. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, Vol. 161, No. 905, pp. 220-235 (1937).
52. Perca, C. Structure cristalline et magnétique de pérovskites $RBaMn_2O_{6-d}$ (où $d=0$ et 0.5), Thèse de doctorat, Université Paris Sud-Paris XI, (2005).
53. Saurel, D. Étude de la séparation de phase magnétique dans les manganites à effet CMR par diffusion de neutrons aux petits angles, Thèse de doctorat, Université de Caen, (2005).
54. A. F. Crönstedt, *Adak. Handl. Stockholm*, , 17, 120-123 (1756).
55. Weitkamp, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, 131(1), 175-188 (2000).
56. Ruthven, D. M.. Zeolites as selective adsorbents. *Chemical engineering progress*, 84(2), 42-50 (1988).
57. Chen, N. Y., & Degnan, T. F. Industrial catalytic applications of zeolites. *Chemical engineering progress*, 84(2), 32-41 (1988).
58. Wilson, S. T., Lok, B. M., Messina, C. A., Cannan, T. R., & Flanigen, E. M. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society*, 104(4), 1146-1147 (1982).
59. Yu, J., & Xu, R. Insight into the construction of open-framework aluminophosphates. *Chemical Society Reviews*, 35(7), 593-604 (2006).
60. Kimura, T., Sugahara, Y., & Kuroda, K. Synthesis of mesoporous aluminophosphates and their adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 22(1), 115-126 (1998).
61. Frigui, W., Zid, M. F., & Driss, A. Wyllieite-type $Ag_{1.09}Mn_{3.46}(AsO_4)_3$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 68(6), i40-i41 (2012).
62. Rao, C. N. R. Natarajan, S., Choudhury, A., Neeraj, S. & AYL, A. A. *Acc. Chem. Res.* 34, 80-87 (2001).
63. Bouzidi, C., Frigui, W., & Zid, M. F. Structure cristalline de type alluaudite $KNa_5Mn_3(MoO_4)_6$. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 71(1), 69-72 (2015).

64. Borel, M. M., Leclaire, A., Chardon, J., Provost, J., Rebbah, H. & Raveau, B. J. *Solid State Chem.* 132, 41–46 (1997).
65. Yu, J., & Xu, R. Rational approaches toward the design and synthesis of zeolitic inorganic open-framework materials. *Accounts of chemical research*, 43(9), 1195-1204 (2010).
66. Ohji, T., & Fukushima, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. *International Materials Reviews*, 57(2), 115-131 (2012).
67. Flanigen, E. M., Patton, R. L., & Wilson, S. T. Structural, synthetic and physicochemical concepts in aluminophosphate-based molecular sieves. *Studies in surface science and catalysis*, 37, 13-27 (1988).
68. Forster, P. M., Eckert, J., Chang, J. S., Park, S. E., Férey, G., & Cheetham, A. K. Hydrogen adsorption in nanoporous nickel (II) phosphates. *Journal of the American Chemical Society*, 125(5), 1309-1312 (2003).
69. Guesmi, A., & Driss, A. $\text{AgCo}_3\text{PO}_4(\text{HPO}_4)_2$. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 58(1), i16-i17 (2002).
70. Clearfield, A. Role of ion exchange in solid-state chemistry. *Chemical Reviews*, 88(1), 125-148 (1988).
71. Davis, M. E., & Lobo, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, 4(4), 756-768 (1992).
72. Pimenta, V. P. Synthèse de fluorures hybrides à porosité variable: applications dans le domaine de l'énergie. Thèse de doctorat, Université du Maine, (2015).
73. Krishnamohan Sharma, C. V., Chusuei, C. C., Clérac, R., Möller, T., Dunbar, K. R., & Clearfield, A. Magnetic property studies of manganese-phosphate complexes. *Inorganic chemistry*, 42(25), 8300-8308 (2003).
74. Robert, G., & MeurigáThomas, J. Synthesis and structure of a novel large-pore microporous magnesium-containing aluminophosphate (DAF-1). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (7), 633-635 (1993).
75. Natarajan, S., & Mandal, S. Open-Framework Structures of Transition-Metal Compounds. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(26), 4798-4828 (2008).
76. Yu, J., & Xu, R. Rich structure chemistry in the aluminophosphate family. *Accounts of chemical research*, 36(7), 481-490 (2003).
77. Roussel, T. J. Simulation numérique de répliques de zéolithes en carbone: structures et propriétés d'adsorption en vue d'une application au stockage d'hydrogène. Thèse de doctorat, Université d'Aix Marseille 2, (2007).
78. López, M. L., Durio, C., Daidouh, A., Pico, C., & Veiga, M. L. Crystal Refinement and Magnetic Structure of $\text{KNi}_4(\text{PO}_4)_3$: A Novel Example of Three Interacting Magnetic Sub-Lattices. *Chemistry—A European Journal*, 10(5), 1106-1113 (2004).
79. Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., & Millange, F. Crystallized frameworks with giant pores: are there limits to the possible?. *Accounts of chemical research*, 38(4), 217-225 (2005).
80. Durio, C., Daidouh, A., Chouaibi, N., Pico, C., & Veiga, M. L. Electrical behavior of new orthophosphates $\text{Na}_2\text{M}_3(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}_3 = \text{GaMn}_2, \text{GaCd}_2, \text{InMn}_2$ and FeMnCd) with alluaudite-like structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 168(1), 208-216 (2002).

81. Zhu, Y., Kanamori, K., Moitra, N., Kadono, K., Ohi, S., Shimobayashi, N., & Nakanishi, K. Metal zirconium phosphate macroporous monoliths: Versatile synthesis, thermal expansion and mechanical properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 122-127 (2016).
82. Alvin, M. A., Lippert, T. E., & Lane, J. E. Assessment of porous ceramic materials for hot gas filtration applications. *American Ceramic Society Bulletin*, 70(9), 1491-1498 (1991).
83. Shi, L., Yu, J., Ding, H., & Xu, R. Synthesis and characterization of a family of lamellar manganese phosphates. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154, 1132-1136 (2004).
84. Alhakmi, G., Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. A new mixed-valence lead (II) manganese (II/III) phosphate (V): $\text{PbMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 69(7), i40-i40 (2013).
85. Adam, L., Guesdon, A., & Raveau, B. Unique charge ordering of manganese in a new mixed valent phosphate. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(9), 2338-2343 (2009).
86. Stock, N. Synthesis and Characterization of $\text{Mn}_6(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a New Metal (II) Phosphate Hydrate. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 57(2), 187-192 (2002).
87. Moore, P. B. Crystal-chemistry of alluaudite structure type-contribution to paragenesis of pegmatite phosphate giant crystals. *American Mineralogist*, 56(11-1), 1955 (1971).
88. Atfield, J. P., Sleight, A. T., & Cheetham, A. K. Structure determination of $\alpha\text{-CrPO}_4$ from powder synchrotron X-ray data. *Nature*, 322, 620 - 622 (1986).
89. Trad, K., Carlier, D., Croguennec, L., Wattiaux, A., Ben Amara, M., & Delmas, C. Structural study of the $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ alluaudite phases and their electrochemical properties As positive electrodes in lithium batteries. *Inorganic chemistry*, 49(22), 10378-10389 (2010).
90. Essehli, R., Belharouak, I., Yahia, H. B., Maher, K., Abouimrane, A., Orayech, B., ... & Sun, Y. KAlluaudite $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ as an electroactive material for sodium ion batteries. *Dalton Transactions*, 44(17), 7881-7886 (2015).
91. Chouaibi, N., Daidouh, A., Pico, C., Santrich, A., & Veiga, M. L. Neutron diffraction, Mössbauer spectrum, and magnetic behavior of $\text{Ag}_2\text{FeMn}_2(\text{PO}_4)_3$ with alluaudite-like structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 159(1), 46-50 (2001).
92. Daidouh, A., Durio, C., Pico, C., Veiga, M. L., Chouaibi, N., & Ouassini, A. Structural and electrical study of the alluaudites $(\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{FeMn}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.5$ and 1). *Solid state sciences*, 4(4), 541-548 (2002).
93. Meisel, W., Guttmann, H. J., & Gülich, P. The influence of phosphoric acid on steel and on its corrosion products: A Mössbauer spectroscopic approach. *Corrosion science*, 23(12), 1373-1379 (1983).
94. Assani, A., El Ammari, L., Zriouil, M., & Saadi, M. Disilver (I) tricobalt (II) hydrogenphosphate bis (phosphate), $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 67(7), i41-i41 (2011).
95. Assani, A., El Ammari, L., Zriouil, M., & Saadi, M. Disilver (I) trinickel (II) hydrogenphosphate bis (phosphate), $\text{Ag}_2\text{Ni}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 67(7), i40-i40 (2011).

Références Bibliographiques

96. Ould Saleck, A., Assani, A., Saadi, M., Mercier, C., Follet, C., & El Ammari, L. Crystal structure of alluaudite-type $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 71(7), 813-815 (2015).
97. Ouaatta, S., Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. Crystal structure of strontium dinickel iron orthophosphate. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 71(10), 1255-1258 (2015).
98. Bouraima, A., Makani, T., Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. Crystal structure of strontium dicobalt iron (III) tris (orthophosphate): $\text{SrCo}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 72(8), 1143-1146 (2016).
99. Khmiyas, J., Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. Crystal structure of a sodium, zinc and iron (III)-based non-stoichiometric phosphate with an alluaudite-like structure: $\text{Na}_{1.67}\text{Zn}_{1.67}\text{Fe}_{1.33}(\text{PO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 71(6), 690-692 (2015).
100. Atfield, J. P., Cheetham, A. K., Cox, D. E., & Sleight, A. W. Synchrotron X-ray and neutron powder diffraction studies of the structure of $\alpha\text{-CrPO}_4$. *Journal of Applied Crystallography*, 21(5), 452-457 (1988).
101. Atfield, J. P., Battle, P. D., & Cheetham, A. K. The spiral magnetic structure of β -chromium (III) orthophosphate ($\beta\text{-CrPO}_4$). *Journal of Solid State Chemistry*, 57(3), 357-361 (1985).
102. Baran, E. J. Materials belonging to the CrVO_4 structure type: preparation, crystal chemistry and physicochemical properties. *Journal of materials science*, 33(10), 2479-2497 (1998).
103. Brandt, K. X-ray studies on ABO_4 compounds of rutile type and AB_2O_6 compounds of columbite type. *Almqvist & Wiksell*, (1943).
104. Yamauchi, T., & Ueda, Y. Isostructural transition metal ortho-phosphates with linear chain of $S = \frac{1}{2}$, 1 and $\frac{3}{2}$. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 177, 705-706 (1998).
105. Yahia, H. B. Synthèses, études structurales et propriétés magnétiques dans des phosphates et des vanadates de formulation $\text{A}^{\text{I}}\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4$ (A: alcalin, Ag, Cu; A': Cd, Cu, Mn, Mg; B: P, V). Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, (2006).
106. Glaum, R., Gruehn, R., & Möller, M. Darstellung und Struktur von $\alpha\text{-CrPO}_4$. Beiträge zum thermischen Verhalten von wasserfreien Phosphaten. I. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 543(12), 111-116 (1986).
107. Atfield, J. P., Battle, P. D., Cheetham, A. K., & Johnson, D. C. Magnetic structures and properties of alpha.-chromium phosphate and alpha.-chromium arsenate. *Inorganic Chemistry*, 28(7), 1207-1213 (1989).
108. Rietveld, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2(2), 65-71 (1969).
109. Kinomura, N., Matsui, N., Kumada, N., & Muto, F. Synthesis and crystal structure of $\text{NaV}_3\text{P}_3\text{O}_{12}$: A stuffed structure of $\alpha\text{-CrPO}_4$. *Journal of Solid State Chemistry*, 79(2), 232-237 (1989).

110. Hidouri, M., Lajmi, B., Driss, A., & Amara, M. B. Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_{1.28}\text{Ni}_{0.86}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. *Journal of Chemical Crystallography*, 34(10), 669-672 (2004).
111. Korzenski, M. B., Kolis, J. W., & Long, G. J. Hydrothermal Synthesis, Structural Characterization, and Physical Properties of a New Mixed Valence Iron Phosphate, $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 147(1), 390-398 (1999).
112. Souiwa, K., Hidouri, M., Toulemonde, O., Duttine, M., & Ben Amara, M. Synthesis and characterization of the phosphates $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x= 0; 0.2$) and $\text{NaZnCr}_2(\text{PO}_4)_3$ with the α - CrPO_4 structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 627, 153-160 (2015).
113. Souiwa, K., Chennabasappa, M., Decourt, R., Ben Amara, M., Hidouri, M., & Toulemonde, O. Novel Mixed Cobalt/Chromium Phosphate $\text{NaCoCr}_2(\text{PO}_4)_3$ Showing Spin-Flop Transition. *Inorganic chemistry*, 54(15), 7345-7352 (2015).
114. Yahia, H. B., Essehli, R., Avdeev, M., Park, J. B., Sun, Y. K., Al-Maadeed, M. A., & Belharouak, I. Neutron diffraction studies of the Na-ion battery electrode materials $\text{NaCoCr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaNiCr}_2(\text{PO}_4)_3$, and $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 238, 103-108 (2016).
115. Rittner, P., & Glaum, R. Kristallzüchtung und Einkristallstrukturverfeinerungen der Rhodium (III)-phosphate RhPO_4 und RhP_3O_9 . *Zeitschrift für Kristallographie*, 209, 162-169 (1994).
116. Essehli, R., Belharouak, I., Yahia, H. B., Chamoun, R., Orayech, B., El Bali, B., & Zhou, Z. α - $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$: a dual positive/negative electrode material for sodium ion batteries. *Dalton Transactions*, 44(10), 4526-4532 (2015).
117. Chen, Y. Mild hydrothermal synthesis and structures of mixed-valence iron phosphates: $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$ and the interesting Mg^{2+} -doped $\text{AFe}_3(\text{PO}_4)_3$ ($A= \text{Ba}, \text{Pb}$) in Fe^{2+} site. *Crystal Research and Technology*, 47(11), 1185-1189 (2012).
118. David, R., Pautrat, A., Kabbour, H., & Mentre, O. Common Building Motifs in $\text{Ba}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$, and $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$: Labile $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Ordering and Charge-Dependent Magnetism. *Inorganic chemistry*, 55(9), 4354-4361 (2016).
119. Ouaatta, S., Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. Crystal structure of calcium dinickel (II) iron (III) tris (orthophosphate): $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 73(6), 893-895 (2017).
120. Bouraima, A., Synthèse et caractérisation structurale de nouveaux phosphates à base de cobalt et/ou du fer : $\text{PbCo}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$, $\text{M}(\text{A}_2)\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($M=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $A=\text{Na}, \text{Ag}$) et $\text{A}'\text{CoFe}(\text{PO}_4)_2$ ($A'=\text{K}, \text{Rb}$). Thèse de doctorat. Université Mohammed V, Rabat, (2017).
121. Alhakmi, G., Assani, A., Saadi, M., Follet, C., & El Ammari, L. $\text{SrMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 69(9), i56-i56 (2013).
122. Assani, A., Saadi, M., Alhakmi, G., Houmadi, E., & El Ammari, L. $\text{BaMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 69(9), i60-i60 (2013).
123. <http://www.mindat.org/min-142.html>
124. Hatert, F., Keller, P., Lissner, F., Antenucci, D., & Fransolet, A. M. First experimental evidence of alluaudite-like phosphates with high Li-content. *European Journal of Mineralogy*, 12(4), 847-857 (2000).

125. Yakubovich, O. V., Massa, W., Gavrilenko, P. G., & Dimitrova, O. V. The crystal structure of a new synthetic member in the wylleite group. *European journal of mineralogy*, 17(5), 741-747 (2005).
126. Hatert, F. The crystal chemistry of lithium in the alluaudite structure: a study of the $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid solution ($x= 0$ to 1). *Mineralogy and Petrology*, 81(3-4), 205-217 (2004).
127. Trad, K. Étude de nouveaux matériaux phosphates de lithium et d'élément de transition comme électrode positive pour batteries LI-ION. Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I; Faculté des Sciences de Monastir. (2010).
128. Essehli, R., Belharouak, I., Yahia, H. B., Maher, K., Abouimrane, A., Orayech, B., ... & Sun, Y. K. Alluaudite $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ as an electroactive material for sodium ion batteries. *Dalton Transactions*, 44(17), 7881-7886 (2015).
129. Bouraima, A., Assani, A., Saadi, M., Makani, T., & El Ammari, L. Crystal structure of disodium dicobalt (II) iron (III) tris (orthophosphate) with an alluaudite-like structure. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 71(5), 558-560 (2015).
130. Hatert, F. Crystal chemistry of the divalent cation in alluaudite-type phosphates: A structural and infrared spectral study of the $\text{Na}_{1.5}\text{M}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid solutions ($x= 0$ to 1, $\text{M}^{2+} = \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). *Journal of Solid State Chemistry*, 181(5), 1258-1272 (2008).
131. Leroux, F., Mar, A., Guyomard, D., & Piffard, Y. Cation substitution in the alluaudite structure type: synthesis and structure of $\text{AgMn}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, 117(1), 206-212 (1995).
132. Warner, T. E., Milius, W., & Maier, J. Synthesis and Structure of $\text{Cu}_{1.35}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Cu}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3$: New Mixed Valence Compounds of the Alluaudite Structure Type. *Journal of Solid State Chemistry*, 106(2), 301-309 (1993).
133. Hidouri, M., & Ben Amara, M.. $\text{K}_{0.53}\text{Mn}_{2.37}\text{Fe}_{1.24}(\text{PO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 67(1), i1-i1 (2011)
134. Jebli, S., Badri, A., & Ben Amara, M.. Synthesis and crystal structure of a new Alluaudite-like iron phosphate $\text{Na}_2\text{CaMnFe}(\text{PO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 72(12), 1806-1808 (2016).
135. Moore, P. B. & Ito, J. Crystal chemistry and nomenclature. *Mineralogical Magazine*, 43, 227-35 (1979).
136. Hatert, F., Antenucci, D., Fransolet, A. M., & Liégeois-Duyckaerts, M. The crystal chemistry of lithium in the alluaudite structure: a study of the $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)\text{CdIn}_2(\text{PO}_4)_3$ solid solution ($x= 0$ to 1). *Journal of Solid State Chemistry*, 163(1), 194-201 (2002).
137. Korzenski, M. B., Schimek, G. L., Kolis, J. W., & Long, G. J. Hydrothermal synthesis, structure, and characterization of a mixed-valent iron (II/III) phosphate, $\text{NaFe}_{3.67}(\text{PO}_4)_3$: a new variation of the Alluaudite structure type. *Journal of Solid State Chemistry*, 139(1), 152-160 (1998).
138. Rondeux, M., & Hatert, F. An X-ray Rietveld and infrared spectral study of the $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x^{2+})\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$ ($x= 0$ to 1 and $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Cd}$) Alluaudite-type solid solutions. *American Mineralogist*, 95(5-6), 844-852 (2010).
139. Hidouri, M., Lajmi, B., Wattiaux, A., Fournés, L., Darriet, J., & Amara, M. B. Characterization by X-ray diffraction, magnetic susceptibility and Mössbauer

- spectroscopy of a new alluaudite-like phosphate: $\text{Na}_4\text{CaFe}_4(\text{PO}_4)_6$. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(1), 55-60 (2004).
140. Ben Smail, R., & Jouini, T. $\text{AgNi}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$: an alluaudite-like structure. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 58(5), i61-i62 (2002).
 141. Guesmi, A., & Driss, A. $\text{AgCo}_3\text{PO}_4(\text{HPO}_4)_2$. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 58(1), i16-i17 (2002).
 142. Dridi, N., Arbib, E. H., Capitelli, F., & Elouadi, B. Single Crystal X-Ray Structural Investigation of Alluaudite Related Monophosphate $\text{Na}_2\text{FeMn}_2(\text{PO}_4)_3$. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 12(3-4), 213-218 (2010).
 143. Zid, M. F., Driss, A., & Jouini, T. $(\text{Na}_{0.38}, \text{Ca}_{0.31})\text{MgFe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 61(4), i46-i48 (2005).
 144. Losilla, E. R., Bruque, S., Aranda, M. A., Moreno-Real, L., Morin, E., & Querton, M. NASICON to scandium wolframate transition in $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M= Cr, Fe): structure and ionic conductivity. *Solid State Ionics*, 112(1), 53-62 (1998).
 145. Evans, J. S. O., Mary, T. A., & Sleight, A. W. Negative thermal expansion in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 137(1), 148-160 (1998).
 146. Piffard, Y., Verbaere, A., & Kinoshita, M. $\beta\text{-Zr}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$: A zirconium phosphato-sulfate with a $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ structure. A comparison between garnet, nasicon, and $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ structure types. *Journal of Solid State Chemistry*, 71(1), 121-130 (1987).
 147. Khorari, S., Rulmont, A., & Tarte, P. The Arsenates $\text{NaCa}_2\text{M}^{2+}_2(\text{AsO}_4)_3$ (M²⁺ = Mg, Ni, Co): Influence of Cationic Substitutions on the Garnet–Alluaudite Polymorphism. *Journal of Solid State Chemistry*, 131(2), 290-297 (1997).
 148. Khorari, S., Rulmont, A., & Tarte, P. Influence of cationic substitutions in $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$: transition from the garnet to the alluaudite structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 137(1), 112-118 (1998).
 149. Assani, A., Saadi, M., Zriouil, M., & El Ammari, L. Dicobalt (II) lead (II) hydrogenphosphate (V) phosphate (V) hydroxide monohydrate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 68(5), i30-i30 (2012).
 150. Assani, A., Saadi, M., Zriouil, M., & El Ammari, L. $\text{Ni}_2\text{Sr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 66(12), i86-i87 (2010).
 151. Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. Dicobalt copper bis [orthophosphate (V)] monohydrate, $\text{Co}_{2.39}\text{Cu}_{0.61}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 66(5), i44-i44 (2010).
 152. Effenberger, H. $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Pb}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{BaCu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Crystal Structures and Topological Relationships. *Journal of Solid State Chemistry*, 142(1), 6-13 (1999).
 153. Lee, Y. H., Clegg, J. K., Lindoy, L. F., Lu, G. M., Park, Y. C., & Kim, Y. $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 64(10), i67-i68 (2008).
 154. Yakubovich, O. V., Massa, W., Liferovich, R. P., & McCammon, C. A. The crystal structure of baričite, $(\text{Mg}_{1.70}\text{Fe}_{1.30})(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, the magnesium-dominant member of the vivianite group. *The Canadian Mineralogist*, 39(5), 1317-1324 (2001).
 155. Stock, N. Synthesis and Characterization of $\text{Mn}_6(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a New Metal (II) Phosphate Hydrate. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 57(2), 187-192 (2002).

156. Britvin, S. N., Ferraris, G., Ivaldi, G., Bogdanova, A. N., & Chukanov, N. V. Cattiite, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Zhelezny Mine (Kovdor Massif, Kola Peninsula, Russia). *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte*, 2002(4), 160-168 (2002).
157. Baur, W. H., & Khan, A. A. On the crystal chemistry of salt hydrates. VI. The crystal structures of disodium hydrogen orthoarsenate heptahydrate and of disodium hydrogen orthophosphate heptahydrate. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 26(10), 1584-1596 (1970).
158. Cavillon, F. Caractérisation de la liaison hydrogène dans des systèmes moléculaires d'intérêt biologique par diffusion de neutrons. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille-Lille I, (2004).
159. Desiraju, G. R. Hydrogen bridges in crystal engineering: interactions without borders. *Accounts of chemical research*, 35(7), 565-573 (2002).
160. Desiraju, G. R., & Steiner, T. *The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology* (Vol. 9). Oxford University Press on Demand, (2001).
161. Steiner, T., & Saenger, W. Geometric analysis of non-ionic $\text{OH} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds and non-bonding arrangements in neutron diffraction studies of carbohydrates. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 48(6), 819-827 (1992).
162. Lee, Y. H., Clegg, J. K., Lindoy, L. F., Lu, G. M., Park, Y. C., & Kim, Y. A second polymorph with composition $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 64(10), i69-i70 (2008).
163. Moore, P. B., & Araki, T. $\text{Fe}^{2+}_3(\text{H}_2\text{O})_n(\text{PO}_4)_2$ Homologous Series. 2. Crystal-Structure Of $\text{Fe}^{2+}_3(\text{H}_2\text{O})[\text{PO}_4]_2$. *American Mineralogist*, 60(5-6), 454-459 (1975).
164. Sørensen, M. B., Hazell, R. G., Bentien, A., Bond, A. D., & Jensen, T. R. Two new cobalt-zinc orthophosphate monohydrates: hydrothermal synthesis, crystal structures and thermal investigation. *Dalton Transactions*, (3), 598-606 (2005).
165. Liao, J. H., Leroux, F., Guyomard, D., Piffard, Y., & Tournoux, M. Hydrothermal synthesis and structures of $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuMn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *European journal of solid state and inorganic chemistry*, 32(4), 403-414 (1995).
166. Khmiyas, J., Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. Crystal structure of magnesium copper (II) bis [orthophosphate (V)] monohydrate. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 71(1), 55-57 (2015).
167. Alhakmi, G., Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. Crystal structure of dimanganese(II) zinc bis[orthophosphate(V)] monohydrate. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 71(2), 154-156 (2015).
168. Effenberger, H. $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Synthese und Kristallstruktur. *Journal of Solid State Chemistry*, 57(2), 240-247 (1985).
169. Min, D., Back, J. Y., Hoe, H. S., & Lee, S. W. A Three-Dimensional Zinc-Phosphate Coordination Polymer: Hydrothermal Synthesis and Structure of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$. *Korean J. Crystallography*, 12(3), 145-149 (2001).
170. Escobal, J., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Lezama, L., Olazcuaga, R., & Rojo, T. Hydrothermal synthesis, structural, spectroscopic and magnetic studies of a lamellar phosphate: $\text{Ba}(\text{MnPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Journal of Materials Chemistry*, 9(10), 2691-2695 (1999).

171. Bu, X., Feng, P., & Stucky, G. D. A Lamellar Hydrated Barium Cobalt Phosphate with a Two-Dimensional Array of Co–O–Co Network: $\text{Ba}(\text{CoPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 131(2), 387-393 (1997).
172. Belik, A. A., Matsuo, A., Azuma, M., Kindo, K., & Takano, M. Long-range magnetic ordering of $S = 1/2$ linear trimers in $\text{A}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ (A= Ca, Sr, and Pb). *Journal of Solid State Chemistry*, 178(3), 709-714 (2005).
173. Benhamada, L., Grandin, A., Borel, M. M., Leclaire, A., & Raveau, B. A new vanadium III potassium phosphate with a cage structure: $\text{K}_6\text{V}_2\text{P}_4\text{O}_{16}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 91(2), 264-270 (1991).
174. Effenberger, H. Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_5\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4\text{HPO}_4)$. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 172(1-4), 97-104 (1985).
175. Cui, L., Pan, S., Han, J., Dong, X., & Zhou, Z. Synthesis, crystal structure and optical properties of $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$. *Solid State Sciences*, 13(6), 1304-1308 (2011).
176. Pomjakushin, V. Y., Furrer, A., Sheptyakov, D. V., Pomjakushina, E. V., & Conder, K. Crystal and magnetic structures of the spin-trimer compounds $\text{Ca}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_4$ ($x = 0, 1, 2$). *Physical Review B*, 76(17), 174-433 (2007).
177. Guo, W., He, Z., & Zhang, S. Syntheses and magnetic properties of new compounds $\text{Ca}_3\text{M}_3(\text{PO}_4)_4$ (M= Ni, Co) with a wave-like layer structure built by zigzag M-chains. *Journal of Alloys and Compounds*. 717, 14-18 (2017).
178. Lajmi, B., Hidouri, M., Rzeigui, M., & Ben Amara, M. Reinvestigation of the binary diagram $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{--FePO}_4$ and crystal structure of a new iron phosphate $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. *Materials research bulletin*, 37(15), 2407-2416 (2002).
179. Hidouri, M., Lajmi, B., Wattiaux, A., Fournes, L., Darriet, J., & Amara, M. B. Crystal structure, magnetic properties and Mössbauer spectroscopy of $\text{NaCaFe}_3(\text{PO}_4)_4$. *Journal of alloys and compounds*, 358(1), 36-41 (2003).
180. Malakho, A. P., Morozov, V. A., Pokholok, K. V., Lazoryak, B. I., & Van Tendeloo, G. Layered ordering of vacancies of lead iron phosphate $\text{Pb}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_4$. *Solid state sciences*, 7(4), 397-404 (2005).
181. Mao, S., Mao, Y., Batchelor, R. J., Guo, H., Ye, Z. G., Xie, Z., & Zheng, L. Polymorphic structures and properties of lead chromium phosphate $\text{Pb}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_4$. *Journal of Materials Chemistry*, 19(33), 6034-6041 (2009).
182. Zhang, W. L., Guo, Z. G., Yu, Y. L., Jiang, L. Q., & Cheng, W. D. Syntheses and Characterizations of Three Bismuth (III)-Containing Mixed-Metal Phosphates: $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_4$ (M= Mn, Ni, Cu). *ChemistrySelect*, 1(16), 5347-5352 (2016).
183. Assani, A., Saadi, M., Zriouil, M., & El Ammari, L. Dilead (II) trimanganese (II) bis (hydrogenphosphate) bis (phosphate). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 68(8), i66-i66 (2012).
184. Khmiyas, J., Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. Distrontium trimanganese (II) bis (hydrogenphosphate) bis (orthophosphate). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 69(8), i50-i50 (2013).
185. Riou, A., Cudennec, Y., & Gerault, Y. Phosphate hydrogénophosphate de manganèse. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 43(5), 821-823 (1987).

186. Moore, P. B., & Araki, T. Hureaulite, $\text{Mn}_5^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{PO}_3(\text{OH})]_2[\text{PO}_4]_2$, Its Atomic Arrangement. *American Mineralogist*, 58(3-4), 302-307 (1973).
187. Bruker APEXII, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, US, (2009).
188. Sheldrick, G. M., & SHELXS97. Program for the Solve of Crystal Structures University of Göttingen, (1997).
189. Sheldrick, G. M., & SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, (1997).
190. Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an update. *Journal of Applied Crystallography*, 45(4), 849-854 (2012).
191. Brandenburg, K., & Berndt, M. DIAMOND, Version 2.1 e. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 3 (2001).
192. Whang, D., Hur, N. H., & Kim, K. A Novel Microporous Mixed-Transition-Metal Phosphate: Hydrothermal Synthesis, Characterization, and Structure of $\text{Zn}_2\text{Co}_4(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry*, 34(12), 3363-3366 (1995).
193. Whitaker, A. The crystal structure of hopeite, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 31(8), 2026-2035 (1975).
194. Harrison, W. T., Gier, T. E., Stucky, G. D., Broach, R. W., & Bedard, R. A. $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, an Open-Framework Sodium Zincophosphate with a New Chiral Tetrahedral Framework Topology. *Chemistry of materials*, 8(1), 145-151 (1996).
195. Khmiyas, J., Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. Synthesis and crystal structure of calcium dizinc iron (III) tris (orthophosphate), $\text{CaZn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 72(9), 1260-1262 (2016).
196. Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. The γ -polymorph of AgZnPO_4 with an ABW zeolite-type framework topology. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 66(11), i74-i74 (2010).
197. Kniep, R., & Schmidt, R. Crystal structure of barium dizinc phosphate, $\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2$. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 196(1-4), 312-314 (1991).
198. Hemon, A., & Courbion, G. The crystal structure of α - $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$: A hurlbutite type. *Journal of Solid State Chemistry*, 85(1), 164-168 (1990).
199. Kampf, A. R., Falster, A. U., Simmons, W. B., & Whitmore, R. W. Nizamoffite, $\text{Mn}^{2+}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, the Mn analogue of hopeite from the Palermo No. 1 pegmatite, North Groton, New Hampshire. *American Mineralogist*, 98(10), 1893-1898 (2013).
200. Redhammer, G. J., Roth, G., Tippelt, G., Bernroider, M., Lottermoser, W., Amthauer, G., & Hochleitner, R. Manganoan rockbridgeite $\text{Fe}_{4.32}\text{Mn}_{0.62}\text{Zn}_{0.06}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5$: structure analysis and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 62(3), i24-i28 (2006).
201. Trapeznikova, L., & Lantukh, G. A Study of $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ thermal dehydration by the Ir Spectroscopy. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 49(12), 1250-1253 (1983).
202. Chang, T. Y., Hu, C. L., Yan, D., & Mao, J. G. $(\text{H}_3\text{O})\text{Ca}_2\text{Zn}_{3.5}(\text{PO}_4)_4$ and $\text{Ba}_2\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2$: Syntheses, crystal structures and characterizations of two mixed metal phosphates. *Journal of Solid State Chemistry*, 251, 19-25 (2017).

203. Zhang, Y., Liu, Y., Fu, S., Guo, F., & Qian, Y. Hydrothermally controlled growth of $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ single-crystal rods. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 79(2), 270-275 (2006).
204. Osterheld, R. K., & Langguth, R. P. Polymerization and Depolymerization Phenomena in Phosphate–Metaphosphate Systems at Higher Temperatures. III. Condensation Reactions of Divalent Metal Hydrogen Phosphates. *The Journal of Physical Chemistry*, 59(1), 76-80 (1955).
205. Alhakmi, G., Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. Crystal structures of two alkaline earth (M= Ba and Sr) dimanganese (II) iron (III) tris (orthophosphates). *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 73(5), 767-770 (2017).
206. Pauling, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *Journal of the American chemical society*, 51(4), 1010-1026 (1929).
207. Brown, I. T., & Shannon, R. D. Empirical bond-strength–bond-length curves for oxides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 29(3), 266-282 (1973).
208. Brown, I. T., & Wu, K. K. Empirical parameters for calculating cation–oxygen bond valences. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 32(7), 1957-1959 (1976).
209. Brown, I. D. The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding. *Structure and bonding in crystals*, 2, 1-30 (1981).
210. Brese, N. E., & O'keeffe, M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 47(2), 192-197 (1991).
211. Brown, I. D., & Altermatt, D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 41(4), 244-247 (1985).
212. Altermatt, D., & Brown, I. D. The automatic searching for chemical bonds in inorganic crystal structures. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 41(4), 240-244 (1985).
213. El-Bali, B., Boukhari, A., Glaum, R., Gerk, M., & Maass, K. Contributions on the Crystal Structures and Thermal Behaviour of Anhydrous Phosphates. XXIX. Preparation and Structure Determination of $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$ and Redetermination of β' - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 626(12), 2557-2562 (2000).
214. Dogan, L., & Emirdag-Eanes, M. Crystal structure of distrontium manganese (III) tetraoxo phosphate hepta oxodiphosphate, $\text{Sr}_2\text{Mn}[\text{PO}_4][\text{P}_2\text{O}_7]$. *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, 222(2), 89-90 (2007).
215. Stephens, J. S., & Calvo, C. Crystal structure of β' $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. *Canadian Journal of Chemistry*, 47(12), 2215-2225 (1969).
216. Lopes, A. M., Oliveira, G. N., & Ferdov, S. Mild hydrothermal synthesis, isomorphous substitution, crystal structure characterization and magnetic properties of BaMP_2O_7 (M= Mn, Cu). *Solid State Sciences*, 26, 59-64 (2013).

Références Bibliographiques

217. Boonchom, B., Youngme, S., Maensiri, S., & Danvirutai, C. Nanocrystalline serrabrancaite ($\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) prepared by a simple precipitation route at low temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 454(1), 78-82 (2008).
218. Keupp, A. R., & Moonp, P. B. The crystal structure of bermanite, a hydrated manganese phosphate. *American Mineralogist*, 61, 1241-1248 (1976).
219. Frost, R. L., Xi, Y., Scholz, R., & Belotti, F. M. Vibrational spectroscopic characterization of the phosphate mineral bermanite-. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 105, 359-364 (2013).
220. Murashova, E. V., & Chudinova, N. N. Synthesis and crystal structures of cesium and manganese (II, III) double cyclophosphates $\text{Cs}_3\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}(\text{P}_6\text{O}_{18})_2$ and $\text{CsMn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}_6\text{O}_{18}$. *Kristallografiya*, 41(2), 248-253 (1996).
221. Yakubovich, O. V., Massa, W., Gavrilenko, P. G., & Dimitrova, O. V. The crystal structure of a new synthetic member in the wyllieite group $\text{Na}_{1,265}\text{Mn}^{\text{II}}_{2,690}\text{Mn}^{\text{III}}_{0,785}(\text{PO}_4)_3$. *European journal of mineralogy*, 17(5), 741-747 (2005).
222. Adam, L., Guesdon, A., & Raveau, B. Unique charge ordering of manganese in a new mixed valent phosphate. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(9), 2338-2343 (2009).
223. Callegari, A. M., Boiocchi, M., Ciriotti, M. E., & Balestra, C. Coralloite, $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new mixed valence Mn hydrate arsenate: Crystal structure and relationships with bermanite and whitmoreite mineral groups. *American Mineralogist*, 97(4), 727-734 (2012).
224. Chaalia, S., Ayed, B., & Haddad, A. $\text{K}_2\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_3$: synthesis, crystalline structure and ionic conductivity. *Journal of Chemical Crystallography*, 42(9), 941-946 (2012).
225. Brahim, A., & Amor, H. $\text{Ag}_{1,49}\text{Mn}_{1,49}^{\text{II}}\text{Mn}_{1,51}^{\text{III}}(\text{AsO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 59(5), i77-i79 (2003).
226. Kostiner, E., & Rea, J. R. Crystal structure of ferrous phosphate, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. *Inorganic Chemistry*, 13(12), 2876-2880 (1974).
227. Lightfoot, P., & Cheetham, A. K. Neutron diffraction study of the cation distributions in the systems $\text{Fe}_{7-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M} = \text{Mn}$ or Co). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (9), 1765-1769 (1989).
228. Chouaibi, N., Daidouh, A., Pico, C., Santrich, A., & Veiga, M. L. Neutron diffraction, Mössbauer spectrum, and magnetic behavior of $\text{Ag}_2\text{FeMn}_2(\text{PO}_4)_3$ with alluaudite-like structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 159(1), 46-50 (2001).
229. Daidouh, A., Durio, C., Pico, C., Veiga, M. L., Chouaibi, N., & Ouassini, A. Structural and electrical study of the alluaudites $(\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{FeMn}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.5$ and 1). *Solid state sciences*, 4(4), 541-548 (2002).
230. Ben Yahia, H., Shikano, M., Tabuchi, M., & Belharouak, I. Synthesis, Crystal Structure, and Properties of the Alluaudite-Type Vanadates $\text{Ag}_{2-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$. *Inorganic chemistry*, 55(9), 4643-4649 (2016).
231. Hatert, F., & Rondeux, M. Crystal chemistry of the divalent cation in the alluaudite structure. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 60(a1), s46-s46 (2004).

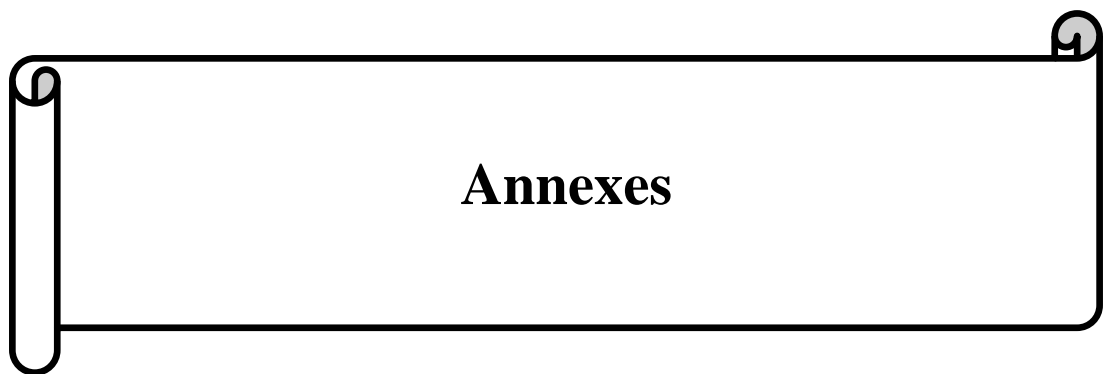
Références Bibliographiques

232. Antenucci, D., Franolet, A. M., Miehé, G., & Tarte, P. Synthèse et cristallographie de $\text{NaCaCdMg}_2(\text{PO}_4)_3$, phosphate nouveau à structure alluaudite sans cation trivalent. *European Journal of Mineralogy*, 175-182 (1995).
233. Alhakmi, G., Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. Synthesis and crystal structure of two new phosphates with Alluaudite type structure $:(\text{M}, \text{Mn})_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M= Ca, Cd). In *MATEC Web of Conferences*, 149, 01084). (2018).
234. Kouass, S., & Boughzala, H. Tripotassium Trichrome (III) Tetraphosphate $\text{K}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$: Synthèse, Étude Structurale, Caractérisation et Conductivité Ionique. *Journal of Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 181(11), 2641-2652 (2006).
235. Yamamoto, S., & Ohara, J. Low-energy structure of the homometallic intertwining double-chain ferrimagnets $\text{A}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ (A= Ca, Sr, Pb). *Physical Review B*, 76(1), 014409 (2007).
236. El Hafid, H., Velázquez, M., Pérez, O., El Jazouli, A., Pautrat, A., Decourt, R., & Delmas, C. On the synthesis, characterization and magnetic properties of two new phases discovered in the $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system. *Journal of Solid State Chemistry*, 202, 85-92 (2013).
237. Assani, A. contribution à l'étude cristallographique diélectrique et par R.P.E des phases dérivées de LiTaO_3 , à l'intérieur des systèmes ternaires : $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ et $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_6 - (\text{MnO})_2$. Thèse de doctorat, Université Mohammed V, (1993).
238. Schafthaul, K. F. E. *Gelehrte Anzeigen Bayer. Akad.*, 20, 557-593 (1845).
239. Byrappa, K., & Yoshimura, M. *Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. Byrappa, M. Yoshimura-Noyes Publications, Park Ridge, NJ, (2001).
240. Demazeau, G. Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials. *Journal of Materials Chemistry*, 9(1), 15-18 (1999).
241. Burnham, C. W., Holloway, J. R., & Davis, N. F. Thermodynamic properties of water to 1,000 C and 10,000 bars. *Geological Society of America Special Papers*, 132, 1-96 (1969).
242. Riman, R. E., Suchanek, W. L., & Lencka, M. M. Hydrothermal crystallization of ceramics. In *Annales de Chimie Science des Matériaux*, No longer published by Elsevier, 27(6) 15-36 (2002).
243. Suchanek, W. L., & Riman, R. E. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. In *Advances in Science and Technology*, Trans Tech Publications, 45, 184-193 (2006).
244. Kamel, R. I. D. A. Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M= Sr et Ce). Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2008).
245. Rousseau, J. J. *Basic crystallography*. John Wiley & Son Ltd, 1, (1998).
246. Broll, N. *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. Ed. Techniques De L'ingénieur, (1996).
247. Deleu, M., Wathélet, B., Brasseur, R., & Paquot, M. Aperçu des techniques d'analyse conformationnelle des macromolécules biologiques. *Biotechnologie, agronomie, société et environnement*, 2(4), 234-247 (1998).

248. Sixième école Marocaine de cristallographie EMC6, Diffraction des rayons X sur poudre et monocristal, résolution structurale & application en sciences, Université Moulay Ismail - Meknès. 22 -25 Novembre, (2016).
249. Etter, M., & Dinnebier, R. E. A Century of Powder Diffraction: a Brief History. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie*, 640(15), 3015-3028 (2014).
250. Wahiba, B. Synthèse et Étude Structurale du monophosphate de molybdène $PbMo_3P_2O_{14}$ Et du diphosphate $Cd_2P_2O_7$. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba, (2006).
251. Hanawalt, J. D., Rinn, H. W., & Frevel, L. K. Chemical Analysis by X-ray Diffraction: Classification and Use of X-ray Diffraction Patterns. *Powder Diffraction*, 1(02), 2-14 (1986).
252. Post, J. E., & Bish, D. L. Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 20(1), 277-308 (1989).
253. Petříček, V., Dušek, M., & Palatinus, L. Crystallographic computing system JANA2006: general features. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 229(5), 345-352 (2014).
254. Warren, B. E. X-ray Diffraction. Dover publication, INC., New York, (1969).
255. Première école Marocaine de cristallographie EMC1, cours et travaux pratiques, Université Cadi Ayyad, Marrakech. 29 janvier - 1 Février (2002).
256. Quatrième école Marocaine de cristallographie EMC4, La cristallographie, diffraction, instrumentation et leurs apports à la science des matériaux, Université Mohammed V - Agdal, Rabat. 26 -29 mai (2008).
257. Bruker, A. P. E. X. SAINT, Bruker, AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2004 ; (b) GM Sheldrick. *Acta Crystallogr, Sect. A: Found. Crystallogr*, 46, 467 (1990).
258. Sheldrick, G. M. SADABS: A Program for Exploiting the Redundancy of Area-detector X-ray Data. University of Göttingen, Göttingen, Germany, (1999).
259. Sheldrick, G. M. Phase annealing in SHELXS-90: direct methods for larger structures. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 46(6), 467-473 (1990).
260. Patterson, A. L. A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Physical Review*, 46(5), 372 (1934).
261. Harker, D. The application of the three-dimensional Patterson method and the crystal structures of proustite, Ag_3AsS_3 , and pyrargyrite, Ag_3SbS_3 . *The Journal of Chemical Physics*, 4(6), 381-390 (1936).
262. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64(1), 112-122 (2008).
263. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica*. A64, 112-122 (2008).
264. Farrugia, L. J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837-838 (1999).
265. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71(1), 3-8 (2015).

Références Bibliographiques

266. Barnes, C. L. ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI) by J. Farrugia. *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 568-568 (1997).
267. Origin Version: 5.0 Copyright. Microcal Software, Inc. 1991-1997.
268. Kraus, W., & Nolze, G. POWDERCELL for Windows. Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, (1999).
269. Westrip, S. P. publCIF: software for editing, validating and formatting crystallographic information files. *Journal of Applied Crystallography*, 43(4), 920-925 (2010).





Annexe 1
Techniques expérimentales

1-1 Introduction

Dans cette annexe, nous décrivons les méthodes de synthèse et de caractérisation des phases élaborées au cours de ce travail, ainsi que les logiciels utilisés pour résoudre, affiner, et dessiner les structures des phases étudiées. Nous présentons tout d'abord la nature des produits de départ, en suit, nous décrivons les méthodes de synthèse. Puis, nous faisons un rappel sur la diffraction de rayons X, infrarouge et l'analyse thermique. Nous terminerons par les logiciels informatiques utilisés.

1-2 Produits de départ

Les produits de départ utilisés lors des expériences réalisées au cours de ce travail, pour préparer des monocristaux ou des poudres, sont des produits commerciaux avec une grande pureté. Les caractéristiques chimiques et la pureté des produits utilisés sont rassemblées dans le tableau (1).

Tableau (1) : Caractéristiques des produits chimiques de départ utilisées au cours de ce travail

formule chimique du produit	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Degrés de pureté %
Pb(NO ₃) ₂	331, 21	Merck	99,5
Sr(NO ₃) ₂	211, 634	Merck	99
Ba(NO ₃) ₂	261,35	Panreac	99
BaCO ₃	197,336	Merck	98,5
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	404,09	Panreac	98
Fe (métallique)	55,847	LABOSI	99,9
Fe ₂ O ₃	159,69	Merck	99
Ca (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	236,16	Riedel-de-Haén	98
ZnO	81,38	Merck	99,99
CdCl ₂ ·H ₂ O	201,32	Riedel-de-Haén	99
Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	308,48	Riedel-de-Haén Ag Seelze-Hannover	99
CdO	128,41	Alfa	99,9
Mn (métallique)	54,938	LABOSI	99,9
MnCO ₃	114,94	Riedel-de-Haén Ag Seelze-Hannover	99
MnSO ₄ ·H ₂ O	169, 01	Merck	99
NH ₄ H ₂ PO ₄	115,03	Riedel-de-Haén	99

Le penta-oxyde de phosphore P₂O₅ est très hygroscopique, ce qui nous oblige à utiliser H₃PO₄ 85% ou NH₄H₂PO₄ comme réactifs.

L'oxyde de manganèse Mn_2O_3 est obtenu par calcination du carbonate de manganèse $MnCO_3$, à l'air, à 550 °C pendant 24 heures, l'oxyde obtenu est de couleur noire. En faite, cette méthode est décrite par Assani en 1993 dans sa thèse ^[1].

Pour chaque manipulation, les produits de départ ont été pesés dans des proportions stœchiométriques à l'aide d'une balance de précision 10^{-4} , de type **DENVER Instrument**. Les masses des produits pesées sont mélangées et soumises aux différents traitements thermiques selon la méthode de préparation utilisée.

1-3 Méthodes de préparation

Le choix de la méthode de synthèse d'un composé doit tenir compte de divers paramètres, ainsi on peut citer:

- Type de composé à élaborer car chaque composé chimique nécessite la recherche d'une méthode de synthèse particulière ;
- L'état du produit final (poudre, cristal, gel, ...) ;
- La propriété physique du composé que l'on désire obtenir. En effet, de nombreuses études sur l'élaboration de nouveaux matériaux ont signalé qu'il existe des corrélations considérables entre les propriétés structurales, les propriétés physiques des composés élaborés, et les méthodes de synthèse utilisées pour l'élaboration de ces composés.

Dans le cas de la préparation des phosphates métalliques, il est nécessaire de mettre en œuvre de nombreuses méthodes de synthèse soit pour la poudre soit pour les monocristaux ^[11].

Toutes les phases synthétisées durant ce travail ont été préparés sous forme de monocristaux ou sous forme poudre par la méthode hydrothermale ou par la réaction à l'état solide. Dans certains cas, on peut combiner divers méthodes pour l'obtention d'une phase donnée.

1-3-1 Méthodes d'élaboration des monocristaux

La nécessité d'avoir des données structurales fiables et précises nous a suscité à entreprendre plusieurs méthodes de synthèse susceptible d'aboutir à l'obtention des monocristaux avec de bonne qualité. Au cours de ce travail, les méthodes utilisées pour élaborer des cristaux de nouveaux phosphates sont la méthode hydrothermale et la diffusion à l'état solide. Nous avons pu isoler six nouvelles phases par la méthode hydrothermale et sept phases par la diffusion à l'état solide.

1-3-1-1 Synthèse hydrothermale

La réaction hydrothermale, à basse température (Température < 250°C) et sous pression autogène, a été décrite par de nombreux auteurs. Elle est utilisée depuis longtemps, pour la cristallisation ou la précipitation de poudres, et aussi le dépôt de films.

Depuis la première utilisation de cette méthode dans la croissance de petits cristaux de SiO₂ par Schafhäütl en 1845 ^[238] jusqu'à nos jours, cette technique ne cesse de se développer, soit en s'appuyant sur les techniques les plus modernes ou en mettant œuvre de nouvelles approches. En effet, la combinaison de cette méthode avec d'autres méthodes comme par exemple l'électrochimie, la micro-onde et la mécano-chimie, est utilisée dans le but d'améliorer la cinétique de la réaction ou la capacité de synthétiser de nouveaux matériaux.

Actuellement, cette méthode de synthèse est devenue une technique spécifique et adéquate pour préparer plusieurs types de composés chimiques directement à partir des solutions aqueuses.

➤ Définition

Cette réaction peut être définie comme une réaction homogène ou hétérogène où des transformations de composés chimiques qui sont réalisées dans un système fermé, en présence de l'eau, au-delà de sa propre température d'ébullition ^[239 - 240]. Dans les conditions hydrothermales, les températures couramment utilisées sont dans la gamme 100-374°C (température critique de l'eau). Dans ce domaine de température, la pression varie de façon exponentielle $P = P_0(T/T_0)^4$, allant d'environ quelques bar jusqu'à 250 bars ; comme il apparaît dans la figure (1).

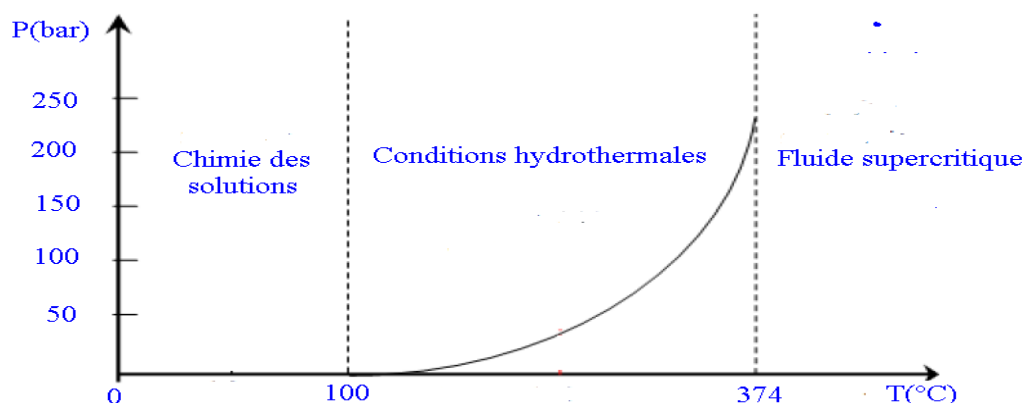


Figure (1) : Conditions de synthèse hydrothermale ^[6]

➤ **Facteurs influençant la synthèse hydrothermale**

D'une manière générale, la synthèse hydrothermale est une technique pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression et composition). Ces dernières influencent la qualité et le type de produit obtenu lors de la synthèse hydrothermale [242]. Le tableau suivant regroupe l'ensemble des paramètres régissant la synthèse hydrothermale.

Tableau (2) : Facteurs influençant la synthèse hydrothermale

Paramètres thermodynamiques	Paramètres physico-chimiques	Paramètres cinétiques
Température Pression	Nature des précurseurs Nature des solvants. pH du milieu. Nature des adjuvants au solvant. Solubilité du soluté dans le solvant	Durée de synthèse Cinétique de dissolution. Cinétique de recristallisation

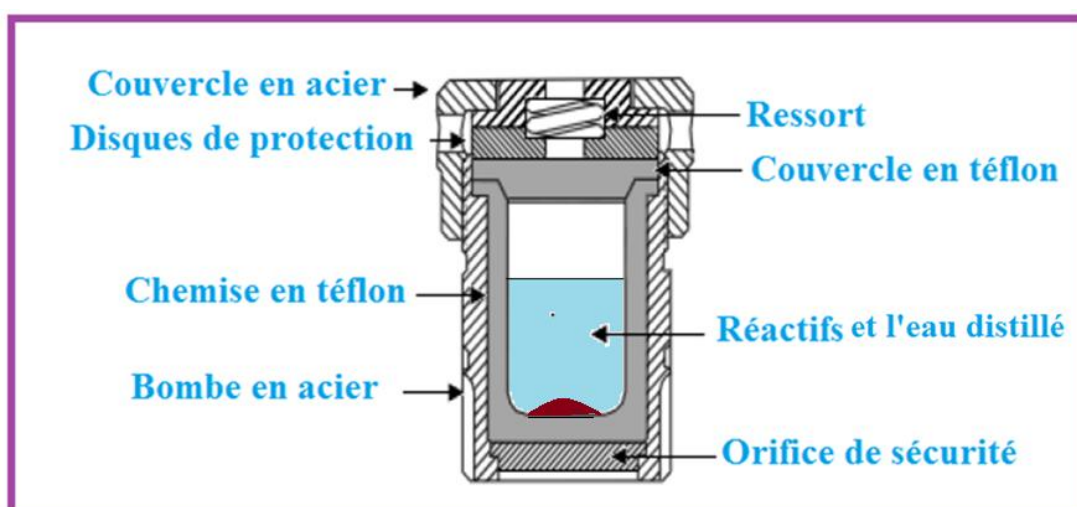
Toutes les réactions, visant à préparer des monocristaux par la méthode hydrothermale, ont été effectuées dans une chemise en téflon, de volume interne de 23 ml, placés à l'intérieur d'un autoclave en acier inoxydable. Ci-après, nous donnons une brève description de cet outil.

➤ **L'autoclave**

L'autoclave est un récipient fermé dans lequel la réaction hydrothermale est réalisée. Cet autoclave est conçu, pour les traitements thermiques sous pression autogène, avec des caractéristiques très importantes, comme par exemple, sa résistance contre les effets des acides et les bases. Cette inertie chimique permet d'une part de travailler dans différents milieux, d'autre part d'éviter les réactions secondaires entre le mélange réactionnel et la chemise. La figure (2) représente à l'autoclave que nous avons utilisé lors de la synthèse des monocristaux des phases étudiées dans ce travail ; par la voie hydrothermale, à température 190°C – 200°C et sous pression autogène. Alors que la figure (3) représente un schéma simplifié d'un autoclave.



Figure (2) : Photo des accessoires de l'autoclave utilisé pour la synthèse hydrothermale.



Figure(3) : Schéma simplifié de l'autoclave utilisé dans la synthèse hydrothermale

Cette méthode présente plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes de synthèse. Un tel procédé, est le plus utilisé, moins cher, simple à mettre en place, fournit des produits purs et bien cristallisés et convient presque pour tous les milieux réactionnels (basique, neutre, acide et HF). Ce procédé nous offre plus de liberté qu'une autre voie au niveau de la complexité et la difficulté de préparation de phases ^[242 - 243].

➤ Mode opératoire

Comme nous avons signalé dans le chapitre II, toutes les manipulations ont suivi le même mode opératoire, les variables étant les produits de départ, les taux de remplissage des autoclaves avec de l'eau, la durée de traitement thermique ainsi que la température de traitement hydrothermale.

Le protocole expérimental suivi dans notre étude commence par la pesée des masses des réactifs en respectant le rapport molaire imposé pour chaque système. Le mélange est ensuite introduit dans un autoclave à chemise en téflon de volume 23ml remplis jusqu'à la

moitié par l'eau distillée. Cet autoclave est fermé, mis dans une étuve à la température désirée pendant quelques jours. On retire l'autoclave de l'étuve et on procède à un refroidissement lent, à température ambiante.

1-3-1-2 Synthèse par diffusion à l'état solide

La deuxième méthode utilisée pour élaborer les monocristaux lors de nos investigations, est la synthèse par la voie solide. Cette méthode est une technique plus classique et très utilisée dans les laboratoires. Elle est facile à mettre en œuvre et nécessite un matériel relativement simple.

Nous avons utilisé la méthode de fusion directe du produit pur, sans flux pour la croissance cristalline. Rappelons que la synthèse des monocristaux de nos matériaux par cette méthode fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être rassemblées en trois stades :

- Préparation de la poudre à fondre dans la proportion stœchiométrique.
- Détermination de la température de fusion de cette poudre.
- Croissance cristalline



Figure (4) : Four à moufle NABERTHERM programmable utilisé lors de la croissance cristalline

1-3-2 Méthodes d'élaboration des poudres

Nous nous sommes intéressés à la synthèse de nos nouvelles phases sous forme pulvérulente car l'étude des propriétés physiques des matériaux phosphatés nécessite le plus souvent la préparation des matériaux sous forme de céramique à partir des poudres ^[244].

Dans le cadre de nos investigations, nous avons utilisé la méthode de diffusion à l'état solide pour préparer les poudres de nos phases en suivant le mode opératoire qui est décrit dans le paragraphe suivant.

➤ Synthèse par voie solide

La méthode de synthèse solide-solide à haute température est la plus utilisée couramment pour la synthèse de poudres cristallisées des composés phosphatés. Elle consiste à faire un mélange de plusieurs produits de départ solides qui est porté progressivement à une température inférieure à sa température de fusion de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide.

❖ Mode opératoire

• Pesée et homogénéisation des produits de départ

Les produits de départ, pesés dans les proportions stœchiométriques, sont finement broyés et mélangés intimement dans un mortier d'agate jusqu'à l'obtention d'une poudre bien homogène. Dans certain cas, pour obtenir une poudre homogène, les produits de départ sont mélangés dans un petit bêcher contenant 50 ml de l'eau distillée, ce mélange réactionnel est mis sous agitation avec ou sans chauffage pendant 24 h ; puis, évaporé à sec.

• Broyage et calcination

Les poudres homogènes obtenues sont broyées et portées progressivement à des températures variantes pendant une durée suffisante jusqu'à l'obtention de la phase ciblée. Ces traitements thermiques sont entrecoupés par des broyages, pendant au moins une heure dans un mortier d'agate, afin de réduire la taille des grains, d'homogénéiser, d'augmenter la réactivité des poudres et de minimiser les effets d'orientation préférentielle des cristallites lors d'enregistrement des diagramme de diffraction de rayon-X.



Figure (5) : Photo du mortier d'agate

Après chaque traitement thermique, une suffisante quantité du produit obtenu est analysé par le diffractomètre de type Siemens D5000 du laboratoire L.C.A.M de la Faculté

des Sciences de Rabat. Le diffractomètre et la méthode d'analyse sont décrits en détail dans le paragraphe suivant.

1-4 Méthodes d'analyse structurale et physico-chimique

1-4-1 Analyse radiocristallographique par rayons - X

Depuis la découverte du rayonnement X par W. Roentgen en 1895 ^[245], de nombreux travaux concernant aussi bien ce rayonnement que son interaction avec la matière ont conduit au développement de puissantes méthodes d'analyse ^[246].

On s'intéresse dans cette étude aux analyses par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre et sur monocristal qui sont principalement utilisées pour l'identification et l'étude des structures cristallines des nouveaux composés obtenus.

En effet, la diffraction des rayons X est capable de fournir des informations à haute résolution, détaillées au niveau atomique qui permettent de déterminer la structure tridimensionnelle des molécules grâce à leur longueur d'onde (environ 0,1nm), qui est du même ordre de grandeur que la distance interatomique dans les cristaux ^[247].

1 -4 -1-1 Analyse radiocristallographique sur poudre:

La diffraction de rayons-X sur poudre est une technique d'analyse qualitative et quantitative non destructive utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés.

❖ Principe de la diffraction de rayon X sur poudre

Les rayons X monochromatiques (de longueur d'onde λ) incidents sur la poudre d'un composé cristallin sont diffractés par les atomes de cette phase cristalline (Figure.6). Pour que l'intensité du rayonnement X diffractés soit observable, il faut que la loi de Bragg soit vérifiée.

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

- d: Distance réticulaire entre les plans de famille {hkl} ;
- h, k, l : Indice de Miller, premiers entre eux ;
- θ : Angle de diffraction ;
- n : Nombre entier appelé ordre de diffraction ;
- λ : Longueur d'onde des rayons.

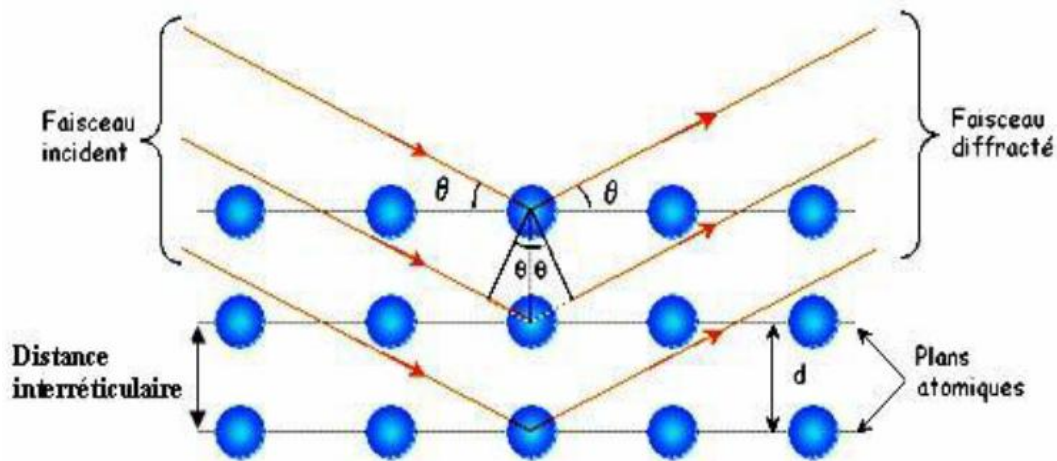


Figure (6) : Diffraction de rayons X par une famille de plan réticulaire

La connaissance des positions des pics (angle 2θ) nous permet de déduire les distances inter-réticulaires d_{hkl} et déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison de ces distances avec celles stockées dans les bases de données ^[248].

❖ Analyse des phases polycristallines par DRX sur poudre

Depuis les travaux éclairés concernant l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre de Debye, Scherrer et Hull en 1916/1919 ^[249 - 250], l'identification des phases par la diffraction des rayons - X, est devenue une application très importante dans les domaines d'élaboration de nouveaux matériaux sous forme de poudre ^[251]. La diffraction de rayons X sur poudre (DRX) est également utilisée pour caractériser les matériaux et calculer la taille des cristallites d'échantillons polycristallins. De plus, cette technique est utilisée pour déterminer les paramètres de maille et affiner les structures cristallines en utilisant l'analyse des profils des raies de diffraction, qui peut servir comme une approche alternative dans le cas de manque de monocristaux ^{[108] [252]}.

Dans notre cas, cette méthode de caractérisation nous permet de vérifier l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. Elle nous permet, aussi, d'identifier les phases cristallisées dans les poudres. L'identification de nos composés a été réalisée à partir de diffractogramme de poudre enregistré à l'aide du diffractomètre Siemens D5000 suivant une géométrie de Bragg - Brentano en mode ($\Theta - 2\Theta$) opérant avec 40 Kv et 20 mA et équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur secondaire en quartz (Figure.7).



Figure (7) : Photo de diffractomètre Siemens D5000

La figure (8) montre un schéma du montage de diffractomètre de type Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$).

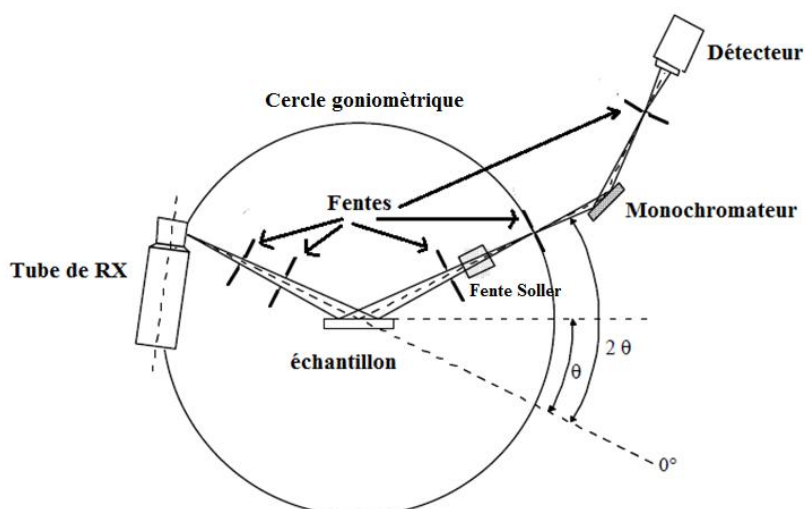


Figure (8) : Schéma de principe du diffractomètre de poudre en mode $\theta/2\theta$

Pour une collecte de données d'un diagramme de diffraction des rayons X par ce montage, le solide polycristallin obtenu est broyé et soigneusement disposé sur un porte échantillon de manière à avoir une surface plane alignée avec celle de la cavité du porte échantillon. Ce dernier est fixé au centre du cercle goniométrique. Cet échantillon tourne avec une vitesse θ et le détecteur tourne avec une vitesse 2θ sur le cercle du goniomètre (Figure-8).

Dans notre cas, les diagrammes de diffraction des rayons-X ont été enregistrés sur une plage angulaire de 10 à 60 degrés en (2θ) ; avec un pas de $0,04^\circ$ (2θ) et un temps de comptage de 4s par pas.

Une fois l'enregistrement du diagramme de poudre est fait, les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées sont comparées à celles disponibles dans la base de données regroupant les fiches PDF2-2010 de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data), en utilisant le logiciel Bruker DIFFRAC plus EVA. Pour les diagrammes de diffraction qui correspondent à nos phases, ils sont ensuite affinés par la méthode Pattern Matching en utilisant le programme Jana 2006 ^[253].

I -4 -1-2 Analyse radio cristallographique sur monocristal

La diffraction des rayons-X sur monocristal est une technique très utilisée pour déterminer les caractéristiques cristallographiques ainsi que l'arrangement atomique dans les composés sous forme de monocristaux. Cette technique se base sur l'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal soumis à un rayonnement X ^[254]. Par la suite, nous allons décrire les étapes de la détermination des structures cristallines par DRX sur monocristal.

❖ Détermination de la structure :

La détermination d'une structure cristalline d'un cristal consiste, généralement, à calculer les différents paramètres structuraux qui caractérisent les différents atomes contenus dans la maille. Elle consiste à déterminer les paramètres de la maille cristalline, le groupe d'espace, les coordonnées réduites et ses facteurs d'agitation thermique des atomes ^[255].

La détermination des structures cristallines des composés obtenues dans ce travail est réalisée à partir des enregistrements des intensités diffractées par un monocristal en utilisant un diffractomètre automatique à 4 cercles.

D'une manière générale, la détermination de la structure cristalline par cette méthode se scinde en six étapes ^[256]:

1. Sélection d'un monocristal ;
2. Étude préliminaire ;
3. Collecte et réduction des données ;
4. Résolution de la structure ;
5. Affinement de la structure ;
6. Description de la structure.

1. Sélection d'un monocristal

Le choix du monocristal se fait à l'aide d'un microscope optique qui permet de déterminer son aspect, sa couleur, sa morphologie et sa taille approximative. En effet, le monocristal choisi doit être de taille convenable pour obtenir un grand nombre de rayons diffractés et mesurer leurs intensités, et aussi bien pour minimiser les phénomènes d'absorption.

Au cours de ce travail, le choix de tous les cristaux des phases que nous avons étudiées a été réalisé en utilisant une binoculaire **SCHOTT (KL 1500 LCD)**. Le cristal à étudier est trié à l'aide d'une aiguille, nettoyé en utilisant une graisse de silicone. Puis, il est collé en tête d'une petite tige de verre. À la fin, l'ensemble est placé sur la tête goniométrique.



Figure (8) : Photo d'un microscope binoculaire

2. Teste préliminaires par DRX sur monocristal

Le test préliminaire consiste à déterminer la symétrie et les paramètres de maille. Cette étape est nécessaire pour s'assurer de la bonne qualité du cristal avant l'enregistrement des données de diffraction.

Le cristal doit être centré afin qu'il tourne bien sur lui-même et en coïncidence avec le centre du diffractomètre. Après avoir centré le cristal sur le diffractomètre, il faut donc rechercher un certain nombre de réflexions, puis les indexer pour déterminer la matrice d'orientation et accéder aux paramètres de maille et au système cristallin. Cela s'exécute automatiquement à l'aide du logiciel informatique APXII^[257] qui essaie d'indexer le plus de

réflexions possibles. Une fois les paramètres de la maille sont déterminés, on optimise les conditions expérimentales de collecte des intensités.

3. Collecte et réduction des données

Après avoir choisi la vitesse de balayage (ω , θ) et le domaine angulaire, l'enregistrement de données de diffraction des rayons-X sur monocristal est effectué, à température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre automatique de type Bruker X8 de géométrie Kappa, du Centre National de la Recherche Scientifique et Technique (C.N.R.S.T) à Rabat (Figure-9).

Ce diffractomètre comporte une source de rayons-X, un monochromateur en graphite qui laisse passer la longueur d'onde $K\alpha$ de molybdène, un goniomètre à quatre cercles Kappa et une caméra CCD (Charge Coupled Device) qui détecte les réflexions diffractées. Cette dernière est pilotée par un PC, avec des logiciels, pour les enregistrements et le traitement de données ainsi que leur stockage. À partir des enregistrements, on obtient un ensemble le plus complet possible des intensités de Bragg $I_{(hkl)}$.

Il est important de signaler que, les intensités diffractées sont mesurées avec un certain nombre d'erreurs systématique, dite facteurs d'atténuation. Les uns sont liées à l'angle de diffraction θ , ils conduisent aux effets de Lorentz – polarisation et les autres sont liées à la nature des atomes formant le cristal et leurs coefficients d'absorption.

Dans notre cas ; les intensités sont intégrées, réduites et corrigées des facteurs de Lorentz, et de polarisation par le programme SAINT ^[257]. Le fichier obtenu est utilisé par le programme SADABS ^[258] qui produit un nouveau fichier contenant de données corrigées des effets d'absorption du cristal et utilisables par les programmes de détermination de la structure cristalline.



Figure (9) : Photo du diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD de Bruker X8

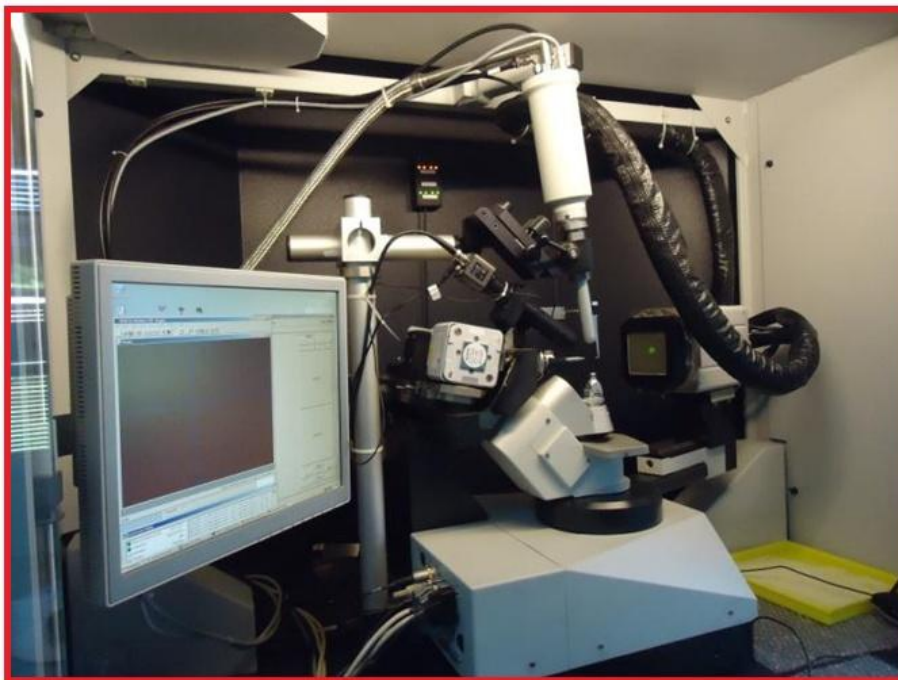


Figure (10) : Différentes parties du diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD de Bruker X8

4. Résolution de la structure

La résolution d'une structure cristalline consiste à localiser les différents atomes dans la maille cristalline. Le problème essentiel qui domine lors de la résolution d'une structure est l'absence d'information sur la phase des facteurs de structure lors d'une mesure de diffraction. En effet, les mesures n'offrent que le module du facteur de structure.

Plusieurs méthodes ont été développées pour résoudre le problème de phases :

- La méthode directe^[259] ;
- La méthode de Patterson ou méthode de l'atome lourd^[270 - 271].

Les structures cristallines de nos composés ont été résolues par la méthode directe couplée à la synthèse Fourier différence à l'aide du programme SHELXS-97^[262]. Ceci conduit à une structure partielle qui sera affinée par la suite à l'aide du programme SHELXL-97^[263]. un calcul d'une synthèse de Fourier - différence permet de localiser les autres atomes dont les positions seront aussi affinées.

5. Affinement des structures

L'affinement de la structure est une étape importante dans la détermination de la structure tridimensionnelle des molécules à l'état solide. Dans la pratique, il s'agit d'extraire de meilleures informations sur les positions et les facteurs d'agitation thermiques des atomes de la maille cristalline^[255].

À la fin de l'affinement d'une structure, on obtient un modèle contenant les positions atomiques de l'ensemble des atomes de la maille ce qui permet de dessiner la structure de cette molécule et aussi de calculer différentes valeurs (distances, angles, ...) pour caractériser le produit étudié. Mais avant de présenter et d'interpréter les résultats, il faut être sûr que le modèle est correct et que l'affinement est de bonne qualité. Il existe de nombreux critères pour juger la validité d'une structure, comme:

- Les valeurs des facteurs d'accords R et wR, qui sont définis par

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR = \left[\frac{\sum W (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w F_o^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

- Le facteur S (goodness of fit) voisin de l'unité, lié à un choix correct du schéma de pondération ;
- Une certaine homogénéité des paramètres de déplacement thermique ;
- L'absence de résidus de densité électronique significative dans la synthèse de Fourier différence final.

6. Description de la structure

La description des structures des phases étudiées dans ce travail est réalisée comme suivant :

- Calcule des distances et des angles interatomiques ;
- Dessin de l'unité asymétrique par le programme Ortep-3 ;
- Dessin de l'environnement de chaque atome, leur enchainement et la géométrie de la structure par le programme Diamond.

1-4-2 Analyse par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge IR est une méthode de caractérisation utilisée pour mettre en évidence les groupements fonctionnels et les types de liaisons dans les molécules organique et inorganiques. La spectroscopie d'absorption infrarouge enregistre l'absorption d'un faisceau infrarouge incident, situé dans la plupart des études dans la région appelée infrarouge moyen ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), lors de son interaction avec la matière.

Dans notre travail, les spectres d'absorption infrarouge des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil de type FT/IR – 4600 (Fourier Transform Infrared Spectrometer).

1-5 Les logiciels utilisés pour la résolution, l'affinement et le dessin de la structure

Il existe plusieurs logiciels dédiés à l'étude des structures cristallines. En effet, chaque étape de l'étude des structures cristallines par la diffraction de rayons –X nécessite sur un ou plusieurs de ces logiciels. Parmi ces logiciels on peut citer, les logiciels de collecte des intensités, (collecte des intensités, correction et réduction des intensités), les logiciels de la résolution structurale, les logiciels de l'affinement des positions atomiques et les logiciels de dessins des structures...etc.

Dans ce travail, la résolution structurale, l'affinement de toutes les positions atomiques et les dessins des structures de tous les composés étudiés ont été réalisés grâce aux logiciels informatiques suivants :

- **WINGX**

WINGX est une interface Windows écrite par Louis J. Farrugia^[264]. Cette interface regroupe l'ensemble des logiciels nécessaires aux traitements de la plupart des problèmes

cristallographiques. Elle fournit des programmes utilisés pour le traitement des données de diffraction sur monocristal, la résolution de structure, l'affinement et la visualisation du modèle, l'analyse de la géométrie moléculaire, et pour la préparation du rapport final sous forme de CIF.-Par la suite, nous allons décrire les trois logiciels qui sont les plus utilisés au cours de ce travail.

1. Programme SHELX ;
2. Programme Ortp3 ;
3. Programme Platon.

1- SHELX

Ce programme a été lancé pour la première fois en 1976. Depuis cette date, le programme n'a pas cessé de se développer ^[265]. La plupart des nouvelles versions se sont concentrés sur la résolution et l'affinement des structures, comme, SHLX-86, SHLX-93, SHLX-97, SHLX-2013 et SHLX-2014. Dans notre travail, nous avons utilisé SHELX-97.

Parmi les programmes SHELX, le programme SHELXS (conçu pour la résolution structurale) et SHELXL (conçu pour l'affinement) qui ont une grande importance et qui sont les plus utilisés dans le présent travail. Leur exécution nécessite la préparation de deux fichiers d'entrée, un fichier de réflexions (name.hkl) et un fichier qui contient les instructions nécessaires pour la résolution, ou l'affinement (name.ins).

2- Ortp-3

Ce programme est utilisé pour décrire l'unité asymétrique et l'illustration de déplacement atomique des structures cristallines ^{[190][266]}.

3- Platon

Le programme PLATON est un outil cristallographique interactif et facile à manipuler. Il peut être utilisé comme outil pour réaliser une grande variété de calculs géométriques standards, c'est-à-dire des liaisons, des angles, des torsions, des plans, des anneaux et des contacts intermoléculaires (analyse H-Bond).

Nous avons utilisé ce programme dans le cas du calcul des valences des liaisons pour confirmer les degrés d'oxydation des différentes espèces cationiques et dans le cas de la détermination des liaisons hydrogènes.

- **Jana 2006** ^[253]

Ce programme est utilisé pour traiter les données recueillies par diffraction de RX et de neutrons sur poudre. Il offre la possibilité d'ajuster le profil de raies d'un diagramme de diffraction en affinant les paramètres de maille en tenant compte du groupe d'espace.

Dans notre travail, toutes les poudres synthétisées ont été, tout d'abord, caractérisées par DRX sur poudre. Les diffractogrammes obtenus sont ensuite affinés par la méthode LeBail (Pattern Matching) en utilisant le programme Jana 2006. Le but de cette étape est de confirmer la pureté des phases et l'obtention des paramètres de maille bien affinés

La qualité de l'affinement peut être évaluée à chaque étape par les valeurs des facteurs de fiabilité, comme par exemple, le facteur de profil R_p le facteur de profil pondéré R_{wp} et le résidu "goodness of fit" " S ". La valeur de ce dernier doit converger vers (1), si l'affinement est correct. On peut aussi suivre les progrès de l'affinement par l'observation de la superposition des diagrammes de poudre expérimental, et calculé, ainsi que la différence entre les deux diagrammes.

- **Diamond 2.1** ^[191]

A l'aide du logiciel Diamond 2.1d, nous avons dessiné les structures de tous les composés étudiés au cours de ce travail.

- **Origine** ^[267]

Ce logiciel a été utilisé pour superposer les diagrammes de diffraction des rayons - X et les spectres IR.

- **PowderCell** ^[268]

Nous avons utilisé ce logiciel pour générer les diagrammes théoriques des phases étudiées dans cette thèse à partir des données cristallographiques obtenues sur monocristal.

- **PubCIF** ^[239]

Nous avons utilisé ce logiciel pour générer les tableaux résultant de l'affinement structural des phases étudiées dans cette thèse.



Annexe 2
Calcul de valence des liaisons

Phosphate $M^{II}Mn_2^{II}Mn^{III}(PO_4)_3$ (M = Sr, Pb et Ba)

Tableau (1) : Calcul de valence des liaisons (cation - oxygène) dans la structure du phosphate
 $Sr^{II}Mn_2^{II}Mn^{III}(PO_4)_3$

Liaison cation -oxygène	Dij	R0	B	Sij
Mn1—O4	1,922 (2)	1,7600	0,37	0,646
Mn1—O4	1,922 (2)			0,646
Mn1—O4	1,922 (2)			0,646
Mn1—O4	1,922 (2)			0,646
Mn1—O1	2,244 (2)			0,270
Mn1—O1	2,244 (2)			0,270
ΣS_{ij}				3,124
Mn2—O2	2,127 (2)	1,7600	0,37	0,371
Mn2—O2	2,127 (2)			0,371
Mn2—O3	2,187 (2)			0,315
Mn2—O3	2,187 (2)			0,315
Mn2—O4	2,197 (2)			0,307
Mn2—O4	2,197 (2)			0,307
ΣS_{ij}				1,987
Sr1—O1	2,660(2)	2,1180	0,37	0,231
Sr1—O1	2,660 (2)			0,231
Sr1—O3	2,654 (2)			0,235
Sr1—O3	2,654 (2)			0,235
Sr1—O3	2,654 (2)			0,235
Sr1—O3	2,654 (2)			0,235
Sr1—O2	2,707 (2)			0,204
Sr1—O2	2,707 (2)			0,204
ΣS_{ij}				1,809
P1—O1	1,522 (2)	1,6170	0,37	1,294
P1—O1	1,522 (2)			1,294
P1—O2	1,546 (2)			1,211
P1—O2	1,546 (2)			1,211
ΣS_{ij}				5,011
P2—O3	1,516 (2)	1,6170	0,37	1,315
P2—O3	1,516 (2)			1,315
P2—O4	1,576 (2)			1,118
P2—O4	1,576 (2)			1,118
ΣS_{ij}				4,865

Tableau (2) : Valence des liaisons (cation - oxygène) dans la structure du phosphate
 $\text{Pb}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Liaison cation -oxygène	Dij	R0	B	Sij
Mn1—O4	1,925 (2)	1,7600	0,37	0,640
Mn1—O4	1,925 (2)			0,640
Mn1—O4	1,925 (2)			0,640
Mn1—O4	1,925 (2)			0,640
Mn1—O1	2,245 (3)			0,270
Mn1—O1	2,245 (3)			0,270
∑Sij				3,1
Mn2—O2	2,124 (2)	1,7600	0,37	0,374
Mn2—O2	2,124 (2)			0,374
Mn2—O3	2,188 (2)			0,315
Mn2—O3	2,188 (2)			0,315
Mn2—O4	2,207 (2)			0,299
Mn2—O4	2,207 (2)			0,299
∑Sij				1,975
Pb1—O1	2,645 (3)	1,9630	0,49	0,249
Pb1—O1	2,645 (3)			0,249
Pb1—O3	2,683 (2)			0,230
Pb1—O3	2,683 (2)			0,230
Pb1—O3	2,683 (2)			0,230
Pb1—O3	2,683 (2)			0,230
Pb1—O2	2,779 (3)			0,189
Pb1—O2	2,779 (3)			0,189
∑Sij				1,796
P1—O1	1,525 (3)	1,6170	0,37	1,282
P1—O1	1,525 (3)			1,282
P1—O2	1,542 (3)			1,225
P1—O2	1,542 (3)			1,225
∑Sij				5,014
P2—O3	1,518 (2)	1,6170	0,37	1,307
P2—O3	1,518 (2)			1,307
P2—O4	1,577 (2)			1,115
P2—O4	1,577 (2)			1,115
∑Sij				4,843

Tableau (3) : Valence des liaisons (cation - oxygène) dans la structure du phosphate



Liaison cation -oxygène	Dij	R0	B	Sij
Mn1—O4	1,938 (2)	1,7600	0,37	0,619
Mn1—O4	1,938(2)			0,619
Mn1—O4	1,938 (2)			0,619
Mn1—O4	1,938 (2)			0,619
Mn1—O1	2,248 (2)			0,267
Mn1—O1	2,248 (2)			0,267
∑Sij				3,009
Mn2—O2	2,134 (2)	1,7600	0,37	0,364
Mn2—O2	2,134 (2)			0,364
Mn2—O3	2,201 (2)			0,304
Mn2—O3	2,201 (2)			0,304
Mn2—O4	2,212 (2)			0,295
Mn2—O4	2,212 (2)			0,295
∑Sij				1,927
Ba1—O1	2,734 (2)	2,2850	0,37	0,297
Ba1—O1	2,734 (2)			0,297
Ba1—O3	2,756 (2)			0,280
Ba1—O3	2,756 (2)			0,280
Ba1—O3	2,756 (2)			0,280
Ba1—O3	2,756 (2)			0,280
Ba1—O2	2,769 (2)			0,270
Ba1—O2	2,769 (2)			0,270
∑Sij				2,255
P1—O1	1,523 (2)	1,6170	0,37	1,289
P1—O1	1,523 (2)			1,289
P1—O2	1,547 (2)			1,208
P1—O2	1,547 (2)			1,208
∑Sij				4,995
P2—O3	1,512(2)	1,6170	0,37	1,328
P2—O3	1,512(2)			1,328
P2—O4	1,579 (2)			1,108
P2—O4	1,579 (2)			1,107
∑Sij				4,871

Phosphate $M^{II}Mn_2^{II}Fe^{III}(PO_4)_3$ (M= Sr, Pb et Ba)

Tableau (4) : Calcul de valence des liaisons (cation - oxygène) dans la structure du phosphate
 $Sr^{II}Mn_2^{II}Fe^{III}(PO_4)_3$

Liaison cation -oxygène	Dij	R0	B	Sij
Fe1—O4	1,924 (2)	1,7590	0,37	0,643
Fe1—O4	1,924 (2)			0,643
Fe1—O3	1,981 (1)			0,548
Fe1—O3	1,981 (1)			0,548
Fe1—O5	2,097 (1)			0,402
Fe1—O5	2,097 (1)			0,402
ΣS_{ij}				3,184
Mn1—O1	2,079 (2)	1,7900	0,37	0,458
Mn1—O2	2,147 (1)			0,381
Mn1—O6	2,150 (1)			0,378
Mn1—O2	2,162 (1)			0,366
Mn1—O5	2,175 (1)			0,354
Mn1—O4	2,533 (2)			0,134
ΣS_{ij}				2,071
Sr1—O3	2,602 (1)	2,1180	0,37	0,270
Sr1—O3	2,602 (1)			0,270
Sr1—O6	2,629 (2)			0,251
Sr1—O6	2,629 (2)			0,251
Sr1—O5	2,736 (1)			0,189
Sr1—O5	2,736 (1)			0,189
Sr1—O1	2,734 (2)			0,188
Sr1—O1	2,734 (2)			0,188
ΣS_{ij}				1,796
P1—O1	1,527 (2)	1,6170	0,37	1,278
P1—O2	1,528 (2)			1,272
P1—O3	1,541 (2)			1,233
P1—O4	1,545 (2)			1,212
ΣS_{ij}				4,995
P2—O6	1,515 (1)	1,6170	0,37	1,317
P2—O6	1,515 (1)			1,317
P2—O5	1,564 (1)			1,154
P2—O5	1,564 (1)			1,154
ΣS_{ij}				4,942

Tableau (5) : Calcul de valence des liaisons (cation - oxygène) dans la structure du phosphate
 $\text{Pb}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Liaison cation -oxygène	Dij	Rij	B	Sij
Fe1 — O4	1,925(2)	1,7590	0,37	0,639
Fe1 — O4	1,924(2)			0,640
Fe1 — O3	1,996(2)			0,527
Fe1 — O3	1,996(2)			0,527
Fe1 — O5	2,083(2)			0,417
Fe1 — O5	2,083(2)			0,417
ΣSij				3,167
Mn1 — O1	2,081(2)	1,7900	0,37	0,455
Mn1 — O6	2,133(2)			0,396
Mn1 — O2	2,164(2)			0,364
Mn1 — O2	2,170(2)			0,358
Mn1 — O5	2,174(2)			0,354
Mn1 — O4	2,533(2)			0,134
ΣSij				2,063
Pb1 — O3	2,551(2)	2,0420	0,37	0,253
Pb1 — O3	2,551(2)			0,253
Pb1 — O6	2,732(2)			0,155
Pb1 — O6	2,732(2)			0,155
Pb1 — O1	2,733(2)			0,155
Pb1 — O1	2,733(2)			0,155
Pb1 — O5	2,742(2)			0,151
Pb1 — O5	2,742(2)			0,151
ΣSij				1,583
P1 — O1	1,524(2)	1,6170	0,37	1,286
P1 — O2	1,526(2)			1,277
P1 — O4	1,546(2)			1,211
P1 — O3	1,548(2)			1,205
ΣSij				4,979
P2 — O6	1,512(2)	1,6170	0,37	1,329
P2 — O6	1,512(2)			1,329
P1 — O5	1,570(2)			1,137
P2 — O5	1,570(2)			1,137
ΣSij				4,932

Tableau (6) : Valence des liaisons (cation - oxygène) dans la structure du phosphate
 $Ba^{II}Mn_2^{II}Fe^{III}(PO_4)_3$

Liaison cation -oxygène	Dij	R0	B	Sij
Fe1—O4	1,939 (9)	1,7590	0,37	0,615
Fe1—O4	1,939 (9)			0,615
Fe1—O3	1,997 (9)			0,526
Fe1—O3	1,997 (9)			0,526
Fe1—O5	2,079 (9)			0,421
Fe1—O5	2,079 (9)			0,421
∑Sij				3,125
Mn1—O6	2,142 (1)	1,7600	0,37	0,357
Mn1—O1	2,146 (1)			0,352
Mn1—O2	2,158 (1)			0,340
Mn1—O2	2,00 (1)			0,305
Mn1—O5	2,222 (1)			0,287
Mn1—O4	2,357 (1)			0,199
∑Sij				1,839
Ba1—O6	2,680 (1)	2,2850	0,37	0,344
Ba1—O6	2,680 (1)			0,344
Ba1—O3	2,786 (1)			0,258
Ba1—O3	2,786 (1)			0,258
Ba1—O5	2,809 (1)			0,243
Ba1—O5	2,809 (1)			0,243
Ba1—O1	2,873 (1)			0,205
Ba1—O1	2,873 (1)			0,205
∑Sij				2,098
P1—O2	1,529 (1)	1,6170	0,37	1,269
P1—O1	1,533 (1)			1,257
P1—O3	1,541 (1)			1,228
P1—O4	1,554 (1)			1,186
∑Sij				4,939
P2—O6	1,512 (1)	1,6170	0,37	1,326
P2—O6 ^v	1,512 (1)			1,326
P2—O5	1,566 (9)			1,148
P2—O5 ^v	1,566 (9)			1,148
∑Sij				4,948

Phosphate $M_2^{II}Mn^{II}Fe_2^{III}(PO_4)_4$ (M= Sr et Ba)

Tableau (7) : Valence des liaisons (cation - oxygène) dans la structure du phosphate
 $Sr_2^{II}Mn^{II}Fe_2^{III}(PO_4)_4$

Liaison cation- anion	Dij	R0	B	Sij
Fe1—O3	1,916 (4)	1,759	0,37	0,654
Fe1—O6	2,095 (3)			0,403
Fe1—O8	2,010 (3)			0,507
Fe1—O13	2,047 (3)			0,458
Fe1—O20	2,028 (4)			0,483
Fe1—O22	1,940 (3)			0,613
ΣSij				3,119
Fe2—O2	2,003 (1)	1,759	0,37	0,517
Fe2—O5	1,897 (3)			0,689
Fe2—O9	2,121 (3)			0,377
Fe2—O10	2,112 (2)			0,385
Fe2—O16	2,018 (2)			0,497
Fe2—O21	2,033 (3)			0,477
ΣSij				2,941
Fe3—O1	1,883 (3)	1,759	0,37	0,715
Fe3—O12	2,021 (3)			0,493
Fe3—O14	2,236 (3)			0,275
Fe3—O15	2,073 (3)			0,429
Fe3—O18	2,033 (3)			0,477
Fe3—O19	2,017 (3)			0,498
ΣSij				2,887
Mn1— O4	2,240 (4)	1,7900	0,37	0,296
Mn1— O7	2,117 (3)			0,413
Mn1— O17	2,543 (6)			0,130
Mn1— O20	2,569 (5)			0,121
Mn1— O23	2,271 (3)			0,273
Mn1— O24	2,199 (3)			0,331
ΣSij				1,566
Mn2—O11	1,989 (3)	1,7900	0,37	0,584
Mn2—O11	1,989 (3)			0,584
Mn2—O17	2,063 (4)			0,477
Mn2—O17	2,063 (4)			0,477
Mn2—O4	2,558 (5)			0,125
Mn2—O4	2,558 (5)			0,125

ΣS_{ij}				2,373
Sr1 —O6	3,074 (3)	2,1180	0,37	0,076
Sr1 —O7	2,697 (3)			0,209
Sr1 —O8	2,563 (3)			0,300
Sr1 —O9	3,181 (3)			0,057
Sr1 —O12	2,590 (2)			0,279
Sr1 —O13	2,988 (3)			0,095
Sr1 —O14	3,715 (3)			0,199
Sr1 —O21	2,642 (3)			0,243
Sr1 —O23	2,503 (3)			0,353
Sr1 —O24	2,926 (3)			0,112
ΣS_{ij}				1,924
Sr2—O14	2,470 (2)	2,1180	0,37	0,385
Sr2—O24	2,550 (3)			0,310
Sr2—O4	2,619 (4)			0,258
Sr2—O9	2,677 (3)			0,220
Sr2—O6	2,818 (3)			0,150
Sr2—O18	2,849 (3)			0,139
Sr2—O8	2,870 (3)			0,131
Sr2—O22	2,912 (3)			0,117
Sr2—O3	3,279 (5)			0,043
ΣS_{ij}				1,754
Sr3—O10	2,466 (2)	2,1180	0,37	0,390
Sr3—O16	2,607 (2)			0,267
Sr3—O19	2,635 (3)			0,247
Sr3—O10	2,752 (2)			0,180
Sr3—O15	2,615 (3)			0,261
Sr3—O20	2,887 (3)			0,125
Sr3—O11	2,864 (3)			0,133
Sr3—O2	2,828 (3)			0,147
ΣS_{ij}				1,989
P1—O1	1,490 (3)	1,6170	0,37	1,410
P1—O2	1,533 (3)			1,255
P1—O3	1,495 (3)			1,391
P1—O4	1,517 (3)			1,310
ΣS_{ij}				5,365
P2—O5	1,520 (3)	1,6170	0,37	1,300
P2—O6	1,542 (3)			1,225
P2—O7	1,517 (3)			1,310

P2—O8	1,550 (3)			1,202
ΣS_{ij}				5,037
P3—O9	1,543 (3)	1,6170	0,37	1,221
P3—O10	1,552 (3)			1,192
P3—O11	1,504 (3)			1,357
P3—O12	1,528 (3)			1,272
ΣS_{ij}				5,043
P4—O13	1,523 (3)	1,6170	0,37	1,289
P4—O14	1,551 (3)			1,195
P4—O15	1,544 (3)			1,218
P4—O16	1,539 (3)			1,235
ΣS_{ij}				4,937
P5—O17	1,511 (3)	1,6170	0,37	1,332
P5—O18	1,527 (3)			1,275
P5—O19	1,532 (3)			1,258
P5—O20	1,534 (3)			1,251
ΣS_{ij}				5,117
P6—O21	1,550 (3)	1,6170	0,37	1,199
P6—O22	1,529 (3)			1,272
P6—O23	1,521 (3)			1,296
P6—O24	1,527 (3)			1,275
ΣS_{ij}				5,042

Tableau (8) : Valence des liaisons (cation - oxygène) dans la structure du phosphate $Ba_2^{II}Mn^{II}Fe_2^{III}(PO_4)_4$

Liaison cation- anion	Dij	R0	B	Sij
Fe1—O3	1,959 (2)	1,759	0,37	0,581
Fe1—O6	2,080 (2)			0,420
Fe1—O8	2,004 (2)			0,516
Fe1—O13	2,084 (2)			0,415
Fe1—O20	1,954 (2)			0,590
Fe1—O22	1,956 (2)			0,587
ΣS_{ij}				3,110
Fe2—O2	1,984 (2)	1,759	0,37	0,544
Fe2—O5	1,888 (2)			0,706
Fe2—O9	2,125 (2)			0,372
Fe2—O10	2,088 (2)			0,411
Fe2—O16	2,024 (2)			0,488

Fe2—O21	2,056 (2)			0,448
ΣS_{ij}				2,969
Fe3—O1	1,881 (2)	1,759	0,37	0,717
Fe3—O12	2,033 (2)			0,476
Fe3—O14	2,327 (2)			0,215
Fe3—O15	2,001 (2)			0,519
Fe3—O18	1,992 (2)			0,532
Fe3—O19	2,048 (2)			0,458
ΣS_{ij}				2,918
Mn1— O4	2,147 (2)	1,7900	0,37	0,381
Mn1— O7	2,055 (2)			0,489
Mn1—O17	2,312 (2)			0,244
Mn1—O20	2,826 (2)			0,245
Mn1— O23	2,164 (2)			0,364
Mn1— O24	2,151 (2)			0,377
ΣS_{ij}				2,100
Mn2— O4	2,627 (2)	1,7900	0,37	0,104
Mn2— O4	2,627 (2)			0,104
Mn2— O11	2,003 (2)			0,562
Mn2— O11	2,003 (2)			0,562
Mn2—O17	2,194 (2)			0,336
Mn2—O17	2,194 (2)			0,336
ΣS_{ij}				2,004
Ba1—O23	2,696 (2)	2,2850	0,37	0,328
Ba1—O8	2,753 (2)			0,282
Ba1—O12	2,779 (2)			0,263
Ba1—O14	2,786 (2)			0,258
Ba1—O7	2,842 (2)			0,222
Ba1—O21	2,865 (2)			0,208
Ba1—O24	3,069 (2)			0,120
Ba1—O6	3,083 (2)			0,116
Ba1—O9	3,074 (2)			0,119
ΣS_{ij}				1,916
Ba2—O14	3,229 (2)	2,2850	0,37	0,426
Ba2—O24	2,875 (2)			0,262
Ba2—O4	2,601 (2)			0,272
Ba2—O9	2,866 (2)			0,208
Ba2—O6	2,780 (2)			0,0780
Ba2—O18	2,954 (2)			0,164

Ba2—O8	2,767 (2)			0,154
Ba2—O22	2,978 (2)			0,203
ΣS_{ij}				1,766
Ba3—O10	2,642 (2)	2,2850	0,37	0,381
Ba3—O16	2,697 (2)			0,328
Ba3—O19	2,825 (2)			0,232
Ba3—O10	2,865 (2)			0,209
Ba3—O15	2,882 (2)			0,199
Ba3—O20	2,900 (2)			0,190
Ba3—O11	3,153 (2)			0,140
Ba3—O2	3,022 (2)			0,136
Ba3—O13	3,039 (2)			0,130
Ba3—O21	3,013 (2)			0,095
ΣS_{ij}				2,394
P1—O1	1,526 (2)	1,6170	0,37	1,279
P1—O2	1,531 (2)			1,263
P1—O3	1,521 (2)			1,296
P1—O4	1,534 (2)			1,250
ΣS_{ij}				5,088
P2—O5	1,522 (2)	1,6170	0,37	1,293
P2—O6	1,540 (2)			1,231
P2—O7	1,524 (2)			1,285
P2—O8	1,551 (2)			1,195
ΣS_{ij}				5,004
P3—O9	1,545 (2)	1,6170	0,37	1,214
P3—O10	1,555 (2)			1,182
P3—O11	1,510 (2)			1,335
P3—O12	1,533 (2)			1,255
ΣS_{ij}				4,986
P4—O13	1,521 (2)	1,6170	0,37	1,296
P4—O14	1,543 (2)			1,221
P4—O15	1,559 (2)			1,172
P4—O16	1,532 (2)			1,258
ΣS_{ij}				4,948
P5—O17	1,528 (2)	1,6170	0,37	1,272
P5—O18	1,536 (2)			1,246
P5—O19	1,540 (2)			1,231
P5—O20	1,547 (2)			1,208
ΣS_{ij}				4,958

P6—O21	1,555 (2)	1,6170	0,37	1,182
P6—O22	1,537 (2)			1,242
P6—O23	1,524 (2)			1,286
P6—O24	1,535 (2)			1,247
ΣS_{ij}				4,958



Annexe 3
Les références de nos publications

Les références de nos publications

1. Alhakmi, G., Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. Crystal structure of dimanganese(II) zinc bis[orthophosphate(V)] monohydrate. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 71(2), 154-156 (2015).
[doi : 10.1107/S2056989015000341](https://doi.org/10.1107/S2056989015000341)
2. Alhakmi, G., Assani, A., Saadi, M., Follet, C., & El Ammari, L. $\text{SrMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 69(9), i56-i56 (2013).
[doi : 10.1107/S1600536813020977](https://doi.org/10.1107/S1600536813020977)
3. Alhakmi, G., Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. A new mixed-valence lead (II) manganese (II/III) phosphate (V): $\text{PbMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 69(7), i40-i40 (2013).
[doi : 10.1107/S1600536813016504](https://doi.org/10.1107/S1600536813016504)
4. Assani, A., Saadi, M., Alhakmi, G., Houmadi, E., & El Ammari, L. $\text{BaMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 69(9), i60-i60 (2013).
[doi : 10.1107/S1600536813023106](https://doi.org/10.1107/S1600536813023106)
5. Alhakmi, G., Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. Crystal structures of two alkaline earth (M= Ba and Sr) dimanganese (II) iron (III) tris (orthophosphates). *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 73(5), 767-770 (2017).
[doi : 10.1107/S2056989017006120](https://doi.org/10.1107/S2056989017006120)
6. Alhakmi, G., Assani, A., Saadi, M., & El Ammari, L. Synthesis and crystal structure of two new phosphates with Alluaudite type structure: $(\text{M}, \text{Mn})_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M= Ca, Cd). In *MATEC Web of Conferences*, 149, 01084 (2018).
[doi : 10.1051/mateccomf201814901084](https://doi.org/10.1051/mateccomf201814901084)