



# THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR EN CHIMIE**

Par

**MAALEJ WASSIM**

**Synthèse, caractérisations physicochimiques et structurales, propriétés et structures magnétiques de séléniates et molybdates basiques de métaux de transition.**

Soutenue le : 09 mars 2011 devant la commission d'examen

*M. ELAOUD Zakaria*

*Maître de Conférences FSS*

*Président*

*Mme MARTIN Christine*

*Directeur de Recherche CNRS*

*Rapporteur*

*M. MNIF Adel*

*Professeur CNRSM*

*Rapporteur*

*M. KURMOO Mohamedally*

*Chargé de Recherche CNRS*

*Examineur*

*M. MHIRI Tahar*

*Professeur FSS*

*Directeur de thèse*

*M. VILMINOT Serge*

*Directeur de Recherche CNRS*

*Directeur de thèse*

*Année Universitaire 2010/2011*

# REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé, dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université de Sfax et l'Université de Strasbourg, au Département de Chimie des Matériaux Inorganiques (DCMI) à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) sous la direction de Monsieur Serge VILMINOT, Directeur de recherche au CNRS et au Laboratoire de l'Etat Solide de la Faculté des Sciences de Sfax (FSS) sous la direction de Monsieur le Professeur Tahar MHIRI, Directeur du Laboratoire de l'Etat Solide.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur Serge VILMINOT, qui pendant ces quatre années a fait bien plus qu'encadrer ma thèse. Il m'a laissé beaucoup de liberté et d'initiative et s'est toujours soucié de mes projets aussi bien scientifiques que professionnels. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée à découvrir le monde de la recherche, pour la passion avec laquelle il m'a fait l'honneur de partager ses connaissances.*

*Ma plus grande gratitude et le plus grand respect à Messieurs Tahar MHIRI et Zakaria ELAOUUD, qui m'ont accueilli dans leur Laboratoire et qui ont dirigé ma thèse avec compétence, qu'ils acceptent mes remerciements pour leur disponibilité, leurs conseils, leurs encouragements et leur accueil bienveillant.*

*Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'ont fait Madame Christine MARTIN, Directeur de recherche au Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT), et Monsieur Adel MNIF, Professeur au Centre National de Recherches et Sciences des Matériaux borj essidria., qui ont accepté la lourde tâche d'être rapporteurs de ce mémoire. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour le temps et l'énergie qu'ils y ont consacrés, et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.*

*Je tiens également à remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai collaboré. En particulier, je remercie chaleureusement Monsieur Mohamedally KURMOO pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours de ce travail, tant d'un point de vue pratique que théorique. Je le remercie aussi pour son esprit critique et ses nombreux conseils qui m'ont*

*permis d'avancer dans la bonne direction. Je tiens à exprimer également mes remerciements à Monsieur **Zakaria ELAOU**D, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Sfax, pour l'intérêt qu'il a donné à ce travail en acceptant présider ce jury, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Mohamed DAMMAK**, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Sfax, pour son aide précieuse et son encouragement durant toute la réalisation de cette étude.*

*Un grand merci au Laboratoire Léon Brillouin pour les possibilités de mesures qui nous ont été offertes, en particulier, je remercie chaleureusement Monsieur **Gilles ANDRE** responsable du diffractomètre G4.1 pour la fructueuse collaboration que nous avons eu tout au long de cette thèse, notamment en ce qui concerne les expériences de diffraction des neutrons qui ont conduit aux résultats présentés ici.*

*Un grand merci au personnel du laboratoire de Centre **Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie**(CRITT) En particulier, Monsieur **Mostafa NAJMI**, Responsable du Département de Céramique et Technologies des Poudres et Monsieur **Guillaume THEPOT**, pour l'ensemble d'analyses chimiques qui ont été effectuées par la méthode ICP.*

*Je remercie également tous ceux qui, par leurs compétences ont contribué à l'avancement de ce travail : Messieurs **Didier BURGER** (analyse thermique), **Dris IHIAWAKRIM** (MET), **Alain DERORY** (SQUID) et **Cedric LEUVREY** (analyses MEB)*

*Evidemment ces années passées à l'I.P.C.M.S. n'auraient pas été ce qu'elles ont été sans la bonne humeur et l'extrême gentillesse de l'ensemble des permanents et non permanents des équipes du Département de Chimie des Matériaux Inorganiques (DCMI) qui m'ont accueilli et que je remercie sincèrement. Il m'est impossible de dresser la liste exhaustive de tous mes collègues et amis d'équipe, présents ou déjà partis sans risquer d'en oublier. Qu'ils sachent simplement que je les associe à ce travail et que je n'oublierai pas ces années passées en leur compagnie. Mes remerciements s'étendent à l'ensemble du personnel du laboratoire : étudiants, doctorants, post-doctorants, ITA, enseignants, chercheurs que j'ai pu côtoyer au cours de ces années de thèse.*

*Je suis très reconnaissant à tous les chercheurs du Laboratoire de l'Etat Solide et plus particulièrement à Messieurs **Mohamed BOUJELBEN**, **Khaled JAOUADI**, **Mohamed BELHOUCHE**, **Mansour AMRI**, **Walid BAAZIZ**, Mademoiselle **Asma BEN RACHED** et Madame **Rim ELLOUZE** pour toutes leurs aides durant la période de la réalisation de ce travail.*

*Enfin, et surtout, j'aimerais remercier les membres de ma famille: mes parents, mes frères et ma sœur, pour leur soutien tout au long de ces années.*

---

---

# **SOMMAIRE**

---

---

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>Partie-1-GENERALITES.....</b>	<b>6</b>
<b>I.1-Introduction.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2-Synthèse hydrothermale.....</b>	<b>6</b>
<b>I.3-Propriétés magnétiques.....</b>	<b>9</b>
<b>I.3.1- Phase paramagnétique .....</b>	<b>9</b>
<b>I.3.2- Interaction d'échange et anisotropie.....</b>	<b>11</b>
<b>I.3.3- Ferromagnétisme.....</b>	<b>11</b>
<b>I.3.4- Antiferromagnétisme.....</b>	<b>13</b>
<b>I.3.5- Susceptibilités paramagnétique et antiferromagnétique.....</b>	<b>13</b>
<b>I.3.6- Effet Jahn-Teller.....</b>	<b>14</b>
<b>I.3.7- Quelques données sur les métaux de transition utilisés.....</b>	<b>17</b>
<b>I.4-La méthode de Rietveld.....</b>	<b>17</b>
<b>I.5-Diffraction des neutrons.....</b>	<b>20</b>
<b>I.5.1- Les propriétés du neutron.....</b>	<b>20</b>
<b>I.5.2- Absorption d'un faisceau de neutrons.....</b>	<b>23</b>
<b>I.5.3- Diffusion des neutrons.....</b>	<b>23</b>
<b>I.5.4- Réfraction des neutrons.....</b>	<b>24</b>
<b>I.5.5- Les interactions neutron-matière.....</b>	<b>24</b>
<b>I.5.6- Production de faisceaux de neutrons.....</b>	<b>27</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>29</b>

## **Partie -2- LES COMPOSES DE STRUCTURE**

### **NATROCHALCITE.....31**

#### **II.1- Introduction.....31**

#### **II.2- Etude bibliographique.....32**

#### **Chapitre1 : II.3- Composés à base de séléniates.....36**

##### **II.3.1- Synthèse.....36**

##### **II.3.2- Analyses chimiques.....39**

##### **II.3.3- Stabilité thermique.....40**

##### **II.3.4- Etude par spectroscopie infrarouge.....43**

###### *II.3.4. - Analyse théorique des vibrations de $SeO_4^{2-}$ .....43*

###### *II.3.4.2- Conditions expérimentales.....45*

###### *II.3.4.3- Description des modes de vibrations du groupement $SeO_4^{2-}$ .....45*

###### *II.3.4.4- Vibration des groupements ( $H_3O_2$ et $D_3O_2$ ).....47*

##### **II.3.5- Diffraction RX sur poudre.....49**

##### **II.3.6- Diffraction RX sur monocristal.....52**

##### **II.3.7- Description des structures.....55**

##### **II.3.8- Propriétés magnétiques.....63**

##### **II.3.9- Etude par diffraction de neutrons de la phase Na-Co-SeD.....66**

##### **II.3.10- Etude par diffraction de neutrons de la phase K- Co-SeD.....74**

##### **II.3.11- Conclusions.....81**

**Chapitre 2 : II.4- Composés à base de molybdates.....83**

II.4.1- Synthèse.....	83
II.4.2- Analyses chimiques.....	85
II.4.3- Stabilité thermique.....	86
II.4.4- Etude par spectroscopie infrarouge.....	89
II.4.5- Diffraction des rayons X sur poudre.....	90
II.4.6- Diffraction des neutrons à température ambiante.....	95
II.4.7- Description de la structure de K-Mn-MoD.....	97
II.4.8- Propriétés magnétiques.....	102
II.4.9- Etude par diffraction de neutrons des phases K-Mn-MoD et K-Fe-MoD.....	107
II.4.10- Etude par diffraction de neutrons de Na-Fe-MoD.....	118
II.4.11- Conclusions.....	124

Références bibliographiques .....	126
-----------------------------------	-----

**Partie 3 : Phases originales à base de séléniate et phosphite .....128**

III.1- Composé $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ .....	128
III.1.1- Introduction.....	128
III.1.2- Synthèse.....	129
III.1.3- Observations MEB et analyses EDX.....	131
III.1.4- Diffraction des RX.....	133
III.1.5- Etude par Spectroscopie infrarouge .....	136
III.1.6- Stabilité thermique.....	138
III.1.7- Propriétés magnétiques.....	138
III.1.8- Détermination de la structure magnétique.....	141
III.1.9- Conclusions.....	146

Références bibliographiques.....	148
----------------------------------	-----



<b>III.2- Composé à base de phosphite <math>\text{NaNi}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2</math></b> .....	150
<b>III.2.1- Introduction</b> .....	150
<b>III.2.2- Analyse bibliographique</b> .....	150
<b>III.2.3- Synthèse de <math>\text{NaNi}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2</math></b> .....	153
<b>III.2.4- Etude par Spectroscopie infrarouge de <math>\text{NaNi}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2</math></b> .....	154
<b>III.2.5- Caractérisation structurale</b> .....	156
<i>III.2.5.1- Diffraction des rayons X sur poudre</i> .....	156
<i>III.2.5.2- Diffraction des rayons X sur monocristal</i> .....	156
<i>III.2.5.3- Description de la structure</i> .....	158
<b>III.2.6- Propriétés magnétiques</b> .....	162
<b>III.2.7- Conclusions</b> .....	164
<b>Références bibliographiques</b> .....	165
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b> .....	167
<b>ANNEXE 1</b> .....	172
<b>ANNEXE 2</b> .....	188
<b>Références bibliographiques</b> .....	207

---

---

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

---

## **INTRODUCTION GENERALE**

La voie de synthèse solvothermale connaît depuis quelques années un fort regain d'intérêt. Sa facilité de mise en œuvre en est une des raisons. Le matériel nécessaire consiste en un réacteur constitué par un bloc métallique épais dans lequel est insérée une chemise en téflon. Typiquement, un tel dispositif est utilisable jusqu'à 250°C environ (limite de stabilité du téflon) pour quelques dizaines d'atmosphères. Une suspension des constituants de la phase souhaitée dans un liquide, le plus souvent de l'eau, est placée dans le réacteur, lui-même introduit dans une étuve ou tout autre moyen de chauffage. L'augmentation de la température entraîne une augmentation de la pression, on parle de système autogène en pression. Le liquide est donc le vecteur engendrant la pression mais il joue aussi un rôle de solvant. Sous conditions de pression et température élevées, la solubilité des composés présents augmente, ce qui permet leur réaction conduisant à une phase moins soluble. Par cette méthode, des matériaux organiques, inorganiques ou hybrides ont été élaborés à l'échelle du laboratoire ainsi qu'au niveau de la production industrielle comme des zéolithes par exemple. Cette voie a été appliquée par la nature depuis des temps immémoriaux puisque de nombreux minéraux se sont ainsi formés.

Dans un article de référence pour les minéralogistes, Hawthorne, Krivovichev et Burns [1] ont établi une classification structurale des minéraux à base de sulfates. Le soufre est un élément relativement abondant dans la croûte terrestre (15<sup>e</sup> rang, 260 ppm) et encore plus dans les milieux marins (6<sup>e</sup> rang, 885 ppm), il n'est pas surprenant que de nombreux minéraux contiennent cet élément, 370 étant relevés dans cet article. Ces composés cristallisent sous de très nombreux types structuraux avec des groupes sulfate isolés, formant des clusters, des chaînes infinies, etc... Cette richesse structurale se révèle très tentante pour l'établissement de propriétés magnétiques pour les phases contenant des métaux de transition. Sans vouloir reproduire les 370 modèles structuraux, il apparaît intéressant d'essayer de reproduire certains d'entre eux grâce à la voie solvothermale. L'avantage que le chimiste a par rapport à la nature est qu'il peut contrôler exactement les réactifs qu'il introduit dans le réacteur, leurs concentrations et la température de la réaction. Les composés naturels contiennent bien

souvent un mélange d'éléments même si certains d'entre eux sont dominants. La caractérisation des propriétés magnétiques sera facilitée avec un contrôle de la composition.

Un des intérêts majeurs dans le domaine du magnétisme est de comprendre comment les moments magnétiques sont ordonnés dans les solides cristallisés. Les études par diffraction neutronique sur poudre permettent d'atteindre cet objectif en ce sens qu'elles sont la seule méthode qui peut aboutir à la détermination de l'orientation et du module des composantes du moment magnétique. De plus, d'autres phénomènes sont aussi mis en évidence comme l'ordre à courte distance, le comportement spin fou, les structures modulées commensurables ou incommensurables, etc... Une des procédures de choix est de disposer d'un nombre conséquent de composés adoptant le même type structural pour différents ions de métaux de transition. Des comparaisons et des évolutions peuvent alors être établies suivant la nature du métal de transition. Il est aussi possible de modifier la nature d'autres éléments, non directement impliqués dans le magnétisme et constituant la charpente structurale, mais susceptibles de jouer le rôle de chemin d'échange entre les ions magnétiques. Il n'est pas toujours possible de trouver un système qui permette toutes ces variations. Ainsi, certains minéraux n'existent que pour le cuivre et ne peuvent être reproduits pour les autres métaux de la première famille de transition.

Le minéral Natrochalcite  $\text{NaCu}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{SO}_4)_2$  [2] tire son nom du fait qu'il contient du sodium (Natrium) et du cuivre (Chalcos). Il a été découvert au Chili et sa structure révèle la présence de chaînes infinies d'octaèdres  $\text{CuO}_6$  liés par une arête se développant dans la direction de l'axe  $\vec{b}$ . Ces chaînes sont connectées par les groupes  $\text{H}_3\text{O}_2$  et  $\text{SO}_4$  pour former des couches parallèles au plan  $(\vec{a}\vec{b})$  de la maille. L'ion  $\text{Na}^+$  assure la cohésion tridimensionnelle entre les couches. Cette structure s'avère fort intéressante en ce sens que plusieurs chemins d'échange peuvent être considérés : chaînes, couches, entre couches. Cependant, le remplacement de Cu par d'autres éléments ne permet d'obtenir que des quantités limitées d'échantillon. Nous nous sommes alors tournés vers les autres modifications possibles en changeant la nature de l'ion alcalin, Na et K et celle de l'anion tétraédrique  $\text{SeO}_4^{2-}$  et  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Peu d'études sont consacrées aux composés à base de séléniates, portant surtout sur les évolutions structurales en comparaison avec les sulfates. La substitution de S par Se permet d'obtenir un anion tétraédrique un peu plus volumineux avec  $\text{S-O} \cong 1,50 \text{ \AA}$  et  $\text{Se-O} \cong 1,65 \text{ \AA}$ . Par contre, les matériaux contenant de l'oxyde de molybdène présentent beaucoup plus d'intérêts du fait de possibles applications dans les domaines de la catalyse [3], de l'adsorption, de la conductivité électrique [4], du magnétisme [5], de la

photochimie, des capteurs et du stockage de l'énergie. Ainsi,  $\text{FeMoO}_4$  et  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  sont des catalyseurs de la synthèse du formaldéhyde,  $\text{MMoO}_4$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$  et  $\text{Mn}$ ) pour la deshydrogénation oxydante du propane et  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  permet l'élimination par combustion de rejets nocifs. La Lindgrenite,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$  [6], serait utilisée comme retardateur de feu de certains polymères. Les molybdates de structure Natrochalcite ont fait l'objet de nombreux travaux mais ceux-ci se limitent à présenter la méthode de synthèse et la caractérisation structurale. Certains auteurs ne mentionnent même pas la référence au modèle Natrochalcite. Aucune étude sur les propriétés magnétiques n'est reportée dans la littérature en dehors de travaux antérieurs effectués au laboratoire.

Un des buts visés dans ce travail concerne la synthèse par voie hydrothermale d'équivalents synthétiques de minéraux afin d'étudier leurs propriétés magnétiques et résoudre leurs structures magnétiques. La possibilité d'obtenir plusieurs phases de structure Natrochalcite a permis d'atteindre ces objectifs. La recherche d'autres composés s'est avérée bien plus limitée et les caractérisations n'ont pas toujours pu être menées à terme.

De ce fait, ce mémoire est organisé en trois parties principales, des annexes apportant quelques informations supplémentaires sur les techniques expérimentales.

Après cette introduction, la première partie est consacrée à une présentation d'un rappel théorique et à quelques informations sur les quatre domaines plus particulièrement concernés dans ce travail, la synthèse hydrothermale, le magnétisme, la méthode de Rietveld et la diffraction des neutrons.

La seconde partie concerne les propriétés magnétiques et structurales des composées de type Natrochalcite et est subdivisée en deux chapitres en fonction de groupement anionique  $[\text{XO}_4]^{2-}$  avec  $\text{X} = \text{Se}$  (séléniate) ou  $\text{Mo}$  (molybdate). Le chapitre 1 est consacré d'une part à la présentation brève des données bibliographiques du minéral Natrochalcite et d'autre part à une étude des propriétés structurales et magnétiques des composés de type Natrochalcite à base de séléniate. Le chapitre 2 est consacré au composés de type Natrochalcite à base molybdate. Quatre composés contenant des éléments de transition ont été obtenus :  $\text{Na-Fe-MoH}$ ,  $\text{K-Mn-MoH}$ ,  $\text{K-Fe-MoH}$  et  $\text{K-Co-MoH}$ .

La troisième partie présente les résultats obtenus au cours de la première année de thèse, lors d'essais par voie hydrothermale dans le système  $\text{CoSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NaOH}$ . Un seul composé a été obtenu :  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  isotype du sulfate correspondant. Le deuxième composé de cette partie, synthétisé en conditions hydrothermales, est le phosphite de sodium et nickel  $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$ , lors d'essais consacrés à la synthèse de matériaux hybrides inorganique (phosphite de métal de transition) et organique (acides aminés).

Dans la mesure du possible, nous avons essayé de suivre le même plan à l'intérieur des différentes parties. Après une introduction bibliographique, les conditions de synthèse sont précisées de façon à permettre l'obtention d'une quantité conséquente du composé pour la diffraction neutronique. Les analyses élémentaires sont réalisées soit par ICP, soit par EDX. L'interprétation des courbes d'analyse thermique (ATG-ATD) permet de suivre l'évolution en température tout en apportant une précision quant à la pureté des échantillons. Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur composés hydrogéné et deutérié ce qui permet une attribution plus facile des bandes de vibration. Les données structurales peuvent être de plusieurs types : monocristal RX, poudre RX, poudre neutrons. Les données les plus précises sont utilisées pour décrire la structure. Les propriétés magnétiques ont été mesurées en suivant l'évolution de la susceptibilité magnétique avec la température et de l'aimantation en fonction du champ appliqué. Finalement, la résolution de la structure magnétique par analyse des données de diffraction neutronique sur poudre termine le chapitre.

**Références bibliographiques :**

- [1] Hawthorne F. C., Krivovichev S. V. et Burns P. C., *Sulfate Minerals – Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance, Review in Mineralogy & Geochemistry*, 40, 1-112)
- [2] a) Palache C., Berman H. et Frondel C., *Dana's system of mineralogy, (7th edition) (1951)* 252-256; b) Rumanova I. M. et Volodina G. F., *Dokl. Akad. Nauk SSSR (1958)* 123, 78-81 [In Russian.]
- [3] Zingg D. S., Makovsky L. E., Tischer R. E., Brown F. R., et Hercules D. M., *J. Phys. Chem. (1980)* 84, 2898.
- [4] a) Bih L., Amraoui Y. et Nadiri A., *J. Phys. Condensed Matter, (2006)* 7, 70-73 ; b) Bih L., Omari M.E., Réau J.M., Haddad M., Boudlich D., Yacoubi A. et Nadiri A., *Solid State Ionics, (2000)* 132, 71.
- [5] a) Vilminot S., Andre G. , Bouree-Vigneron F., Baker P. J., Blundell S. J. et Kurmoo M., *J. Am. Chem. Soc. (2008)* 130 (40), 13490-13499 ; b) Ishii, R. , Gautreaux, D., Onuma, K. , Machida, Y. , Maeno, Y. , Nakatsuji, S. et Chan, J.Y., *J. Am. Chem.l Soc., (2010)* 132,7055-7061 ; c) Vilminot S., Andre G. et Kurmoo M., *Inorg. Chem., (2009)* 48, 2687-2692.
- [6] b) Vilminot S., André G., Richard-Plouet M., Bourée-Vigneron F., Kurmoo M., *Inorg. Chem., (2006)* 45 (26), 10938-10946.

---

**Partie -1-**

**GENERALITES**

---



## Partie -1-

### GENERALITES

#### **I.1- Introduction**

Dans cette première partie de généralités, nous avons voulu présenter succinctement les méthodes et techniques plus spécifiques au travail réalisé dans cette thèse. Les techniques plus conventionnelles comme les analyses thermiques, la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X apparaissent dans l'annexe 1. Tout d'abord, comme tous nos échantillons ont été obtenus par synthèse hydrothermale, nous dirons quelques mots sur cette voie d'élaboration particulièrement efficace pour des composés insolubles dans l'eau comme le sont les sélénates et molybdates basiques. Nos composés étant à base de métaux de transition, la détermination de leurs propriétés magnétiques était un des objectifs essentiels de la thèse et nous indiquons quelques données fondamentales de cet aspect. Les deux dernières techniques sont liées entre elles, puisque la détermination des structures magnétiques, partie originale du travail, fait appel à la méthode de Rietveld qui permet leur détermination et leur affinement à partir de données de diffraction neutronique sur poudre. Finalement, les propriétés des neutrons, leurs interactions avec la matière et les techniques de production et de détection seront présentées.

#### **I.2- Synthèse hydrothermale**

La qualification hydrothermale peut être appliquée à toute méthode mettant en œuvre une solution aqueuse à température moyenne, en générale entre environ 90 et 500°C, le plus souvent entre 100 et 350°C, dans un réacteur sous pression. On peut classer les divers procédés selon qu'ils impliquent la dissolution sélective d'une partie du matériau de départ, soit la précipitation d'un solide formé par une réaction chimique dans le milieu hydrothermal.

La synthèse hydrothermale diffère des autres voies chimiques d'élaboration d'oxydes métalliques par les conditions de température et de pression mises en œuvre. Le mécanisme de base de ces réactions est la dissolution des précurseurs suivie d'une précipitation des produits. La solubilité des réactifs, sels et hydroxydes par exemple est plus élevée dans le milieu que celle des oxydes formés. La nature chimique des précurseurs et les réactions mises

en jeu sont parfois semblables à celles d'autres méthodes à pression ambiante, mais l'influence des facteurs pression et température consiste à favoriser la cristallinité des particules solides formées par nucléation et croissance.

De plus, la synthèse des matériaux par des réactions à l'état solide est habituellement exécutée à température élevée, par conséquent seules les liaisons iono-covalentes fortes sont alors impliquées dans la formation des composés, menant thermodynamiquement aux phases stables et denses. Un des avantages principaux de la méthode hydrothermale est que les interactions faibles (liaison hydrogène, Van der Waals, etc...) ne sont pas supprimées. Elles sont impliquées dans l'auto-assemblage des précurseurs moléculaires et peuvent jouer un rôle important pendant la formation du réseau.

De ce fait, la synthèse hydrothermale a été récemment développée, tant en chimie du solide qu'en science des matériaux. On peut citer l'obtention de nano-particules de  $MgFe_2O_4$  [1], de nano-tubes de ZnO [2], de cristaux microporeux comme les zéolites [3], d'aluminophosphates ( $AlPO_4$ ) développés par Wilson et al. [4], d'organophosphonates métalliques de formule  $M[HO_3P-R-PO_3H]$  avec M un métal alcalinoterreux et R une amine organique [5]. Cette technique a été aussi intensivement appliquée à la synthèse de matériaux hybrides inorganique-organique [6], qui sont difficilement préparés par une autre voie. C'est également une méthode d'élaboration de couches minces [7], de céramiques complexes à base d'oxydes et de fluorures [8] ou pour la synthèse de matériaux pour l'ionique du solide [9]. Ainsi, les composés de type NASICON sont des matériaux attractifs dans des domaines très variés comme les céramiques à faible coefficient de dilatation thermique ou les batteries du fait de leur conductivité ionique [10].

De nombreux paramètres influencent la synthèse hydrothermale :

- la nature des réactifs de départ,
- la stoechiométrie et le rapport molaire de la réaction,
- la température de réaction,
- le temps de réaction,
- la nature et le volume de solvant.

L'eau est le solvant habituellement utilisé pour les synthèses hydrothermales (avec d'autres solvants on parle de synthèse solvothermale), de façon à essayer de reproduire les réactions ayant eu lieu dans les phénomènes géologiques au sein de la croûte terrestre. Le fait de travailler à température et pression élevées modifie les propriétés de l'eau, ce qui se répercutera sur la chimie des ions en solution. En effet, trois évolutions importantes sont à retenir [11]

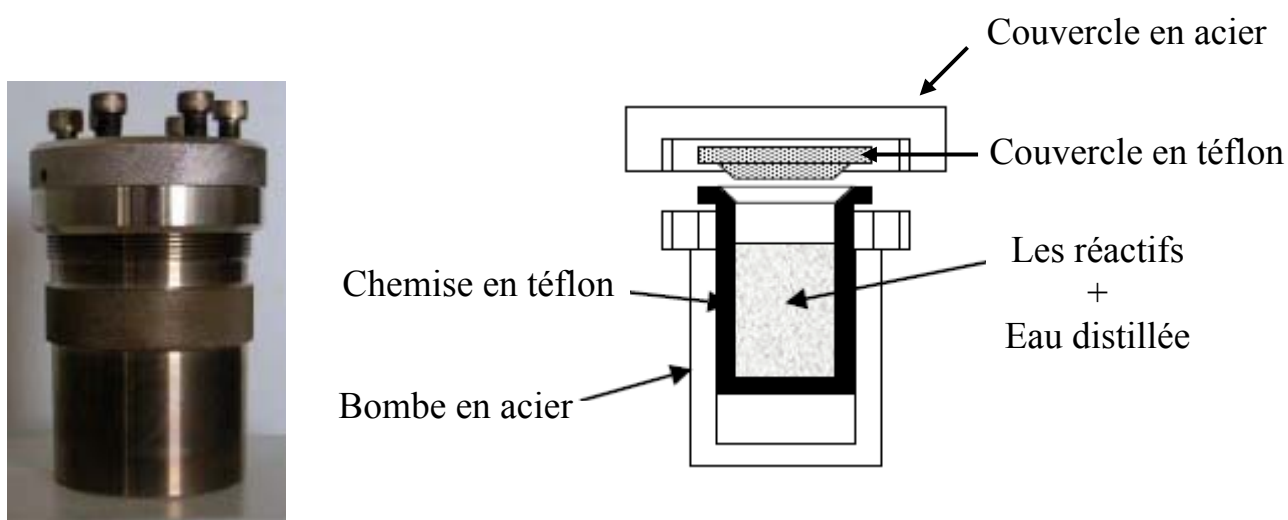
- abaissement de la viscosité de l'eau avec l'augmentation de la température ce qui engendre la mobilité des molécules dissoutes dans le milieu réactionnel.
- la constante diélectrique de l'eau dépend aussi de la température et de la pression, elle est considérablement réduite au-dessus du point critique, ainsi les espèces chargées auront tendance à former des paires d'ions.
- l'échelle d'acidité est modifiée avec l'évolution de la température.

L'influence des conditions de synthèse est bien illustrée par les travaux publiés par Hui et Shouhua [12] et par Guangshe et al. [13] concernant l'élaboration de matériaux pour la conduction ionique. Ainsi il a été possible de modifier la morphologie et la composition chimique des produits de formule  $Ce_{1-x}M_xBi_{0,4}O_{2,6-x}$  avec  $M = Ca, Sr$  et  $Ba$  et  $x$  compris entre 0,01 et 0,15.

Différents types d'autoclaves peuvent être utilisés en synthèse hydrothermale:

- les autoclaves à joint froid avec un maximum d'utilisation 3 kbar et 700°C.
- les autoclaves à joint chaud avec un maximum d'utilisation 1 kbar et 600°C.
- les autoclaves à prélèvement fonctionnant sous pression de  $H_2O$  jusqu'à une pression de 500 bar et une température de 500°C.

Le schéma des autoclaves que nous avons utilisés au laboratoire pour la synthèse de nos composés au cours de notre travail est présenté sur la figure I-1.



**Figure I-1** : Photo et schéma simplifié d'un autoclave.

La méthode consiste à introduire les réactifs dans une chemise en téflon (de volume  $125\text{ cm}^3$ ,  $60\text{ cm}^3$  ou  $15\text{ cm}^3$ ) elle-même introduite dans une enceinte en acier ; l'ensemble est

placé dans une étuve à une température choisie, entre 150°C et 240°C, température qui permet d'augmenter la pression dans l'enceinte. Pression et température permettront d'augmenter la solubilité et la réactivité des espèces en présence.

### I.3- Propriétés magnétiques

Pour les atomes présentant une dissymétrie dans leur cortège électronique telle qu'une couche externe incomplète, il existe un moment magnétique non nul, c'est le cas de certains ions des métaux de transition. Des interactions d'échange entre moments élémentaires voisins naît un champ moléculaire appelé champ de Weiss, pouvant atteindre jusqu'à 103 teslas. L'ordre magnétique est donc issu de la compétition entre deux énergies : l'énergie d'échange et l'énergie d'agitation thermique. La température critique en dessous de laquelle l'ordre magnétique s'établit s'appelle température de Curie (notée  $T_C$ ) dans le cas ferromagnétique et température de Néel (notée  $T_N$ ) dans le cas antiferromagnétique. Au dessus de  $T_C$  (ou  $T_N$ ), apparaît la phase désordonnée appelée phase paramagnétique.

#### I. 3.1- Phase paramagnétique

En magnétostatique, on considère que les moments magnétiques sont des dipôles magnétiques avec des charges magnétiques fictives (comparables aux charges électriques) et des courants issus de ces charges. Ainsi, d'après les équations de Maxwell locales, on peut définir une relation entre le champ magnétique appliqué  $H$ , l'aimantation  $M$  et l'induction magnétique  $B$ :

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$$

où  $\mu_0$  est la permittivité du vide.

En réalité, dans le champ magnétique total  $H$ , il faut distinguer le champ appliqué  $H_0$  du champ démagnétisant  $H_d$  :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_d \text{ avec } \mathbf{H}_d = -\tilde{\mathbf{N}} \mathbf{M}$$

où  $\tilde{\mathbf{N}}$  est le tenseur du champ démagnétisant qui dépend de la forme de l'échantillon.

Au dessus de la température de transition et pour des champs faibles, l'aimantation (ou moment magnétique total par unité de volume) dans la phase obéit à une loi de Langevin, qui est linéaire sous l'application d'un faible champ magnétique:

$$\mathbf{M} = \chi_M \mathbf{H}$$

où  $\chi_M$  est la susceptibilité paramagnétique. En effet, la susceptibilité se divise en deux contributions : une susceptibilité négative diamagnétique présente dans tous les éléments (faible et indépendant de la température) et une susceptibilité positive paramagnétique (plus élevée) présente seulement dans certains éléments.

On utilise aussi la perméabilité magnétique  $\mu$  pour définir la réaction du matériau à un champ magnétique appliqué. Cette perméabilité relie l'induction  $\mathbf{B}$  à l'excitation  $\mathbf{H}$  :

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \mu_0 (1 + \chi_M) \mathbf{H} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \\ \mathbf{B} &= \mu \mathbf{H} \end{aligned}$$

Plus la perméabilité est élevée, plus grande sera la capacité du matériau à concentrer le flux magnétique.

Dans la phase paramagnétique, à champ faible, c'est l'énergie d'agitation thermique qui l'emporte sur l'énergie d'échange. On observe donc un début d'alignement des moments sous l'effet du champ.

Dans cette hypothèse, la susceptibilité paramagnétique obéit à une loi de Curie :

$$\chi_p = C / T$$

où  $C$  est la constante de Curie.

En présence d'interaction d'échange, la susceptibilité paramagnétique est modifiée, devenant la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_p = C / (T - \theta_p)$$

où  $\theta_p$  est la température de Weiss paramagnétique.

Dans un modèle simple d'échange avec les premiers ions voisins,  $\theta_p$  est égale à  $+T_C$  dans le cas d'une interaction ferromagnétique et à  $-T_N$  dans le cas d'une interaction antiferromagnétique.

Notons qu'à champ fort ( $> 1\text{T}$ ), on peut rendre compte de la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué, en utilisant une expression de l'aimantation faisant intervenir la fonction de Brillouin (en  $\mu\text{H}/\text{kT}$ ).

### I.3.2- Interaction d'échange et anisotropie

Dans un composé ordonné magnétiquement, c'est l'interaction d'échange entre ions plus proches voisins qui tend à aligner entre eux les moments magnétiques. En première approximation et dans le cas d'un système isotrope, l'interaction d'échange entre deux spins  $S_i$  et  $S_j$  d'origine quantique, peut être décrite par l'Hamiltonien de Heisenberg :

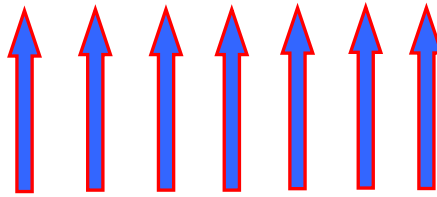
$$\mathbf{H} = -2\mathbf{J}_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j$$

où  $J_{ij}$  est l'intégrale d'échange entre le moment  $S_i$  et le moment  $S_j$ . Si  $J$  est positive, l'interaction sera ferromagnétique, si  $J$  est négative, l'interaction sera antiferromagnétique.

Cependant, il arrive plus souvent que le système soit anisotrope. Il existe deux types d'anisotropie : l'anisotropie cristalline liée à la symétrie du réseau cristallin et l'anisotropie magnétique liée à des intégrales d'échange différentes suivant les directions de l'espace. Les deux principales origines de l'anisotropie magnétique sont le couplage dipolaire et le couplage spin-orbite. C'est donc la contribution de ces deux anisotropies qui conduit à une orientation préférentielle des moments magnétiques ; c'est pourquoi, on parle d'anisotropie magnéto-cristalline. La direction d'anisotropie suivant laquelle l'aimantation va saturer rapidement est appelée "axe facile".

### I.3.3- Ferromagnétisme

Dans un composé ferromagnétique, l'intégrale d'échange est positive ( $\theta_p$  est positive), ce qui conduit à un alignement parallèle des moments magnétiques (Figure I-2). Il s'en suit un alignement des moments magnétiques à l'échelle macroscopique et l'apparition d'une aimantation spontanée sans champ magnétique appliqué.

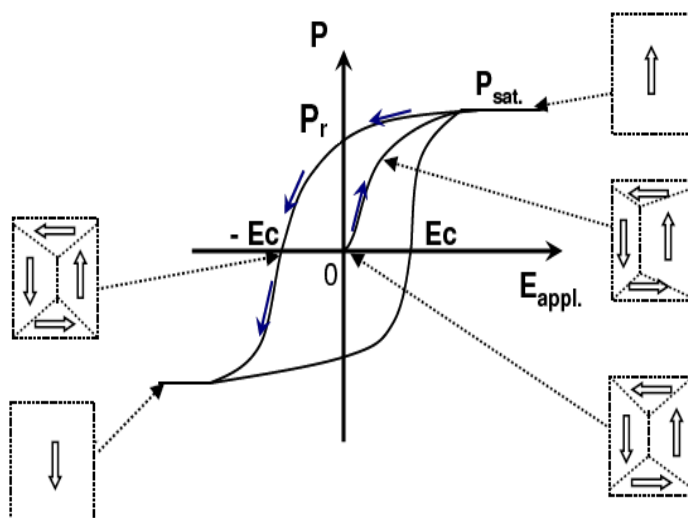


**Figure I-2** : Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique. Il existe une aimantation microscopique spontanée sans champ magnétique appliqué.

Cependant, à l'échelle macroscopique, l'application d'un champ magnétique est nécessaire pour saturer entièrement l'échantillon. Ceci s'explique par la présence de domaines ferromagnétiques, dans lesquels l'aimantation saturée localement n'est pas dirigée de la même façon pour tous les domaines. Landau et Lifshitz [14] ont montré que cette structure en domaines est la configuration énergétique la plus favorable lorsque l'énergie d'échange entre domaines est en compétition avec l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline.

On appelle paroi de Bloch la couche de transition séparant deux domaines magnétiques, dans laquelle le passage d'une direction de l'aimantation à une autre se fait progressivement. Cette structure en domaines est également observée dans les composés, ferrimagnétiques et ferroélectriques.

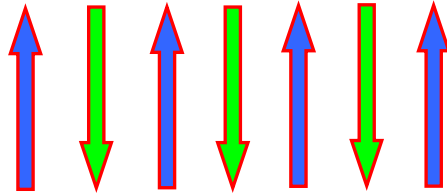
La représentation de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique en fonction du champ magnétique appliqué fait apparaître un cycle d'hystérésis (Figure I-3).



**Figure I-3** : Cycle d'hystérésis montrant l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué.

### I.3.4- Antiferromagnétisme

Dans un composé antiferromagnétique, l'intégrale d'échange est négative ( $\theta_p$  est négative), conduisant à un alignement antiparallèle des moments magnétiques de deux sous réseaux (Figure I-4). L'alternance du sens des moments des sous-réseaux engendre un moment résultant nul et il n'y a pas d'aimantation spontanée en l'absence de champ appliqué.



**Figure I-4** : Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique. L'aimantation microscopique est nulle sans champ magnétique appliqué.

### I. 3.5- Susceptibilités paramagnétique et antiferromagnétique

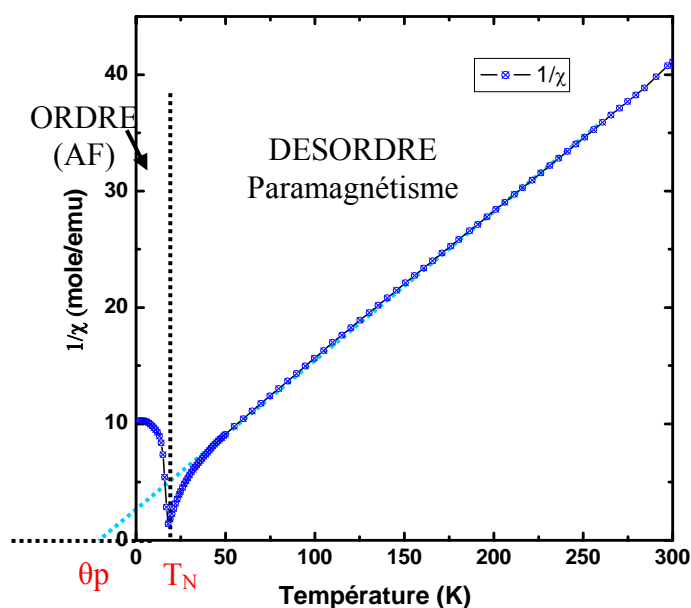
En traçant l'inverse de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique (Figure I-5), il apparaît deux températures caractéristiques : la température de Néel  $T_N$  séparant la phase désordonnée de la phase ordonnée et la température de Weiss. Les principales caractéristiques de cette courbe sont:

- \* quand  $T$  augmente à partir de 0 K, on découple progressivement les moments magnétiques des deux sous-réseaux en interaction antiferromagnétique, entraînant l'apparition d'une aimantation croissante ( $\chi^{-1}$  diminue).

- \* quand  $T = T_N$  le découplage des spins est complet, on passe dans la phase paramagnétique,

- \* quand  $T$  augmente au-delà de  $T_N$ , la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss.





**Figure I-5** : Inverse de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température dans un composé antiferromagnétique.

En dessous de  $T_N$ , dans la phase antiferromagnétique, la courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique suit une variation linéaire:

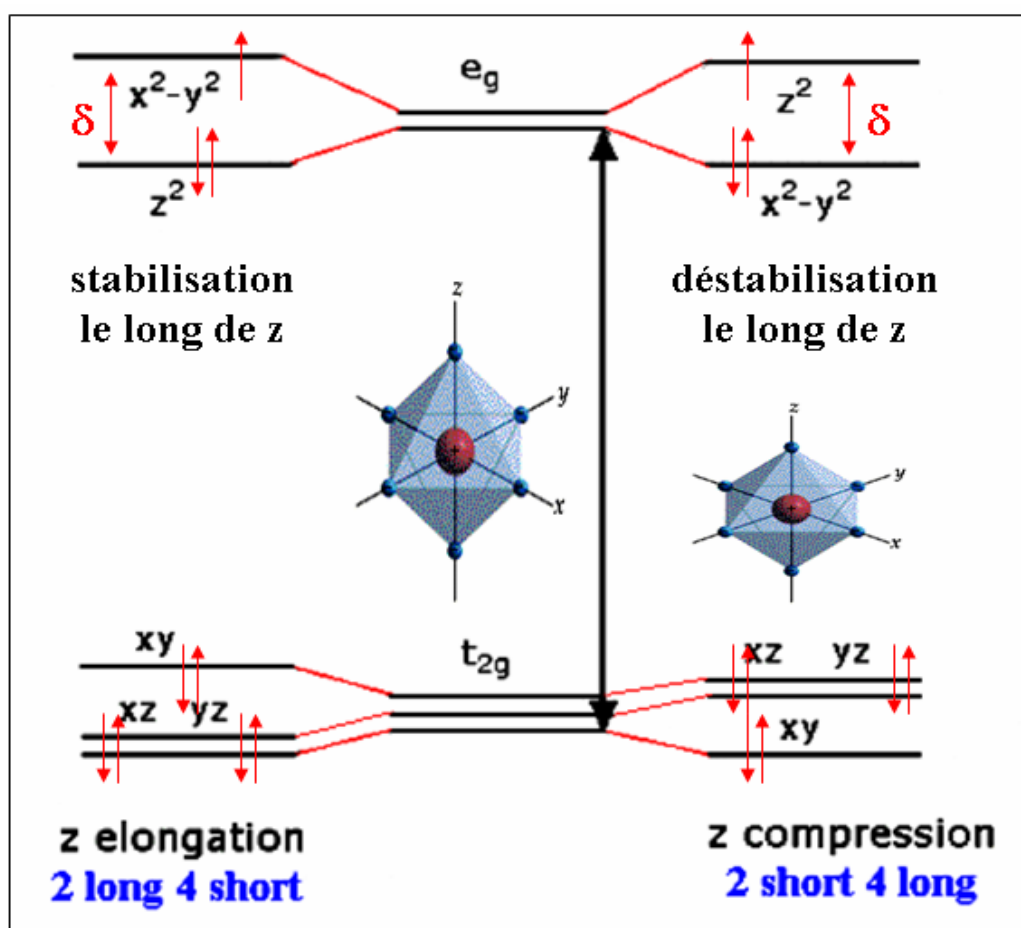
$$\mathbf{M} = \chi_{AF} \mathbf{H}$$

où  $\chi_{AF}$  est appelée susceptibilité antiferromagnétique. La réponse du matériau sous l'action du champ magnétique appliqué conduit à un léger repliement des deux sous-réseaux en interaction antiferromagnétique et à l'apparition d'un faible aimantation. A champ nul, l'aimantation résultante est nulle. En appliquant le champ, le repliement s'accroît, on crée un moment ferromagnétique d'autant plus grand que le champ magnétique appliqué est élevé.

### I.3.6- Effet Jahn-Teller

L'effet Jahn-Teller, connu aussi en tant que « Distorsion Jahn-Teller », décrit la distorsion de la géométrie des molécules non-linéaires dans certaines situations. Historiquement, cet effet a été proposé dans un théorème publié en 1937 par Hermann Arthur Jahn et Edward Teller [15], dans lequel ils démontrent que toute molécule non-linéaire possédant un niveau électronique fondamental dégénéré subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule. Ceci se traduit par une distorsion des octaèdres  $M^{2+}O_6$ , qui est généralement, de

deux types. Le premier type de distorsion est une élancement de l'octaèdre, suite à l'occupation de l'orbitale  $dz^2$ , et le deuxième est la compression de l'octaèdre lorsque c'est l'orbitale  $dx^2-y^2$  qui est occupée. Les distorsions interagissent entre elles afin de minimiser l'énergie élastique du réseau, résultant en un ordre orbital, qui conduit à des modifications majeures de la structure cristalline ainsi que des propriétés physiques des manganites (Figure I-6). Parmi les différents types d'ordre orbital impliquant par exemple l'orbitale  $dz^2$ , on peut avoir un ordre "ferro-orbital" lorsque tous les octaèdres sont allongés dans la même direction, comme dans le cas des composés  $ZnNi_xMn_{2-x}O_4$  ( $1 \geq x \geq 0$ ) [16]. Par contre, le composé  $LaMnO_3$  non-dopé présente un ordre appelé "antiferroorbital", constitué d'une alternance d'orbitales  $dz^2$ , orientées à  $90^\circ$  les unes des autres.



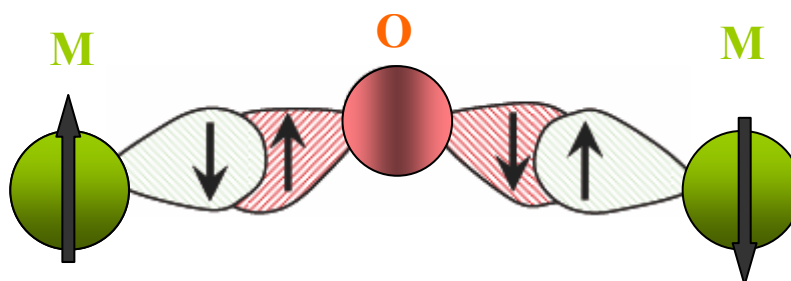
**Figure I-6 :** Effet Jahn-Teller : évolution des positions en énergie des orbitales d de  $Cu^{2+}$ .

Dans les structures qui contiennent un élément de transition. Les orbitales d des métaux de transition subissent une levée de dégénérescence liée à la symétrie particulière formée par les ligands autour des cations métalliques.

De ce fait, les anions (essentiellement  $O^{2-}$ , mais aussi  $Cl^-$ ,  $F^-$ , etc...) créent autour des éléments de transition avec qui ils sont en coordinance un champ électrostatique par leur nuage électrique, appelé champ cristallin. Compte tenu qu'il s'agit d'interactions entre un cation et ses ligands, on préfère parler de la théorie des ligands. Les ligands, l'ion oxygène  $O^{2-}$  pour tous les composés synthétisés dans notre travail, peuvent donner deux électrons pour former une liaison iono-covalente avec les différents métaux de transition, c'est le mécanisme de superéchange [17], qui est responsable de l'antiferromagnétisme ou ferromagnétisme dans les hydroxydes synthétisés. Pour favoriser ce mécanisme, il faut optimiser le recouvrement entre les orbitales  $e_g$  ( $t_{2g}$ ) de l'ion métallique  $M^{II}$  de configuration électronique  $d^n$  en environnement octaédrique et les orbitales 2p de grande extension spatiale de l'oxygène (Figure I-7).

Pour un recouvrement maximal, il faut donc considérer deux paramètres :

- ✚ une distance M-O courte
- ✚ un angle M-O-M proche de  $180^\circ$



**Figure I-7 :** Recouvrement des orbitales  $e_g$  de l'ion métallique M avec les orbitales  $2p$  de l'oxygène à l'origine du superéchange.

Ce type de recouvrement permet le transfert d'électrons entre les orbitales  $2p$  de l'oxygène et les orbitales d métalliques, conduisant à un couplage antiferromagnétique : c'est le super échange de Goodenough [18].

### I.3.7- Quelques données sur les métaux de transition utilisés

Le tableau I - 1 rassemble quelques caractéristiques pour les ions magnétiques  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  ainsi que pour  $Se^{6+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $O^{2-}$ .

**Tableau I-1** : Données relatives aux ions rencontrés dans ce travail

Ion	Structure électronique	Spin s	Moment effectif ( $\mu_B$ )	Rayon ionique (Å)
$Mn^{2+}$	$[Ar] 3d^5 4s^0$	5/2	5,91	0,82
$Fe^{2+}$	$[Ar] 3d^6 4s^0$	2	4,90	0,77
$Co^{2+}$	$[Ar] 3d^7 4s^0$	3/2 (1/2 à basse température)	3,87	0,735
$Ni^{2+}$	$[Ar] 3d^8 4s^0$	1	2,83	0,70
$Se^{6+}$	$[Ar] 3d^{10} 4s^0 4p^0$	0	0	0,29
$Mo^{6+}$	$[Kr] 4d^0 5s^0$	0	0	0,42
$Na^+$	$[Ne] 3s^0$	0	0	0,99 <sup>(IV)</sup> 1,00 <sup>(V)</sup> 1,02 <sup>(VI)</sup> 1,13 <sup>(VII)</sup> 1,16 <sup>(VIII)</sup> 1,32 <sup>(IX)</sup>
$K^+$	$[Ar] 4s^0$	0	0	1,38 <sup>(VI)</sup> 1,46 <sup>(VII)</sup> 1,51 <sup>(VIII)</sup> 1,55 <sup>(IX)</sup> 1,59 <sup>(X)</sup> 1,60 <sup>(XII)</sup>
$O^{2-}$	$1s^2 2s^2 2p^6$	0	0	1,35 <sup>(II)</sup> 1,36 <sup>(III)</sup> 1,38 <sup>(IV)</sup>

### I.4- La méthode de Rietveld

La méthode de diffraction sur poudre est un outil incontournable pour la recherche sur les matériaux. Parallèlement à l'évolution des nouvelles sources de radiation (neutrons, synchrotron), les techniques de diffraction sur poudre sont de plus en plus fréquemment utilisées pour la résolution de la structure cristalline de nouveaux matériaux. Une des raisons majeures de ce succès est sans aucun doute due aux travaux d'Hugo Rietveld qui, dans les années 60, ont donné un nouvel essor au champ d'applications des méthodes de diffraction sur poudre.

D'énormes progrès ont été réalisés depuis ces premières tentatives qui permettent maintenant d'étudier des matériaux à structures très complexes, non seulement dans des conditions de température et pression ambiantes, mais aussi jusqu'à des pressions de plusieurs

millions d'atmosphères à des températures variant de quelques kelvin jusqu'à plusieurs milliers de degrés.

Technique de base de la caractérisation des matériaux, cette méthode n'est applicable qu'à des composés cristallisés et pratiquement de nombreux domaines de la recherche ont recours à l'une ou l'autre des méthodes de caractérisation des rayons X.

Par rapport aux techniques de résolution structurale à partir de monocristaux, les techniques sur poudre présentent le désavantage de n'avoir accès qu'à une projection en une seule dimension du réseau réciproque qui, lui, est tridimensionnel. Ceci se traduit par le fait que, dans le cas de structures de basse symétrie et avec de grandes mailles, il y aura un fort degré de recouvrement des réflexions, rendant difficile, voire impossible, l'extraction des facteurs de structure correspondants, nécessaires dans le processus de résolution ou d'affinement structural.

Malgré les problèmes mentionnés, cette technique reste parmi les plus utilisées, surtout depuis que Rietveld (Rietveld67 et Rietveld69 [19]) a développé une méthode analytique, basée sur l'utilisation de l'ordinateur, qui a été ensuite appelée la méthode de Rietveld. Dans cette méthode, des affinements de moindres carrés sont effectués jusqu'au moment où la meilleure concordance est obtenue entre le cliché de diffraction et le modèle structural. La quantité minimisée dans la méthode des moindres carrés est le résidu:

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

où  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  est l'intensité observée au pas  $i$ , et  $y_{ci}$  est l'intensité calculée au pas  $i$ . Habituellement, plusieurs réflexions contribuent à l'observation  $y_i$  mesurée à un certain pas  $i$  dans le diffractogramme, et donc l'intensité calculée,  $y_{ci}$ , contiendra la contribution des facteurs de structure de toutes ces réflexions  $|F_k|^2$ , valeurs calculées à partir du modèle structural:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_K A + y_{bi}$$

où  $s$  est le facteur d'échelle,  $K$  représente les indices de Miller  $h, k, l$  des réflexions,  $L_K$  contient les facteurs de polarisation, de Lorentz et de multiplicité,  $\Phi$  est la fonction de profil des réflexions,  $P_K$  est la fonction décrivant l'orientation préférentielle,  $A$  est le facteur d'absorption,  $y_{bi}$  est l'intensité du bruit de fond au pas  $i$  et  $(2\theta_i - 2\theta_k)$  représente l'intervalle dans

lequel on considère la contribution des réflexions. Le facteur de structure est obtenu à partir de la formule:

$$F(hkl) = \sum_i f_i \text{ (ou } b_i) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_i) \exp(-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})$$

$f_i$  est le facteur de forme atomique (pour la diffraction des rayons X),  $b_i$  est la longueur de diffusion atomique (pour la diffraction de neutrons),  $H$  = vecteur de diffusion,  $r_i$  = vecteur de position de l'atome  $i$  et  $B_i$  = facteur de température,

Pour notre travail, nous avons utilisé le logiciel FullProf [20], écrit par Juan-Rodriguez Carvajal. Parmi les différentes fonctions de profil implémentées dans FullProf, nous avons choisi la fonction pseudo-Voigt [21], dans laquelle le profil instrumental et celui intrinsèque à l'échantillon, sont décrits approximativement par une convolution d'une composante Lorentzienne et d'une composante Gaussienne. Cette fonction permet aussi de séparer la contribution due aux microdéformations de celle due à la taille des domaines de cohérence.

Pour estimer la qualité de l'affinement on utilise une série de facteurs de mérite:

- facteur de profil

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} y_i}$$

- facteur de profil pondéré

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

- facteur de profil attendu

$$R_{\text{exp}} = 100 \left[ \frac{n - p}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

- facteur de qualité (goodness of fit)

$$\chi_v^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right]^2$$

- facteur de Bragg

$$R_B = 100 \frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{calc,h}|}{\sum_h |I_{obs,h}|}$$

- facteur basé sur les F

$$R_F = 100 \frac{\sum_h |F_{obs,h} - F_{calc,h}|}{\sum_h |F_{obs,h}|}$$

où (n-p) est le nombre de degrés de liberté, n est le nombre de points utilisés dans l'affinement et p est le nombre de variables. Pour les affinements des structures magnétiques, on utilise le facteur  $R_{mag}$ , défini de la même manière que le facteur  $R_B$  nucléaire, mais appliqué aux réflexions magnétiques.

L'un des avantages du logiciel FullProf est la possibilité de réaliser des affinements parallèlement à partir de diffractogrammes de diffraction des rayons X et de neutrons ("multi pattern refinement"). Ceci est très utile, surtout lorsqu'il s'agit de structures complexes, car ainsi on bénéficie du contraste différent des deux techniques et on augmente l'apport d'informations disponibles dans l'affinement. La diffraction des rayons X, par sa haute résolution, donne des informations plus précises sur la métrique de la maille, mais aussi sur la position des atomes lourds, tandis que la diffraction des neutrons est très utile dans la "localisation" des ions plus légers, et plus particulièrement de l'hydrogène, dans notre cas.

## I.5- Diffraction des neutrons [22]

### I.5.1- Les propriétés du neutron

Le neutron est une particule élémentaire qui a été découverte en 1932 par James Chadwick. Ses caractéristiques principales sont résumées dans la figure I-8. Il a été utilisé pour la première fois par Clifford Shull (prix Nobel 1954) en 1946 comme outil pour des expériences de diffusion. Les neutrons se propagent sous forme d'une onde électromagnétique. La charge nulle du neutron lui permet de pénétrer la matière sans être arrêté par une barrière coulombienne contrairement aux rayons X qui sont fortement absorbés

en raison de la forte interaction électron-phonon. Ils sont produits par une source continue dans un réacteur nucléaire.

	Particule	Onde
Charge :	0	
Masse :	$m = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g}$	
Rayon :	$r_0 = 6 \cdot 10^{-16} \text{ m}$	Longueur d'onde : $\lambda = \frac{h}{m v}$
Spin :	1/2	Nombre d'onde : $k = \frac{2\pi}{\lambda}$
Moment Magn. :	$\mu = -1,9\mu_N$	
Moment :	$\vec{p} = m \vec{v}$	Moment : $\vec{p} = \frac{h \vec{k}}{2\pi} = \hbar \vec{k}$
Energie :	$E = \frac{1}{2} m v^2$	Energie : $E = \frac{h^2 k^2}{2m\lambda^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$
(v = vitesse)		(h = constante de Planck)

**Figure I-8 :** Caractéristiques des neutrons.

- Le neutron est une particule, mais en même temps une onde, avec une longueur d'onde associée donnée par la formule de de Broglie :

$$\lambda = h/mv \quad (1)$$

où h est la constante de Planck, m la masse du neutron et v sa vitesse.

Avec des neutrons thermalisés par un modérateur dont la température est 300 K, leur vitesse moyenne est de 2200 m/s et leur longueur d'onde moyenne de 1,8 Å, c'est-à-dire une longueur d'onde qui est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans la



matière condensée. Les neutrons thermiques sont donc tout à fait adaptés pour être diffractés par les atomes de la matière cristallisée.

- L'énergie du neutron correspond à l'énergie cinétique de la particule et est donnée par la formule classique :

$$E = 1/2mv^2 = \hbar^2k^2/2m \quad (2)$$

où  $k$  est le nombre d'onde ( $k = 2\pi/\lambda$ ).

Les neutrons thermiques (longueurs d'onde entre 1 et 5 Å) ont des énergies dans la gamme des meV, c'est-à-dire, dans la gamme des excitations de la matière condensée. Le neutron est la seule sonde qui permet d'avoir accès en même temps à la structure, par des phénomènes d'interférence, et à la dynamique, par spectroscopie.

- Le neutron porte un spin  $s = 1/2$ ,

Il lui est associé une fonction d'onde de spin qui agit dans un espace à deux dimensions sous-tendu par les deux vecteurs  $I_{+}$  et  $I_{-}$  :

$$\chi = a I_{+} + b I_{-} \quad (3)$$

Il en résulte deux conséquences principales:

d'une part, il est possible de polariser les faisceaux de neutrons et aussi d'analyser la polarisation des neutrons après qu'ils aient interagi avec l'échantillon. Ceci donne, comme pour les RX, toute une gamme de possibilités expérimentales,

d'autre part, le neutron porte un moment magnétique associé au spin. Ce moment est petit et vaut  $1,91 \mu_B$ . Mais ce moment interagit avec tous les champs magnétiques et, en particulier, avec ceux qui sont créés par les moments magnétiques d'origine électronique et qui sont mille fois plus grands que lui. Cette interaction donne accès aux structures magnétiques et permet l'étude des excitations magnétiques.

### I.5.2- Absorption d'un faisceau de neutrons

Lorsqu'un faisceau de neutrons traverse de la matière, une partie de ces neutrons peut être absorbée par les noyaux des atomes pour exciter ces noyaux et, finalement, leur faire éjecter un proton, une particule  $\alpha$ , un photon  $\gamma$  ou même conduire à une fission. Pour une plaque mince, le nombre de réactions par seconde  $R$  est donné par :

$$R \text{ (nbre réactions/s)} = I_0 \text{ (nbre neutrons/s)} \cdot n \text{ (nbre noyaux/cm}^2\text{)} \cdot \sigma_a \quad (4)$$

La constante de proportionnalité  $\sigma_a$  a donc les dimensions d'une surface et s'exprime habituellement en barns ( $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ). C'est la section efficace d'absorption qui caractérise la capacité de chaque noyau à absorber les neutrons.

Pour une plaque épaisse, il faut tenir compte de l'atténuation du faisceau :

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (5)$$

où  $t$  est l'épaisseur de la plaque et  $\mu$  son coefficient d'absorption linéaire :

$$\mu = N \cdot \sigma_a \quad (6)$$

La matière est beaucoup plus transparente aux neutrons qu'aux RX.

### I.5.3- Diffusion des neutrons

Suite à l'interaction entre le faisceau de neutrons incidents et la matière de l'échantillon, celui-ci se comporte comme une source et produit une onde diffusée :

$$\Psi_{dif} = -f(\vec{k}, \vec{k}') e^{i(k'r - 2\pi\nu't)} / r \quad (7)$$

où l'amplitude de diffusion  $f(\vec{k}, \vec{k}')$ , avec la dimension d'une longueur, caractérise la force de l'interaction neutron-matière. A grande distance de la cible, l'onde diffusée pourra être considérée comme une onde plane, de vecteur d'onde  $\vec{k}'$ . Le vecteur représentant la différence entre les deux vecteurs d'onde est appelé le vecteur de diffusion :

$$Q = \vec{k} - \vec{k}' \quad (8)$$

#### I.5.4- Réfraction des neutrons

Le phénomène de réfraction, où le faisceau incident change sa direction au passage à travers un échantillon sans subir une perte importante d'intensité, est bien connu pour la lumière visible à travers une lentille ou un prisme. Il existe aussi pour les neutrons, ainsi d'ailleurs que pour les RX. Mais dans ces deux cas, les angles de déflexion sont très faibles car, contrairement au cas de la lumière, l'indice de la matière pour les neutrons thermiques est très voisin de 1.

Une des manifestations de la réfraction est le phénomène de réflexion totale lorsque les neutrons tombent sur une surface avec un angle d'incidence trop faible.

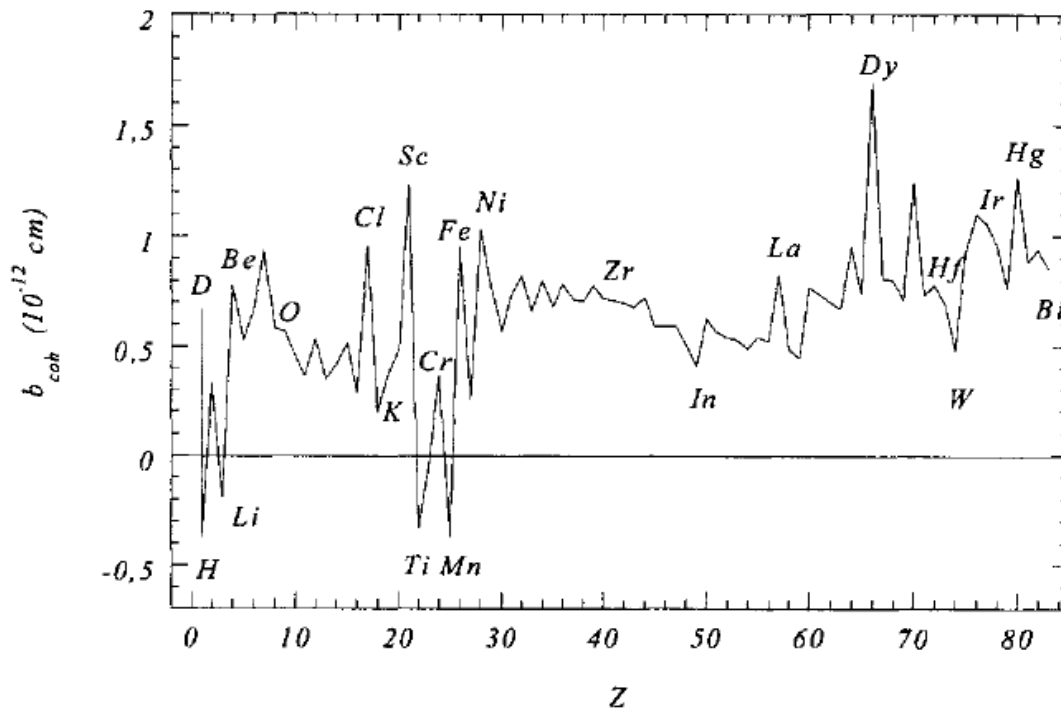
On utilise ces propriétés de réfraction et réflexion totale pour mettre en œuvre toute une optique instrumentale pour les faisceaux de neutrons avec guides, miroirs, multicouches et super miroirs.

#### I.5.5- Les interactions neutron-matière

Il y a deux interactions différentes entre le neutron et les atomes qui forment la matière : l'interaction nucléaire et l'interaction magnétique.

➤ *L'interaction nucléaire (neutron – noyau)*

Le neutron interagit avec le noyau des atomes et fournit ainsi une information complémentaire de celle donnée par les rayons X qui sont sensibles, quant à eux, au nuage électronique de l'atome. L'amplitude de l'interaction nucléaire dépend de la longueur de diffusion cohérente  $b_{\text{Coh}}$  (ou longueur de Fermi) qui varie de manière non systématique d'un atome à l'autre ou d'un isotope à l'autre (Figure I-9). Cette particularité permet de déterminer précisément les positions atomiques d'éléments légers même s'ils sont en présence d'atomes plus lourds. Elle assure également la distinction entre deux atomes proches dans le tableau périodique (Mn et Fe par exemple). Enfin, la substitution isotopique de l'hydrogène par le deutérium permet de localiser les sites hydrogénés dans les molécules organiques (polymères, molécules biologiques).



**Figure I-9** : Variation de la longueur de diffusion en fonction du numéro atomique des atomes.

- La longueur de Fermi

Pour les neutrons utilisés en diffusion, on peut représenter le potentiel d'interaction par une fonction  $\delta$

$$V_N(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) \quad (9)$$

On a plutôt coutume de l'écrire sous la forme suivante, dite pseudo-potential de Fermi:

$$V_N(\vec{r}) = 2\pi \hbar^2 / m \cdot b \delta(\vec{r}) \quad (10)$$

Dans ces conditions, en revenant à la définition (7)

$$f(k, k') = m / 2\pi \hbar^2 \langle \vec{k}' | V_N | \vec{k} \rangle = b \quad (11)$$

$b$  est la longueur de diffusion ou longueur de Fermi, caractéristique de chaque noyau. Pour un même élément, cette longueur est différente d'un isotope à l'autre.

- La diffusion dépendant du spin

En réalité, la situation est plus compliquée que décrite ci-dessus car l'interaction neutron – noyau dépend du spin et cette dépendance intervient lorsque le noyau possède un spin nucléaire. Il y a alors deux valeurs pour la longueur de diffusion. Selon que le spin total (noyau + neutron) prend la valeur  $l+1/2$  ou  $l-1/2$ , la longueur de diffusion est  $b_+$  ou  $b_-$ .

**Tableau I-2 :** Longueurs de diffusion dépendant du spin de quelques noyaux (en  $10^{-12}$  cm)

Noyau	Spin, I	$\langle b \rangle$	$b_+$	$b_-$	$b_+ - b_-$
$^1\text{H}$	$1/2$	-0,3741	1,085	-4,750	5,835
$^2\text{H}$	1	0,6674	0,953	0,098	0,855
$^{23}\text{Na}$	$3/2$	0,3630	0,630	-0,090	0,720
$^{59}\text{Co}$	$7/2$	0,2530	-0,278	0,991	-1,269

Bien que l'interaction neutron-noyau dépende du spin, il s'agit bien d'interaction nucléaire et non pas d'une interaction magnétique avec le moment magnétique du noyau. Cette dernière existe mais elle est négligeable par rapport à l'interaction nucléaire ou à l'interaction magnétique avec les moments électroniques. Elle est plus faible de trois ordres de grandeur.

- La moyenne sur les isotopes

Chaque isotope ayant sa propre longueur de diffusion et comme il n'y a pas de relation entre la nature de l'isotope et sa position, la longueur de diffusion moyenne d'un élément est donnée par une moyenne où interviennent les abondances isotopiques  $c_\mu$  :

$$\bar{b} = \sum_{\text{isotopes}} c_\mu \bar{b}_\mu \quad (12)$$

➤ *L'interaction magnétique*

Associé à son spin, le neutron porte un moment magnétique  $\mu_n$  de  $1,91 \mu_B$ . Ce moment ressent tous les champs magnétiques de la matière et, en particulier, les champs émis par les moments magnétiques  $\vec{M}$  des atomes dus aux couches électroniques incomplètes. Le couplage est alors de type dipôle-dipôle. Contrairement à l'interaction nucléaire, cette interaction est très anisotrope. L'amplitude de diffusion magnétique est donnée par

$$f(\vec{k}, \vec{k}') = m / 2\pi \hbar^2 \langle \vec{k}' | V_N | \vec{k} \rangle = p \vec{\sigma} \cdot \vec{M}_\perp f(Q) \quad (13)$$

où  $p$  est un facteur qui vaut  $0,2696 \cdot 10^{-12} \text{ cm}/\mu_B$  et représente l'amplitude de diffusion à  $Q = 0$  pour un moment magnétique de  $1 \mu_B$ ,  $\vec{M}_\perp$  est la projection du moment magnétique de l'atome sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion,  $Q$  le vecteur unitaire et le facteur de forme  $f(Q)$  reflète l'extension spatiale du nuage électronique magnétique.

### I.5.6- Production de faisceaux de neutrons

➤ *Production de neutrons*

Deux réactions sont utilisées en pratique pour produire des neutrons : la fission et la spallation,

- Fission

C'est la réaction qui se produit dans un réacteur (et dans une bombe atomique). Un neutron thermique frappe un noyau  $^{235}\text{U}$ , Ce noyau devient très excité et se scinde en plusieurs fragments avec émission d'un nombre variable de neutrons : entre 2 et 5 en moyenne. L'énergie moyenne de ces neutrons est 2 MeV,

- Spallation

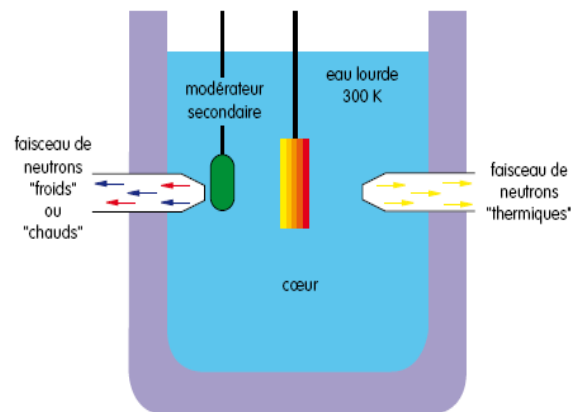
Un proton de haute énergie, issu d'un accélérateur, frappe une cible composée d'atomes lourds (U, W, Hg,...), Ces noyaux lourds éjectent alors un certain nombre de particules dont une vingtaine de neutrons ayant une énergie de quelques MeV.

➤ *Modération des neutrons*

Les expériences de diffusion neutronique se font avec des neutrons dont l'énergie va d'une fraction de meV à quelques meV. Avec, au départ des neutrons de quelques MeV, il y a

9 ordres de grandeur à perdre pour pouvoir les utiliser. Cette perte d'énergie s'effectue par collisions avec les noyaux d'un modérateur. Plus ces noyaux sont légers, plus le choc est inélastique et plus efficace est le processus de perte d'énergie. Les éléments les plus utilisés sont l'hydrogène (eau), le deutérium (eau lourde), le béryllium et le graphite. Après quelques dizaines de collisions, les neutrons sont en équilibre thermique avec le milieu. Il faut pour cela quelques centimètres d'eau ou quelques décimètres d'eau lourde (Figure I-10).

On distingue les neutrons froids ( $E < 10$  meV) refroidis par  $H_2$  liquide, les neutrons thermiques ( $E$  de l'ordre de 25 meV) en équilibre avec de l'eau à 300 K et les neutrons chauds ( $E > 100$  meV) en contact avec du graphite à 2000°C.



**Figure I-10** : Schéma du modérateur.

**Références bibliographiques :**

- [1] Huang Y.-J., Wang J., Chen Q.-W., *Chinese J. Inorg. Chem.* (2005) 21, 697-700.
- [2] Jensen R. A., Ryswyk H. V., She C., Szarko J. M., Chen L. X., et Hupp J. T., *J. Am. Chem. Soc.* (2010) 26(3), 1401-1404.
- [3] a) Goñi S., Peña R., Guerrero A., *Materiales de Construcción* (2010) 60 (298), 51-60 ; b) Cheetham A. K., Ferey G., Loiseau T., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1999) 38, 3268-3292.
- [4] Wilson S. T., Lok B. M., Messina C. A., Cannan T. R. et Flaniger E. F., *J. Am. Chem. Soc.* (1982) 104, 1146-1146.
- [5] a) Minimol M.P., Rao K.P., Sai Y.R., Vidyasagar K., *Proc. Indian Acad. Sci. : Chem. Sciences* 115 ( 5-6 SPEC . ISS. ), 419-429 ; b) Kong D., Li Y., Ouyang X., Prosvirin A. V., Zhao H., Ross Jr. J. H., Dunbar K. R., Clearfield, A. *Chem. Mater.* (2004) 16 (16), 3020-3031.
- [6] a) Lukashuk L. V., Lysenko A. B., Rusanov E. B., Chernega A. N. et Domasevitch K. V. *Acta Cryst.* (2007) C63, m140-m143 ; b) Fernandez S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I. et Rojo T., *Chem. Mater.* (2002) 14, 2300-2307; c) Chiang R. K., Chuan N. T., *J. Solid State Chem.* (2005) 178, 3040–3045.
- [7] Brochier A., Coeure P., Ferrand B., Gay J. C., Joubert J. C., Mareschal J., Viguie J. C. et Spitz J., *J. Crystal Growth* (1972) 13-14 (C), 571-575.
- [8] a) Mao T., Li G., Xu W. et Feng S., *J. Mater. Chem.* (2000) 10, 479-482; b) Zhao C., Feng S., Chao Z., Xu R., Shi C. et Ni J., *Chem Comm.* (1996) 1641-1642.
- [9] a) Vilminot S., Richard-Plouet. M., André G., Swierczynski D., Bourée-Vigneron F. et Kurmoo M., *Dalton Trans.* (2006) 1455–1462 ; b) Ben Salah M., Vilminot S., Mhiri T., et Kurmoo M. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2272-2276.
- [10] Gopalakrishna G. S., Doreswamy B. H., Mahesh M. J., Mahendra M., Sridhar M. A., Prasad J. S. et Ashamanjari K. G., *Bull. Mater. Science* (2005) 1-7.
- [11] Rabenau A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1985) 24, 1026.
- [12] Hui Z. et Shouhua F., *Chem. Mater.* (1999) 11, 958-964.
- [13] Guangshe L., Yachun M., Liping L., Shouhua F., Minqiang W. et Xi Y., *Chem. Mater.* (1999) 11, 1259-1266.
- [14] Landau, L. D. et Lifshitz, E. M., "Theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies", *Phys. Z. Sowietunion* (1935) 8, 153.
- [15] a) Jahn H. A., Teller E., *Proc. R. Soc.* (1937) A161, 220; b) R. Englman, *The Jahn-Teller*



---

*Effect in Molecules and Crystals* (Wiley-Inter-science, New York, 1972).

- [16] Gautier J. L., Bustos P., Trollund E. et Brenet J., *Electrochimica Acta*, **(1983)** 28, 1889-1895
- [17] a) Kramers H. A., *Physica* **(1943)** 1, 182; b) Anderson P. W., *Phys. Rev.* **(1950)** 79, 350.
- [18] Goodenough J. B., Wold A., Arnot R. J. et Menyuk N., *Phys.Rev.* **(1961)** 124, 373.
- [19] a) Rietveld H. M. *Acta Cryst.* **(1966)** 20, 508; b) Rietveld H. M. *Acta Cryst.* **(1967)** 22, 151.
- [20] Rodriguez-Carvajal, J. *FULLPROF: Rietveld, profile matching and integrated intensity refinement of X-ray and/or neutron data, 3.5d Version*; Léon-Brillouin Laboratory/CEA Saclay: France, **2005**.
- [21] Thompson P., Cox D. E. et Hastings J. B., *J. Appl. Cryst.* **(1987)** 20, 79-83.
- [22] Schweizer J., *J. Phys. IV, France* **(2003)** 103.

---

**Partie -2-**

**LES COMPOSES DE STRUCTURE**

**NATROCHALCITE**

---

## Partie -2-

# LES COMPOSES DE STRUCTURE

## NATROCHALCITE

### II.1- Introduction

La thématique de ce chapitre concerne l'utilisation de la synthèse par voie hydrothermale ou solvothermale pour obtenir les équivalents synthétiques d'un minéral, la Natrochalcite,  $\text{NaCu}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2$  [1]. Elle s'inscrit dans le cadre d'études précédentes dans le laboratoire portant sur les équivalents d'autres minéraux de type sulfates ou molybdates basiques de métaux de transition, comme l'antlérite,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$  [2], la brochantite,  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$  [3] et la lindgrenite,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$  [4]. Cette approche a les avantages de permettre l'obtention de phases pures, bien cristallisées, dans un temps de réaction relativement court. La pureté des phases ainsi synthétisées permet alors une caractérisation complète de leurs propriétés magnétiques en s'affranchissant des incertitudes liées à la composition des minéraux correspondants. Cependant, la synthèse hydrothermale au laboratoire ne permet pas de reproduire tous les composés naturels mais, par contre, peut conduire à l'obtention de phases nouvelles.

La Natrochalcite,  $\text{NaCu}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SO}_4)_2$ , a été décrite pour la première fois en 1908 par Palache et Warren sur des échantillons issus des mines de Chuquicamata au Chili [1] et la structure sur cristal a été résolue la première fois par Rumanova et Volodinae en 1958 [1]. C'est le seul sulfate naturel connu adoptant ce type de structure. Cependant, de nombreux minéraux contenant un anion tétraédrique trivalent, comme  $\text{AsO}_4^{3-}$  le plus fréquemment rencontré, adoptent la structure Natrochalcite et sont référencés dans le type structural tsumcorite,  $\text{PbZnFe}(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_{0,76}$  avec  $\text{Fe} = 0,76\text{Fe(III)} + 0,24\text{Fe(II)}$  [5]. Pour de très nombreuses combinaisons des cations métalliques, les autres anions rencontrés dans les structures tsumcorite sont des phosphates et des vanadates [6].

## II.2- Etude bibliographique

La structure Natrochalcite présente l'intérêt de pouvoir s'adapter à un grand nombre de cations et d'anions. Dans notre cas, nous nous sommes limités aux anions séléniates et molybdates, les synthèses par voie hydrothermale des sulfates n'ayant pas abouti. En ce qui concerne les cations alcalins, Na et K ont été utilisés. Mn, Fe, Co et Ni ont été introduits en substitution de Cu. Il en résulte des changements de volume de maille avec la taille des différents ions, des longueurs de liaison variables pouvant modifier la stabilité thermique, des caractéristiques différentes des ions magnétiques pouvant jouer sur les propriétés et structures magnétiques. L'intérêt porté à cette famille provient aussi du fait de l'existence de l'anion  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ , rarement rencontré en chimie du solide. Dans la suite, nous adapterons une notation simplifiée pour identifier les phases du type A-M-X avec A le symbole de l'alcalin, M celui du métal de transition et X celui de l'atome central du groupe tétraédrique.

L'essentiel des données bibliographiques concerne la synthèse et les caractérisations par diffraction des rayons X de sulfates, séléniates et molybdates basiques de structure Natrochalcite, les évolutions structurales liées au remplacement d'un élément par un autre ayant focalisé l'intérêt des auteurs pour ces matériaux. Le tableau II-1 liste les composés de structure Natrochalcite considérés dans ce travail et cités dans la littérature.

Les composés Natrochalcite ont une très faible solubilité mais ne peuvent cependant pas être obtenus par précipitation par exemple. L'ajout d'une base à une solution de sulfate, séléniate ou molybdate provoque la formation d'une phase le plus souvent amorphe qui ne peut de ce fait être clairement identifiée. Il va falloir provoquer la cristallisation de cette phase et la synthèse hydrothermale est bien adaptée dans ce cas. Une autre façon de procéder consiste à diminuer la cinétique des réactions. Ainsi, on peut mentionner le travail de Chevrier et al. qui ont obtenu de gros monocristaux de K-Cu-S pour une étude par diffraction neutronique. La croissance des cristaux a été réalisée par une évaporation lente à une température constante de 57°C pendant deux mois, d'une solution de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $\text{CuSO}_4$  dans les proportions 1 : 4 dans 300  $\text{cm}^3$  d'eau. La réaction d'hydrolyse des cations permet la formation d'espèces  $\text{Cu}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}$  qui doivent contribuer à la formation lente de K-Cu-S. Pour la préparation d'un composé deutérié, une telle méthode ne peut être envisagée vu le prix de l'eau lourde. Une autre méthode consiste à faire diffuser lentement les réactifs au travers d'une membrane qui peut être par exemple un verre fritté. Dans un tube en U avec un fritté pour séparer en deux compartiments sont versées deux solutions aqueuses, l'une contenant  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , l'autre  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ . Les espèces dissoutes migrent au travers de la

membrane et des monocristaux sont obtenus sur celle-ci. La croissance a lieu à température ambiante [16].

L'autre voie d'accès aux composés de type Natrochalcite consiste à réaliser un traitement thermique pour favoriser les réactions chimiques et on peut distinguer les synthèses sous reflux et les synthèses hydrothermales. Pour le premier procédé, Na-Zn-Mo a été obtenu en ajoutant goutte à goutte une solution de sulfate ou chlorure de zinc dans un tricol où une solution de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  était à l'ébullition. Une fois le mélange terminé, le reflux était maintenu 24 h conduisant au composé Na-Zn-Mo sous forme de poudre [12]. Le composé Na-Ni-Mo a été obtenu de la même façon [15].

Par voie hydrothermale, Giester et Zemann (1987) [7], ont utilisé l'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), le sulfate ou séléniate alcalin ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  et  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ ) et quelques gouttes d'acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ). Le traitement hydrothermal pendant plusieurs jours de la solution aqueuse (6 cm<sup>3</sup> en volume) de ces réactifs dans un autoclave à température comprise entre 180 et 240°C, conduit à la cristallisation de plusieurs phases parmi lesquelles des cristaux de type Natrochalcite. L'obtention d'une très faible quantité de Natrochalcite et la présence de phases secondaires ne pouvait être retenue pour la diffraction neutronique. En 2007, Krickl et Wildner [9] ont préparé Na-Ni-S, Na-Co-S, Na-Co-Se et K-Co-Se, avec, pour les sulfates, les réactifs suivants : poudre de nickel ou de cobalt, du sulfate alcalin et quelques gouttes d'acide sulfurique. Les solutions aqueuses ont été maintenues à 200°C pour une semaine puis refroidies lentement à température ambiante ce qui favorise la formation de cristaux de Na-Ni-S et Na-Co-S. Pour les séléniates, la nature des réactifs a été modifiée : hydroxyde de cobalt ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ), dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) et oxyde de sélénium ( $\text{SeO}_2$ ). Des cristaux de couleur orange-brun sont obtenus et les analyses EDX confirment la présence d'une petite teneur en chromate, ce qui pouvait perturber les propriétés magnétiques.

Pour les molybdates, les premiers travaux sont ceux de Clearfield *et al.* [12] qui ont obtenu Na-Mn-Mo par traitement hydrothermal à 200°C pendant 24 h d'une suspension obtenue à partir de  $\text{MnMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ou par traitement dans les mêmes conditions d'une suspension du composé  $\text{Na}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Afin d'obtenir des monocristaux, des suspensions plus complexes ont été utilisées pour favoriser la croissance cristalline. Palacio *et al.* [14] ont ajouté de l'éthylènediamine comme template dans une suspension à partir de molybdate de sodium et nitrate de cobalt et l'ensemble est placé dans un réacteur à 200°C pour trois jours permettant d'obtenir des cristaux de Na-Co-Mo. Na-Fe-Mo a été préparé par traitement hydrothermal à 160°C pendant 72 h d'une suspension dans l'eau de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , le pH étant ajusté à 10 avec

de la soude. Les auteurs signalent un faible rendement de 12% [13]. Le composé analogue K-Fe-Mo [18] a été synthétisé à partir de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , KSCN dans un mélange  $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CN}$  à  $170^\circ\text{C}$  pendant 10 jours. Cependant, comme le suggère la nature du sulfate de fer utilisé, il s'agit d'un composé de Fe(III) qui possède une structure de type Natrochalcite et dont la formule s'écrit  $\text{KFe}^{\text{III}}_2\text{OHO}(\text{MoO}_4)_2$ . Na-Ni-Mo, Na-Co-Mo et Na-Zn-Mo ont été obtenus à partir d'une suspension préparée à partir de  $\text{MSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans les proportions 1/3 et traitement hydrothermal à  $220\text{-}240^\circ\text{C}$  pour 1 à 3 jours [8].

Afin d'établir certaines filiations structurales, nous avons séparé la présentation de nos résultats en deux parties en fonction de la nature du groupement  $\text{XO}_4$  : le premier groupe est constitué par les séléniates  $\text{SeO}_4$  et le deuxième par les molybdates  $\text{MoO}_4$ .

Dans chacun des groupes, les conditions de synthèse seront considérées, de nombreux paramètres ayant été envisagés comme la nature de la base, la température de réaction, les proportions des réactifs, leur dilution, etc ... . Les données expérimentales sur les différentes méthodes de caractérisations mises en jeu, analyses thermiques, spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X, mesures magnétiques, diffraction des neutrons et les interprétations correspondantes viendront ensuite.

**Tableau II-1** : Caractérisations cristallographiques effectuées sur les phases Natrochalcite.

<b>A M<sup>II</sup> X</b>	<b>Type de diffraction</b>	<b>Détermination des positions de H ou D</b>	<b>Références</b>
<b>Na-Ni-Se</b>	RX sur monocristal	H1 / H2	Notre travail
<b>K-Ni-Se</b>	RX sur monocristal	H1 / H2	Notre travail
<b>Na-Co-Se</b>	RX / Neutron sur poudre	D1 / D2	Notre travail et [9]
<b>K-Co-Se</b>	RX / Neutron sur poudre	D1 / D2	Notre travail et [9]
<b>K-Mn-Se</b>	RX sur poudre	H1 / H2	Notre travail
<b>K-Co-Mo</b>	RX sur poudre	H1 / H2	Notre travail et [17]
<b>K-Mn-Mo</b>	RX / Neutron sur poudre	D1 / D2	Notre travail
<b>Na-Fe-Mo</b>	RX / Neutron sur poudre	D1 / D2	Notre travail
<b>K-Fe-Mo</b>	RX / Neutron sur poudre	D1 / D2	Notre travail
<b>Na-Ni-Mo</b>	RX / Neutron sur poudre	D1 / D2	Vilminot et al [8]
<b>Na-Co-Mo</b>	RX / Neutron sur poudre	D1 / D2	Vilminot et al[8]
<b>Na-Co-S</b>	RX sur monocristal	H1 / H2	Krickl et Wildner [9]
<b>Na-Ni-S</b>	RX sur monocristal	H1 / H2	Krickl et Wildner [9]
<b>Na-Co-Se</b>	RX sur monocristal	H1 / H2	Krickl et Wildner [9]
<b>K-Co-Se</b>	RX sur monocristal	H1 / H2	Krickl et Wildner [9]
<b>Na-Cu-S</b>	RX sur monocristal	-	Giester et Zemann [7]
<b>Na-Cu-S</b>	Neutron sur monocristal	H1 / H2	Chevrier et al [10]
<b>Na-Cu-Se</b>	RX sur monocristal	H2	Giester et Zemann [7]
<b>K-Cu-S</b>	RX sur monocristal	H2	Giester et Zemann [7]
<b>K-Cu-S</b>	Neutron sur monocristal	H1 / H2	Chevrier et al [10]
<b>K-Cu-Se</b>	RX sur monocristal	H2	Giester et Zemann[7]
<b>Rb-Cu-S</b>	RX sur monocristal	-	Giester et Zemann[7]
<b>Rb-Cu-Se</b>	RX sur monocristal	-	Giester et Zemann[7]
<b>Rb-Cu-Se</b>	Neutron sur monocristal	H1 / H2	Chevrier et al [10]
<b>Ag-Cu-S</b>	RX sur monocristal	-	Giester[11]
<b>Ag-Cu-Se</b>	RX sur monocristal	-	Giester[11]
<b>Tl-Cu-Se</b>	RX sur monocristal	-	Giester[11]
<b>NH<sub>4</sub>-Cu-Se</b>	RX sur monocristal	-	Giester[11]
<b>Na-Mn-Mo</b>	RX sur monocristal	H1 / H2	Clearfield et al [12]
<b>Na-Fe-Mo</b>	RX sur monocristal	-	Chu et al [13]
<b>Na-Co-Mo</b>	RX sur poudre	-	Palacio et al [14]
<b>Na-Ni-Mo</b>	Neutron sur poudre	H1 / H2	Moini et al[15]
<b>Na-Zn-Mo</b>	RX sur monocristal	-	Clearfield et al [12]
<b>K-Mn-Mo</b>	RX sur monocristal	H1 / H2	Jang et al [16]
<b>K-Co-Mo</b>	RX sur monocristal	-	Pezerat[17]

---

## **Chapitre-1-**

# **COMPOSES A BASE DE SELENIATES**

---



## Chapitre - 1 -

### II.3- Composés à base de séléniates

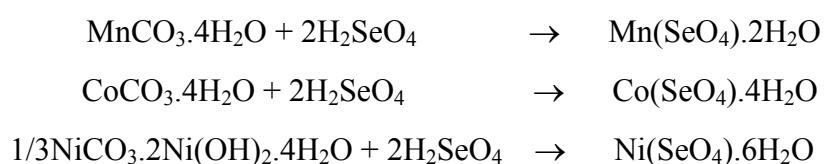
#### II.3.1- Synthèse

La synthèse hydrothermale a été retenue pour tous les composés considérés, le procédé devant être mis au point afin de conduire à une phase cristallisée pure avec un rendement suffisant. En effet, si de nombreuses caractérisations ne nécessitent que très peu de produit, la diffraction des neutrons sur poudre a besoin d'une quantité plus conséquente, de l'ordre de 3 à 5 g. Nous avons choisi de procéder par réaction entre un séléniate  $MSeO_4 \cdot xH_2O$  et une base. Les séléniates de métaux de transition n'étant pas disponibles auprès des fournisseurs, nous les avons préparés.

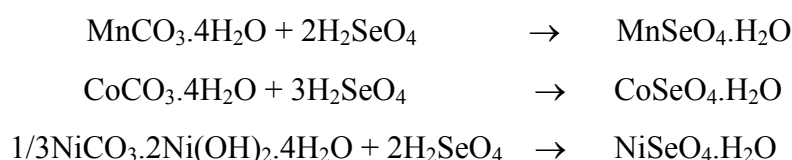
#### *Séléniates de Mn, Co, Ni*

Ils ont été obtenus par réaction d'acide sélénique ( $H_2SeO_4$ ) (Aldrich, solution à 40% en masse) sur les carbonates ou hydroxycarbonates de métaux de transition [ $MnCO_3 \cdot 4H_2O$ ,  $CoCO_3 \cdot 4H_2O$ , et  $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ]. La cristallisation a été menée par évaporation du solvant à température ambiante ou à  $60^\circ C$ , conduisant à des séléniates avec différents degrés d'hydratation :

\* Cristallisation à température ambiante :



\* Cristallisation à  $60^\circ C$  pendant 24h :

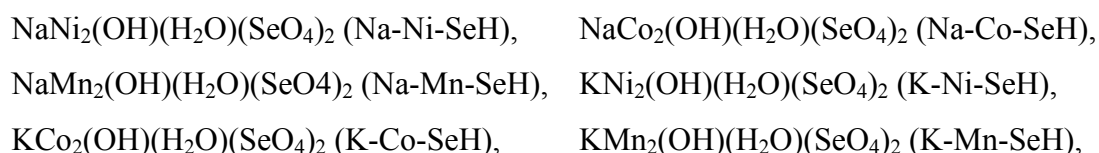


Dans tous les cas, un large excès d'acide s'avère nécessaire. Des résultats antérieurs avaient montré que la nature du séléniate de départ, c'est-à-dire son degré d'hydratation, pouvait avoir une influence sur les résultats de la synthèse hydrothermale. Ceci peut provenir des différences de solubilité, les monohydrates étant moins solubles.

Afin de vérifier la pureté de ces phases nous avons comparé leurs diffractogrammes RX avec ceux des fiches JCPDS correspondantes. De plus, les différents séléniates ont été caractérisés par analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG-ATD), pour déterminer le nombre de molécules d'eau pour chaque phase.

### Composés de type Natrochalcite

Les composés visés correspondent aux formules suivantes :



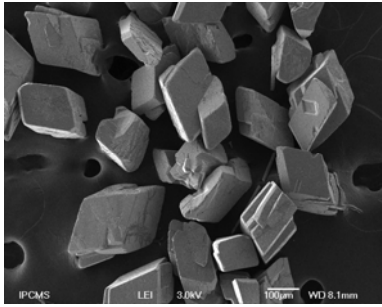
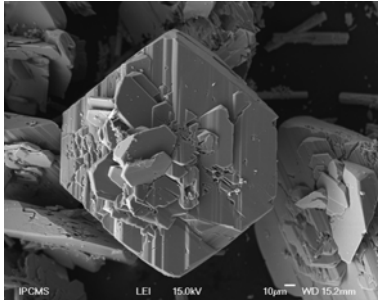
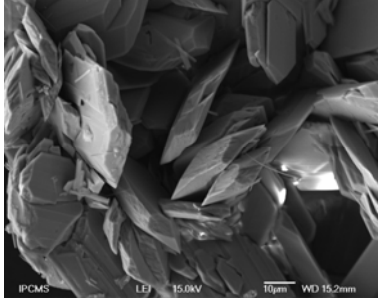
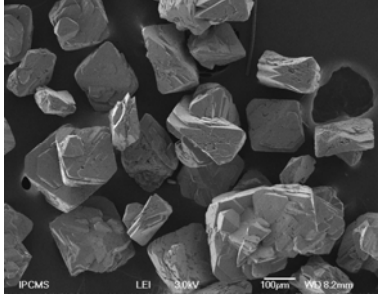
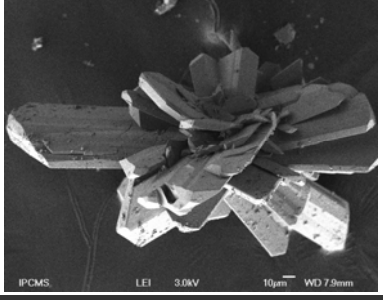
Ils sont préparés par synthèse hydrothermale à partir d'une suspension obtenue par mélange d'une solution de séléniate de métal de transition et d'une solution de base alcaline. Pour les composés avec le potassium (K-Ni-SeH, K-Co-SeH et K-Mn-SeH),  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  a été ajouté au milieu réactionnel et pour K-Mn-SeH, un mélange alcool/eau a été utilisé. Na-Mn-SeH n'a pas pu être synthétisé malgré de nombreux essais.

Après traitement hydrothermal, la poudre ou les cristaux sont séparés de la liqueur-mère par filtration, lavés à l'eau, l'alcool et l'acétone avant d'être séchés à 40°C. Différents paramètres comme les proportions relatives entre base et métal de transition, la nature de la base (LiOH, NaOH, KOH,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ ), la température et la durée de la réaction hydrothermale, la dilution du milieu réactionnel ont été considérés pour optimiser le procédé. Le tableau II-2 met en évidence l'influence de ces paramètres sur la nature des phases obtenues et le tableau II-3 les conditions des synthèses.

**Tableau II-2 :** Influence des paramètres de la méthode hydrothermale sur la nature des phases formées.

Paramètres	Influence et phases obtenues	
Base utilisée	<b>NaOH :</b>	Na-Ni-SeH
	<b>KOH :</b>	K-Ni-SeH
	<b>LiOH :</b>	$\text{Ni}_5(\text{OH})_6(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$
Température de la réaction	<b>T = 238°C :</b>	$\text{Ni}(\text{SeO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ Une phase pure
	<b>T = 200°C :</b>	$\text{Ni}(\text{SeO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ Deux phases
Stœchiométrie de la réaction et rapport molaire : $\text{NaOH}/\text{NiSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<b>0,25 :</b>	$\text{NiSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	<b>0,5 :</b>	Na-Ni-SeH
Dilution	<b>2 g de <math>\text{Co}(\text{SeO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}</math> :</b>	Na-Co-SeH
	<b>1 g de <math>\text{Co}(\text{SeO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}</math> :</b>	$\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$

**Tableau II-3** : Récapitulatif des synthèses

Schémas réactionnels	Phases obtenues	Morphologies
$\text{Mn}(\text{SeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{K}_2\text{SeO}_4$ 1g                      0,17g    1,88g ↓ Eau 20 ml/Ethanol 20 ml T = 170°C t = 2 jours  $\text{KMn}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$	K-Mn-SeH Cristaux jaunes 15%	
$\text{Co}(\text{SeO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ 1g                      0,12g ↓ Eau 40 ml T = 200°C t = 2 jours  $\text{NaCo}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$	Na-Co-SeH Poudre rose 20%	
$\text{Co}(\text{SeO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{K}_2\text{SeO}_4$ 2,50g                      0,39g    0,65g ↓ Eau 40 ml T = 200°C t = 2 jours  $\text{KCo}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$	K-Co-SeH Poudre rose 87%	
$\text{Ni}(\text{SeO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ 1g                      0,06g ↓ Eau 40 ml T = 238°C t = 4 jours  $\text{NaNi}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$	Na-Ni-SeH Cristaux verts 34%	
$\text{Ni}(\text{SeO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{K}_2\text{SeO}_4$ 1,36g                      0,29g    0,32g ↓ Eau 40 ml T = 238°C t = 4 jours  $\text{KNi}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$	K-Ni-SeH Cristaux verts 27%	

Parmi les composés obtenus, seuls Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH se présentent sous forme de monocristaux de taille suffisante pour une détermination structurale par diffraction des rayons X. Pour les mesures de diffraction neutronique, l'hydrogène a été remplacé par du deutérium en opérant les synthèses avec de l'oxyde de deutérium (eau lourde D<sub>2</sub>O) au lieu de H<sub>2</sub>O. Le remplacement de H par D s'avère nécessaire du fait de la valeur élevée du facteur de diffusion incohérente de H qui provoque une augmentation du fond continu sur les diffractogrammes. Ceci peut alors gêner les affinements de structure. Les composés correspondants seront différenciés en ajoutant D aux symboles des trois éléments principaux, Na-Co-SeD par exemple.

### II.3.2- Analyses chimiques

Les analyses ont été effectuées par la méthode ICP (spectroscopie d'émission atomique par plasma inductif induit, Annexe 1). Seuls les composés Na-Co-SeD et K-Co-SeD ont été analysés, afin de confirmer la pureté de ces échantillons avant d'effectuer les mesures de diffraction neutronique. Après dissolution réductrice de 10 mg environ de chaque composé dans 200 mL d'une solution 0,1% HCl / 1% HNO<sub>3</sub>, les concentrations massiques des éléments Na, K, Se et Co sont mesurés en même temps et de la même solution. Ceci nous permet de calculer les pourcentages massiques et de déduire les compositions ainsi que les formules chimiques.

Les valeurs moyennes de trois analyses pour chaque échantillon sont reportées dans le tableau II-4. On remarque que les pourcentages expérimentaux de tous les éléments sont en bon accord avec les valeurs attendues. En outre, les écarts par rapport aux valeurs attendues sont acceptables, ce qui prouve la pureté de ces échantillons.

**Tableau II-4** : Résultats des analyses élémentaires des composés Na-Co-SeD et K-Co-SeD.

Echantillon	Pourcentage %	Na	K	Se	Co
Na-Co-SeD	Calculé	5,0	-	34,2	25,5
	Trouvé	4,8	-	34,2	25,8
	Ecart	4	-	0	1
K-Co-SeD	Calculé	-	8,2	33,0	24,7
	Trouvé	-	7,6	33,0	25,6
	Ecart	-	7	0	4

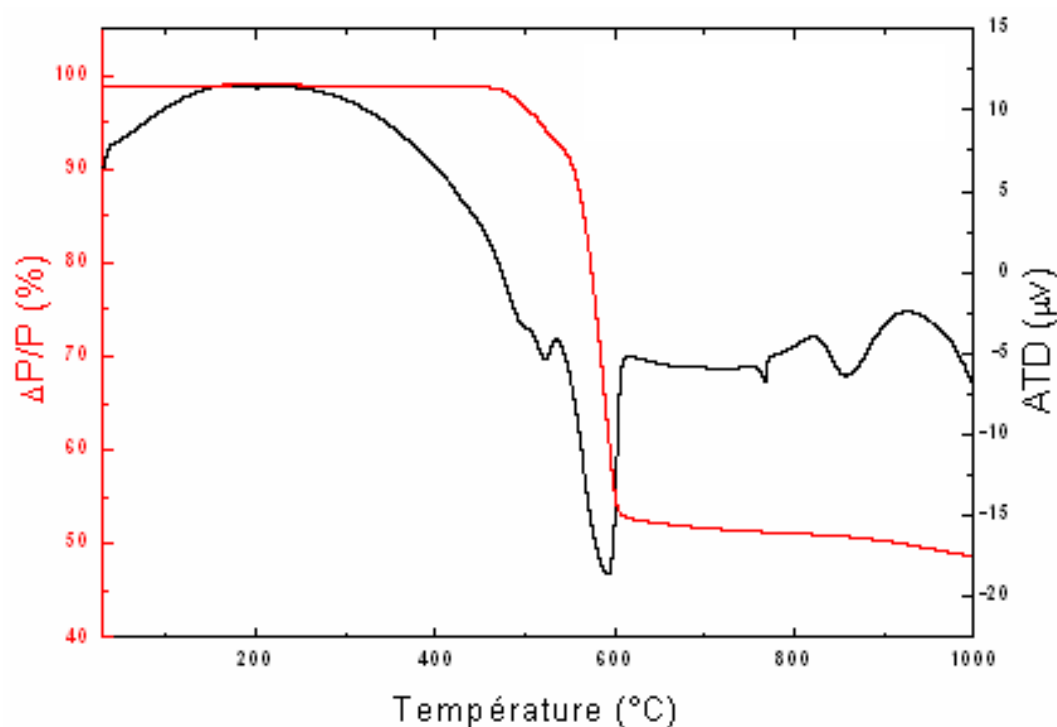
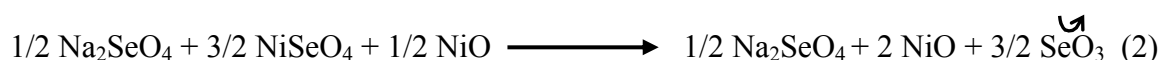
### II.3.3- Stabilité thermique

Les composés ont été soumis à une analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG) sous air à une vitesse de 5°C/min, de la température ambiante à 1000°C dans un creuset en platine. L'allure générale des thermogrammes est similaire pour les différents échantillons (Annexe 2). Nous limiterons donc notre présentation aux échantillons à base de sodium.

➤ Le composé de nickel, Na-Ni-SeH, (Figure II-1) révèle deux pertes de masse successives. La première perte de l'ordre 5,85 % a lieu entre 450°C et 540°C, associée à un effet endothermique maximum vers 520°C. Elle est attribuée à l'élimination du groupement H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> sous forme de molécules d'eau, selon le schéma réactionnel (1) :

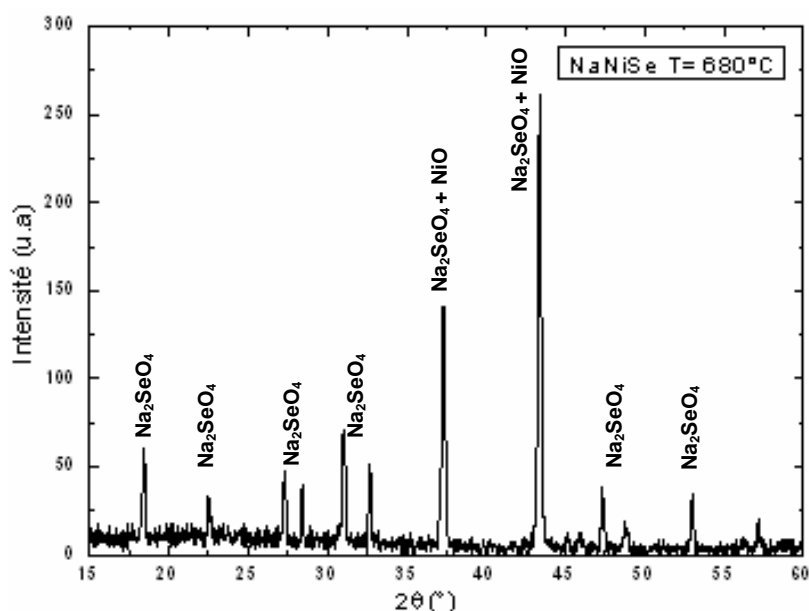


La deuxième perte de masse entre 540°C et 670°C correspond à la décomposition du séléniate de nickel selon la réaction (2).



**Figure II-1** : Courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie de NaNi<sub>2</sub>(H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

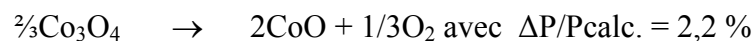
Dans le but de mettre en évidence la présence des produits obtenus selon la réaction (2), nous avons effectué la calcination du composé Na-Ni-SeH à 680°C. Le diffractogramme de rayons X du résidu révèle la présence de Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> et NiO (Figure II-2) ce qui confirme bien la réaction de décomposition de Na-Ni-SeH. Sur la courbe ATD, on observe aussi deux pics endothermiques vers 768 et 860°C alors que la courbe ATG ne révèle qu'une très faible perte. Les courbes ATD et ATG de Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (Annexe 2) montrent l'existence de deux pics endothermiques observés vers 575°C et 760°C sans perte de masse associée, attribués à des transitions allotropiques de ce composé. On peut donc attribuer le phénomène observé sur la courbe ATD de Na-Ni-Se à 768°C à la deuxième transition allotropique de Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>. La première à 575°C est masquée par le phénomène endothermique du départ de SeO<sub>3</sub>. Nous n'avons pas d'explication pour le pic à 860°C.



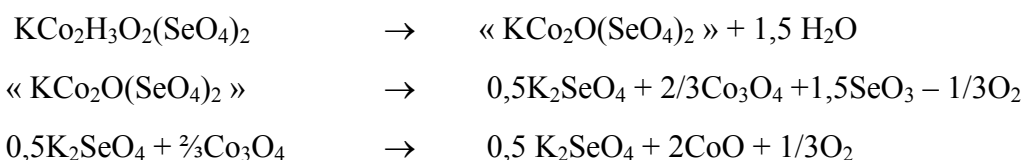
**Figure II-2** : Diffractogramme de rayons X de Na-Ni-SeH calciné à T = 680°C.

➤ Les composés à base de manganèse et de cobalt (K-Mn-SeH et K-Co-SeH) présentent des thermogrammes similaires (Figure II-3 et Annexe 2), avec des pertes respectives de 5,48 (calc. 5,74) % et 5,55 (calc. 5,65) % de la masse initiale correspondant à la décomposition du groupe H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, suivies par la perte du séléniate SeO<sub>4</sub> sous forme de trioxyde de sélénium SeO<sub>3</sub>, de l'ordre de 37 (calc. 41) % pour le composé du manganèse et de 39 (calc. 40) % pour le cobalt. Si les premières pertes sont en très bon accord avec les valeurs calculées, les suivantes s'en écartent significativement, avec des écarts de 17 et 11 % pour K-Mn-SeH et K-Co-SeH. Un tel écart n'était pas observé pour le composé au nickel. Ceci est à mettre sur le compte de

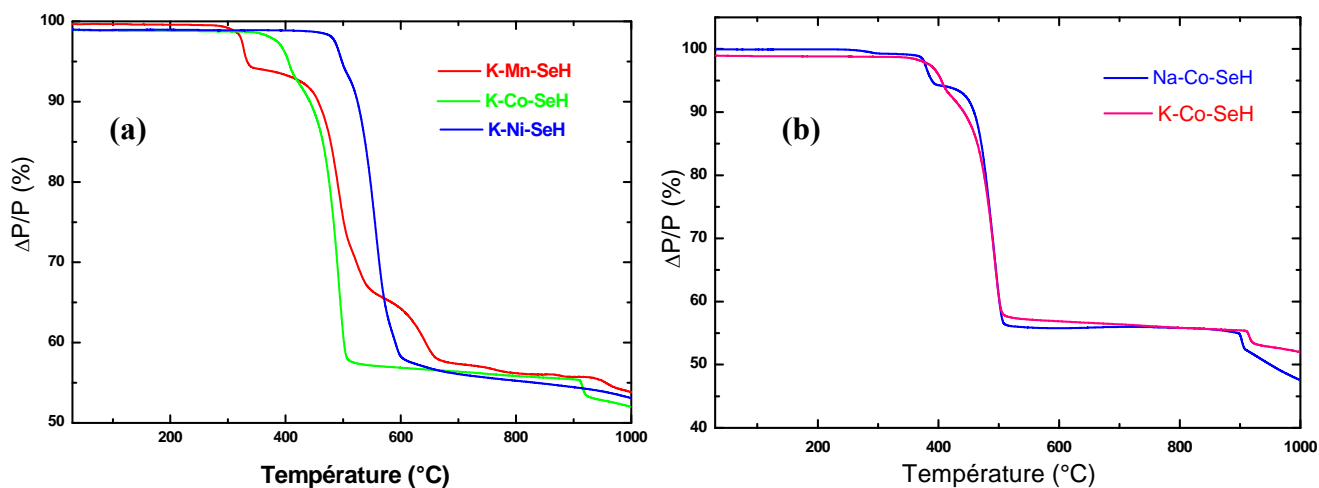
l'instabilité des ions  $Mn^{2+}$  et  $Co^{2+}$  qui ont tendance à s'oxyder facilement. Ce phénomène explique l'observation des deux pertes de poids à haute température, 938 et 891 °C pour K-Mn-SeH et K-Co-SeH, respectivement. Pour K-Co-SeH, la perte observée de 3,06 % peut être reliée au bilan suivant :



Si on intègre la prise de poids de  $\frac{2}{3}O$  à la décomposition du séléniate, on aboutit à une valeur  $\Delta P/P$  calculée de 39,6 %, qui ne s'écarte que de moins de 1,5% de la valeur observée. La réaction d'oxydation a donc lieu de façon concomitante à la réaction de décomposition du séléniate. Les équations suivantes peuvent être proposées pour rendre compte de la décomposition thermique de K-Co-SeH :



La notation  $\ll KCo_2O(SeO_4)_2 \gg$  ne représente pas la formule chimique d'un composé hypothétique mais rend simplement compte de la perte de poids observée.



**Figure II-3** : Courbes d'analyse thermogravimétrique pour les échantillons à base de potassium (a) et à base de cobalt (b).

Les composés qui ont le même métal de transition, Na-Co-SeH et K-Co-SeH, (Figure II-3 (b)), présentent une même stabilité thermique, avec des intervalles de perte de poids pour les groupements  $H_3O_2$  et  $SeO_4$  très similaires (Tableau II-5). En revanche, un écart est observé en fonction des métaux de transition. Ce décalage suit logiquement l'évolution des distances moyennes  $M^{II} - O$  qui passent de 2,2 Å pour le manganèse [19] à 2,10 Å pour le cobalt [8] et 2,00 Å pour le nickel [8].

**Tableau II-5** : Récapitulatif des pertes de masse des composés  $AM_2^{II}(H_3O_2)(SeO_4)_2$

Composés	Perte $H_2O$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$\Delta P/P_{calc}$ (%)	$\Delta P/P_{obs}$ (%)	Perte $SeO_3$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$\Delta P/P_{calc}$ (%)	$\Delta P/P_{obs}$ (%)
Na-Ni-SeH	450-540	519	5,85	5,99	540-617	588	41,28	40,61
K-Ni-SeH	439-509	494	5,65	5,55	510-620	557	39,88	37,87
Na-Co-SeH	359-406	380	5,84	5,79	411-525	497	41,24	38,15
K-Co-SeH	347-414	407	5,65	5,69	414-513	495	39,85	37,27
K-Mn-SeH	232-382	327	5,75	5,84	390-711	494	40,52	36,26

### II.3.4- Etude par spectroscopie infrarouge

Cette partie est consacrée à l'étude par spectroscopie IR de K-Co-Se hydrogéné et deutérié afin de déterminer les caractéristiques vibrationnelles, et notamment l'attribution des différents modes à l'ensemble des bandes observées dans le composé.

A partir des données de la bibliographie et des résultats de l'analyse théorique, nous avons pu effectuer une attribution des différentes bandes des spectres IR de K-Co-SeH et K-Co-SeD représentés sur la figure II-4. Non discuterons successivement l'attribution des vibrations externes et celle des vibrations internes du groupement  $SeO_4^{2-}$ .

#### II.3.4.1 - Analyse théorique des vibrations de $SeO_4^{2-}$

Les composés hydrogéné et deutérié cristallisent à la température ambiante, dans la symétrie monoclinique avec le groupe d'espace  $C2/m$ . La maille élémentaire renferme deux unités formulaires. L'entité  $SeO_4^{2-}$  occupe le site  $C_s$ .

En se basant sur le fait que la structure du composé étudié est constituée d'entités chimiques individualisées, nous avons jugé nécessaire d'effectuer au moins le dénombrement par la méthode du groupe de sites du groupement  $SeO_4^{2-}$ . Cette entité possède à l'état libre la



symétrie  $T_d$ . L'application de la méthode du groupe de sites nécessite la connaissance de la symétrie de vibration dans le groupe moléculaire de  $SeO_4^{2-}$ . Ce dernier présente neuf vibrations internes :

$$A_1 + E + 2F_2$$

La répartition des vibrations de  $SeO_4^{2-}$  dans le groupe  $D_{2h}$  est obtenue en effectuant d'une part, des corrélations entre le groupe moléculaire de  $SeO_4^{2-}$  et le groupe de sites qu'il occupe et d'autre part, des corrélations entre le groupe de site et le groupe facteur de la maille. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau II-6.

**Tableau II-6** : Modes de vibrations de  $SeO_4^{2-}$  dans  $D_{2h}$

Diagramme de corrélation  $T_d \longrightarrow D_{2h}$

GM( $SeO_4^{2-}$ )	GS( $SeO_4^{2-}$ )	GF(K-Co-Se)
$\bar{4}3m (T_d)$	$C_s$	$C_{2h}$
<b>Modes internes</b>		
	<b>Activité</b>	<b>Activité</b>
$v_1 A_1$	Raman	$6A_g (1v_1, 1v_2, 2v_3, 2v_4)$ IR R
$2 X v_2 E$	Raman	$3A_u (1v_2, 1v_3, 1v_4)$ IR
$(v_3, v_4) 2F_2$	IR et Raman	$3B_g (1v_2, 1v_3, 1v_4)$ IR R
		$6B_u (1v_1, 1v_2, 2v_3, 2v_4)$ IR

L'apparition de certains modes sous une seule bande et la levée totale de la dégénérescence pour d'autres peut s'expliquer par l'analyse du groupe facteur (Tableau II-6). En effet, la corrélation entre le groupe ponctuel  $T_d$  de  $SeO_4^{2-}$  et le groupe facteur  $D_{2h}$  montre les faits suivants :

-les vibrations  $v_1(A_1)$  et  $v_2(E)$  actives en Raman dans  $T_d$  deviennent de types  $A_g$ ,  $A_u$ ,  $B_u$ , et  $B_g$  actives en IR et en Raman en  $D_{2h}$ .

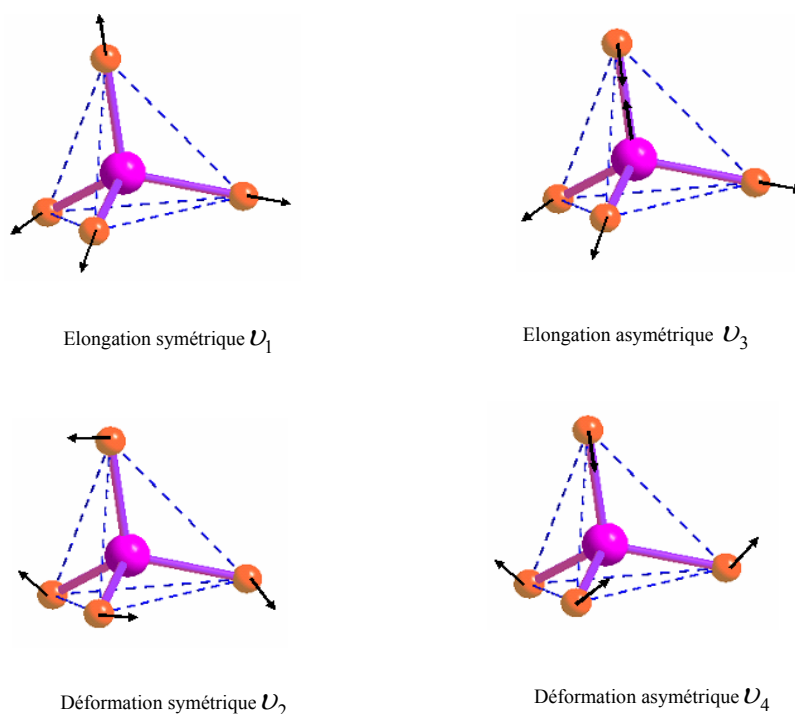
-les vibrations  $v_3 (F_2)$  et  $v_4(F_2)$  actives en IR et en Raman dans  $T_d$  restent actives en IR et en Raman dans  $D_{2h}$ .

### II.3.4.2- Conditions expérimentales

Les spectres infrarouges entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , ont été enregistrés sur des pastilles contenant le produit broyé dans une matrice de KBr (1% de masse du composé environ) à température ambiante, à l'aide d'un spectrophotomètre Digilab Excalibur 3000.

### II.3.4.3- Description des modes de vibrations du groupement $\text{SeO}_4^{2-}$

A l'état libre l'ion  $\text{SeO}_4^{2-}$  présente la symétrie idéale  $\bar{4}3m$ . Les différents modes de vibration de l'anion  $\text{SeO}_4^{2-}$  sont représentés sur la figure II-4. Les fréquences de vibration apparaissent dans l'ordre suivant  $\nu_3 \rangle \nu_1 \rangle \nu_4 \rangle \nu_2$  et sont consignées dans le Tableau II-7.



**Figure II-4** : Modes normaux de vibrations de l'ion tétraédrique  $\text{SeO}_4^{2-}$  dans sa symétrie Td

Les quatre modes de vibration sont actifs en Raman alors que seuls  $\nu_3$  et  $\nu_4$  sont actifs en infrarouge. Cependant, lorsque le groupement  $\text{SeO}_4^{2-}$  est engagé dans une structure, sa symétrie est abaissée à cause des contraintes imposées par le réseau cristallin. De ce fait, les règles de sélection sont modifiées pour tenir compte de l'abaissement de symétrie comme indiqué dans le tableau II-7 indiquant aussi la position des vibrations pour l'ion libre. Ces positions seront déplacées du fait des variations des longueurs de liaisons.

Une analyse vibrationnelle, effectuée par ailleurs sur des composés à base de sélénates [20] a montré que les fréquences relatives aux modes normaux de vibration de l'anion  $\text{SeO}_4^{2-}$  apparaissent dans un intervalle de fréquences de 1000 à 300  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau II-7).

**Tableau II-7** : Modes de vibration Raman (R) et infrarouge (IR) suivant la symétrie de l'ion avec les fréquences de  $\text{SeO}_4^{2-}$  dans la symétrie  $T_d$ .

Modes Groupe ponctuel	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
$T_d$	$A_1$ (R)	E (R)	$F_2$ (IR,R)	$F_2$ (IR,R)
$C_{3v}$	$A_1$ (IR,R)	E (IR,R)	$A_1$ (IR,R)+ E (IR,R)	$A_1$ (IR,R)+ E (IR,R)
$C_{2v}$	$A_1$ (IR,R)	$A_1$ (IR,R)+ $A_2$ (R)	$A_1$ (IR,R)+ $B_1$ (IR,R)+ $B_2$ (IR,R)	$A_1$ (IR,R)+ $B_1$ (IR,R)+ $B_2$ (IR,R)
$C_1$	A (IR,R)	2A (IR,R)	3A (IR,R)	3A (IR,R)
<b>Fréquences ion libre</b>	833 $\text{cm}^{-1}$	335 $\text{cm}^{-1}$	875 $\text{cm}^{-1}$	432 $\text{cm}^{-1}$

Les spectres IR des composés K-Co-SeH et K-Co-SeD sont présentés sur la figure II-5. La comparaison des deux spectres permet de différencier les bandes de l'ion  $\text{SeO}_4^{2-}$  dont la position reste la même pour H et D des bandes de vibration impliquant les liaisons O-H(D) qui se décalent.

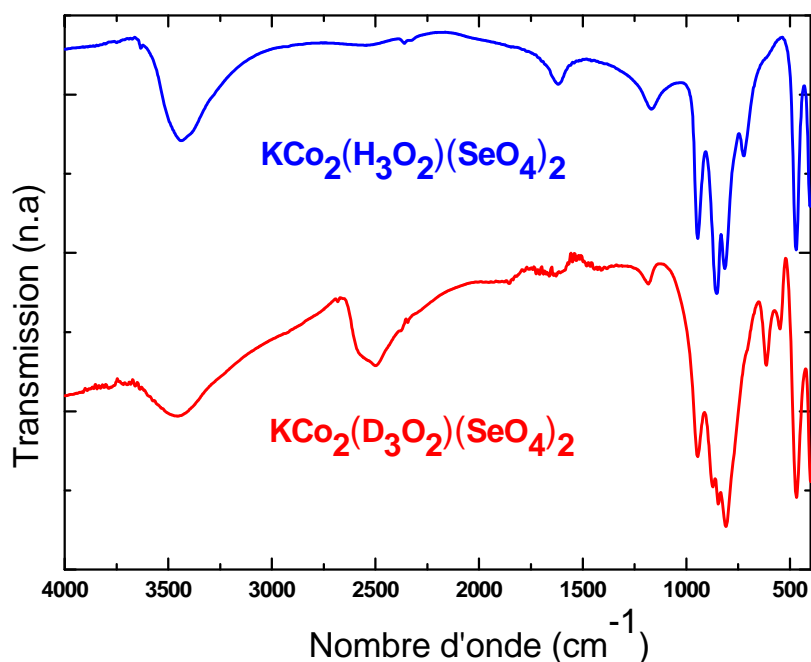
✓ Modes externes

Toutes les bandes observées sur les spectres IR au dessous de 300  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux vibrations externes mettant en jeu les modes de translation et de rotation des ions les uns par rapport aux autres. De ce fait, l'étude des modes externes en IR nécessite un équipement avec une gamme spectrale au dessous de 300  $\text{cm}^{-1}$  qui n'est pas disponible au laboratoire.

✓ Modes internes

Sur le spectre IR, on observe une bande fine vers 812  $\text{cm}^{-1}$  relative à la vibration d'élongation symétrique  $\nu_1$  de  $\text{SeO}_4$ . Ce mode devient actif en infrarouge du fait de la déformation du tétraèdre  $\text{SeO}_4$ . Les bandes observées vers 945 et 854  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux

modes d'élongation asymétrique  $\nu_3$ . La bande observée vers  $469 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée soit à la vibration  $\nu_4$  du tétraèdre  $\text{SeO}_4^{2-}$ , soit à une vibration d'une liaison Co-O. La comparaison des données des spectres IR pour les autres composés de type Natrochalcite montre une évolution de la position de cette raie avec  $M^{\text{II}}$  et nous l'avons donc attribuée à  $\nu$  Co-O. Enfin, une bande existe vers  $400 \text{ cm}^{-1}$  mais son maximum n'est pas toujours visible sur les spectres. Il pourrait s'agir de la vibration  $\nu_4$  du tétraèdre  $\text{SeO}_4^{2-}$ .



**Figure II-5** : Spectres infrarouges des échantillons  $\text{KCo}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$  et  $\text{KCo}_2(\text{D}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$

#### II.3.4.4 - Vibrations des groupements ( $\text{H}_3\text{O}_2$ et $\text{D}_3\text{O}_2$ )

La comparaison des deux spectres des composés hydrogéné et deutérié, (ce dernier correspondant à l'échantillon utilisé pour les mesures des diffraction neutronique qui avait révélé un taux de substitution élevé de H par D avec un rapport  $D/(D+H) = 96\%$ ) permet d'identifier les bandes de vibration liées aux groupes  $\text{H}_3\text{O}_2$  qui sont déplacées après substitution de H par D. Ainsi, la bande à  $3444 \text{ cm}^{-1}$  (vibration de valence O-H) dans le composé H se décale à  $2498 \text{ cm}^{-1}$  dans le composé D, soit un rapport  $\nu(\text{O-D})/\nu(\text{O-H}) = 0,725$  proche du facteur attendu de  $(18/2 \times 17)^{1/2} = 0,728$  par remplacement de H par D. Comme le taux de substitution de H par D n'est pas de 100%, une bande résiduelle se retrouve vers  $3450$

$\text{cm}^{-1}$  due aux atomes H restant présents dans le composé K-Co-SeD. De plus, cette bande est relativement large, caractéristique de groupes OH(D) impliqués dans des liaisons hydrogène. Le mode de vibration de déformation dans le plan,  $\delta(\text{OH})$ , observé dans le composé hydrogéné vers  $1622 \text{ cm}^{-1}$  est déplacé vers  $1190 \text{ cm}^{-1}$  (K-Co-SeD). A plus basse énergie, les modes de déformation hors du plan,  $\gamma(\text{OH})$ , vers  $1170$  et  $722 \text{ cm}^{-1}$  se décalent vers  $850$  et  $550 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant, la première d'entre elles est masquée par les bandes fortes de l'ion séléniate. De la même façon, à la bande  $\gamma(\text{OH})$  située à  $616 \text{ cm}^{-1}$  dans le composé K-Co-SeD correspond une bande attendue vers  $750 \text{ cm}^{-1}$  dans le composé K-Co-SeH masquée par les bandes séléniate.

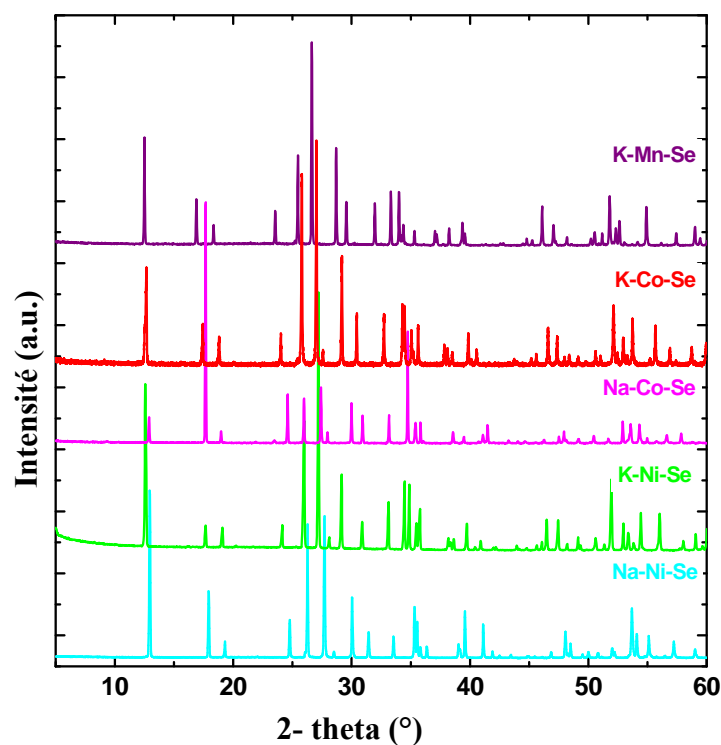
Ces mêmes différences, entre composés hydrogéné et deutérié, ont été observées pour les autres composés synthétisés à base de séléniate, ce qui confirme la similitude de la structure et confirme les résultats obtenus par diffraction des RX. Les spectres infrarouge de ces composés sont représentées dans l'annexe 2. Le tableau II-8 rassemble les positions des principales bandes de vibration. La consultation de ce tableau met en évidence une variation de la position des bandes de type  $\nu$  (M-O). Ceci peut être relié à la variation correspondante des distances M-O en fonction de la nature du cation. Lorsque le rayon ionique du cation augmente de  $0,70 \text{ \AA}$  pour le nickel à  $0,735 \text{ \AA}$  pour le cobalt et  $0,82 \text{ \AA}$  pour le manganèse, la longueur de liaison augmente et la fréquence IR diminue. Par contre, la nature du métal alcalin n'influe pas sur les fréquences qui sont très proches pour un même métal de transition. La modification des longueurs de liaison M-O ne se répercute que très faiblement sur la position des bandes de vibration des tétraèdres, en accord avec les déterminations structurales. Il en est de même pour les bandes  $\nu$  (OH) et  $\delta$  (OH).

**Tableau II-8** : Attribution des bandes IR des composés à base de séléniate

Composé	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu_3(\text{SeO}_4)$	$\nu_1(\text{SeO}_4)$	$\nu(\text{M-O})$
Na-Ni-SeH	3355	1632	953-900	810	478
Na-Co-SeH	3309	1629	951-897	810	464
K-Ni-SeH	3455	1624	947-876	796	476
K-Co-SeH	3444	1622	945-854	812	469
K-Mn-SeH	3427	1621	943-859	797	444

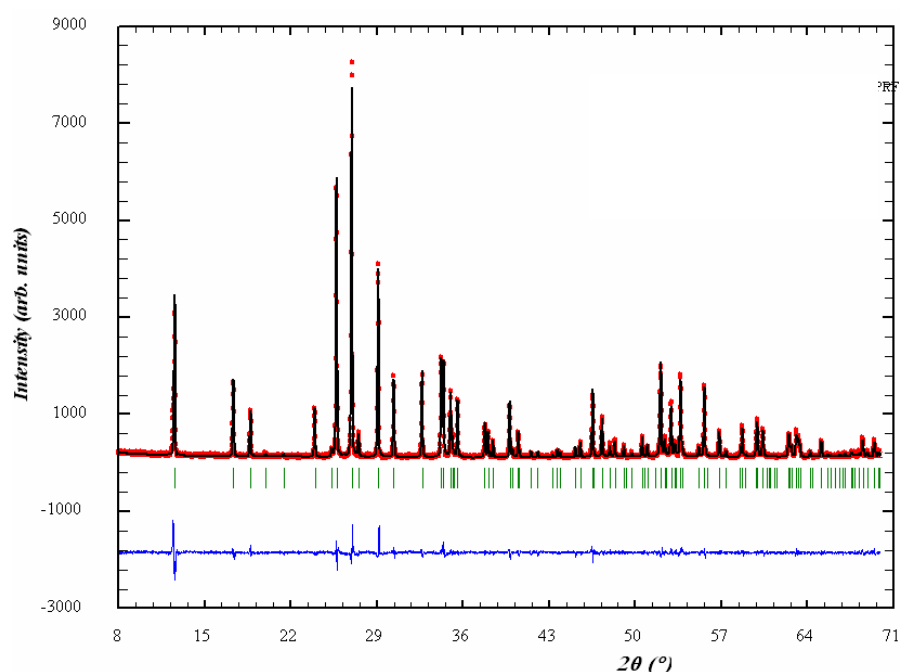
### II.3.5 - Diffraction des RX sur poudre

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) collectés pour les composés Na-Ni-SeH, K-Ni-SeH, Na-Co-SeH, K-Co-SeH et K-Mn-SeH sont présentés sur la figure II-6. Les phases synthétisées sont bien celles recherchées et aucune phase parasite n'a été observée.



**Figure II-6** : Diffractogrammes des composés Na-Ni-SeH, K-Ni-SeH, Na-Co-SeH, K-Co-SeH et KMnSeH.

On remarque bien que tous les diffractogrammes des RX sont similaires. En effet, les mêmes séquences de raies de diffraction sont observées avec un léger décalage des valeurs angulaires. Ces décalages suivent logiquement l'évolution des distances M-O en coordination 6, avec Ni-O < Co-O < Mn-O. Partant de ces constatations, tous les diffractogrammes sont indexés à partir des données cristallographiques des composés de type Natrochalcite [9] à l'aide du programme FullProf [21]. Tout d'abord, les paramètres de maille, le décalage de zéro et paramètres de forme des raies ont été affinés par la méthode de Pattern-Matching. La figure II-7 représente les diffractogrammes observés et calculés pour K-Co-SeH. Les valeurs des paramètres de maille sont données dans le tableau II-9.



**Figure II-7 :** Diffractogrammes observé (rouge) et calculé (noir) pour K-Co-SeH à l'issue d'un affinement en Pattern Matching avec la position des raies de diffraction (vert) et la différence entre profils observé et calculé (bleu).

**Tableau II-9 :** Paramètres de maille des composés Na-Ni-SeH, Na-Co-SeH, K-Ni-SeH, K-Co-SeH et K-Mn-SeH à l'issue des affinements en Pattern Matching.

Composé	Groupe d'espace	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
Na-Ni-SeH		8,8473(2)	6,2452(1)	7,4884(3)	114,53(2)	376,4(1)
Na-Co-SeH		8,9351(5)	6,3644(2)	7,5397(5)	115,08(1)	388,4(1)
K-Ni-SeH	C 2/m	8,9838(3)	6,3580(2)	7,6731(2)	113,35(2)	402,4(1)
K-Co-SeH		9,0651(2)	6,4754(2)	7,6802(1)	113,96(1)	411,9(1)
K-Mn-SeH		9,2377(1)	6,6789(1)	7,7191(1)	114,00(1)	435,1(1)

L'étape suivante consiste en l'affinement de la structure par méthode de Rietveld. Cependant, nous avons été confrontés à un sévère problème d'orientations préférentielles. En effet, les raies (001), (-202) et (-112) ont une intensité observée plus forte que celle calculée. Le programme Fullprof ne permet de corriger l'orientation préférentielle que suivant une direction cristallographique. Dans notre cas, choisir un des plans précédents ne permettait qu'une amélioration partielle de l'accord entre observé et calculé. Nous avons alors choisi une

direction intermédiaire qui a conduit à un meilleur accord. Le tableau II-10 indique les positions atomiques à l'issue de l'affinement.

**Tableau II-10** : Positions atomiques obtenues par affinement par la méthode de Rietveld pour Na-Ni-SeH, K-Ni-SeH, K-Co-SeH et K-Mn-SeH.

tomes		Na-Ni-SeH	K-Ni-SeH	K-Co-SeH	K-Mn-SeH	Occupation
A <sup>+</sup>	x/a	0,5000	0,5000	0,2500	0,0000	0,25
	y/b	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	
	z/c	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	
M <sup>II</sup>	x/a	0,2500	0,7500	0,2500	0,2500	0,5
	y/b	0,2500	0,7500	0,2500	0,2500	
	z/c	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Se	x/a	0,0862	0,4234	0,0786	0,0862	0,5
	y/b	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
	z/c	0,2929	0,7212	0,2841	0,2922	
O1	x/a	0,2334	0,2867	0,2116	0,2168	0,5
	y/b	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	
	z/c	1,2349	0,4962	0,5198	0,5056	
O2	x/a	0,1880	0,2786	0,2037	0,1912	0,5
	y/b	0,0000	0,0000	0,000	0,0000	
	z/c	0,1103	0,8609	0,1469	0,1679	
O 3	x/a	-0,0450	0,5250	-0,0185	-0,0263	1
	y/b	0,2123	0,7714	0,2286	0,1976	
	z/c	0,2310	0,7763	0,2336	0,2275	
O H	x/a	0,3477	0,6437	0,3453	0,3564	0,5
	y/b	0,0000	0,5000	0,0000	0,0000	
	z/c	-0,0706	0,0683	-0,0821	-0,0747	



Malgré la présence une certaine imprécision dans la détermination des positions atomiques, nous avons réalisé une série d'affinements afin d'essayer de dégager des évolutions en fonction de la nature de l'alcalin et du métal de transition.

L'obtention de monocristaux dans nos préparations dans les cas de Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH nous a amenés à réaliser l'affinement de la structure de ces composés à partir des données de diffraction des RX sur monocristal.

### II.3.6- Diffraction RX sur monocristal

Des observations sous microscope ont permis de déceler des cristaux verts pour les composés Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH. Un échantillon cristallin, de forme parallélépipédique, de chaque composé a été utilisé pour déterminer respectivement la structure de Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH. Ces deux composés cristallisent dans le système monoclinique, avec le groupe d'espace  $C2/m$ . Ces structures sont isotypes de la Natrochalcite. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker APEX-II CCD.

Les positions des atomes de sélénium, nickel et sodium ont été déterminées par la méthode de Patterson, celles des atomes d'oxygène et d'hydrogène ont été obtenues suite à une série de différences de Fourier. Les valeurs des facteurs de mérite obtenus après plusieurs cycles d'affinement valent  $R = 0,0142$  et  $R_w = 0,0404$  pour Na-Ni-SeH et  $R = 0,0112$  et  $R_w = 0,0301$  pour K-Ni-SeH.

Les conditions de collecte des données ainsi que les principaux résultats de l'affinement par la méthode des moindres carrés sont consignés dans le tableau II-11.

Les coordonnées atomiques finales de Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH ainsi que les facteurs d'agitation thermiques équivalents ( $U_{\text{éq}}$ ) et les paramètres thermiques anisotropes sont reportés dans le tableau II-12. Les structures de Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH ont été déterminées à l'aide des programmes de résolution de structure SHELXS (Sheldrick, 1990) [22] et d'affinement SHELXL (Sheldrick, 1997) [23].

**Tableau II-11** : Conditions d'enregistrement de la collecte des données de diffraction RX sur monocristal pour Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH.

Formule	NaNi <sub>2</sub> (H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) (SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	KNi <sub>2</sub> (H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) (SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Couleur / Forme	vert / Parallélépipédique	vert / Parallélépipédique
Masse molaire (g/mol)	461,3	477,4
Volume (Å <sup>3</sup> )	376,41(2)	400,39(2)
Densité calculée (g/cm <sup>3</sup> )	4,07	3,96
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/m	C2/m
Z	2	2
Paramètres de la maille		
a(Å)	8,8478(4)	8,9687(3)
b(Å)	6,2451(3)	6,3505(2)
c(Å)	7,4883(4)	7,6587(2)
β(°)	114,531(1)	113,382(1)
Diffractomètre	Bruker APEX-II CCD	Bruker APEX-II CCD
Domaine de balayage de θ(°)	4,13 < θ < 27,46	2,90 < θ < 27,42
Température (K)	173	173
Radiation monochromatique	Kα <sub>1</sub> du Mo	Kα <sub>1</sub> du Mo
Longueur d'onde (Å)	λ=0,71073Å	λ=0,71073Å
Coefficient d'absorption μ (cm <sup>-1</sup> )	1,48	1,396
Dimension du cristal en (mm)	0,53 x 0,5 x 0,07	0,5 x 0,5 x 0,04
Variation de h, k, l	-11/10, -4/8, -9/9	-11/11, -9/8, -9/9
Nombre de réflexions mesurées	1276	4614
Réflexions observées I>2σ (I)	452	485
F(000)	436	452
Densité électronique max et min (e Å <sup>-3</sup> )	+0,54 et -0,45	+0,29 et -0,34
Coefficient de pondération des intensités mesurées	1/ (σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,0266P) <sup>2</sup> +0,023P) P = (Max (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> +2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3	1/ (σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,019P) <sup>2</sup> +0,693P) P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> +2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
S	1,176	1,009
R= $\sum \ F_o\  - \ F_c\  / \sum \ F_o\ $	0,0142	0,0112
Facteur de reliabilité pondéré wR2	0,0404	0,0301
Programmes utilisés	SHELXS [22] SHELXL [23]	SHELXS [22] SHELXL [23]

**Tableaux II-12** : Coordonnées atomiques finales et coefficients d'agitation thermique anisotropes pour les composés Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH.

Atomes	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}^*$	$U_{11}$ ( $10^{-4}$ )	$U_{22}$ ( $10^{-4}$ )	$U_{33}$ ( $10^{-4}$ )	$U_{12}$ ( $10^{-4}$ )	$U_{13}$ ( $10^{-4}$ )	$U_{23}$ ( $10^{-4}$ )
<b>Na-Ni-SeH</b>										
Na	0	0,5	0,5	0,0120(4)	127(8)	120(8)	132(9)	0	73(7)	0
Ni	0,25	0,25	0	0,0042 (1)	44(5)	36(5)	44(5)	0(2)	15(3)	0(2)
Se	0,08629 (3)	0	0,29183 (4)	0,0040(3)	43(2)	38(2)	38(2)	0	13(1)	0
O1	0,2304 (3)	0	0,5121(3)	0,0097(4)	85(9)	119(11)	49(10)	0	-9(8)	0
O2	0,1825(2)	0	0,1411(3)	0,0068(4)	99(9)	46(9)	96(10)	0	78(8)	0
O 3	-0,0298(2)	0,2157(2)	0,2490(2)	0,0068(3)	71(6)	46(6)	73(7)	13(6)	15(5)	-3(6)
OH	0,3483(2)	0	-0,0821(3)	0,0055(4)	59(9)	59(9)	42(10)	0	15(8)	0
H1	0,315 (5)	0	-0,193(8)	0,017(11)*						
H2	0,554(9)	0	0,038(14)	0,019(22)*						
<b>K-Ni-SeH</b>										
K	0,0000	0,5	0,5	0,0104(2)	100(3)	117(4)	95(3)	0,000	38(3)	0,000
Ni	0,2500	0,25	0	0,0061(1)	60(2)	52(2)	72(2)	0,2(10)	28(1)	-1,8(10)
Se	0,07948 (3)	0	0,28093 (3)	0,0057(1)	54(1)	59(1)	60(1)	0,000	25(1)	0,000
O1	0,1976 (2)	0	0,5034 (3)	0,0144(4)	118(8)	213(10)	72(8)	0,000	7(7)	0,000
O2	0,1930 (2)	0	0,1515 (2)	0,0082(3)	95(8)	75(8)	99(8)	0,000	64(7)	0,000
O 3	-0,03321 (15)	0,2132 (2)	0,22588 (17)	0,0086(2)	73(5)	73(6)	104(6)	22(5)	26(4)	-4(5)
OH	0,3494 (2)	0	-0,0796 (3)	0,0073 (3)	64(8)	84(8)	77(8)	0,000	34(7)	0,000
H1	0,320(5)	0	-0,187 (6)	0,028 (10)*						
H2	0,557(9)	0	0,031(13)	0,041 (26)*						

\*  $U_{iso}$  pour les atomes H

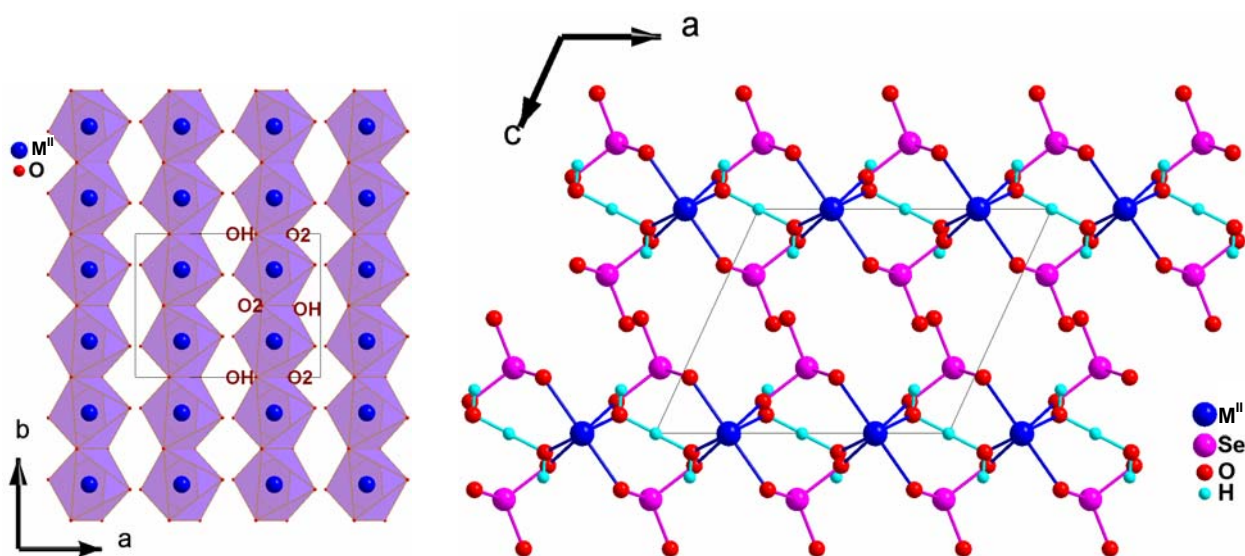
La description détaillée des structures des sélénates de type Natrochalcite sera présentée à partir des résultats des structures sur monocristal des composés Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH, dont les résultats sont nettement plus précis que ceux des affinements à partir de poudres.

### II.3.7- Description des structures

Tous les composés de type Natrochalcite à base de séléniate sont isotypes, ils cristallisent dans une structure monoclinique avec le groupe d'espace  $C2/m$ . La résolution des structures par diffraction des RX sur poudre à température ambiante a été confirmée par l'étude sur monocristal des composés Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH.

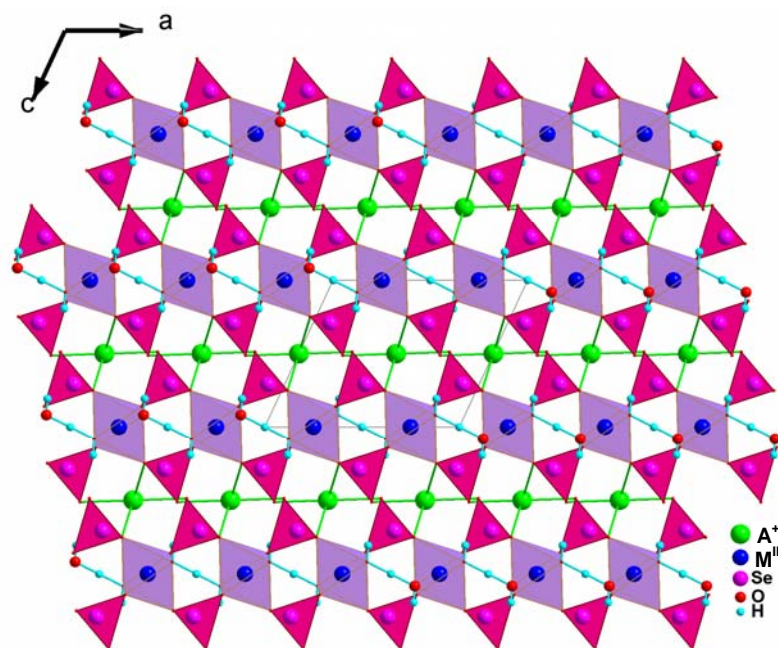
🧩 Description générale des structures :

Dans les composés de type Natrochalcite à base de séléniate, les octaèdres autour du métal de transition sont liés par des arêtes pour former des chaînes infinies le long de la direction de l'axe  $\vec{b}$ , figure II-8(a). Ces chaînes sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène établies par les groupes  $H_3O_2^-$  et par les tétraèdres  $SeO_4$  donnant naissance à des couches infinies parallèles au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , figure II-8(b). Ces couches sont reliées entre elles par les polyèdres autour des cations  $A^+$ , pour former un réseau tridimensionnel, (Figure II-9).



**Figure II-8 :** a) Développement des chaînes  $M^{II}O_6$  le long de la direction  $\vec{b}$  dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$

b) Mise en évidence des couches d'octaèdres  $M^{II}O_6$ , chaînes reliées par H de  $H_3O_2$  et par les tétraèdres  $SeO_4$ .



**Figure II-9 :** Projection de la structure type Natrochalcite dans le plan ( $\bar{c}\bar{a}$ )

De ce fait, une telle structure pourrait s'avérer intéressante du point de vue des propriétés magnétiques, car elle révèle plusieurs types de couplages magnétiques.

J1 ( $M^{II} - O - M^{II}$ )	dans les chaînes
J2 ( $M^{II} - O - D - O - M^{II}$ )	entre chaînes
J2 ( $M^{II} - O - X - O - M^{II}$ )	entre chaînes
J3 ( $M^{II} - O - A^I - O - M^{II}$ )	entre couches

#### ✚ Environnement des cations $M^{II}$ , $Se^{VI}$ et $A^I$

La figure II-10 montre le développement des chaînes d'octaèdres le long de l'axe  $\bar{b}$ . Le cation  $M^{II}$  dans ces structures occupe une position spéciale  $4e$ . Les octaèdres sont formés par six atomes d'oxygène et partagent une arête commune moyennant les atomes O2 du tétraèdre et OH de groupe  $H_3O_2^-$ . Ces chaînes de composition  $[M^{II}O(3)_2O_2(OH)_2]_\infty$  sont placées approximativement en  $x = \frac{1}{4}$  et  $x = \frac{3}{4}$  (Figure II-10). Les principales caractéristiques géométriques des octaèdres ainsi que la somme des valences de liaison pour les différents atomes des deux structures Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH sont consignées dans le tableau II-13.

L'octaèdre autour du nickel est légèrement déformé avec une distance moyenne  $\langle Ni-O \rangle = 2,061 \text{ \AA}$  (Na-Ni-SeH) et  $2,071 \text{ \AA}$  (K-Ni-SeH). Celui-ci est formé par 4 atomes d'oxygène O2 et O3 appartenant aux tétraèdres  $SeO_4$  et deux atomes d'oxygène des

groupements  $H_3O_2$ . Les distances Ni-OH les plus courtes correspondent aux atomes oxygène provenant des groupes  $H_3O_2^-$ . Elles sont de l'ordre de 2,004 et 2,029 Å respectivement pour les composés Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH. La somme des valences de liaison pour chaque cas est proche de 2 pour l'élément de nickel. La déformation des octaèdres a été estimée en calculant les distorsions des distances et des angles selon les formules suivantes (Annexe2) :

$$ID(M^{II}O) = \frac{\sum_{i=1}^{i=6} |M^{II}O_i - M^{II}O_m|}{6M^{II}O_m} \quad \text{pour les distances}$$

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} (|\varphi_i - 90|) \quad \text{pour les angles.}$$

Les résultats sont les suivants :

$$ID(M^{II}O) = 0.016 \text{ (Na-Ni-SeH) et } 0.027 \text{ (K-Ni-SeH)}$$

$$\Sigma = 45,6 \text{ (Na-Ni-SeH) et } 57,96 \text{ (K-Ni-SeH)}$$

Ces valeurs font apparaître une déformation un peu plus élevée dans le cas de K-Ni-SeH et les valeurs sont du même ordre de grandeur que pour les composés Na-Ni-S, Na-Co-S, Na-Co-Se et K-Co-Se [9].

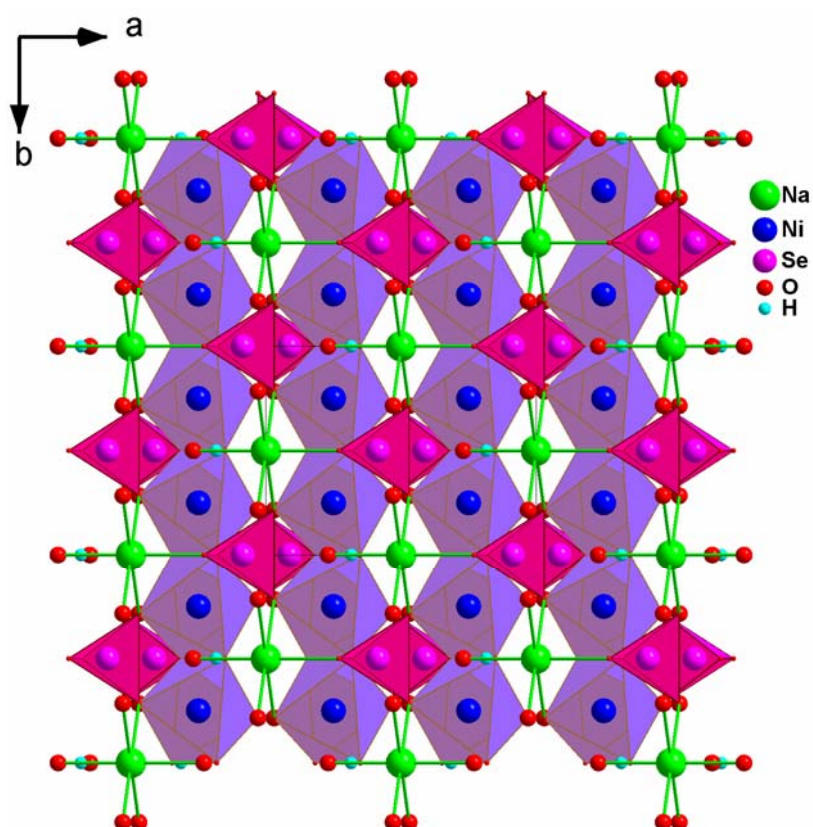
Dans chaque tétraèdre  $SeO_4$ , les deux atomes O3 sont liés à deux octaèdres voisins d'une même chaîne. L'atome O2 est lié à deux octaèdres appartenant à une deuxième chaîne voisine et O1 est libre. Par conséquent, chaque octaèdre  $[M^{II}O_2O_3_2(OH)_2]$  partage quatre sommets avec quatre tétraèdres  $SeO_4$ , (Figure II-11). Le tétraèdre est légèrement déformé avec des distances variant de 1,6125 (1,6094) à 1,672 (1,6794) Å et  $\langle Se-O \rangle = 1,642$  (1,643) Å pour Na-Ni-SeH et (K-Ni-SeH), la distance la plus courte correspondant à l'atome O1 non ponté. En ce qui concerne les indices de distorsions, nous obtenons :

$$ID(SeO) = 0,009 \text{ (Na-Ni-SeH) et } 0,011 \text{ (K-Ni-SeH)}$$

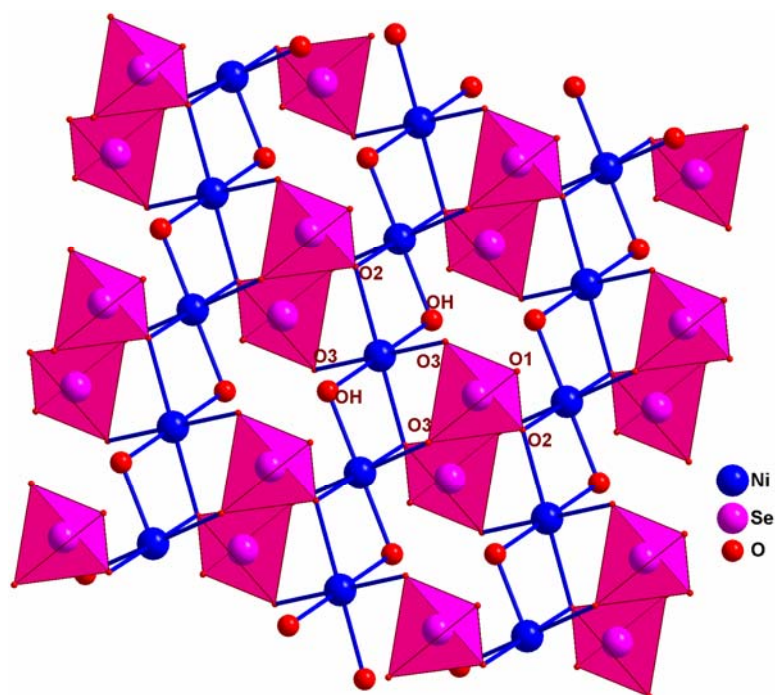
$$ID(OSeO) = 0,014 \text{ (Na-Ni-SeH) et } 0,012 \text{ (K-Ni-SeH)}$$

$$ID(OO) = 0,0066 \text{ (Na-Ni-SeH) et } 0,0032 \text{ (K-Ni-SeH)}$$

Cette fois, on trouve des distorsions un peu plus élevées pour Na-Ni-SeH.



**Figure II-10 :** Développement des chaînes  $M^{II}O_6$  le long de la direction  $\bar{b}$  dans le plan  $(\bar{a}, \bar{b})$



**Figure II-11 :** Environnements respectifs des groupements  $SeO_4$  et  $M^{II}O_6$

**Tableau II-13 :** Distances interatomiques (Å), angles de liaison (°) et somme des valences de liaisons  $\Sigma s$  (u.v.) dans Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH à partir des affinements de données sur monocristal.

Liaisons	Na-Ni-SeH	K-Ni-SeH
Ni-O2	2,1059(16) x2	2,1445(13) x2
Ni-O3	2,0742(12) x2	2,0392(10) x2
Ni-OH	2,0040(15) x2	2,0287(15) x2
<Ni-O>	2,0614	2,0708
$\Sigma s$	2,009(3)	1,964(4)
O2-Ni-O2	180,00(14)	180,00(11)
O2-Ni-O3	91,04(10) x2	91,29(8) x2
O2-Ni-O3'	88,96(9) x2	88,71(8) x2
O2-Ni-OH	79,98(14) x2	79,08(12) x2
O2-Ni-OH'	100,02(6) x2	100,92(6) x2
O3-Ni-O3	180,00(10)	180,00(9)
O3-Ni-OH	90,52(9) x2	92,28(9) x2
O3-Ni-OH'	89,48(10)	87,72(9) x2
OH-Ni-OH	180,00(13)	180,00(13)
Se-O1	1,6125(19)	1,6094(13)
Se-O2	1,672(2)	1,6794(20)
Se-O3	1,6427(13) x2	1,6418(12) x2
<Se-O>	1,642	1,6431
$\Sigma s$	5,936(14)	5,931(17)
O1-Se-O2	106,4(2)	109,05(16)
O1-Se-O 3	111,37(14) x2	110,55(11) x2
O2-Se-O3	108,68(17) x2	107,70(15) x2
O3-Se-O3	110,17(12)	111,19(11)
A-O1	2,424(3) x2	2,7232(19) x2
A-O2	2,9741(15) x2	2,9786(13) x2
A-O3	2,5186(14) x4	2,7046(12) x4
<A-O>	2,487 pour 6 / 2,609 pour 8	2,711 pour 6 / 2,778 pour 8
$\Sigma s$	0,951 pour 6 / 1,035 pour 8	1,256 pour 6 / 1,459 pour 8
$\Sigma s$ O1	2,008(15)	2,003
$\Sigma s$ O2	1,957(9)	1,974
$\Sigma s$ O3	1,947(5)	2,107
$\Sigma s$ OH	2,15(6)	2,095



L'atome de sodium est environné par 8 atomes d'oxygène avec des distances variant entre 2,425 et 2,972 Å et  $\langle \text{Na-O} \rangle = 2,609$  Å. En considérant les valeurs des rayons ioniques de  $\text{Na}^+$  suivant sa coordinence, 1,02 pour la coordinence 6 et 1,16 pour la coordinence 8 et de l'anion  $\text{O}^{2-}$  de l'ordre de 1,36 pour les coordinences 2, 3 et 4. La somme des rayons ioniques sera respectivement de 2,38 et 2,52 Å pour les environnements 6 et 8 du sodium. On constate alors que dans le premier cas, toutes les distances Na-O sont supérieures à 2,38 Å alors que, dans le deuxième cas, 6 distances sont inférieures ou égales à 2,52 Å. Il apparaît donc que l'environnement du sodium est de type 6+2, avec deux liaisons plus longues,  $\text{Na-O}_2 = 2,972$  Å. Si on se réfère aux valeurs des valences de liaison, ces dernières sont très proches de 1 : 0,951 pour l'environnement 6 et 1,035 pour l'environnement 8. Les mêmes observations peuvent être faites pour l'atome de potassium avec des rayons ioniques de 1,38 Å (6) et 1,51 Å (8). Pour l'environnement 6, les six distances K-O les plus courtes sont inférieures à la somme des rayons ioniques, 2,74 Å, tan disque pour l'environnement 8, les deux distances les plus longues, 2,9786 Å, sont supérieures à que la somme des rayons ioniques, 2,87 Å. De plus les valences de liaison sont de l'ordre de 1,256 et 1,459 respectivement pour les environnements 6 et 8 ce qui nous a permis de déduire que sodium est entouré par 6 atomes d'oxygène.

Les atomes d'oxygène sont de trois types,  $\mu_2$  pour O1 et OH,  $\mu_3$  pour O3 et  $\mu_4$  pour O2. Il s'en suit que les distances impliquant ces atomes sont d'autant plus courtes que les atomes considérés sont engagés dans moins de liaisons, soit  $\text{L-O1}$  et  $\text{L-OH} < \text{L-O3} < \text{L-O2}$  (L : Na, Ni et Se).

En ce qui concerne l'anion  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ , deux modèles ont été proposés suivant que l'atome central H2 se trouve sur un centre de symétrie ou s'il est dédoublé (splitté) sur deux positions symétriques par rapport au centre de symétrie tout en restant dans le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ . La synthèse différence de Fourier, a montré que l'atome H2 est partagé sur deux positions mais les faibles valeurs des pics correspondants laissent planer un doute. Nous avons donc réalisé l'affinement des positions de l'atome H2 en accord avec les deux modèles, et les résultats de l'affinement sont consignés dans le tableau II-14.

**Tableau II-14** : Affinements incluant les atomes d'hydrogène pour Na-Ni-SeH/K-Ni-SeH.

Modèle avec H2 central						
R1	0,0142/0,0113		x/a	y/b	z/c	B (Å <sup>2</sup> )
wR2	0,0398/0,0303	H1	0,319(5)/0,322(4)	0,0	-0,185(7)/-0,183(6)	0,011(10)/0,025(10)
S	1,234/1,014	H2	0,5	0,0	0,0	0,09(3)/0,15(4)
Modèle avec H2 splitté						
R1	0,0142/0,0112		x/a	y/b	z/c	B (Å <sup>2</sup> )
wR2	0,0404/0,0301	H1	0,315(5)/0,320(5)	0,0	-0,193(8)/-0,187(6)	0,017(11)/0,017(11)
S	1,176/1,009	H2	0,554(9)/0,557(9)	0,0	0,038(14)/0,031(13)	0,02(2)/0,04(3)

Dans le cas de Na-Ni-SeH, les deux modèles sont tout à fait semblables. Par contre, pour K-Ni-SeH, il semble que le modèle avec H2 dédoublé soit meilleur si on compare les valeurs des facteurs de température isotropes, les valeurs sont plus homogènes dans ce cas. Pour Na-Ni-SeH, l'affinement de B conduit à une valeur de 0,02(2) non significative car de l'ordre de leur écarts-types.

Les principales caractéristiques géométriques de point de vue distances et angles faisant intervenir les atomes d'hydrogène pour les deux modèles sont regroupés dans le tableau II-15. Si H2 se trouve le sur un centre de symétrie, il en résulte que les liaisons OH...H2...OH sont symétriques. De telles liaisons sont rarement observées car d'après la littérature la structure la plus connue étant celle de l'ion hydrogène difluorure, HF<sub>2</sub><sup>-</sup>, où H est situé au milieu du segment F...F = 2,27 Å. Comparée à la somme correspondante des rayons de van der Waals, 3,00 Å, ceci signifie que la liaison hydrogène dans HF<sub>2</sub><sup>-</sup> conduit à une diminution Δd de la distance F...F de 0,73 Å et explique la valeur de l'enthalpie de dissociation ΔH de 155 kJ [24]. Dans l'acide fluorhydrique HF, la liaison hydrogène n'est pas symétrique et tant Δd = 0,51 Å que ΔH = 29 kJ se trouve diminuée par rapport au cas de la liaison symétrique. Pour des liaisons hydrogène faisant intervenir des atomes d'oxygène, Δd est plus faible, car le fluor est plus électronégatif que l'oxygène. Dans la glace, les valeurs de Δd et ΔH sont respectivement de l'ordre de 0,24 Å et 21 kJ. Pour Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH, les distances OH...OH sont de l'ordre de 2,445(4) et 2,484(2) Å, ce qui conduit à des valeurs respectives Δd de 0,56 et 0,52 Å. Il apparaît donc que la liaison hydrogène au sein de l'ion H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> est particulièrement forte avec une valeur de Δd proche de celle observée dans HF<sub>2</sub><sup>-</sup>. L'atome H1 est lui aussi engagé dans une liaison hydrogène avec l'atome O1, liaison linéaire elle aussi mais avec une valeur de Δd = 0,23 (Na) et 0,07(K) Å bien plus faible, surtout pour

K-Ni-SeH. La présence de liaisons hydrogène fortes explique la tenue en température du groupe  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  dont le départ sous forme  $\text{H}_2\text{O}$  n'a lieu qu'au-delà de  $400^\circ\text{C}$  pour Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH. De même, la présence d'une bande de vibration de valence très large des groupements OH s'explique par l'existence de liaisons hydrogène fortes.

**Tableau II-15 :** Distances (Å) et angles ( $^\circ$ ) faisant intervenir les liaisons hydrogène pour Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH.

Liaisons	Na-Ni-SeH centré	Na-Ni-SeH splitté	K-Ni-SeH centré	K-Ni-SeH splitté
H1-OH (Å)	0,70(5)	0,76(6)	0,73(4)	0,76(4)
H1...O1 (Å)	2,07(5)	2,02(6)	2,21(4)	2,18(4)
OH-H1...O1 ( $^\circ$ )	180(4)	179(5)	170(4)	171(3)
H1...H2 (Å)	1,63(4)	1,25(8) 2,10(8)	1,65(3)	1,26(8)
H1...OH...H2( $^\circ$ )	112(6)	109(12)	111(5)	111(12)
OH-H2 (Å)	1,2207(16)	0,79(7) 1,66(7)	1,2419(16)	0,77(7) 1,71(7)
OH-H2-OH ( $^\circ$ )	180,0(2)	173(6)	180,0(2)	179(6)
H2...H2 (Å)	0	0,89(10)	0	0,94(10)

- Cas des structures sur poudre

La considération des données du tableau II-16 montre de grandes différences entre les longueurs de liaisons pour les déterminations sur monocristal d'une part et sur poudre d'autre part. Il serait donc illusoire de trop s'attarder sur les résultats sur poudre dont les valeurs des distances interatomiques divergent trop des valeurs observées pour les structures de type Natrochalcite. On peut cependant noter une évolution logique des distances moyennes  $\langle \text{M}^{\text{II}}-\text{O} \rangle$  en accord avec les rayons ioniques correspondants.

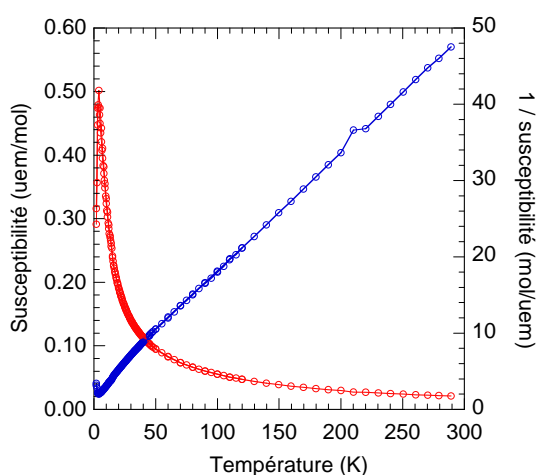
**Tableau II-16 :** Distances  $\text{M}^{\text{II}}-\text{O}$  (Å) dans Na-Ni-SeH, K-Ni-SeH, K-Co-SeH et K-Mn-SeH.

RX sur monocristal		RX sur poudre			
Na-Ni-SeH	K-Ni-SeH	Na-Ni-SeH	K-Ni-SeH	K-Co-SeH	K-Mn-SeH
Ni-OH	Ni-OH	Ni-OH	Ni-OH	Co-OH	Mn-OH
2,007 (2)×2	2,029 (11)×2	1,964(13)×2	2,028(11)×2	2,051(14)×2	2,132(14)×2
Ni-O2	Ni-O2	Ni-O2	Ni-O2	Co -O2	Mn -O2
2,104 (3) ×2	2,144 (12) ×2	1,952(8)×2	1,988(13)×2	2,111(6)×2	2,310(7)×2
Ni-O3	Ni-O3	Ni-O3	Ni-O3	Co -O3	Mn -O3
2,074 (3)×2	2,039 (12)×2	1,935(19)×2	2,074(8)×2	2,141(15)×2	2,127(18)×2
$\langle \text{Ni-O} \rangle$	$\langle \text{Ni-O} \rangle$	$\langle \text{Ni-O} \rangle$	$\langle \text{Ni-O} \rangle$	$\langle \text{Co -O} \rangle$	$\langle \text{Mn -O} \rangle$
2,062 (3)	2,071 (12)	1,950 (13)	2,030 (10)	2,101 (11)	2,189 (10)

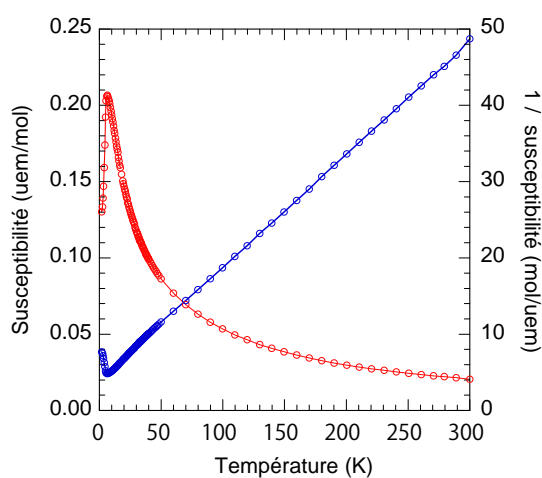
### II.3.8- Propriétés magnétiques

Une de nos préoccupations étant de corréler les structures et leurs propriétés physiques pour cela, nous avons entrepris une étude des propriétés magnétiques des composés de cette série. La susceptibilité magnétique de ces composés a été mesurée à l'aide d'un magnétomètre à SQUID. L'étude a été faite sous un champ appliqué de 100 Oe dans le domaine de températures  $2\text{K} < T < 300\text{K}$  sur poudre.

Les courbes obtenues de l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les composés Na-Co-SeH et K-Co-SeH sont présentées respectivement sur les figures II-12 et 13. Les courbes des composés Na-Ni-SeH, K-Ni-SeH et K-Mn-SeH se trouvent dans l'annexe 2.



**Figure II-12** : Evolutions de la susceptibilité magnétique et de son inverse pour Na-Co-SeH



**Figure II-13** : Evolutions de la susceptibilité magnétique et de son inverse pour K-Co-SeH

Dans la région paramagnétique, de 100 à 300 K, la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss  $\chi = \frac{C}{(T-\theta)}$  et nous déterminons la valeur des constantes de Curie (C) et de Weiss ( $\theta$ ) pour chaque composé par ajustement linéaire de  $\chi^{-1}$  dans cet intervalle de température. La valeur négative de la constante de Weiss implique l'existence d'interactions antiferromagnétiques entre proches voisins.

De la constante de Curie  $C = \frac{Ng^2\mu_B^2s(s+1)}{3k}$ , nous déduisons le facteur de Landé g pour chaque composé avec k la constante de Boltzmann et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr ( $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$  A.m<sup>2</sup>). De plus, les valeurs des moments effectifs  $\mu_{\text{eff}}$  pourront aussi être déterminées à partir de la constante de Curie :  $\mu_{\text{eff}} = (8 \times C)^{1/2}$ . Les valeurs du facteur de Landé g, ainsi que des moments effectifs sont en accord avec celles pour les ions isotropes Ni<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> et Mn<sup>II</sup> dans leur état fondamental [25]. Le tableau II-17 rassemble les caractéristiques de chaque composé : constante de Curie, température de Weiss  $\theta$ , facteur de Landé g, spin s et moment effectif  $\mu_{\text{eff}}$ .

**Tableau II-17** : Caractéristiques magnétiques des échantillons de type Natrochalcite à base de séléniate.

Composés	C (u.e.m Kmol <sup>-1</sup> )	$\theta$ (K)	Spin	g	$\mu_{\text{eff}}$	T <sub>N</sub> (K)
Na-Ni-SeH	3,09	-12	1	2,48	3,52	-
K-Ni-SeH	2,72	-2.5	1	2,33	3,30	8,5
Na-Co-SeH	6,31	-16.55	3/2	2,59	5,02	3,5
K-Co-SeH	6,66	-27.03	3/2	2,66	5,16	5,9
K-Mn-SeH	12,02	-32,35	5/2	2,34	6,93	16,0

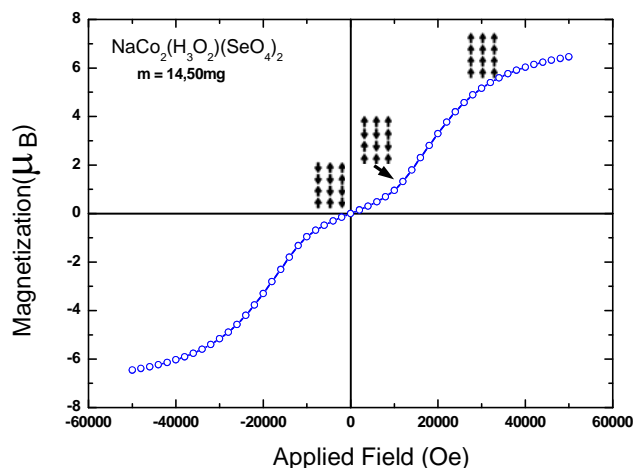
A basse température, la susceptibilité magnétique augmente plus fortement, passe par un maximum situé vers 3 et 6 K respectivement pour Na-Co-SeH et K-Co-SeH, avant de diminuer pour atteindre à 2 K environ 60 à 70% de la valeur du maximum. Cette évolution conduit à considérer l'existence d'un ordre antiferromagnétique tridimensionnel à basse température.

Pour Na-Ni-SeH, la susceptibilité magnétique (Figure A2-7) augmente progressivement jusqu'à 2 K sans l'apparition d'un maximum et nous avons considéré que l'ordre magnétique n'était pas établi pour ce composé.

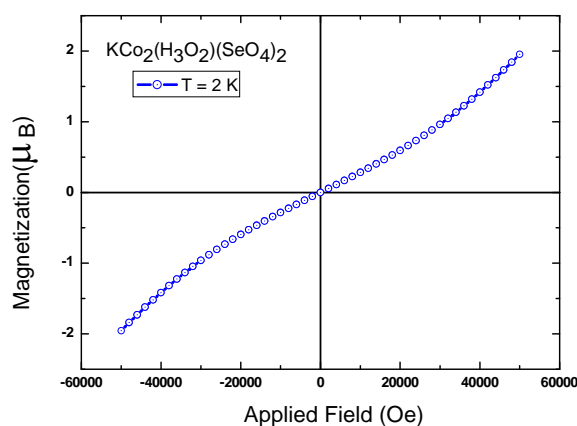
Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué des composés Na-Co-SeH et K-Co-SeH mesurées à 2 K sont présentées respectivement dans les figures II-14 et 15. Le composé Na-Co-SeH présente un comportement magnétique assez particulier à basse température. Lorsque le champ magnétique augmente, l'aimantation suit d'abord une augmentation linéaire avant l'apparition d'un changement de pente vers 12 kOe, puis tend vers une saturation de sa valeur à haut champ (50 kOe). Par application d'un champ magnétique assez fort, un renversement de spin apparaît et, en conséquence, l'aimantation du sous-réseau tourne progressivement et tend à s'aligner sur la direction du champ. Une telle transition est dénommée de type métamagnétique. L'aimantation à champ maximum de 50 kOe pour ce composé est de l'ordre de  $6,5 \mu_B$ . Une valeur de  $6,6 \mu_B$  est attendue pour une mise en ordre ferromagnétique des atomes de cobalt en tenant compte de valeurs de  $S_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$  et  $\langle g \rangle = 13/3$  pour un ion  $\text{Co}^{2+}$  à basse température et ce bon accord confirme l'hypothèse proposée.

L'aimantation en fonction du champ magnétique pour K-Co-SeH est linéaire jusqu'à environ 25 kOe avant de commencer à dévier de la linéarité. A ce stade, nous ne pouvons pas préjuger s'il s'agit d'un comportement analogue à celui de Na-Co-SeH ou d'un autre ordre. Le moment magnétique à champ maximal est de l'ordre de  $2 \mu_B$ .

Afin d'apporter des éléments supplémentaires et de corrélérer les résultats cristallographiques et magnétiques, nous avons entrepris des mesures de diffraction de neutrons à basse température, afin de déterminer les structures magnétiques des composés Na-Co-SeH et K-Co-SeH.



**Figure II-14 :** Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour Na-Co-SeH.



**Figure II-15 :** Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour K-Co-SeH.

### II.3.9 -Etude par diffraction de neutrons de la phase Na-Co-SeD

A partir des diffractogrammes neutroniques sur poudre, nous procédons de la façon suivante :

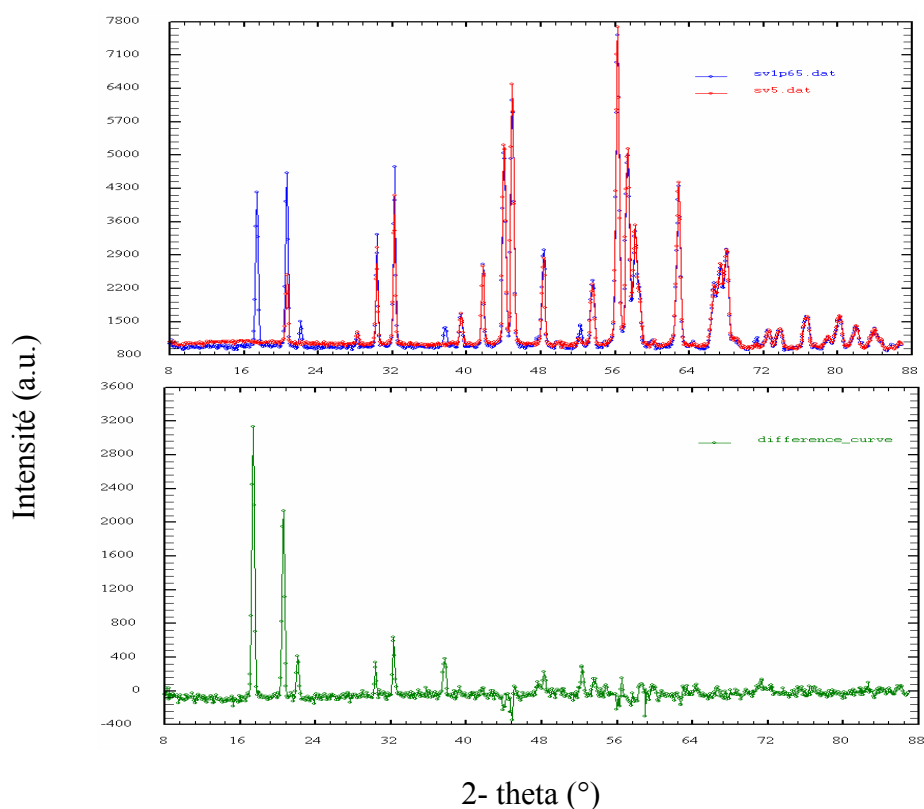
- 1) affinement de la structure cristalline dans l'état paramagnétique
- 2) détermination du vecteur de propagation pour la maille magnétique
- 3) calcul des représentations irréductibles (théorie des groupes de symétrie de Bertaut [26]) qui indiquent les modèles magnétiques possibles en accord avec la symétrie du groupe d'espace (programme Basireps [27])
- 4) choix du modèle permettant de calculer l'ensemble des raies magnétiques
- 5) affinement de ce modèle de structure magnétique en utilisant les données à la plus basse température (programme Fullprof [21]). Notons que pour les affinements de structure

magnétique, le groupe d'espace P-1 est toujours utilisé car nous ne connaissons pas la symétrie exacte de la maille magnétique

6) affinement de la structure magnétique pour les autres températures.

Les enregistrements de diffraction des neutrons sur poudre deutériée ont été réalisés sur le diffractomètre G4.1 multi-détecteurs (800 cellules) du laboratoire Léon Brillouin du CEA Saclay dans le but de déterminer la structure magnétique du composé et son évolution avec la température. Ces mesures ont été réalisées sur le même échantillon que celui utilisé pour l'enregistrement à température ambiante, échantillon pour lequel la majorité des atomes d'hydrogène a été remplacée par du deutérium. Les enregistrements ont été effectués à 11 températures différentes entre 1,65 K et 5 K. Les temps d'acquisitions ont été modifiés suivant la température, avec des temps plus longs pour les deux températures extrêmes de façon à disposer de très bonnes données pour la phase ordonnée et la phase paramagnétique.

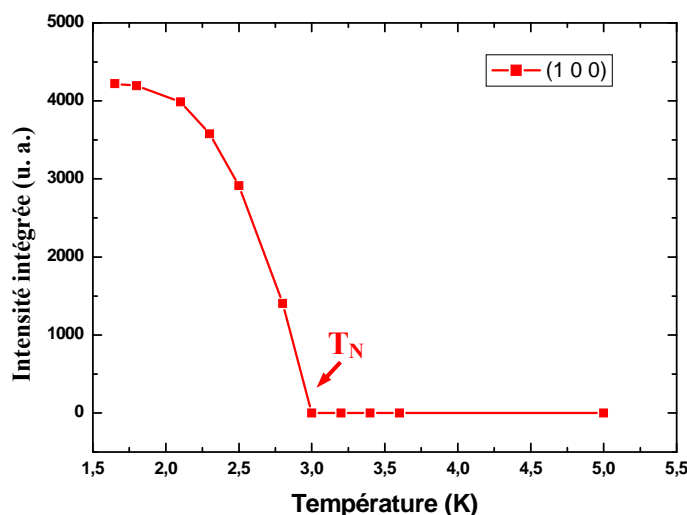
Sur la figure II-16 nous présentons deux diagrammes de diffraction neutronique, mesurés à  $T = 5$  K et à  $T = 1,65$  K, c'est-à-dire respectivement dans l'état paramagnétique et dans l'état ordonné. La comparaison de ces diffractogrammes met tout d'abord en évidence l'apparition de nouveaux pics de Bragg, d'origine magnétique, visualisés par le diagramme différence entre les données collectées aux deux températures ( $T = 1,65$  K et  $T = 5$  K).



**Figure II-16** : Diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés à 5 K (rouge) et 1,65 K (bleu) en haut ; diagramme différence en bas (vert).



L'intensité intégrée du premier pic magnétique (1 0 0) de Na-Co-SeD est présentée sur la figure II-17. La température d'ordre qui se déduit de cette courbe est semblable à celle déterminée par les mesures magnétiques, soit  $T_N = 3$  K. La température de transition d'ordre 3D correspond donc au maximum de la courbe de susceptibilité.



**Figure II-17** : Variation thermique des intensités intégrées de la raie (1 0 0).

Le diffractogramme à  $T = 5$  K est entièrement indexé sur la base d'une maille monoclinique de type Natrochalcite (groupe d'espace  $C2/m$ ). Il est en parfait accord avec la structure cristallographique déterminée lors de notre étude par diffraction des rayons X sur poudre. Ce diagramme (A2-9) nous a permis d'affiner les positions atomiques ainsi que les paramètres cristallins à basse température :  $a = 8,9300$  (4) Å,  $b = 6,3631$  (2) Å,  $c = 7,5369$  (3) Å et  $\beta = 115^{\circ},083$  (2), l'affinement réalisé avec 22 paramètres, correspond aux facteurs de confiance suivants :  $R_B = 1,09\%$ ,  $R_F = 1,39\%$ ,  $R_p = 10,5\%$ ,  $R_{wp} = 9,13\%$  et  $R_{exp} = 4,01\%$ .

En comparant l'évolution des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta$  entre l'affinement des rayons X sur poudre à température ambiante et celui à 5 K affinement neutronique, on remarque que ces paramètres augmentent très légèrement avec la température. L'augmentation relative des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  est respectivement de l'ordre de  $4,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,6 \cdot 10^{-4}$  et  $6,6 \cdot 10^{-4}$ . Quant à l'angle  $\beta$ , il reste constant dans ce domaine de température. Le volume résultant passe de  $387,88$  à  $388,4$  Å<sup>3</sup>, ce qui correspond à une faible expansion thermique volumique de  $0,13$  % sur 293 K.

Parmi les raies de Bragg observées à basse température (1,65 K), on peut distinguer soit des raies correspondant à une augmentation d'intensité de raies nucléaires présentes à 5K,

soit des raies nouvelles. La présence de ces dernières est caractéristique d'un ordre antiferromagnétique. Par ailleurs, toutes les raies magnétiques s'indexent avec les mêmes paramètres de maille que ceux de la phase paramagnétique et les raies nouvelles correspondent à des raies de diffraction normalement absentes d'après la symétrie du groupe d'espace  $C2/m$ , c'est-à-dire à des plans  $hkl$  tels que  $h+k = 2n+1$ . Ces plans ont pour indexations (100), (010), (-102), (-302), (102), (-122). On peut déduire donc que la maille magnétique est identique à la maille nucléaire et se déduit de celle-ci par un vecteur de propagation  $k = (0, 0, 0)$ . Comme le montre la courbe différence (Figure II-16), 8 raies magnétiques sont effectivement observées avec des intensités relativement importantes. De plus, une augmentation du fond continu apparaît aussi, se traduisant par une série de bosses très larges, la plus visible ayant son maximum vers  $2\theta = 17^\circ$ , effet particulièrement plus visible à 3,4 K. Ces deux types de modification des diffractogrammes : nouvelles raies de Bragg ou augmentation d'intensité de raies nucléaires et bosses dans le fond continu sont tous les deux d'origine magnétique et ont été reliés à un ordre magnétique à longue distance (OLD) pour le premier et à courte distance (OCD) pour le deuxième.

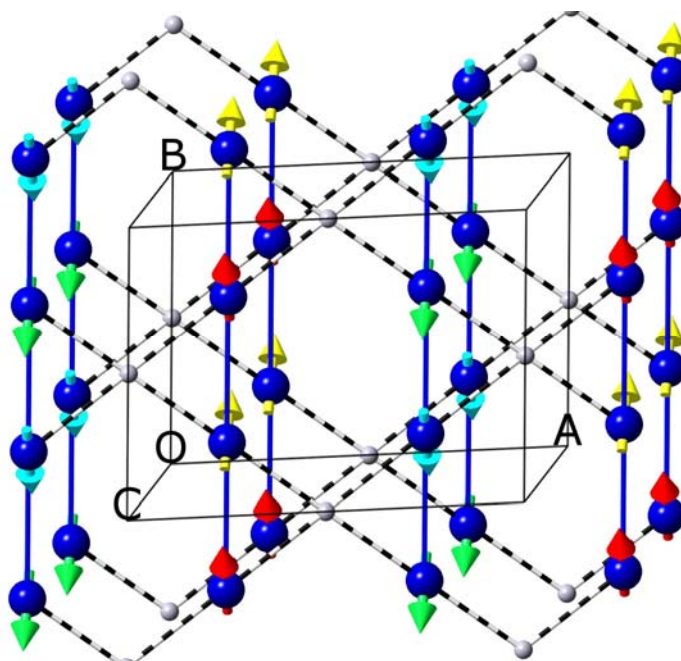
Dans un premier temps, nous allons d'abord considérer la détermination de la structure magnétique à longue distance (OLD), à partir des données enregistrées à la température la plus basse, soit 1,65 K. La réflexion magnétique la plus intense apparaissant sur le diagramme de diffraction des neutrons sur poudre à basse température (1,65 K) a pour indices, dans la maille cristallographique (100), ce qui permet de penser que la composante du moment magnétique suivant la direction  $\vec{a}$  est nulle ou très faible.

L'atome magnétique présent dans la maille cristallographique est l'ion  $\text{Co}^{2+}$ . Cet élément est en position  $4e$  de Wyckoff dans la maille élémentaire du groupe d'espace  $C2/m$  (n°12). La maille cristalline ainsi que la maille magnétique contiennent donc quatre cations  $\text{Co}^{2+}$ .

En premier lieu, nous avons testé les différents modèles issus des représentations irréductibles du groupe d'espace  $C2/m$  pour le vecteur de propagation  $k = (0, 0, 0)$ , tableau II-18. Seule  $\Gamma_4$  permet de calculer les raies magnétiques en accord avec les raies observées. La figure II-18 représente une vue de la structure magnétique de Na-Co-SeD, où ne figurent que les atomes de deutérium en gris et les atomes de cobalt en bleu, le moment magnétique a été représenté par une flèche pour chacun des atomes de cobalt. Le tableau II-19 reporte les composantes magnétiques obtenues en fin d'affinement.

**Tableaux II-18 :** Modèles magnétiques issus des représentations irréductibles RI

RI	moment	Co11 (1/4, 1/4, 0)	Co12 (3/4, 1/4, 0)	Co13 (3/4, 3/4, 0)	Co14 (1/4, 3/4, 0)
$\Gamma_2$	$M_x, M_y, M_z$	+++	-+-	---	+ - +
$\Gamma_4$	$M_x, M_y, M_z$	+++	+ - +	---	- + -

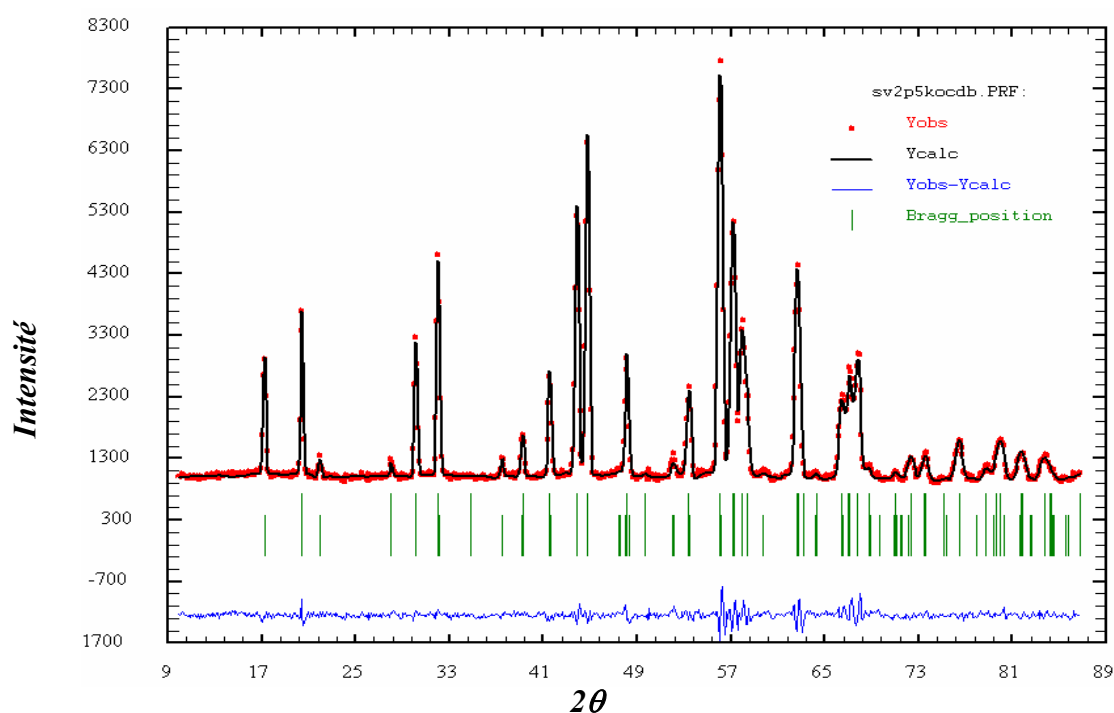
**Figure II-18:** Vue de la structure magnétique à longue distance (OLD) à 1,65 K de Na-Co-SeD.**Tableau II-19 :** Composantes du moment magnétique des atomes de cobalt dans Na-Co-SeD issues de l'affinement des données à 1,65 K avec  $R_{\text{magn}} = 4,15 \%$ 

Atome	$M_x$ ( $\mu_B$ )	$M_y$ ( $\mu_B$ )	$M_z$ ( $\mu_B$ )	$M_{\text{total}}$ ( $\mu_B$ )
Co11	0	2,51(2)	-1,29(4)	2,83(3)
Co12	0	-2,51(2)	-1,29(4)	2,83(3)
Co13	0	-2,51(2)	1,29(4)	2,83(3)
Co14	0	2,51(2)	1,29(4)	2,83(3)

Dans le modèle obtenu, on distingue 4 sous-réseaux pour les atomes de cobalt symbolisés par des flèches de différentes couleurs sur la figure II-18. Les chaînes de cobalt sont ferromagnétiques avec une composante magnétique de  $2,51(2) \mu_B$  selon l'axe  $\vec{b}$  et une

composante magnétique de  $1,29(4) \mu_B$  selon l'axe  $\vec{c}$ , le moment total faisant un angle de  $27^\circ$  avec l'axe  $\vec{b}$ . Le moment total du cobalt est de  $2,83(3) \mu_B$ , valeur un peu inférieure à la valeur attendue entre 3 et  $3,3 \mu_B$ . A l'intérieur de la couche parallèle au plan  $(\vec{a}\vec{b})$  dans laquelle les chaînes d'octaèdres sont connectées entre elles par les ions  $H_3O_2^-$  et  $SeO_4^{2-}$  (seuls les atomes H au centre de  $H_3O_2^-$  sont représentés dans la figure II-18), les moments magnétiques de deux chaînes proches voisines adoptent une disposition antiferromagnétique cantée. Par contre, deux couches voisines, décalées de  $c$ , adoptent la même disposition des composantes des moments magnétiques.

Si les intensités des raies nucléaires et magnétiques sont convenablement calculées, le modèle OLD ne prend pas en compte la présence des bosses observées dans le fond continu. Elles n'apparaissent significativement qu'à partir de 2,5 K, sont plus marquées ensuite et se maintiennent jusqu'à 5 K, dernière température d'enregistrement. Leur présence a été attribuée à l'existence d'un ordre magnétique à courte distance (OCD). Pour en tenir compte, nous avons introduit une deuxième phase magnétique avec le même modèle structural que la phase OLD. L'affinement conduit à ne retenir que la composante suivant la direction  $\vec{b}$  avec la séquence (+ - +), car la composante  $M_z$  n'est pas significative. La figure II-19 reporte les diffractogrammes calculés et observés à 2,5 K tenants compte des deux phases magnétiques.



**Figure II-19** : Diffractogrammes observé (noir) et calculé (rouge) pour Na-Co-SeD enregistré à 2,5 K, avec les positions des raies de Bragg pour les trois phases (traits verticaux verts) et la différence entre profils observés et calculés (bleu).

La pertinence de l'affinement de la phase OCD sera confirmée en vérifiant que la somme des moments magnétiques des deux phases pour l'atome de cobalt, déterminée suivant la relation  $M = (M_{OLD}^2 + M_{OCD}^2)^{1/2}$ , conduit à une valeur de l'ordre de 3 à 3,3  $\mu_B$ . Ceci est bien le cas puisque la valeur obtenue à 2,5 K est égale à 3,18  $\mu_B$ . Le tableau II-20 reporte l'évolution des moments magnétiques en fonction de la température de l'enregistrement.

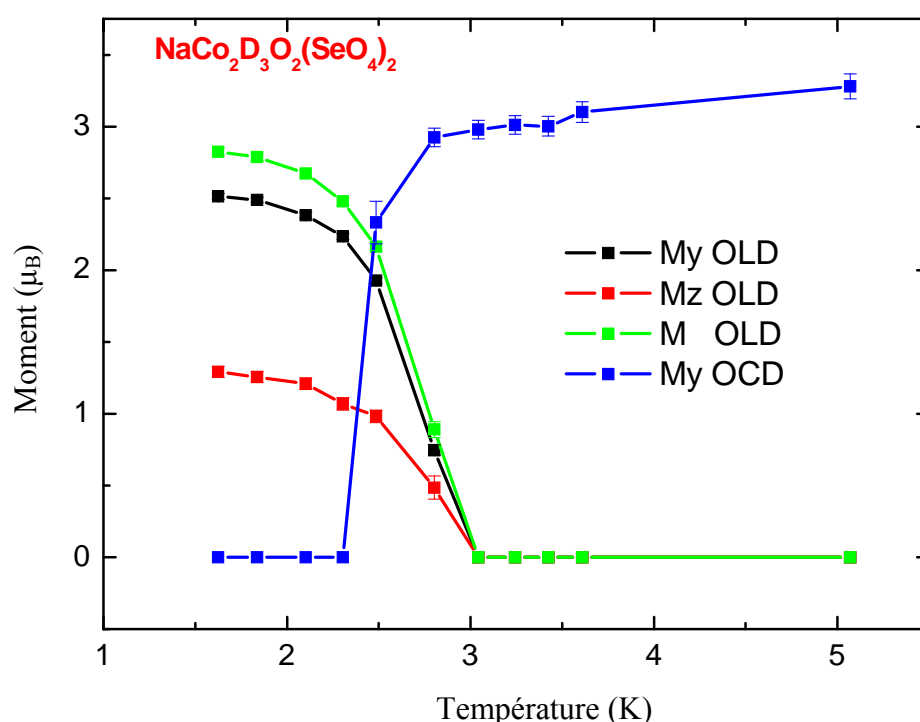
**Tableaux II-20** : Evolution des moments magnétiques en fonction de la température pour les phases OLD et OCD.

Temperature (K)	OLD			OCD	OLD + OCD
	$M_y$ ( $\mu_B$ )	$M_z$ ( $\mu_B$ )	$M$ ( $\mu_B$ )	$M_y$ ( $\mu_B$ )	$M$ ( $\mu_B$ ) *
1,65	2,51 (2)	1,29 (4)	2,83 (3)	0	2,83 (3)
1,84	2,49 (2)	1,26 (4)	2,79 (3)	0	2,79 (3)
2,10	2,38 (2)	1,21 (4)	2,67 (3)	0	2,67 (3)
2,30	2,24 (2)	1,07 (4)	2,48 (3)	0	2,48 (3)
2,49	1,93(2)	0,98(4)	2,16(3)	2,33(15)	3,18(15)
2,80	0,74(4)	0,49(8)	0,89(6)	2,92(7)	3,055(13)
3,04	0	0	0	2,98(6)	2,98(6)
3,24	0	0	0	3,01(7)	3,01(7)
3,42	0	0	0	3,00(7)	3,00(7)
3,61	0	0	0	3,10(7)	3,10(7)
5,07	0	0	0	3,28(9)	3,28(9)

$$* M = [M_{(OLD)}^2 + M_{(OCD)}^2]^{1/2}$$

Les affinements des données acquises aux différentes températures de mesure nous ont permis de suivre l'évolution de la direction et de l'amplitude des moments magnétiques pour les phases OLD et OCD en augmentant la température de 1,65 à 5 K. La structure magnétique OLD est observée pour toutes les températures inférieures à  $T_N$ . La phase OCD n'a été affinée que pour les données enregistrées à  $T \geq 2,5$  K. Cependant, elle est sûrement présente à plus basse température mais l'intensité des bosses correspondants est trop faible. Les valeurs du moment total, systématiquement inférieures à 3  $\mu_B$  pour  $T \leq 2,30$  K s'expliquent par le fait

que la phase OCD n'a pas été affinée. De plus, ces valeurs un peu faibles peuvent aussi avoir pour origine le domaine de température exploré très proche de  $T_N$ . En effet, le moment magnétique augmente en descendant la température mais n'a peut-être pas atteint sa valeur maximale à 1,65 K. Dans la phase OLD, le moment magnétique garde une orientation sensiblement constante avec la température, faisant un angle de l'ordre de  $27^\circ$  avec l'axe  $\vec{b}$ . Dans la phase OCD, la longueur de cohérence varie peu, passant de 6,1(6) à 3,3(4) Å entre 2,80 et 5,05 K. Les variations thermiques des moments magnétiques du cobalt sont reportées sur la figure II-20.

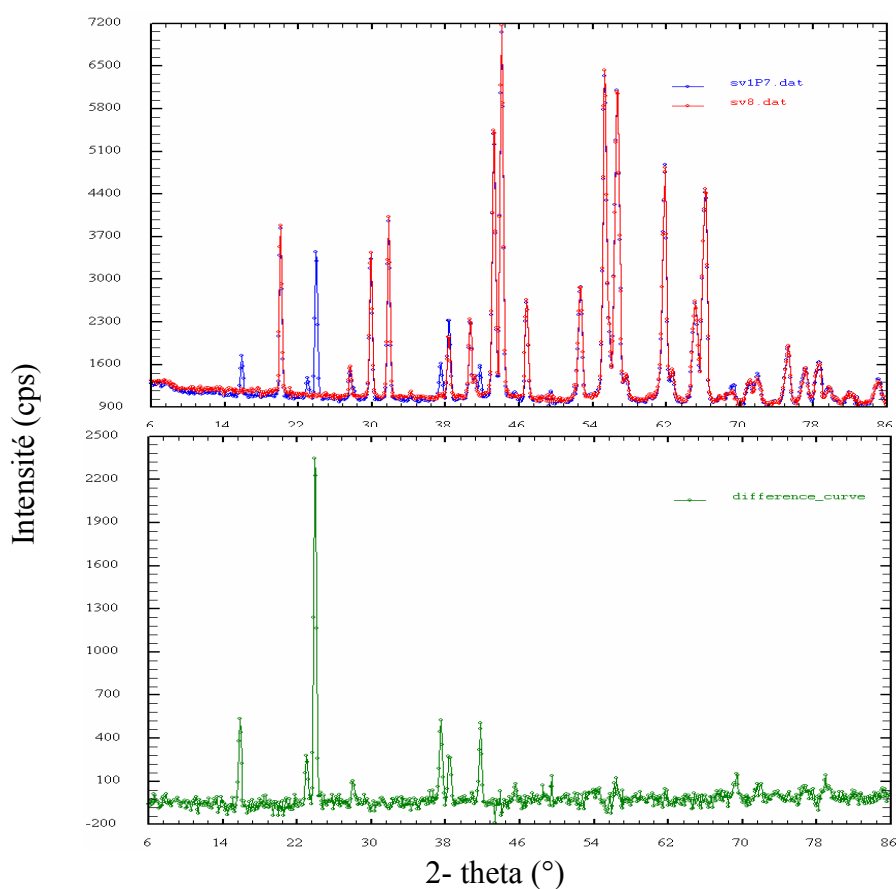


**Figure II-20** : Variations thermiques des moments magnétiques de  $\text{Co}^{2+}$  pour les phases OLD et OCD de Na-Co-SeD.

La considération de la figure II-20 montre que les composantes magnétiques  $M_y$  et  $M_z$  dans la phase OLD décroissent régulièrement quand  $T$  augmente de 1,65 à 2,80 K et s'annulent à  $2,80 < T < 3,04$  K. La température de transition  $T_N$  est légèrement inférieure à celle déterminée par la susceptibilité magnétique.

### II.3.10-Etude par diffraction de neutrons de la phase K-Co-SeD

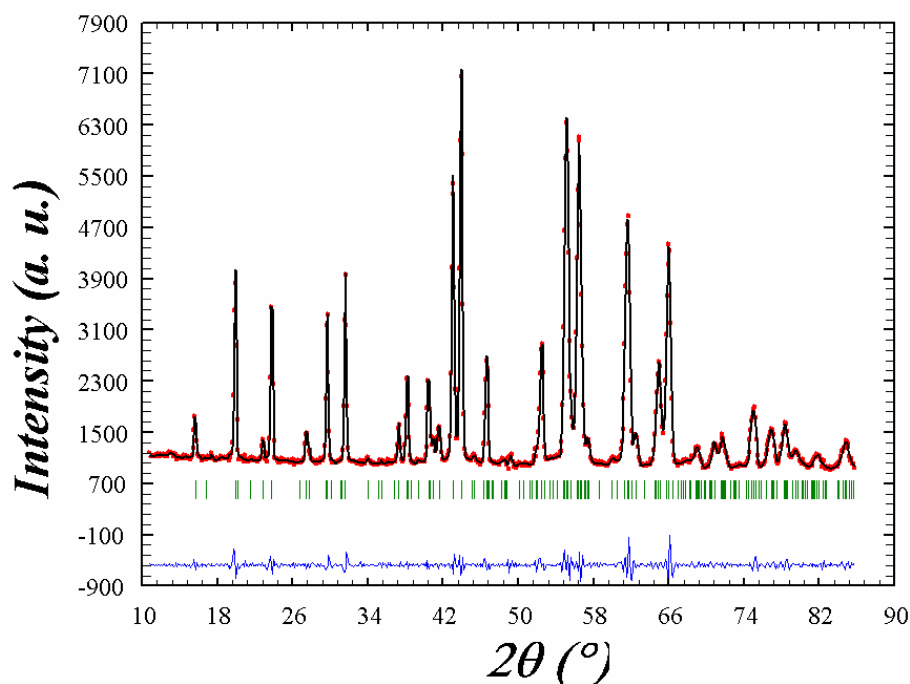
Pour déterminer la structure magnétique de K-Co-SeD, nous avons enregistré une série de 9 diagrammes de diffraction des neutrons dans un domaine de température allant de 1,8 à 8 K (spectromètre G4.1,  $\lambda = 2,4226 \text{ \AA}$ ). Sur la figure II-21 sont reportés les diffractogrammes enregistrés dans les domaines paramagnétique (8 K) et antiferromagnétique (1,8 K), ainsi que celui qui représente la différence 1,8 K - 8 K. 6 raies nouvelles apparaissent clairement sur ces figures, la septième raie ( $38,38^\circ 2\theta$ ) étant située à la même position qu'une raie nucléaire. Ces contributions d'origine magnétique sont caractéristiques de la mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de cobalt, en accord avec les mesures magnétiques.



**Figure II-21** : Diffractogrammes de neutrons enregistrés à 8 K (rouge) et 1,8 K (bleu) et leur différence (vert).

Les raies magnétiques observées ne s'indexent pas avec les paramètres de la maille nucléaire. Le vecteur de propagation  $k$  est donc différent de  $(0, 0, 0)$ . De ce fait, la première étape de la détermination de la structure magnétique de K-Co-SeD consiste à identifier le vecteur de propagation  $k$ . Celui-ci doit permettre d'indexer toutes les raies magnétiques et le vecteur de propagation  $k = (0, 0, \frac{1}{2})$  conduit à ce résultat. La maille magnétique correspond à

un doublement de la maille nucléaire suivant l'axe  $\bar{c}$ . La figure II-22 présente les diffractogrammes observés et calculés en pattern Matching avec le vecteur de propagation  $k = (0, 0, \frac{1}{2})$ . On constate que toutes les raies magnétiques sont bien indexées.



**Figure II-22** : Diffractogrammes observé enregistré à 1,8 K (rouge) et calculé en pattern Matching avec  $k = (0, 0, \frac{1}{2})$  (noir) pour K-Co-SeD avec les positions des raies de Bragg (traits verticaux) et la différence entre profils observé et calculé (bleu).

La deuxième étape consiste à identifier les éléments de symétrie du groupe  $G_k$  déduits des éléments de symétrie du groupe d'espace  $G$  de la structure nucléaire du composé avant l'apparition de l'ordre magnétique qui laissent le vecteur  $k$  invariant, afin de déterminer les représentations irréductibles du groupe  $G_k$ .

Le groupe  $G_k$  est défini par les opérateurs de symétrie du groupe d'espace  $C2/m$  laissant invariant le vecteur de propagation  $k = (0, 0, \frac{1}{2})$ . Les opérateurs de symétrie du groupe  $G_k$  sont identiques à ceux du groupe  $C2/m$ . Ils sont indiqués dans le Tableau II-21.



**Tableau 21:** Composantes rotationnelles des opérateurs de symétrie du groupe  $G_k$ .

Opérateur de symétrie	coordonnées	Composante rotationnelle	Notation des tables de Kovalev
1	x,y,z	1	h1
2	-x,y,-z	2 (0,y,0)	h3
-1	-x,-y,-z	-1	h25
m	x,-y,z	m (x,0,z)	h27

Les représentations irréductibles du groupe  $G_k$  sont présentées dans le tableau II-22. Elles sont extraites du fichier de sortie du logiciel BasIreps disponible dans le logiciel FullProf\_Suite [21]. Ces représentations irréductibles peuvent être retrouvées dans les tables de Kovalev [28]. Pour le groupe d'espace  $C2/m$  appliqué au vecteur de propagation  $k = (0, 0, \frac{1}{2})$ , on trouve quatre représentations irréductibles réelles notées  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$  et  $\Gamma_4$ . En tenant compte de la position de Wyckoff  $4e$  pour l'ion de cobalt, ce nombre se réduit à 2,  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_3$ , dont les fonctions de base sont représentées sur le tableau II-23.

**Tableau II-22:** Représentations irréductibles du groupe  $G_k$  ( $G = C2/m$  et  $k = (0, 0, \frac{1}{2})$ ).

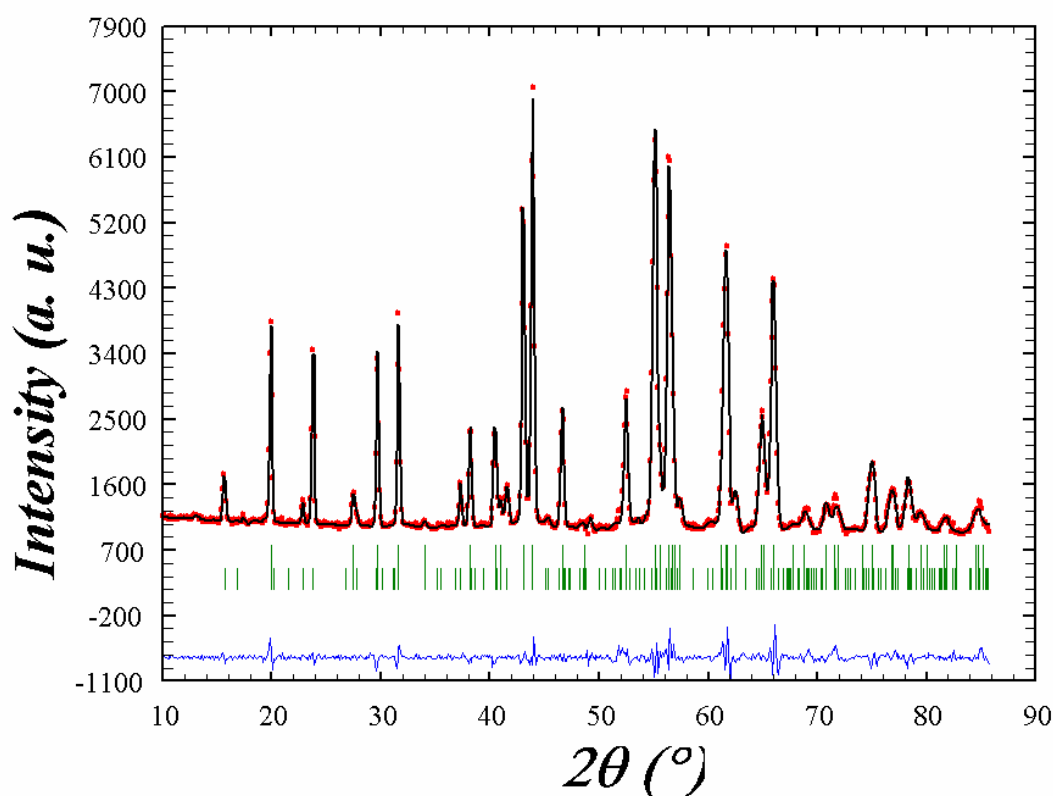
	1	2	-1	m
$\Gamma_1$	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1	-1
$\Gamma_3$	1	-1	1	-1
$\Gamma_4$	1	-1	-1	1

**Tableau II-23 :** Fonctions de base des représentations irréductibles  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_3$ .

RI	moment	Co11 ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$ )	Co12 ( $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$ )	Co13 ( $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0$ )	Co14 ( $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0$ )
$\Gamma_1$	$M_x, M_y, M_z$	+++	-+-	---	+-+
$\Gamma_3$	$M_x, M_y, M_z$	+++	+ - +	---	- + -

Si des solutions impliquant des fonctions de base associées à des représentations irréductibles  $\Gamma_i$  de rangs  $i$  différents ne sont pas interdites, on doit d'abord tester les solutions pour une même valeur de  $i$ . A l'aide du programme FullProf, nous avons tout d'abord calculé

les diffractogrammes neutroniques utilisant les modèles structuraux à partir de  $\Gamma 1$  et  $\Gamma 3$  pour les ions  $\text{Co}^{2+}$  et les avons comparés au diffractogramme expérimental. Il apparaît que  $\Gamma 3$  permet de calculer toutes les raies magnétiques. Nous avons alors affiné le modèle structural à partir des données de diffraction enregistrées à 1,7 K et la figure II-23 représente les profils obtenus. Le tableau II-24 reporte les composantes du moment magnétique des atomes de cobalt.



**Figure II-23 :** Diffractogrammes neutroniques observé (noir) et calculé (rouge) pour K-Co-SeD enregistrés à 1,7 K avec les positions des raies de Bragg (traits verticaux) pour les deux phases et la différence entre profils observé et calculé (bleu).

**Tableau II-24** : Composantes des moments magnétiques des atomes de cobalt dans K-Co-SeD à 1,7 K.

Atome	$M_x$	$M_y$	$M_z$	M
Co11 ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$ )	4,86(6)	2,04(5)	3,30(16)	5,06(5)
Co12 ( $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$ )	4,86(6)	-2,04(5)	3,30(16)	5,06(5)
Co13 ( $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0$ )	-4,86(6)	-2,04(5)	-3,30(16)	5,06(5)
Co14 ( $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0$ )	-4,86(6)	2,04(5)	-3,30(16)	5,06(5)

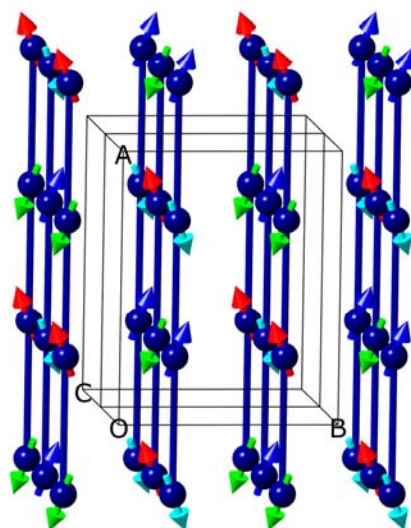
K-Co-SeD adopte donc une structure antiferromagnétique avec des composantes suivant les trois axes cristallographiques à 1,7 K. On peut aussi observer que les écarts-types varient notablement avec leur orientation avec  $M_x = 80 \sigma(M_x)$ ,  $M_y = 41 \sigma(M_y)$  et  $M_z = 21 \sigma(M_z)$ . De plus, on constate que le moment magnétique de chaque atome de cobalt atteint une valeur bien trop élevée par rapport à celle attendue,  $5,06 \mu_B$  au lieu de 3 à  $3,3 \mu_B$  couramment observée. Dans le manuel d'utilisation de Fullprof, il est indiqué : « When the magnetic structure is described using the formalism of propagation vectors, the components  $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$  no longer represent true magnetic moments ». Afin d'accéder aux vraies valeurs, nous avons alors considéré l'affinement de la structure magnétique en utilisant la maille avec  $c_{\text{mag}} = 2 c_{\text{nuc}}$ , qui permet de s'affranchir des problèmes liés au vecteur de propagation. Ceci est tout à fait possible puisque le volume de la maille magnétique n'est que le double de celui de la maille nucléaire. De plus, cette approche permettra de visualiser la distribution exacte des atomes de cobalt.

Partant de la séquence obtenue avec le vecteur de propagation, nous avons essayé plusieurs modèles incluant 8 atomes de cobalt et un seul a permis le calcul correct des intensités des raies magnétiques. Le tableau II-25 indique les valeurs des composantes des moments magnétiques des atomes de cobalt dans la maille double. A 1,7 K le moment magnétique des atomes de cobalt est de  $2,49(3) \mu_B$ , valeur qui est plus en accord avec celle attendue. Comme pour Na-Co-SeD, le fait que l'enregistrement ait été réalisé à une température qui est très proche de  $T_N$  explique la valeur un peu faible du moment magnétique. Si on compare aux valeurs de l'affinement conduit avec le vecteur de propagation, on constate qu'il existe un rapport proche de 2 (entre 1,98 et 2,08) entre les deux résultats.

**Tableau II-25:** Positions des atomes et composantes magnétiques correspondantes pour l'affinement des données à 1,7 K en utilisant la maille double  $c_{\text{mag}} = 2c_{\text{nuc}}$ .

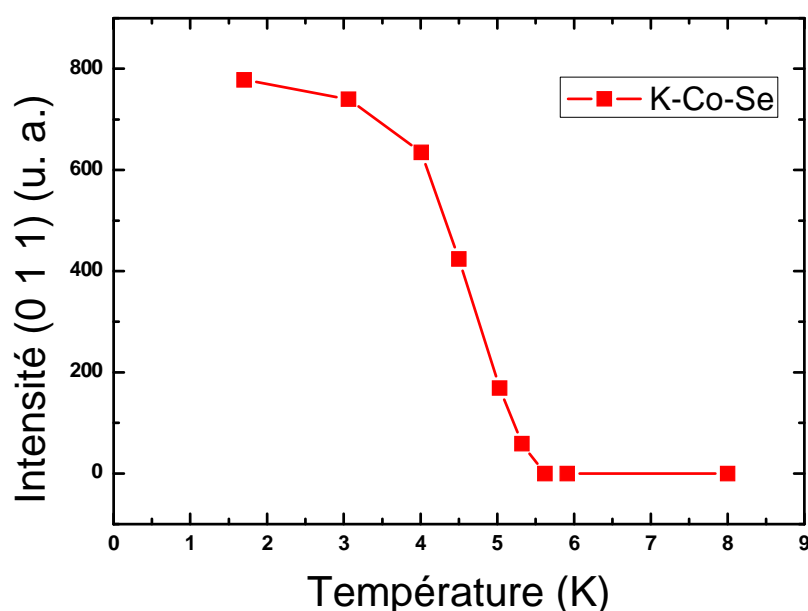
Atome Position	$M_x (\mu_B)$	$M_y (\mu_B)$	$M_z (\mu_B)$	$M (\mu_B)$
Co11 $1/4, 1/4, 0$	2,40(3)	1,03(3)	1,59(8)	2,49(3)
Co12 $3/4, 1/4, 0$	2,40(3)	-1,03(3)	1,59(8)	2,49(3)
Co13 $3/4, 3/4, 0$	-2,40(3)	-1,03(3)	-1,59(8)	2,49(3)
Co14 $1/4, 3/4, 0$	-2,40(3)	1,03(3)	-1,59(8)	2,49(3)
Co15 $1/4, 1/4, 1/2$	-2,40(3)	-1,03(3)	-1,59(8)	2,49(3)
Co16 $3/4, 1/4, 1/2$	-2,40(3)	1,03(3)	-1,59(8)	2,49(3)
Co17 $3/4, 3/4, 1/2$	2,40(3)	1,03(3)	1,59(8)	2,49(3)
Co18 $1/4, 3/4, 1/2$	2,40(3)	-1,03(3)	1,59(8)	2,49(3)

Les moments magnétiques portés par les atomes de cobalt sont couplés antiferromagnétiquement entre eux au sein des chaînes suivant la direction de l'axe  $b$  (couplages Co-O-Co), ferromagnétiquement entre les chaînes voisines au sein des couches parallèles au plan  $(\bar{a}\bar{b})$  suivant la direction de l'axe  $\bar{a}$  (couplages Co-D<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Co et Co-SeO<sub>4</sub>-Co) et les couches successives caractérisées par le couplage (Co – O – K – O – Co) sont couplés antiferromagnétiquement selon la direction de l'axe  $\bar{c}$ . On peut noter aussi que les demi-mailles se correspondent par des centres de symétrie situés en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ .



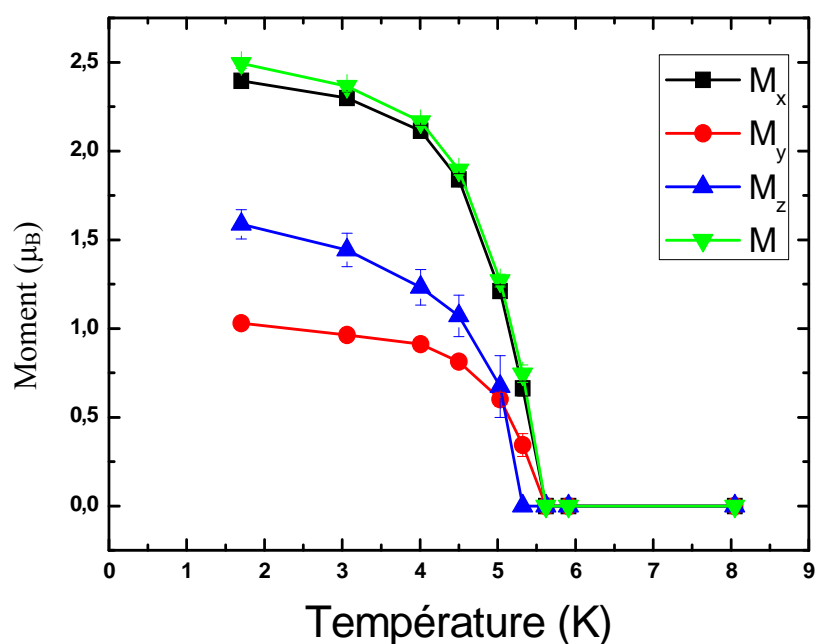
**Figure II-24:** Projection de la structure magnétique à longue distance (OLD) à 1,8 K de K-Co-SeD.

Dans le but de préciser le domaine d'existence de la phase magnétique pour K-Se-CoD, nous avons suivi la variation thermique de l'intensité intégrée de la raie magnétique la plus intense d'indices (0 1 1) (figure II-29). La transition magnétique se situe entre 5,3 et 5,6 K, valeur comparable à celle obtenue par les mesures magnétiques, 5,9 K. De plus, on constate que pour des températures proches de la transition, l'intensité suit une évolution sensiblement linéaire. Un tel comportement serait en accord avec un modèle de champ moléculaire pour un ion magnétique sans anisotropie, pour lequel le moment varie comme  $(1 - T/T_N)^{1/2}$  au voisinage de  $T_N$  et donc l'intensité de diffraction, proportionnelle au carré du moment magnétique, varie linéairement comme  $(1 - T/T_N)$ .



**Figure II-25 :** Variation thermique des intensités intégrées de la raie de diffraction magnétique (0 1 1).

Les affinements des différents diagrammes ont permis de déterminer les valeurs des moments magnétiques aux différentes températures de mesure (tableau II-26 et figure II 26). Le module du moment magnétique décroît progressivement lorsque la température augmente en suivant la même allure que celle de l'intensité du pic magnétique (0 1 1) (figure II-25). On constate que les écarts-types sont plus élevés pour la composante  $M_z$  en relation avec la dimension du paramètre cristallin dans cette direction et que cette composante devient non significative à 5,3 K.



**Figures II-26** : Evolution thermique des composantes du moment magnétique des atomes de cobalt pour K-Co-SeD.

**Tableau II-26** : Evolution des composantes du moment magnétique en fonction de la température pour K-Se-CoD dans la maille double  $c_{\text{mag}} = 2c_{\text{nuc}}$ .

T (K)	$M_x$ ( $\mu_B$ )	$M_y$ ( $\mu_B$ )	$M_z$ ( $\mu_B$ )	$M$ ( $\mu_B$ )	$R_{\text{mag}}$ (%)
1,70	2,40(3)	1,03(3)	1,59(8)	2,49(3)	5,93
3,06	2,30(3)	0,96(3)	1,44(9)	2,36(3)	6,10
4,01	2,11(3)	0,91(3)	1,23(10)	2,17(3)	6,77
4,50	1,84(3)	0,81(3)	1,07(12)	1,89(3)	7,72
5,03	1,21(4)	0,60(4)	0,67(17)	1,27(4)	13,7
5,32	0,66(4)	0,34(7)	0	0,75(5)	28,8
5,62	0	0	0	0	
5,91	0	0	0	0	
8,05	0	0	0	0	

### II.3.11- Conclusions

La synthèse hydrothermale nous a permis d'obtenir des sélénates basiques de structure Natrochalcite pour les composés Na-Ni-SeH, K-Ni-SeH, Na-Co-SeH, K-Co-SeH et

K-Mn-SeH. Dans cette série, on peut observer que le composé Na-Mn-SeH n'a pas été obtenu, peut-être en raison des dimensions respectives des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mn}^{2+}$  qui ne permettent pas d'insérer leurs polyèdres de coordination dans la structure. Ce même composé n'a pas non plus été mentionné dans la littérature. Le composé correspondant de potassium, K-Mn-SeH, a dû être préparé dans un mélange eau + éthanol, ce qui n'est pas le cas pour les autres compositions.

Les analyses thermiques ont permis de suivre la stabilité thermique de ces composés qui se décomposent avec perte d'eau puis de  $\text{SeO}_3$ . Pour les composés contenant Co et Mn, une oxydation de l'élément a lieu et complique l'interprétation. La stabilité dépend fortement de la nature de l'élément de transition avec  $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}$  en accord avec les distances  $\text{M}^{\text{II}}-\text{O}$ . La nature de l'alcalin influe peu.

Une attribution de la nature des bandes de vibration infrarouge a été proposée, ce travail ayant été facilité grâce à la comparaison des spectres des composés hydrogénés et deutériés.

Si les paramètres de maille ont pu être facilement obtenus et ont confirmé le type structural Natrochalcite à l'aide des affinements en pattern Matching, l'affinement des structures sur poudre a posé des problèmes pour certains composés. Nous avons attribué ces difficultés à des problèmes d'orientations préférentielles. Les structures sur monocristal des composés Na-Ni-SeH et K-Ni-SeH ont permis d'obtenir des données complémentaires sur les composés Natrochalcite. En ce qui concerne l'ion  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ , nous n'avons pas pu faire un choix définitif quant à la position de l'atome H central pour Na-Ni-SeH alors que pour K-Ni-SeH, le modèle avec cet atome dédoublé paraît plus justifié.

Les mesures magnétiques ont révélé que tous les composés sauf Na-Ni-SeH présentaient une transition d'ordre antiferromagnétique à basse température.

Des rendements suffisants ayant été obtenus pour Na-Co-SeD et K-Co-SeD, nous avons pu envisager la détermination des structures magnétiques de ces composés à partir de données de diffraction neutronique sur poudre. Pour Na-Co-SeD, le moment magnétique est orienté dans le plan  $(\bar{b}\bar{c})$  et on observe la présence concomitante d'une phase magnétique d'ordre à courte distance. Pour K-Co-SeD, une structure modulée commensurable est observée avec un doublement du paramètre  $c$  et le moment magnétique a une composante suivant les trois axes cristallographiques.

---

## **Chapitre-2-**

# **COMPOSES A BASE DE MOLYBDATES**

---



## Chapitre-2-

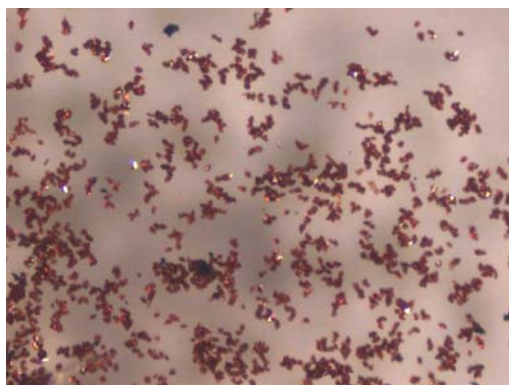
### II.4-Composés à base de molybdates

#### II.4.1- Synthèse

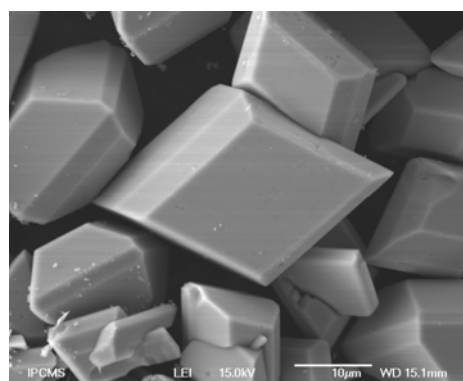
Dans le but de mettre en évidence l'effet de la substitution anionique du groupement séléniate par le groupement molybdate sur les propriétés structurales et magnétiques, nous avons voulu préparer des phases de type Natrochalcite contenant Na et K comme éléments alcalins. Quatre composés ont été obtenus : Na-Fe-Mo, K-Mn-Mo, K-Fe-Mo et K-Co-Mo. La synthèse d'échantillons polycristallins assez purs de ces phases nécessite un contrôle de plusieurs paramètres (température, temps de réaction et proportions molaires des réactifs). Les conditions et principales étapes de synthèse de ces quatre composés sont les suivantes :

❖  $\text{NaFe}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_2$  (Na-Fe-MoH) et  $\text{KFe}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_2$  (K-Fe-MoH)

Na-Fe-MoH et K-Fe-MoH ont été synthétisés en conditions hydrothermales à partir d'un mélange de sulfate de fer (II) heptahydraté  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1,85 g, 6,65 mmol) et de molybdate de sodium dihydraté  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4,84 g, 20 mmol) ou de molybdate de potassium  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  (4,76 g, 20 mmol), c'est-à-dire avec un excès d'ions molybdates. Le volume final du mélange (40 mL) a été introduit dans une bombe hermétique et placée dans une étuve à 210°C pendant 24 heures. Nous avons utilisé de l'eau distillée chaude préalablement bouillie pour empêcher l'oxydation du fer (II). Après refroidissement, des cristaux de Na-Fe-MoD (Figure II-27) ou de K-Fe-MoH (photo II-1) sont obtenus avec un rendement de l'ordre 93% et 85% respectivement. Les produits ont été lavés à l'eau distillée, à l'alcool et à l'acétone puis filtrés pour éliminer l'excès de produit qui n'a pas réagi.



**Photo II-1** : Cristaux de  $\text{KFe}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_2$



**Figure II-27** : Image MEB de Na-Fe-MoD.

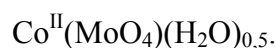
❖  $\text{KMn}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_2$  (K-Mn-MoH) et  $\text{KCo}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_2$  (K-Co-MoH)

Le composé K-Mn-MoH a été synthétisé en condition hydrothermale à partir d'un mélange de chlorure de manganèse (II) tétrahydraté  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1,979 g, 10 mmol) et acide molybdique  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  (2,429 g, 15 mmol) avec un rapport molaire de 1:1,5. Ce mélange a été dissous dans 35 ml d'eau chaude préalablement bouillie. A la suspension jaune obtenue, on ajoute 5 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH (1,98 g à 85 % en poids, 30 mmol). Au final, une solution de 40 mL de couleur beige clair est obtenue, mise dans une chemise en téflon de 125 ml, introduite dans une bombe hydrothermale et portée à 150°C pendant deux jours. Après refroidissement par immersion de l'autoclave dans l'eau, le produit obtenu sous forme de poudre avec un rendement de l'ordre de 88% est filtré sur Buchner, lavé à l'eau, à l'éthanol et enfin à l'acétone et séché à l'air libre.

La synthèse de K-Co-MoH sous forme de poudre mauve clair peut s'effectuer principalement de la même manière que dans le cas de K-Mn-MoH. Cependant, nous avons utilisé le chlorure de cobalt (II) hexahydraté comme produit de départ. Le rendement de cette réaction est de l'ordre de 88%.

Quelle que soit la composition considérée, nous avons fait varier plusieurs paramètres : la température, le volume d'eau et la durée de la synthèse pour synthétiser des produits avec le minimum de phases parasites. Dans le cas du composé de cobalt, deux phases supplémentaires ont été identifiées dans certaines conditions,  $\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ . De plus, à cause de la faible stabilité des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ , des précautions doivent être prise pour éviter la formation des oxydes de manganèse ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et/ou  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) et de cobalt ( $\text{Co}_2\text{O}_3$  et/ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) : traitement hydrothermal à une température inférieure à 150°C avec un temps de réaction qui ne dépasse pas deux jours. Le tableau suivant récapitule les essais conduisant aux composés  $\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ .

**Tableau II-27:** Conditions d'obtention des composés  $\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2\text{MoO}_4$  et



Phases obtenues	Masse des réactifs (g)	Température (°C)	Durée (h)	Volume d'eau (ml)
$\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2\text{MoO}_4$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,97) $\text{H}_2\text{MoO}_4$ (0,81) KOH (0,66)	235	24	40
$\text{Co}^{\text{II}}(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,24) $\text{H}_2\text{MoO}_4$ (0,76) KOH (0,62)	150	42	40

❖ Synthèse avec l'eau lourde D<sub>2</sub>O

En vue de réaliser des enregistrements de diffraction neutronique, les composés deutériés correspondants, Na-Fe-MoD, K-Mn-MoD, K-Fe-MoD et K-Co-MoD ont été préparés selon le même processus, en utilisant de l'eau lourde D<sub>2</sub>O. La substitution H par D se révèle nécessaire du fait du facteur de diffusion neutronique incohérente élevé de l'hydrogène qui donne naissance à une augmentation du fond continu et à un mauvais rapport signal/bruit, ce qui peut gêner l'analyse ultérieure. Le diffractogramme RX pour chaque composé obtenu se révèle semblable à celui du composé hydrogéné et aucune phase parasite n'est détectée dans la limite de sensibilité de cette technique. Tous les produits obtenus en utilisant de l'eau lourde D<sub>2</sub>O sont sous forme de poudre. La figure II-28 révèle les morphologies des composés K-Mn-MoD et K-Co-MoD. Les cristallites synthétisées sont très petites avec des dimensions variant entre 70 et 330 nm

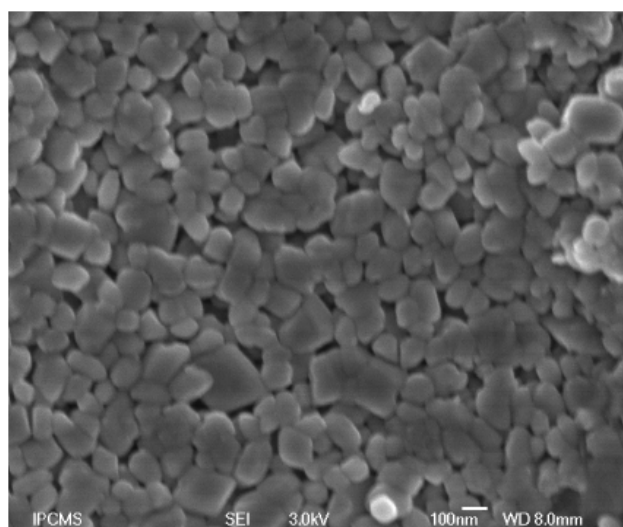


Figure 28(a)

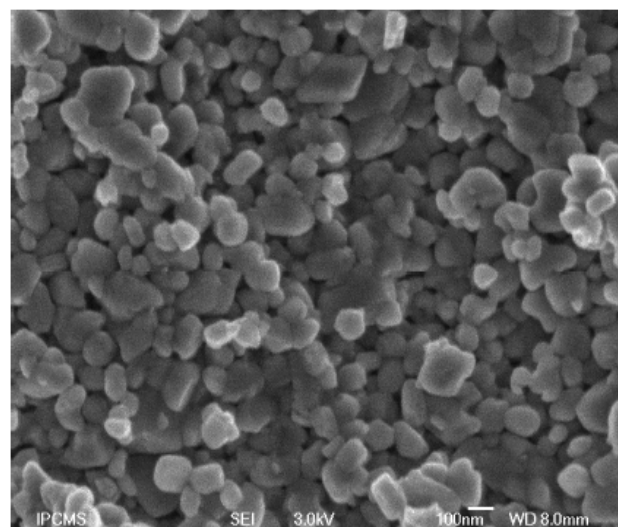


Figure 28(b)

**Figure II-28** : Morphologies des composés K-Mn-MoD (a) et K-Co-MoD (b)

#### II.4.2- Analyses chimiques

Les analyses ont été effectuées pour les composés K-Mn-MoD, K-Fe-MoD et Na-Fe-MoD par la méthode ICP. Les valeurs moyennes des teneurs en éléments, trois analyses pour chaque échantillon, sont portées dans le tableau II-28.

**Tableau II-28** : Teneurs mesurées et calculées en Na, K, Mo, Mn et Fe des composés K-Mn-MoD, K-Fe-MoD et Na-Fe-MoD.

Echantillon	Pourcentage %	Na	K	Mo	M <sup>II</sup>
K-Mn-Mo	Calculé	-	7,76	38,08	21,08
	Trouvé	-	6,52	37,50	22,35
	Ecart (%)	-	15,98	1,5	6,02
K-Fe-Mo	Calculé	-	7,73	37,94	22,09
	Trouvé	-	6,45	36,06	23,84
	Ecart (%)	-	16,56	4,96	7,92
Na-Fe-Mo	Calculé	4,07	-	39,19	22,81
	Trouvé	4,37	-	37,00	22,84
	Ecart (%)	7,37	-	5,69	0,13

#### II.4.3- Stabilité thermique

Les composés K-Mn-MoH, K-Co-MoH, K-Fe-MoH et Na-Fe-MoH ont été soumis à une analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG) sous air et argon (Annexe 2). L'allure générale des courbes d'analyse thermique pour les deux composés K-Mn-MoH et K-Co-MoH sont similaires. Dans le cas de K-Mn-MoH, les courbes d'ATG-ATD sont présentées figure II-29. Pour l'analyse sous air, figure II-29 (a), une seule perte est observée sur la courbe d'ATG entre 255 et 380 °C, accompagnée par un pic endothermique sur la courbe ATD dont le maximum est à 342 °C et a été attribuée au départ du groupe H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> sous forme de molécules d'eau. La perte de masse expérimentale (4,94%) est proche de la perte de masse théorique (5,36%) si l'on considère la réaction :



À une température plus élevée de l'ordre de 712 °C on observe une augmentation de poids associée à l'oxydation du manganèse selon la réaction suivante :



Une expérience complémentaire d'analyse thermogravimétrique couplée a été réalisée sous argon pour le même composé, figure II-29 (b). Celle-ci met en évidence un comportement un peu différent de celui observé sous air. La perte de masse expérimentale (5,46%) à 332 °C est plus proche de la perte théorique (5,36%), l'écart plus élevé observé sous air pouvant s'expliquer par l'oxydation de l'oxyde MnO issu de la décomposition du

composé par perte de groupe  $\text{H}_3\text{O}_2$ . Une prise de masse continue à plus haute température apparaît, liée à la présence de traces d'oxygène dans l'argon.

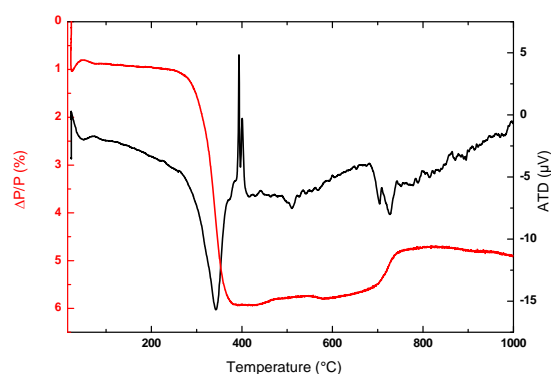


Figure 29(a)

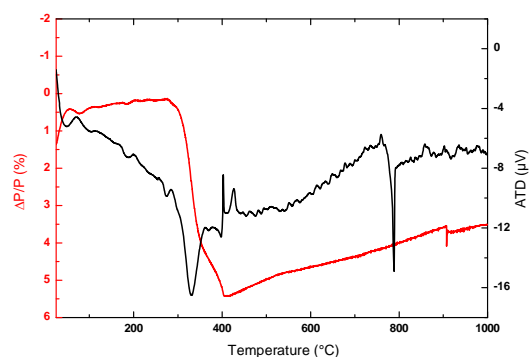
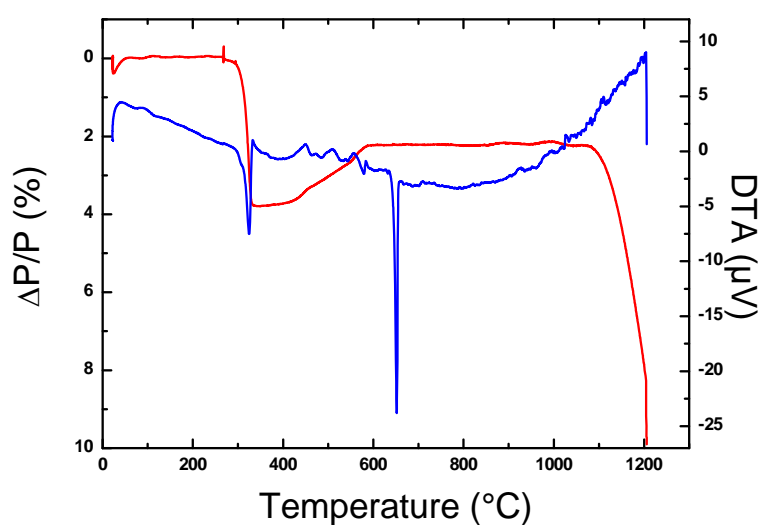


Figure 29(b)

**Figure II-29** : Courbes d'analyses thermiques différentielle et gravimétrique de K-Mn-MoH, (a) sous air (b) sous argon.

Pour Na-Fe-MoH, les analyses thermiques différentielle et gravimétrique ont été réalisées sous air avec une vitesse de chauffe de  $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ , figure II-30. Une première perte commence vers  $285^\circ\text{C}$  et se poursuit jusqu'à  $340^\circ\text{C}$  avec un pic en ATD à  $325^\circ\text{C}$ . La perte de masse est de 3,8 %, soit environ une molécule d'eau.



**Figure II-30** : Courbes ATG-ATD de Na-Fe-MoH sous air

Cette valeur est plus faible que celle attendue (5,33%) pour 1,5 molécule d'eau provenant de  $H_3O_2$ . Un résultat très proche est observé sous argon, la perte atteignant 4,2 %. Cet écart est attribué au fait que l'oxyde de fer FeO libéré lors du départ de l'eau s'oxyde, l'oxydation étant réduite sous argon. La prise de poids concomitante au départ de l'eau diminue la valeur de la perte globale. Une prise de poids progressive a ensuite lieu jusqu'à 590°C avant un plateau correspondant à une perte de poids par rapport au début d'enregistrement de 2,23 %. Une autre perte débute vers 1080°C mais n'a pas pu être suivie jusqu'au bout. Un diffractogramme RX sur un échantillon préalablement calciné à 360°C, c'est-à-dire au niveau du plateau suivant le départ de  $H_2O$ , révèle la présence de seulement trois raies de diffraction à  $d = 3,3917, 3,2937$  et  $3,1821 \text{ \AA}$  pouvant être attribuées aux formes allotropiques  $\alpha$  et  $\beta$  de  $FeMoO_4$  (JCPDS 22-1115 et 22-628). Cependant, une conclusion définitive ne peut pas être tirée avec si peu de raies. Après calcination à 600°C, le produit est bien cristallisé et son diffractogramme est caractéristique de la présence de  $Na_2MoO_4$ ,  $Fe_2(MoO_4)_3$  et  $Fe_2O_3$  (JCPDS 12-773, 30-1195 et 33-664). La perte de poids entre 20 et 590°C calculée d'après l'équation:



conduit à une perte calculée de 2,2 % en très bon accord avec la valeur observée de 2,23 %.

Pour K-Fe-MoH, un diffractogramme RX effectué sur une poudre calcinée à 800°C révèle la présence de  $KFe(MoO_4)_2$  et  $Fe_2O_3$ .

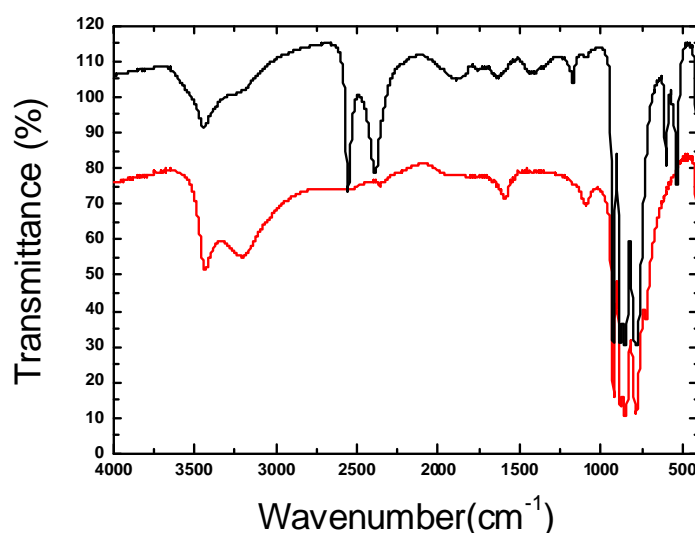
Le tableau II-29 rassemble les valeurs des variations de poids calculées et observées des composés de type Natrochalcite à base de molybdates.

**Tableau II-29** : Pertes calculées et observées des composés K-Mn-MoH, K-Co-MoH  
K-Fe-MoH et Na-Fe-MoH.

Composés	Perte $H_3O_2$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$\Delta P/P_{calc}$ (%)	$\Delta P/P_{obs}$ (%)
K-Mn-MoH	255-380	342	5,36	4,94
K-Co-MoH	310-430	380	5,48	5,11
K-Fe-MoH	207-379	308	5,33	2,33
Na-Fe-MoH	285-340	325	5,51	3,80

#### II.4.4- Etude par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge, figure II-31, des composés K-Mn-MoH préparé dans l'eau et K-Mn-MoD dans l'eau lourde ( $D_2O$ ) montrent différentes bandes qui peuvent être associées soit aux vibrations des groupes OH et  $H_2O$  soit à celle des groupes molybdate, les secondes n'étant pas déplacées par le remplacement de H par D. Les spectres infrarouge pour les différents échantillons de type Natrochalcite à base de molybdate sont similaires (Annexe 2). Nous limiterons donc notre présentation aux composés K-Mn-MoH et K-Mn-MoD.



**Figure II-31** : Spectres infrarouge de K-Mn-MoH (rouge) et K-Mn-MoD (noir)

Aux deux bandes observées vers  $3435$  et  $3215\text{ cm}^{-1}$  dans le composé hydrogéné correspondent deux bandes vers  $2556$  et  $2390\text{ cm}^{-1}$  soit un rapport moyen  $\nu(O-D)/\nu(O-H) = 0,743$  proche du facteur attendu de  $(18/2 \times 17)^{1/2} = 0,728$  par remplacement de H par D. La vibration  $\delta(H_2O)$  est déplacée de  $1590$  à  $1173\text{ cm}^{-1}$  alors que la bande à  $1092\text{ cm}^{-1}$  se déplace dans la zone des vibrations des ions molybdate. De même, à la bande  $\gamma(OH)$  située à  $534\text{ cm}^{-1}$  dans le composé K-Mn-MoD correspond une bande vers  $723\text{ cm}^{-1}$  dans le composé K-Mn-MoH.

Dans le domaine correspondant aux vibrations des groupes molybdate [29], on observe une bande fine vers  $923(926)\text{ cm}^{-1}$  relative à la vibration d'élongation symétrique  $\nu_1$  de  $MoO_4$ . Les bandes observées vers  $879(926)$ ,  $850(853)$  et  $786(785)\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation asymétrique  $\nu_3$ . La bande vers  $405(418)\text{ cm}^{-1}$  pourrait être attribuée à la vibration  $\nu_4$  du tétraèdre  $MoO_4^{2-}$ .

#### II.4.5- Diffraction des rayons X sur poudre

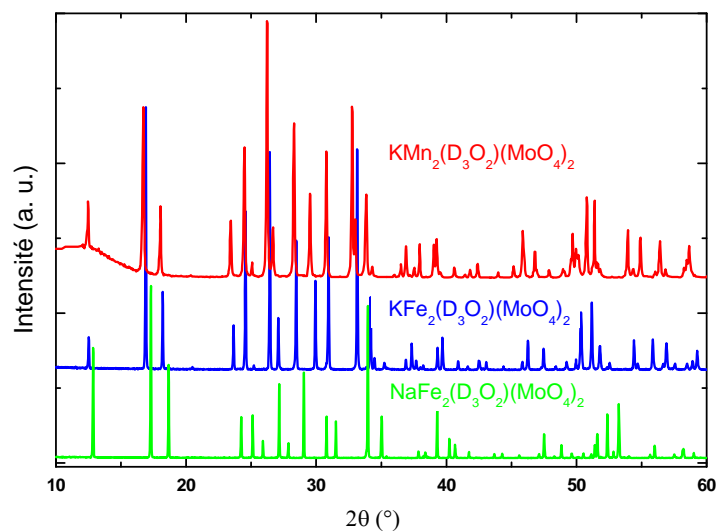
Pour vérifier la pureté et déterminer les paramètres de maille des composés K-Mn-MoD, K-Fe-MoD, K-Co-MoD et Na-Fe-MoD, les diffractogrammes de ces composés ont été enregistrés au moyen d'un diffractomètre Bruker D8 avec la radiation ( $\text{CuK}\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ ). L'enregistrement des diagrammes a été réalisé dans le domaine angulaire  $5-90^\circ$  en  $2(\theta)$ , avec un pas de mesure de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) et un temps de comptage de 13 secondes par pas. L'affinement du profil du diagramme a été effectué par la méthode de Rietveld en utilisant l'option « Pattern Matching » du programme Fullprof.

Les diffractogrammes des échantillons K-Mn-MoD, K-Fe-MoD et Na-Fe-MoD sont reportés dans la figure II-32. Les diffractogrammes présentent de fortes similitudes avec les composés de type Natrochalcite [9] avec la même séquence des raies de diffraction et un décalage notable de l'un à l'autre. Ce décalage est plus important lorsque la nature du cation alcalin change (K-Fe-MoD et Na-Fe-MoD).

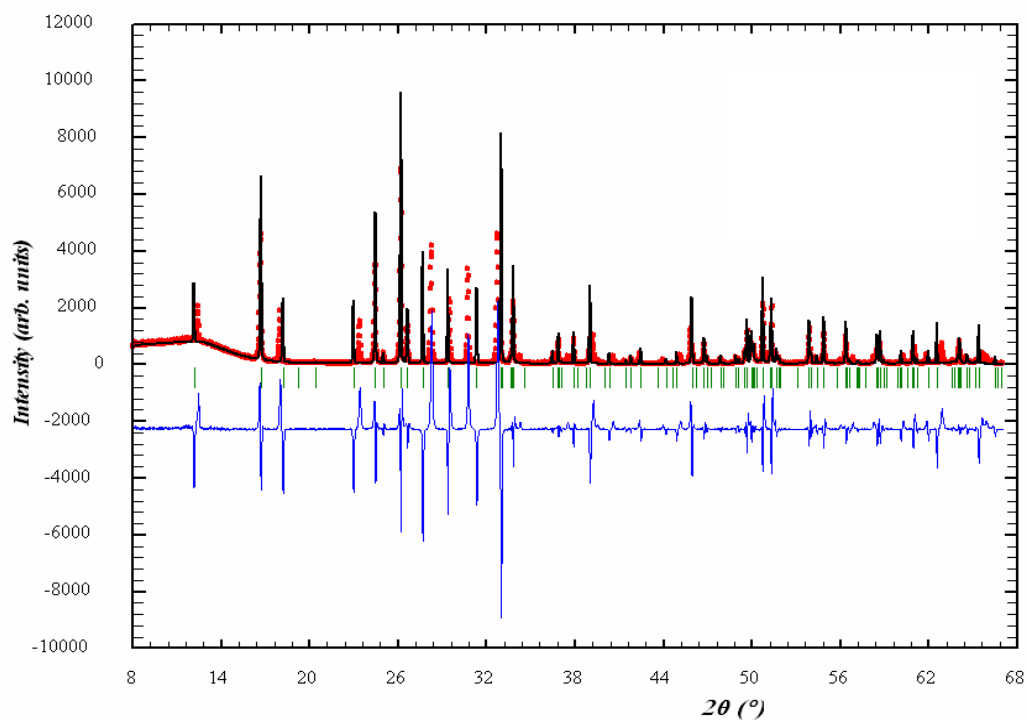
Le programme DICVOL04 [30] a été alors utilisé pour déterminer les paramètres de maille des différentes phases et nous illustrerons l'approche réalisée pour K-Mn-MoD. Pour ce composé, DICVOL04 propose les paramètres suivants :

$a = 9,4631(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,6845(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,8956(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112^\circ,939(6)$  et  $V = 459,95 \text{ \AA}^3$  avec des facteurs de mérite élevés,  $M(20) = 51,6$ ,  $F(20) = 75,2$  et  $F(54) = 37,9$  qui permettent d'indexer les 54 raies observées sur le diffractogramme. Ces paramètres correspondent bien à ceux que l'on attend d'une structure de type Natrochalcite. Nous avons donc procédé à l'affinement en Pattern Matching du diffractogramme RX correspondant. Il apparaît clairement que certaines raies ne sont pas indexées en utilisant les paramètres issus de DICVOL04, ce qui est contradictoire avec le résultat du calcul effectué par ce programme, figure II-33. Cependant, DICVOL04 réalise l'indexation dans le groupe d'espace sans extinctions  $P2/m$  alors que l'affinement a été réalisé avec le groupe d'espace  $C2/m$  caractéristique des phases de type Natrochalcite. On peut par ailleurs remarquer que pour Na-Fe-MoD l'ensemble des pics de Bragg a été indexé avec le groupe d'espace  $C2/m$ . Afin de résoudre ce problème, nous avons recherché un autre groupe d'espace possible. L'observation des plans  $hkl$  montre que la condition de présence  $h+k+l = 2n$  est respectée, ce qui amène au groupe spatial  $I2/m$ , équivalent de  $C2/m$  mais obtenu en conservant le paramètre  $a$  et en prenant comme axe  $c$  la diagonale de  $ac$ . Ce résultat a été confirmé en utilisant le programme Wingx [31].





**Figure II-32** : Diffractogrammes des composés K-Mn-MoD, K-Fe-MoD et Na-Fe-MoD



**Figure II-33** : Diffractogrammes de K-Mn-MoD expérimental, calculé et leur différence avec C2/m comme groupe d'espace.

Le choix du groupe d'espace  $I2/m$  permet alors d'indexer les diffractogrammes des composés K-Mn-MoD, K-Fe-MoD et K-Co-MoH et le tableau II-30 regroupe leurs paramètres de maille.

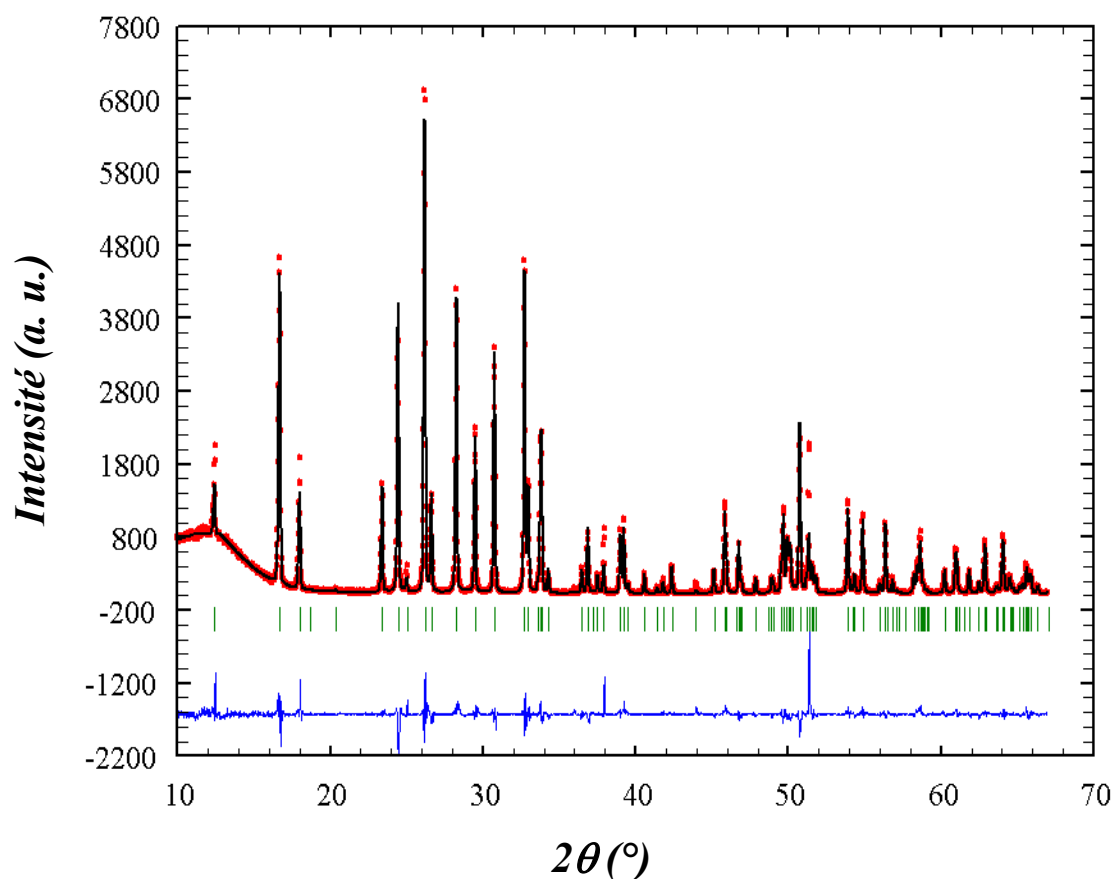
**Tableau II-30** : Paramètres de maille des composés K-Mn-MoD, K-Fe-MoD, K-Co-MoH ( $I2/m$ ) et Na-Fe-MoD, Na-Co-MoD et Na-Ni-MoD ( $C2/m$ ).

Composé	Groupe d'espace	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
K-Mn-MoD		9,4635(2)	6,6862(2)	7,8965(2)	112,9261(12)	460,18(2)
K-Fe-MoD	<b><math>I2/m</math></b>	9,3976(1)	6,5780(1)	7,8481(1)	112,7056(5)	447,55(1)
K-Co-MoD		9,3655(1)	6,4879(1)	7,8596(1)	113,5496(5)	437,80(1)
Na-Fe-MoD		9,5017(2)	6,4044(1)	7,6500 (1)	116,0153(7)	418,35(1)
Na-Co-MoD [8]	<b><math>C2/m</math></b>	9,3930(7)	6,3320(5)	7,6255(6)	115,877(4)	408,1(1)
Na-Ni-MoD [8]		9,3180(10)	6,2547(6)	7,5926(8)	115,844(4)	398,2(1)

Nous avons alors repris la résolution structurale pour bien vérifier que la structure des composés de K se déduisait bien du modèle Natrochalcite et n'impliquait pas une modification plus importante. La totalité des intensités des réflexions obtenues à la fin de l'affinement « Pattern Matching » de K-Mn-MoD ont été utilisées comme données afin de déterminer les positions des atomes lourds, en utilisant les méthodes directes par l'intermédiaire du programme SHELXS [22]. Cela nous a permis de localiser, le molybdène, le manganèse et le potassium dans les sites  $4i$ ,  $4e$  et  $2c$  respectivement.

Après affinement des positions atomiques en utilisant le programme d'affinement SHELXL [23], les atomes d'oxygène ont été localisés à partir d'une succession d'affinements suivis de synthèses de Fourier différences. Les atomes d'oxygène OD, O1 et O3 sont en site  $4i$  et O2 en site  $8j$ . Les positions atomiques ainsi obtenues ont permis l'affinement du diffractogramme de poudre par méthode de Rietveld. Cet affinement a été aussi réalisé pour les autres composés.

Les résultats finaux des affinements par la méthode de Rietveld sont répertoriés aux tableaux II-31 et II-32 et la figure II-34 présente les profils de raies après affinement pour K-Mn-MoD. Pour les composés K-Co-MoH, K-Fe-MoD et Na-Fe-MoD les profils de raies après affinement sont représentés dans l'annexe 2. Les principales distances interatomiques, distorsion et les valences de liaisons pour les composés K-Mn-MoD, K-Fe-MoD, K-Co-MoH et Na-Fe-MoD sont regroupés dans les tableaux A2-(a)1 et A2-(b)1 (Annexe 2).



**Figure II-34** : Profils observé (rouge) et calculé du diffractogramme de poudre de K-Mn-MoD avec la position des raies de Bragg (vert) et la différence entre profils observé et calculé (bleu).

**Tableau II-31** : Détails de l'affinement Rietveld pour les composés K-Mn-MoD, K-Fe-MoD, K-Co-Mo et Na-Fe-MoD, ( $\lambda$  Cu  $K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

	K-Mn-MoD	K-Fe-MoD	K-Co-MoH	Na-Fe-MoD
Groupe d'espace	$I2/m$	$I2/m$	$I2/m$	$C2/m$
Paramètres de maille :				
a (Å)	9,4636 (1)	9,3983 (1)	9,3655 (1)	9,5023 (5)
b (Å)	6,6862 (1)	6,5781 (1)	6,48793 (9)	6,4046 (3)
c (Å)	7,8969 (1)	7,8483 (1)	7,8596 (1)	7,6502 (4)
$\beta$ (°)	112,9279 (7)	112,7057 (7)	113,5496 (5)	116,0186 (21)
V (Å <sup>3</sup> )	460,20 (1)	447,60 (1)	437,80 (1)	418,40 (4)
Z	2	2	2	2
Domaine angulaire en $2\theta$ (°)	10 – 67	5 – 90	10 – 67	5 – 90
Pas de mesure ( $2\theta$ )	0,02	0,02	0,02	0,02
Temps de comptage (s)	62	30	63	30
R <sub>p</sub>	12,3	21,0	14,6	31,5
R <sub>wp</sub>	16,1	25,1	15,7	41,1
R <sub>Bragg</sub>	5,78	14,0	5,37	29,6
R <sub>F</sub>	3,93	7,56	5,45	22,5

**Tableau II-32** : Positions atomiques obtenues par affinement par la méthode de Rietveld pour K-Mn-MoD, K-Fe-MoD, K-Co-MoH et Na-Fe-MoD.

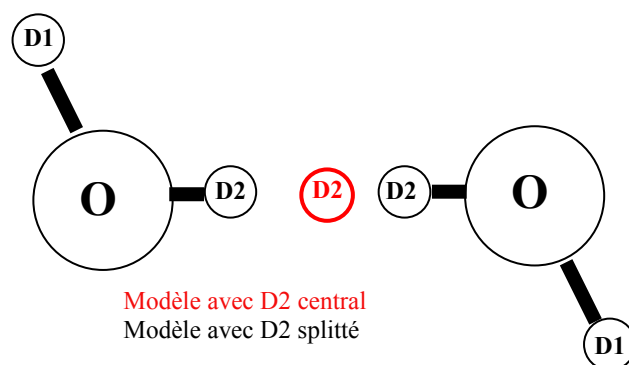
Atomes	K-Mn-MoD	K-Fe-MoD	K-Co-MoH	Na-Fe-MoD	Occupation	
A <sup>+</sup>	x/a	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,25
	y/b	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	
	z/c	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	
M <sup>II</sup>	x/a	0,7500	0,7500	0,7500	0,2500	0,5
	y/b	0,7500	0,7500	0,7500	0,2500	
	z/c	0,7500	0,7500	0,7500	0,0000	
Mo	x/a	0,4168 (3)	0,4204 (3)	0,4119 (4)	0,0872 (6)	0,5
	y/b	0,5000	0,5000	0,5000	0,0000	
	z/c	0,7017 (3)	0,7000 (4)	0,7006 (4)	0,2859 (8)	
OD/H	x/a	0,8528 (12)	0,8416 (17)	0,8491 (17)	0,3495 (35)	0,5
	y/b	0,5000	0,5000	0,5000	0,0000	
	z/c	0,9342 (17)	0,9379 (23)	0,9375 (26)	0,9481(45)	
O1	x/a	0,2842 (15)	0,3171 (19)	0,2800 (21)	0,9046(30)	0,5
	y/b	0,5000	0,5000	0,5000	0,0000	
	z/c	0,8032 (18)	0,7867 (22)	0,7833 (22)	0,9597 (51)	
O 2	x/a	0,9669 (11)	0,9597 (13)	0,9616 (15)	0,4460 (20)	1
	y/b	0,7910 (11)	0,7973 (15)	0,7918 (15)	0,7116(28)	
	z/c	0,7127 (12)	0,7276 (16)	0,7211 (20)	0,2635 (27)	
O 3	x/a	0,3161 (15)	0,3256 (19)	0,3111 (24)	0,7915 (40)	0,5
	y/b	0,5000	0,5000	0,5000	0,0000	
	z/c	0,4785 (18)	0,4502 (23)	0,4589 (29)	0,8111 (48)	

Si les facteurs de Bragg ( $R_{\text{Bragg}}$  et  $R_{\text{F}}$ ) et de profil ( $R_{\text{p}}$  et  $R_{\text{wp}}$ ) ont des valeurs convenables pour K-Mn-MoD et K-Co-MoH, celles-ci sont trop élevées pour K-Fe-MoD et Na-Fe-MoD. L'affinement des données de diffraction RX n'a pas non plus permis de trouver la position des atomes H(D). Un diffractogramme neutronique à 300 K sur K-Mn-MoD a permis de compléter nos résultats et d'obtenir des paramètres bien plus précis.

#### II.4.6- Diffraction des neutrons à température ambiante

La diffraction neutronique sur poudre permet une meilleure localisation du deutérium car sa longueur de diffusion est importante vis-à-vis des autres éléments en présence, ce qui n'est pas le cas pour les rayons X. Les mesures de diffraction neutronique sur poudre ont été réalisées à température ambiante sur le spectromètre haute résolution 3T2 au Laboratoire Léon Brillouin (LLB, Saclay) avec une longueur d'onde  $\lambda = 1,22525 \text{ \AA}$ , pour localiser notamment les atomes de deutérium. De plus, la faible longueur d'onde, le domaine angulaire de mesure et l'enregistrement des données avec un multi-détecteur permettent d'obtenir des diffractogrammes de grande qualité. L'indexation du diffractogramme et les conditions d'extinction observées sont en accord avec le groupe d'espace  $I2/m$  et les paramètres de maille obtenus par affinement sont  $a = 9,4649(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,6868(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,8983(4) \text{ \AA}$  et  $\beta = 112,935(2)$ . Ces valeurs sont très proches de celles obtenues par diffraction X sur poudre.

L'affinement de la structure par méthode de Rietveld a ensuite été réalisé à partir des données obtenues par affinement des diffractogrammes RX. Les positions des atomes de deutérium (D) ont été obtenues par calcul d'une différence de Fourier tridimensionnelle. D'après la littérature, le groupement  $\text{D}_3\text{O}_2$  peut être décrit par deux modèles : D2 sur un centre de symétrie ou D2 partagé sur deux positions de part et d'autre du centre de symétrie que nous nommerons position splittée (Figure II-35). Nous avons essayé les deux modèles et le tableau II-33 résume les résultats des affinements correspondants.



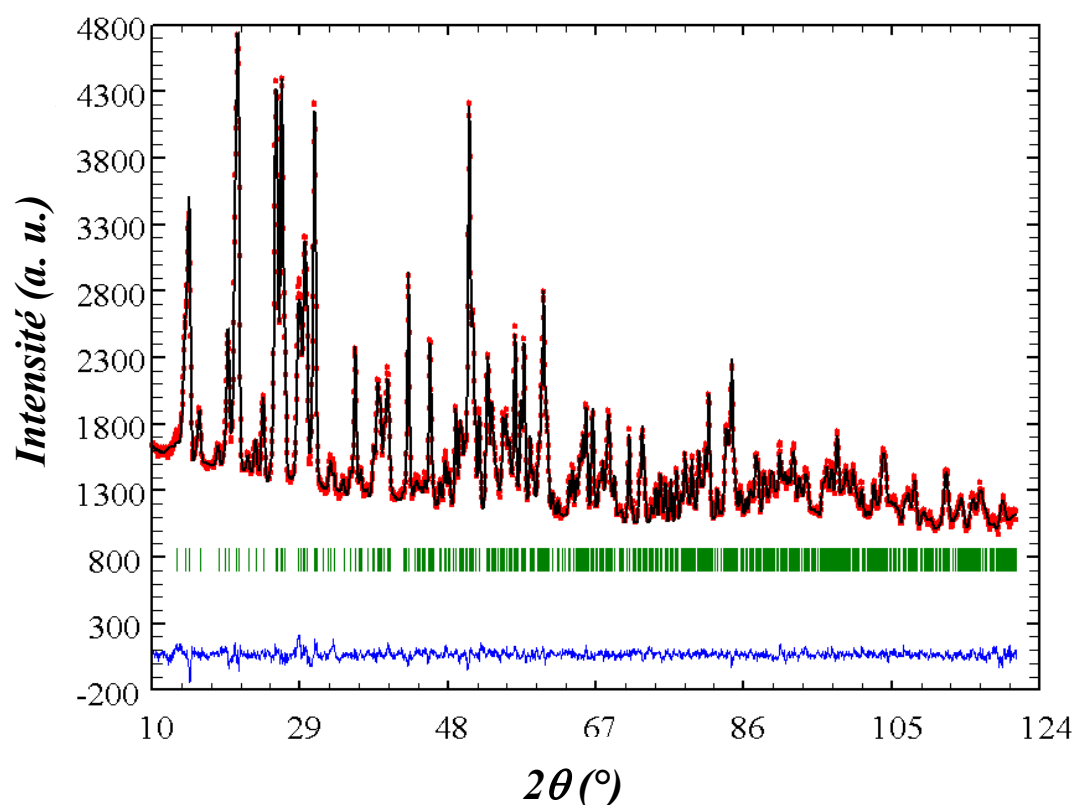
**Figure II-35** : Modèles avec D2 central et splitté du groupement  $\text{D}_3\text{O}_2$ .

**Tableau II-33** : Résultats comparés des affinements avec D2 centré ou splitté.

Paramètre	D2 centré	D2 splitté
R <sub>p</sub> (%)	2,68	2,51
R <sub>wp</sub> (%)	1,82	1,78
R <sub>B</sub> (%)	5,93	5,89
R <sub>F</sub> (%)	6,09	5,88
GoF	2,52	2,15
x/a D2	0	0,0262(8)
y/b D2	½	½
z/c D2	0	0,0031(11)
B (Å <sup>2</sup> ) D2	4,05(14)	2,54(13)
B (Å <sup>2</sup> ) D1	2,38(7)	2,31(6)

On constate que tous les facteurs de mérite sont significativement plus faibles pour le modèle splitté. De plus, pour ce dernier, les valeurs des coefficients d'agitation thermique des deux atomes D sont plus homogènes que pour le premier. Ceci nous a permis de déduire que le modèle D2 splitté du groupement D<sub>3</sub>O<sub>2</sub> est le plus plausible.

Les résultats d'affinement des diagrammes de diffraction de neutrons mesurés à 300 K sont présentés dans le tableau II-34 et sur la figure II-36.



**Figure II-36** : Profils observé (rouge) et calculé de K-Mn-MoD à 300 K (diffractomètre 3T2) avec la position des raies de Bragg (vert) et la différence entre profils observé et calculé (bleu).

**Tableau II-34** : Résultats d'affinement du diagramme de diffraction neutronique sur poudre du composé K-Mn-MoD à température ambiante (diffractomètre 3T2,  $\lambda = 1,22525 \text{ \AA}$ ).

Paramètres de maille		Conditions de l'affinement			
a (Å)	9,4649(5)	R <sub>p</sub>	5,89		
b (Å)	6,6868(3)	R <sub>wp</sub>	5,88		
c (Å)	7,8983(4)	R <sub>B</sub>	2,51		
$\beta$ (°)	112,935(2)	R <sub>F</sub>	1,78		
Volume de maille [Å <sup>3</sup> ]	460,37(4)	GoF	2,15		
Groupe d'espace	<i>I</i> 2/m	Domaine angulaire en 2 $\theta$ (°)	10 – 120,95		
Z	2	Pas de mesure (2 $\theta$ )	0,05		
Positions atomiques					
Atome	x/a	y/b	z/c	B (Å <sup>2</sup> )	Occupation
Mo	0,41653(18)	0,5	0,70379(22)	0,94(2)	0,5
Mn	0,75	0,75	0,75	1,31(5)	0,5
K	0,0	0,5	0,5	1,37(7)	0,25
OD	0,8508(2)	0,5	0,9341(3)	1,33(3)	0,5
O1	0,2825(2)	0,5	0,8036(3)	1,72(4)	0,5
O2	0,96590(14)	0,78454(18)	0,72562(17)	1,35(2)	1,0
O3	0,3139(2)	0,5	0,4553(3)	1,35(3)	0,5
H1	0,1821(3)	0,5	-0,0360(3)	2,31(6)	0,056(1)
D1	0,1821(3)	0,5	-0,0360(3)	2,31(6)	0,444(1)
H2	0,0262(8)	0,5	0,0031(11)	2,54(13)	0,033(1)
D2	0,0262(8)	0,5	0,0031(11)	2,54(13)	0,217(1)

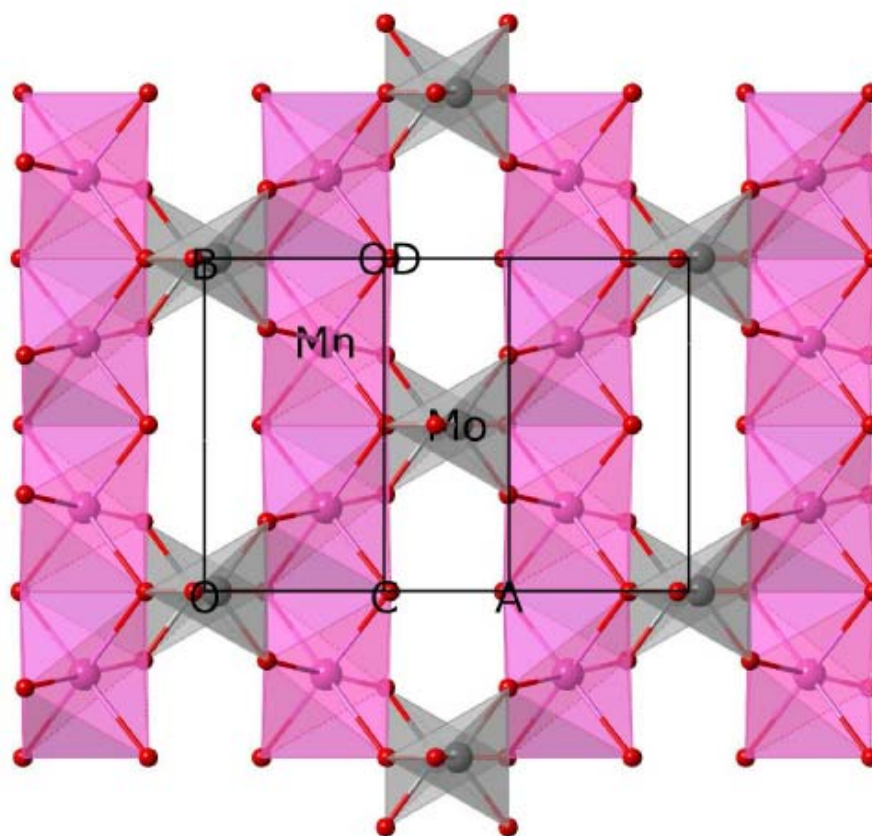
$$D/(D+H) = 0,88$$

#### II.4.7-Description de la structure de K-Mn-MoD

Elle est effectuée à partir des résultats de l'affinement des données de diffraction neutronique sur poudre (300 K, diffractomètre 3T2). K-Mn-MoD cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial *I*2/m avec deux unités formulaires par maille. Les atomes K, Mn<sup>II</sup> et Mo occupent tous des positions spéciales, respectivement *2c*, *4e* et *4i* ; les atomes d'oxygène sont distribués sur quatre sites indépendants, OD, O1 et O3 sur une position

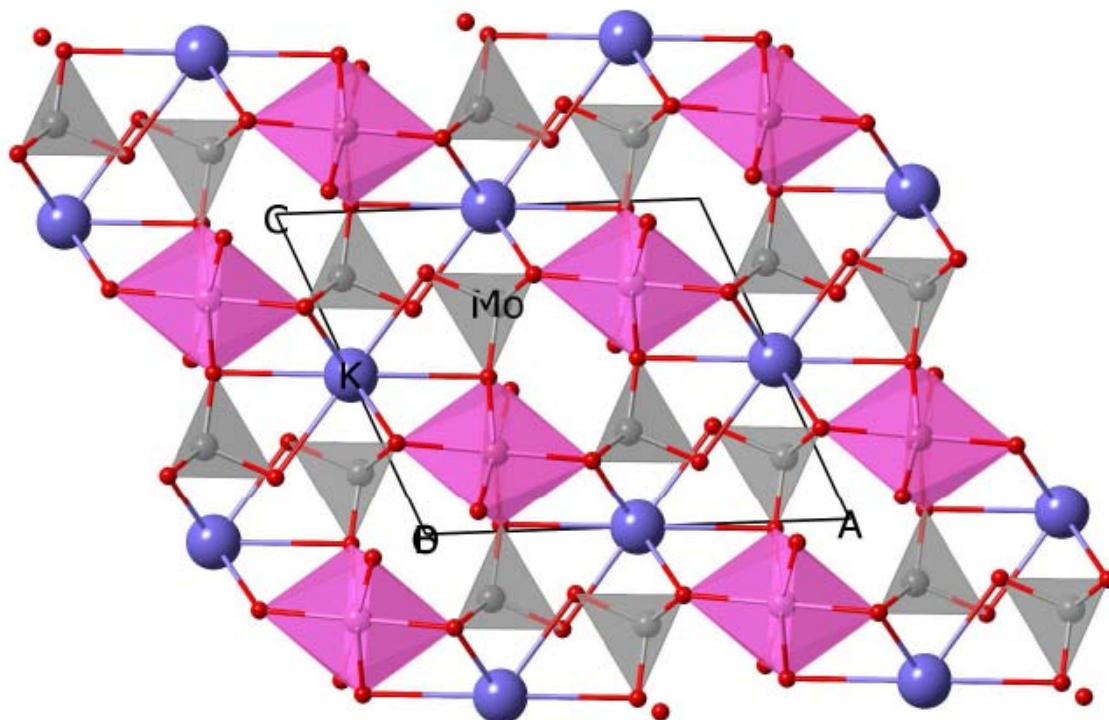
spéciale de type  $4i$  et O2 en position générale. La structure de ces composés peut être décrite à partir d'un assemblage tridimensionnel d'octaèdres  $Mn^{II}O_6$  et  $KO_6$ , de tétraèdres  $MoO_4$  et d'ions  $D_3O_2^-$ . Les principales caractéristiques géométriques de ces groupements sont données dans le tableau II-35. L'atome de manganèse engage deux liaisons avec chacun des trois atomes d'oxygène OD, O2 et O3 pour former des octaèdres. Ces derniers sont connectés entre eux par la mise en commun d'une arête OD-O3 pour donner une chaîne infinie qui se développe le long de la direction  $\vec{b}$ , figure II-37. Ces chaînes infinies d'octaèdres  $M^{II}O_6$  ont déjà été observées dans les composés de type Natrochalcite [9], comme les composés à base de séléniate présentés précédemment.

Les chaînes d'octaèdres  $Mn^{II}O_6$  sont reliées entre elles par les tétraèdres  $MoO_4$  et l'ion  $D_3O_2^-$  donnant naissance à des couches infinies qui se développent dans un plan parallèle à l'axe  $\vec{b}$  et à la diagonale de  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ . Les ions alcalins  $K^+$ , en environnement octaédrique, sont localisés dans l'espace disponible entre les doubles couches, figure II-38.



**Figure II-37** : Développement des chaînes  $Mn^{II}O_6$  le long de la direction  $\vec{b}$  dans la structure de K-Mn-MoD.



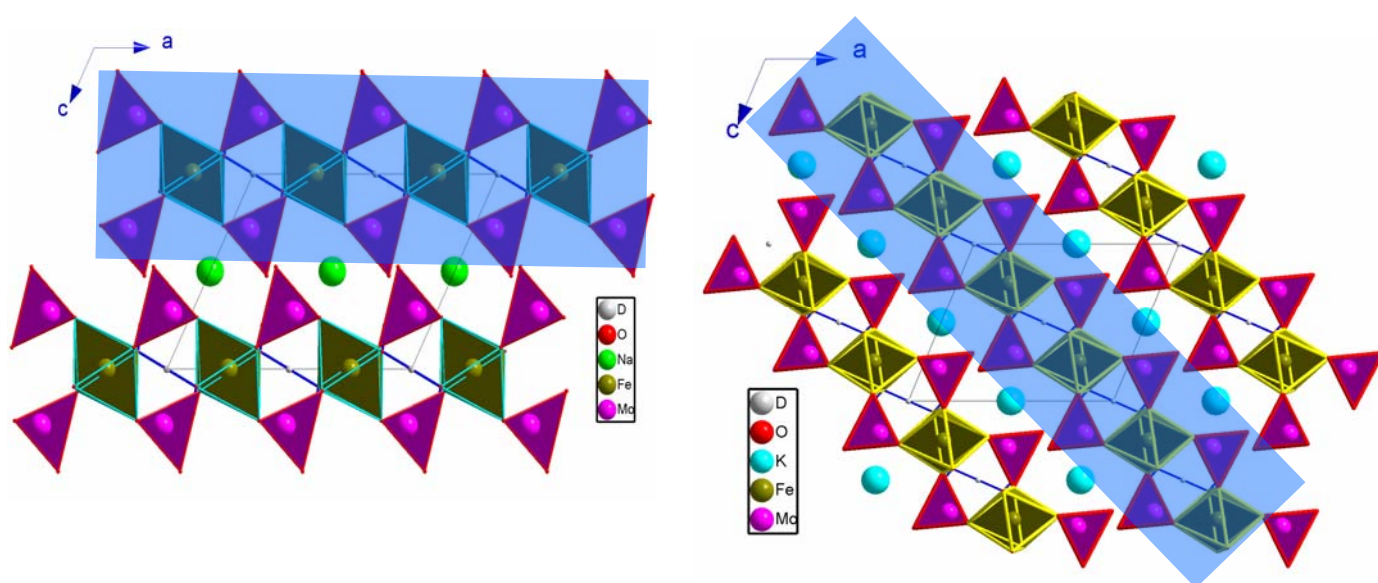


**Figure II-38** : Structure tridimensionnelle du composé K-Mn-MoD.

De ce fait, K-Mn-MoD adopte la même structure que celle de type Natrochalcite avec une rotation de la maille élémentaire autour de l'axe  $\vec{b}$  comme prévu lors du changement de groupe d'espace de  $C2/m$  à  $I2/m$ , figure II-39.

L'octaèdre  $MnO_6$  est déformé avec des distances Mn-O variant de 2,1384(15) à 2,2418(15) Å, avec une valeur moyenne de 2,186 Å et une distorsion moyenne de 0,017. La somme des valences de liaison est de 2,073(3), soit très proche de la valeur attendue de 2. Les tétraèdres  $MoO_4$  avec des distances Mo-O entre 1,735(3) et 1,819(3), valeur moyenne de 1,775 Å, sont aussi déformés avec une distorsion moyenne de 0,013 et une somme des valences de liaison de 5,74(2) au lieu de 6. Pour le potassium, si on restreint l'environnement aux distances inférieures à la somme des rayons ioniques, l'environnement est un octaèdre très déformé, avec quatre distances de 2,7108(14) Å et deux distances de 2,8112(16) Å, moyenne 2,7442 Å, et des angles variant entre 73 et 104° au lieu de 90°. La distorsion moyenne est de 0,016 et la somme des valences de liaison est supérieure à la valeur attendue, 1,156(2) au lieu de 1. Les distances Mn-Mn au sein des chaînes sont de 3,3434(1) Å avec des angles de ponts O-Mn-O de 96 et 100°. Il s'agit là des chemins d'échange magnétique principaux. Les autres connexions par  $MoO_4$ ,  $D_3O_2$  et  $KO_6$  sont des chemins d'échange magnétique secondaires. Les atomes d'oxygène sont de type  $\mu_2$  (OD et O1) ou  $\mu_3$  (O2 et O3)

pour les liaisons qui ne font pas intervenir des liaisons hydrogène. L'affinement a conduit à retenir le modèle splitté pour D2. De ce fait, la liaison hydrogène OD-D2...OD n'est pas symétrique comme elle le serait pour D2 en position centrée. Cependant, elle peut être considérée comme une liaison hydrogène forte puisque la distance OD...OD est bien inférieure à la somme des rayons ioniques, 2,602 et 3,04 Å respectivement. Le raccourcissement dû à la liaison hydrogène est de 0,44 Å, valeur un peu plus faible que celles observées pour  $\text{KCu}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SO}_4)_2$ , 0,55 Å et  $\text{NaCo}_2(\text{D}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_2$ , 0,50 Å, en relation avec le contenu chimique avec des ions plus volumineux pour K-Mn-MoD.



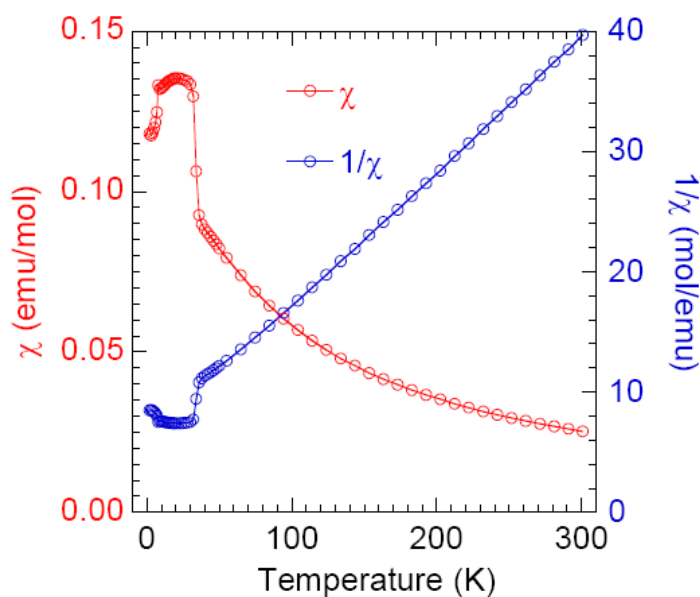
**Figure II-39** : Comparaison des composés Na-Fe-MoD  $C2/m$  (gauche) et K-Fe-MoD  $I2/m$  (droite).

**Tableau II-35** : Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons pour K-Mn-MoD par affinement de données de diffraction neutronique à 300 K (Diffractomètre 3T2,  $\lambda = 1,225$  Å)

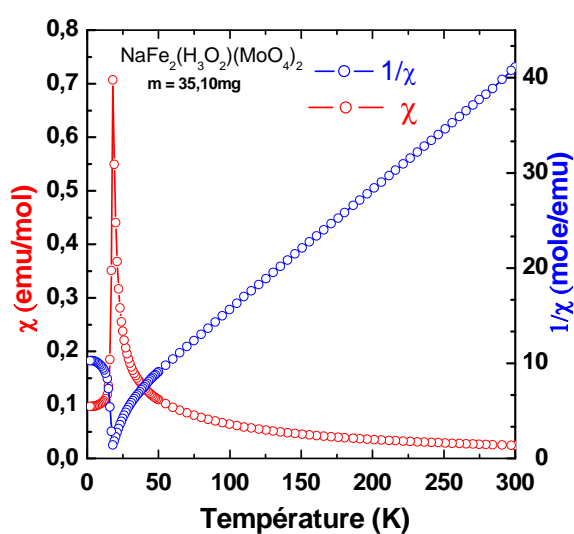
<b>Environnement de Mn</b>			
Atomes	Distances	Atomes	Angles
Mn-OD	2,1767(12) x2	OD-Mn-OD	180,00(10)
Mn-O2	2,1384(15) x2	OD-Mn-O2	87,57(10) x2
Mn-O3	2,2418(15) x2	OD-Mn-O2	92,43(9) x2
<Mn-O>	2,186	OD-Mn-O3	80,50(11) x2
		OD-Mn-O3	99,50(5) x2
		O2-Mn-O2	180,00(12)
		O2-Mn-O3	90,76(8) x2
		O2-Mn-O3	89,24(11) x2
		O3-Mn-O3	180,00(12)
<b>Environnement de Mo</b>			
Atomes	Distances	Atomes	Angles
Mo-O1	1,735(3)	O1-Mo-O2	109,73(17) x2
Mo-O2	1,7724(15) x2	O1-Mo-O3	108,2(2)
Mo-O3	1,819(3)	O2-Mo-O2	108,76(11)
<Mo-O>	1,775	O2-Mo-O3	110,19(14) x2
<b>Environnement K</b>			
Atomes	Distances	Atomes	Angles
K-O1	2,8112(16) x2	O1-K-O1	180,00(11)
K-O2	2,7108(14) x4	O1-K-O2	75,91(7) x4
<K-O>	2,744	O1-K-O2	104,09(8) x4
		O2-K-O2	90,84(8) x2
		O2-K-O2	180,00(9) x2
		O2-K-O2	89,16(6) x2
<b>Liaisons avec D</b>			
Atomes	Distances	Atomes	Angles
D1-OD	0,970(4)	OD-D1...O1	169,1(4)
D1...O1	1,856(4)	D1-OD-D2	104,9(9)
D2-OD	1,073(7)	D1-OD-D2'	111,0(8)
D2-OD'	1,532(7)	OD-D2-OD	173,9(5)
D1-D2	1,621(9)		
D1-D2'	2,087(9)		
D2-D2'	0,479(11)		

### II.4.8-Propriétés magnétiques

Les mesures de magnétisme ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre pourvu d'un détecteur à haute sensibilité, SQUID, dans la gamme de températures 2 -300 K. Les variations des susceptibilités magnétiques enregistrées pour les composés K-Mn-MoH et Na-Fe-MoH sont illustrées sur les figures II-40 et II-41.



**Figure II-40** : Evolution de la susceptibilité magnétique et de son inverse pour K-Mn-MoH, ( $H = 100\text{Oe}$ ).



**Figure II-41** : Evolution de la susceptibilité magnétique et de son inverse pour Na-Fe-MoH, ( $H = 100\text{Oe}$ ).

Ces courbes ci-dessus, ainsi que celles des composés K-Fe-MoH et K-Co-MoH qui sont représentées dans l'annexe suivent la loi de Curie-Weiss  $\chi = \frac{C}{(T - \theta)}$  entre 100 et 300 K.

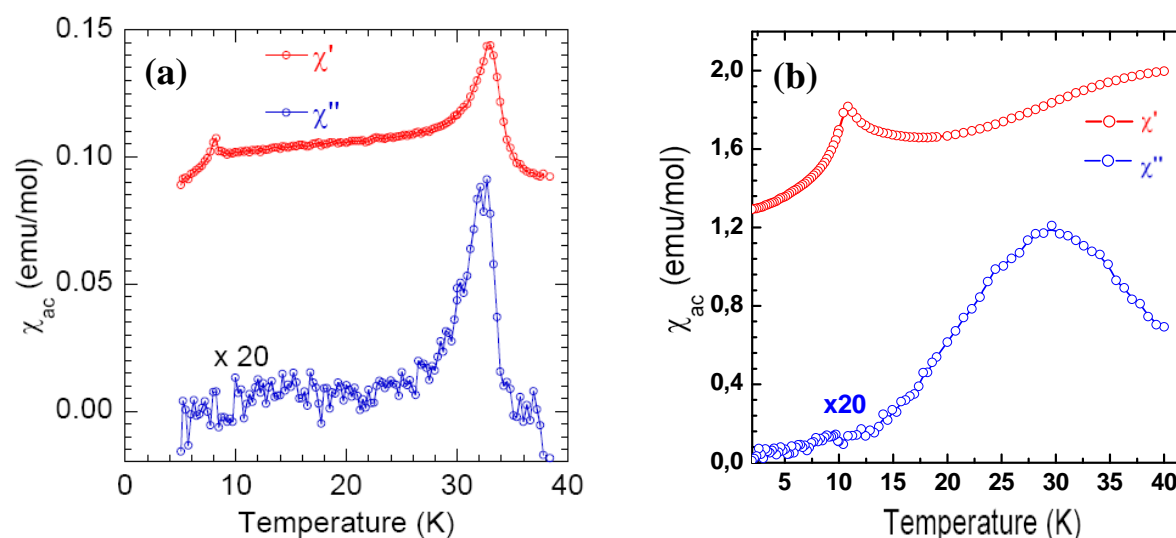
Un ajustement linéaire de l'inverse de la susceptibilité  $\chi^{-1}$  de chaque composé au dessus de 100 K nous a permis de déduire les constantes de Curie C, de Weiss  $\theta$  et le moment effectif dans l'état paramagnétique. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau II-36. Pour K-Fe-MoH, la courbe de la variation thermique de la susceptibilité est très fortement perturbée par la présence d'impureté(s) dans l'échantillon. De ce fait, il n'est pas possible de déduire une valeur pour les constantes C et  $\theta$ .

**Tableau II-36** : Caractéristiques magnétiques des échantillons de type Natrochalcite à base de molybdates.

Composés	C (u.e.m Kmol <sup>-1</sup> )	$\theta$ (K)	Spin	g	$\mu_{\text{eff}}$	T <sub>N</sub> (K)
K-Mn-MoH	8,94(2)	-52,6	5/2	2,02	5,98	8,2
K-Co-MoH	7,97(1)	-17,1	3/2	2,91	5,65	-
Na-Fe-MoH	7,91(9)	-23,7	2	2,29	5,62	18

Les valeurs négatives de la constante de Weiss  $\theta$  sont reliées à des interactions antiferromagnétiques dans le domaine paramagnétique entre proches voisins. A partir de la valeur de constante de Curie de chaque composé 8,94 - 7,97 et 7,91 respectivement pour les composés K-Mn-MoH, K-Co-MoH et Na-Fe-MoH, nous pouvons déduire les valeurs des moments effectifs  $\mu_{\text{eff}}$  ainsi que les facteurs de Landé g pour chaque composé. Les valeurs du facteur de Landé g sont en accord avec celles pour les ions isotropes Mn<sup>II</sup> et Fe<sup>II</sup> dans leur état fondamental. Pour K-Mn-MoH, le moment magnétique effectif est de l'ordre de 5,98  $\mu_B$  par atome de manganèse, valeur proche de celle attendue (5,91  $\mu_B$ ) pour un ion isotrope comme Mn<sup>2+</sup> (d<sup>5</sup>) avec un état fondamental <sup>6</sup>A<sub>g</sub>. En revanche, les valeurs de  $\mu_{\text{eff}}$  calculées pour Na-Fe-MoH et K-Co-MoH sont supérieures aux valeurs théoriques des cations isolés de fer et de cobalt, respectivement 4,90 et 3,87  $\mu_B$ , en ne tenant compte que de la contribution des spins électroniques des cations Fe<sup>2+</sup> (d<sup>6</sup>) et Co<sup>2+</sup> (d<sup>7</sup>) isolés. Cette différence, peut être due à la présence de la contribution orbitale de l'ion.

Pour bien localiser les températures de transition antiferromagnétiques de chaque composé, nous avons réalisé des mesures de susceptibilité alternative avec une fréquence de 17 Hz. La figure II-42 présente les courbes de susceptibilité alternative  $\chi_{ac}$  pour K-Mn-Mo et K-Fe-Mo.



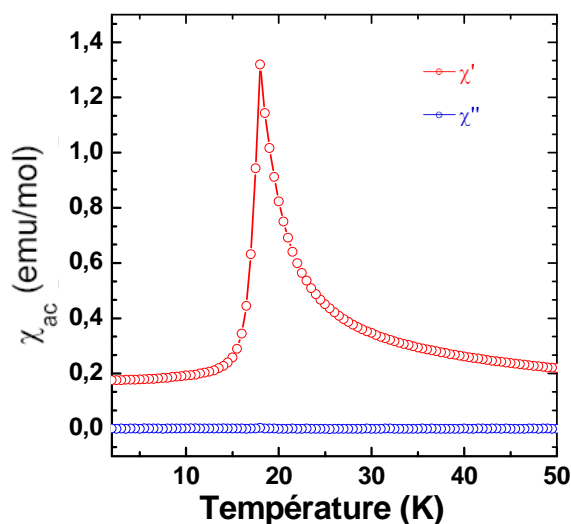
**Figure II-42** : Evolutions thermiques des composantes de la susceptibilité alternative  $\chi_{ac}$

(a) : K-Mn-MoH

(b) : K-Fe-MoH

Pour K-Mn-MoH, la composante réelle de la susceptibilité alternative  $\chi'$  présente deux maxima situés vers 8,2 et 32,3 K. L'absence de signal sur la courbe correspondante de la composante imaginaire  $\chi''$  pour l'effet à 8,2 K indique qu'il s'agit d'une mise en ordre antiferromagnétique des moments. Par contre, au maximum à 32,3 K sur la courbe  $\chi'$  correspond un signal à environ la même température sur la courbe  $\chi''$ . Ce comportement est typique d'un composé ferromagnétique. Il apparaît donc qu'un des deux effets est lié à la présence d'une impureté. Comme nous le verrons ultérieurement, en particulier avec l'absence de modification du diagramme de diffraction neutronique sur poudre à cette température, c'est l'effet à 32,3 K qui est lié à la présence d'une impureté. Cette impureté n'est pas décelée sur les diffractogrammes RX et neutrons. Cependant, on sait très bien qu'une très faible quantité d'une impureté ferromagnétique est facilement détectée par mesure de susceptibilité AC. Pour K-Fe-MoH, nous avons vu que la présence d'une impureté était détectée sur les courbes de susceptibilité DC. La courbe de susceptibilité AC nous permet simplement de supposer la présence d'une mise en ordre antiferromagnétique. Cet effet est mis en évidence par le pic sur la composante réelle de la susceptibilité AC vers 11 K et sera

confirmé par diffraction neutronique. Pour K-Co-Mo, un seul pic apparaît vers 30 K sur la partie réelle de  $\chi_{AC}$ . L'absence de modification du diffractogramme neutronique pour tout le domaine de 1,6 à 35 K amène à conclure que K-Co-MoH ne s'ordonne pas. D'autre part, pour Na-Fe-MoH, un seul pic à 18 K (température de Néel) est observé dans l'évolution de la partie réelle  $\chi'_{AC}$  (Figure II-47) et aucune anomalie n'est détectée dans la composante imaginaire. Ceci peut être considéré comme l'établissement d'un ordre antiferromagnétique tridimensionnel.



**Figure II-43** : Evolution thermique des composantes réelle et imaginaire de la susceptibilité AC pour Na-Fe-MoH

Les variations de l'aimantation en fonction du champ appliqué des composés K-Mn-MoH, K-Fe-MoH et Na-Fe-MoH sont présentées à la figure II-44.

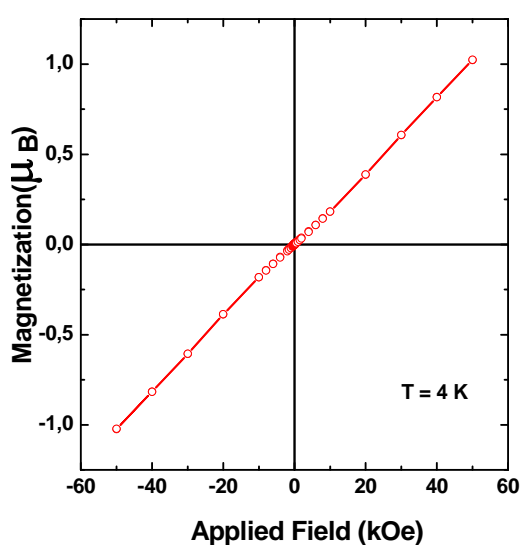
✓ K-Mn-Mo : le tracé de l'aimantation mesurée à 4 K en fonction du champ, figure II-44(a), montre une dépendance linéaire, la valeur atteinte à champ maximum de 50 kOe étant de  $1,02 \mu_B$ . Un tel comportement est en accord avec un ordre à longue distance antiferromagnétique.

✓ K-Fe-Mo : La variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué de K-Fe-MoH à 2 K est reportée sur la figure II-44(b). On note la présence d'un cycle étroit avec un champ coercitif de l'ordre de 1,5 kOe et une aimantation rémanente de  $0,17 \mu_B$ . Au-delà, une variation linéaire est observée avant une modification de l'allure de la courbe vers 40 kOe. Pour cet échantillon, la présence d'oxyde(s) de fer a été mise en évidence et peut expliquer la présence du cycle étroit. La partie linéaire est caractéristique de K-Fe-MoH et un comportement spin-flop pourrait expliquer le changement d'allure à haut champ. La valeur

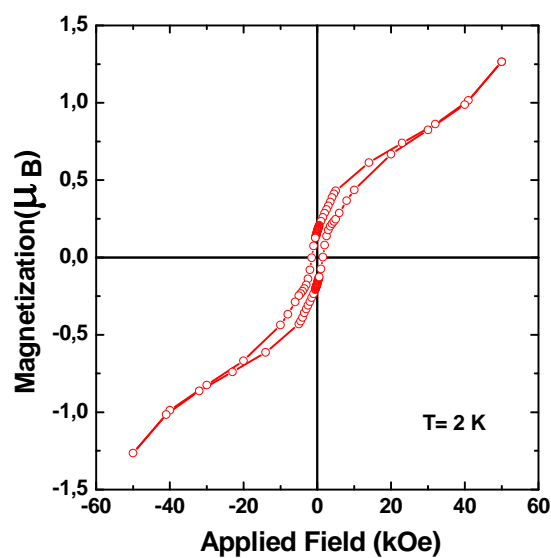
atteinte à champ maximum de 50 kOe est de  $1,26 \mu_B$ , très inférieure à la valeur attendue pour un ordre ferromagnétique.

✓ Na-Fe-Mo : les mesures d'aimantation en fonction du champ effectuées à  $T = 2 \text{ K}$  jusqu'à 5 T révèlent l'existence d'une transition métamagnétique, figure II-44(c). Un cycle d'hystérésis très net est observé, l'aimantation à saturation ( $M_{\text{exp}} = 1,78 \mu_B$ ) est faible par rapport à la valeur attendue ( $M_{\text{th}} = 8 \mu_B$ ) pour  $\text{Fe}^{2+}$ . Comme le montre la figure, un changement de forme dans la courbe d'aimantation a lieu lorsque le champ appliqué atteint 10 kOe et ceci est bien évident sur la courbe de première aimantation à 14 kOe. De ce fait, l'aimantation du sous-réseau tourne progressivement et tend à s'aligner sur la direction du champ. Une telle transition peut être de type métamagnétique.

Afin de mieux comprendre la nature de ces transitions magnétiques, les trois composés à base de molybdate ont été étudiés par diffraction neutronique sur poudre pour déterminer leurs structures magnétiques.

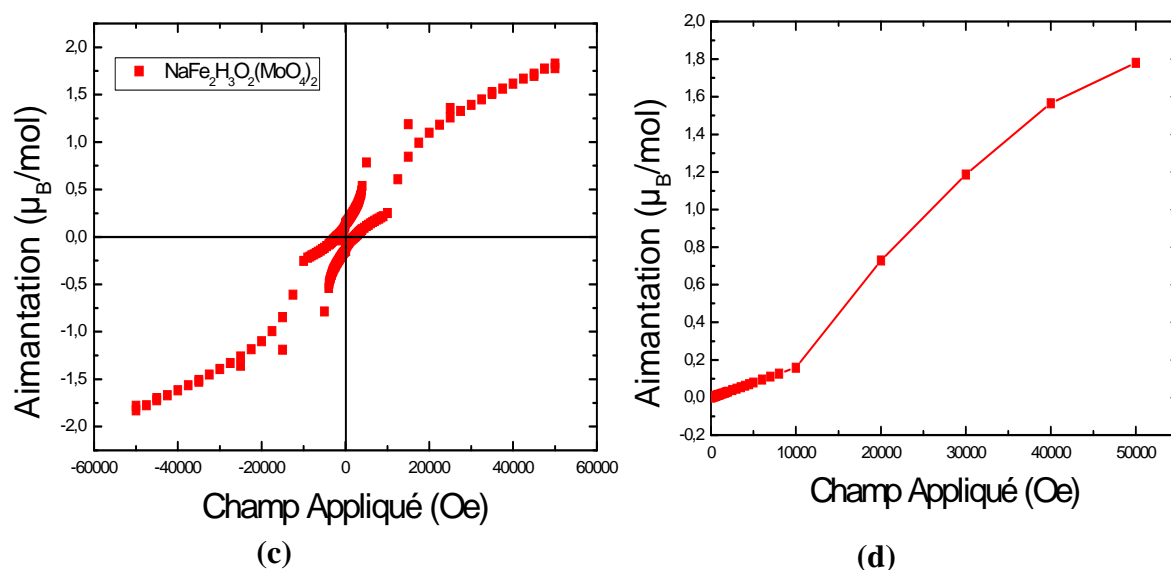


(a)



(b)





**Figure II-44** : Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué.

(a): K-Mn-MoH ; (b) : K-Fe-MoH ; (c) : Na-Fe-MoH;

(d) : courbe de première aimantation pour Na-Fe-MoH

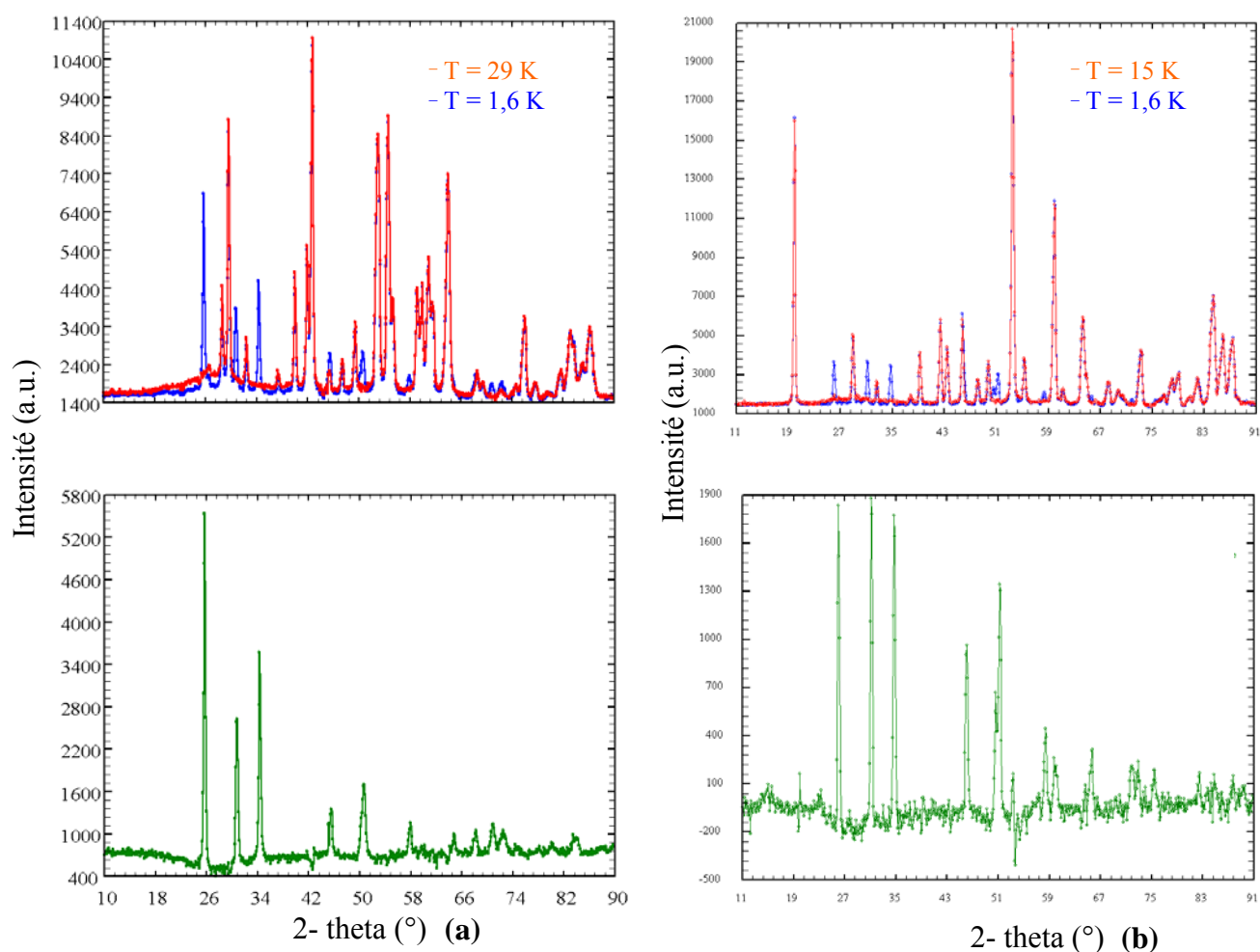
#### II.4.9-Etude par diffraction de neutrons des phases K-Mn-MoD et K-Fe-MoD

Les mesures en température des diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre ont été effectuées sur le diffractomètre G4.1. L'observation de l'évolution des diagrammes de diffraction lors de la descente en température a permis de situer les zones de températures où se produisent les transitions de phase magnétiques pour les deux composés étudiés. En particulier, des enregistrements dans la zone  $15 < T < 30$  K ne montrent aucune évolution ce qui permet de conclure au fait que le pic situé vers 30 K sur la courbe de susceptibilité AC est lié à la présence d'une impureté.

Les paramètres structuraux issus de l'affinement des données enregistrées à température ambiante sur l'instrument 3T2 pour K-Mn-MoD ont été utilisés pour l'affinement de la partie nucléaire des données à basse température.

La mise en ordre, à longue portée, des moments magnétiques des atomes de manganèse ( $3d^5$ ) et de fer ( $3d^6$ ) fait apparaître de nouvelles réflexions caractéristiques d'un ordre antiferromagnétique. Les intensités de ces réflexions magnétiques sont maximales à la plus basse température de mesure. Elles diminuent lorsque la température augmente pour s'annuler à 7,8 K pour K-Mn-MoD et 11 K pour K-Fe-MoD. Sur la figure II-45 nous

présentons les diagrammes des températures la plus élevée et la plus basse ainsi que les différences correspondantes pour les deux composés.



**Figure II-45** : Diagrammes de diffraction neutronique haute température (rouge) et basse température (bleu) et leurs différences (vert). (a) : K-Mn-MoD (b) : K-Fe-MoD

Les réflexions magnétiques s'indexent à l'aide du vecteur de propagation  $k = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ . La maille magnétique est donc doublée suivant les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ . Le tableau II-37 donne la liste des principales réflexions magnétiques observées. On constate que la plupart des raies magnétiques sont les mêmes pour les deux composés avec cependant quelques petites différences. Cela pourra conduire à des structures magnétiques légèrement différentes.

**Tableau II-37** : Positions et indexations de quelques raies magnétiques.

<b>K-Mn-MoD</b>		<b>K-Fe-MoD</b>	
<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	<b>(h k l)</b>	<b>2<math>\theta</math>(°)</b>	<b>(h k l)</b>
25,68	(010) <sup>+</sup> (010) <sup>-</sup>	25,96	(010) <sup>+</sup> (010) <sup>-</sup>
30,75	(-111) <sup>-</sup> (210) <sup>-</sup>	31,11	(-111) <sup>-</sup> (210) <sup>-</sup>
34,31	(-111) <sup>+</sup>	34,69	(-111) <sup>+</sup>
45,36	(020) <sup>+</sup> (020) <sup>-</sup>	46,05	(020) <sup>+</sup> (020) <sup>-</sup>
50,63	(-302) <sup>+</sup> (-212) <sup>+</sup>	50,56	(111) <sup>+</sup>
57,86	(012) <sup>+</sup>	51,24	(210) <sup>+</sup> (-212) <sup>+</sup>
70,88	(-313) <sup>+</sup>	58,38	(012) <sup>+</sup>
72,36	(-113) <sup>+</sup>	71,87	(-131) <sup>-</sup> (230) <sup>-</sup>

D'autre part, on constate sur les diagrammes de K-Mn-MoD une augmentation du fond continu avec la température, se traduisant par une série de bosses très larges, la plus intense étant située vers 29°(2 $\theta$ ). Ce phénomène, déjà rencontré pour les séléniates, est caractéristique d'une structure d'ordre magnétique à courte distance, OCD. Il faut aussi remarquer que la structure OCD est déjà présente à 1,6 K, le fond continu n'étant pas plat à cette température. Pour K-Fe-MoD, une légère augmentation du fond continu est observée à partir de 9 K, soit juste avant T<sub>N</sub>. La bosse principale devient plus forte entre 10 et 15 K mais l'affinement de la phase OCD n'a pas pu être réalisé, le signal étant sans doute trop faible.

La résolution de la structure magnétique a été faite à l'aide de la théorie des groupes [26] qui permet le calcul des différentes représentations irréductibles  $\Gamma$  présentées dans le tableau II-38. Les positions et composantes du moment magnétique sont données dans le tableau II-39.  $\Gamma_1$  permet le calcul des raies magnétiques pour K-Mn-MoD et  $\Gamma_3$  pour K-Fe-MoD. L'affinement a été conduit dans le groupe d'espace  $I 1 1 2/m$  pour respecter les spécifications du logiciel Fullprof mais les résultats sont présentés en  $I2/m$ . Les composantes des moments ont été divisées par 2, l'affinement effectué ainsi ne permettant pas d'atteindre les valeurs réelles. L'affinement de la structure OCD a été conduit en utilisant le même modèle et on constate que seule la composante M<sub>x</sub> est significative (valeurs en italiques dans le tableau II-39).

**Tableau III-38** : Structures magnétiques possibles pour les composés K-Mn-MoD et K-Fe-MoD ( $I2/m$ ) et le vecteur de propagation  $k = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ .

Représentation irréductibles	Opérations de symétrie				K-Mn-MoD	K-Fe-MoD	
					$M^{2+}$		
	1	2	-1	m	x	y	z
$\Gamma_1$	1	1	1	1	(+ - + -)	(+ + + +)	(+ - + -)
$\Gamma_3$	1	1	-1	-1	(+ + + +)	(+ - + -)	(+ + + +)

**Tableau II-39** : Composantes des moments magnétiques des atomes Mn et Fe à 1,6 K et indices de qualité des affinements pour K-Mn-MoD et K-Fe-MoD.

Elément  Mn/Fe	Positions atomiques			K-Mn-MoD $k (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$			K-Fe-MoD $k (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	
				Moments magnétiques ( $\mu_B$ )				
	x	y	z	$M_x$	$M_z$	$M^*$	$M_y$	M
$M^{2+}11$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	3,88(3) <i>3,47(7)**</i>	1,43(8) <i>0</i>	4,99(6)	3,58(13)	3,58(13)
$M^{2+}12$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	-3,88(3) <i>-3,47(7)</i>	-1,43(8) <i>0</i>	4,99(6)	-3,58(13)	3,58(13)
$M^{2+}13$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	3,88(3) <i>3,47(7)</i>	1,43(8) <i>0</i>	4,99(6)	3,58(13)	3,58(13)
$M^{2+}14$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	-3,88(3) <i>-3,47(7)</i>	-1,43(8) <i>0</i>	4,99(6)	-3,58(13)	3,58(13)
$R_{magOLD} = 3,74\%$ ; $R_{magOCD} = 3,24\%$ $R_p = 7,68\%$ ; $R_{wp} = 8,11\%$ $R_{exp} = 2,50\%$							$R_{mag} = 2,43\%$ ; $R_p = 3,79\%$ $R_{wp} = 5,38\%$ ; $R_{exp} = 1,05\%$	

\*La valeur du moment total a été calculée en utilisant la formule  $M = (M_{OLD}^2 + M_{OCD}^2)^{1/2}$

\*\*Les valeurs en italique correspondent à l'affinement de la structure magnétique OCD

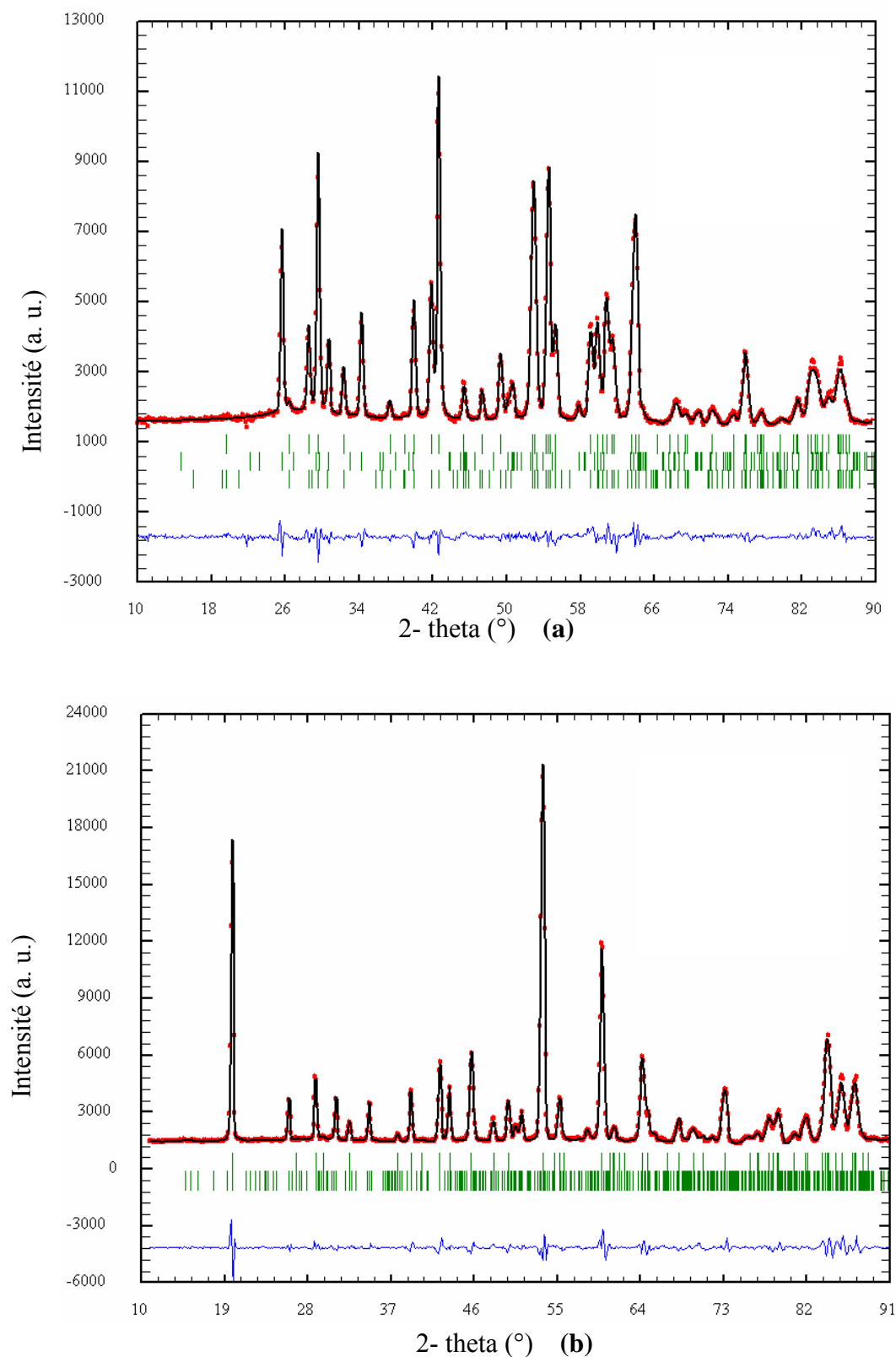
✓ K-Mn-MoD : les composantes de moment magnétique des cations  $Mn^{2+}$  respectent la séquence (+ - + -) pour Mn11, Mn12, Mn13 et Mn14 suivant les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ , avec des composantes des moments magnétiques  $M_x = 3,88(3) \mu_B$  et  $M_z = 1,43(8) \mu_B$ , d'où un moment résultant porté par les atomes de manganèse  $M = 3,58(3) \mu_B$  pour la phase OLD uniquement. Ce moment résultant est orienté dans le plan  $(\vec{a}\vec{c})$  en faisant un angle de  $21^\circ,6$  avec l'axe  $\vec{a}$ . La structure OCD adopte la même séquence suivant l'axe  $\vec{a}$ , la composante suivant  $\vec{c}$  n'étant pas significative. On peut aussi remarquer que le moment global impliquant les deux structures magnétiques OLD et OCD est remarquablement proche de la valeur attendue de  $5 \mu_B$  pour  $Mn^{2+}$ .

✓ K-Fe-MoD : tous les moments magnétiques sont colinéaires à l'axe monoclinique  $\vec{b}$  (suivant l'ordre antiferromagnétique décrit dans le tableau II-39 pour la représentation irréductible  $\Gamma_3$ ) et les composantes du moment magnétique dans le plan  $(\vec{a}\vec{c})$  sont nulles.

Si l'affinement effectué avec un vecteur de propagation est facile à mener, il ne permet pas de visualiser la distribution réelle des composantes des moments. Nous avons alors réalisé l'affinement dans la maille obtenue en doublant les paramètres  $a$  et  $c$ , c'est-à-dire une maille contenant 16 atomes de manganèse ou de fer. Nous avons procédé par essais successifs en modifiant la distribution des orientations des composantes magnétiques afin d'obtenir le meilleur accord entre observé et calculé. Les diffractogrammes correspondant aux affinements magnétiques de ces deux composés sont présentés dans la figure II-46. Les résultats des affinements K-Mn-MoD et K-Fe-MoD sont présentés dans le tableau II-40, les positions atomiques ainsi que les moments magnétiques dans le tableau II-41.

**Tableau II-40** : Résultats d'affinement des diagrammes de diffraction de neutrons.

	<b>K-Mn-MoD</b>	<b>K-Fe-MoD</b>
a (Å)	9,437(2)	9,363(1)
b (Å)	6,663(2)	6,562(1)
c (Å)	7,885(2)	7,823(1)
$\beta$ (°)	112,80(7)	112,53(3)
$R_p$	7,33%	10,5%
$R_{wp}$	8,42%	10,9%
$R_{mag}$ (OLD)	3,44%	2,91%
$R_{mag}$ (OCD)	2,14%	-



**Figure II-46** : Diffractogrammes observé (rouge) et calculé (noir) à 1,6 K avec les positions des raies de Bragg (vert) et la différence entre profils observé et calculé (bleu).  
(a) : K-Mn-MoD (b) : K-Fe-MoD

**Tableau II-41 :** Positions atomiques et composantes des moments magnétiques dans la phase OLD à 1,6 K des composés K-Mn-MoD et K-Fe-MoD.

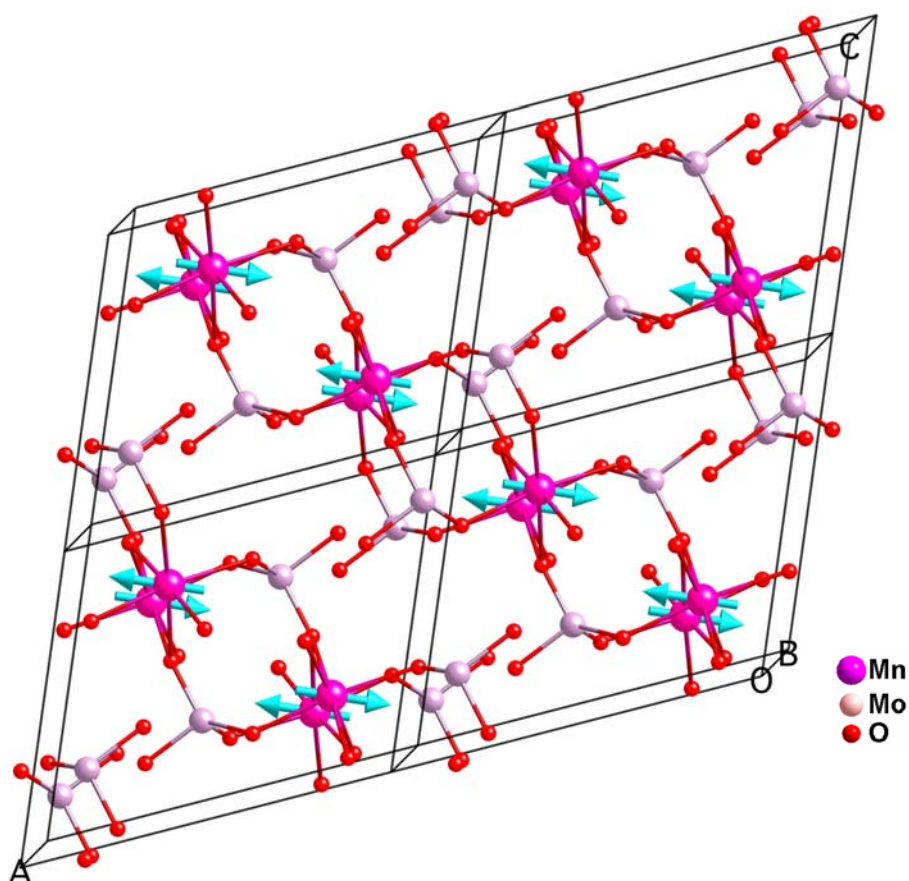
$M^{2+} : Mn \setminus Fe$				K-Mn-MoD			K-Fe-MoD	
Atom	x/a	y/b	z/c	$M_x (\mu_B)$	$M_z (\mu_B)$	$M (\mu_B)$	$M_y (\mu_B)$	$M (\mu_B)$
$M^{2+}11$	0,375	0,75	0,375	3,90(3)	1,37(9)	3,61(2)	3,55(3)	3,55(3)
$M^{2+}21$	0,125	0,25	0,125	3,90(3)	1,37(9)	3,61(2)	3,55(3)	3,55(3)
$M^{2+}31$	0,125	0,75	0,125	-3,90(3)	-1,37(9)	3,61(2)	-3,55(3)	3,55(3)
$M^{2+}41$	0,375	0,25	0,375	-3,90(3)	-1,37(9)	3,61(2)	-3,55(3)	3,55(3)
$M^{2+}12$	0,875	0,75	0,375	-3,90(3)	-1,37(9)	3,61(2)	-3,55(3)	3,55(3)
$M^{2+}22$	0,625	0,25	0,125	-3,90(3)	-1,37(9)	3,61(2)	-3,55(3)	3,55(3)
$M^{2+}32$	0,625	0,75	0,125	3,90(3)	1,37(9)	3,61(2)	3,55(3)	3,55(3)
$M^{2+}42$	0,875	0,25	0,375	3,90(3)	1,37(9)	3,61(2)	3,55(3)	3,55(3)
$M^{2+}13$	0,375	0,75	0,875	-3,90(3)	-1,37(9)	3,61(2)	-3,55(3)	3,55(3)
$M^{2+}23$	0,125	0,25	0,625	-3,90(3)	-1,37(9)	3,61(2)	-3,55(3)	3,55(3)
$M^{2+}33$	0,125	0,75	0,625	3,90(3)	1,37(9)	3,61(2)	3,55(3)	3,55(3)
$M^{2+}43$	0,375	0,25	0,875	3,90(3)	1,37(9)	3,61(2)	3,55(3)	3,55(3)
$M^{2+}14$	0,875	0,75	0,875	3,90(3)	1,37(9)	3,61(2)	3,55(3)	3,55(3)
$M^{2+}24$	0,625	0,25	0,625	3,90(3)	1,37(9)	3,61(2)	3,55(3)	3,55(3)
$M^{2+}34$	0,625	0,75	0,625	-3,90(3)	-1,37(9)	3,61(2)	-3,55(3)	3,55(3)
$M^{2+}44$	0,875	0,25	0,875	-3,90(3)	-1,37(9)	3,61(2)	-3,55(3)	3,55(3)

On constate tout d'abord que l'on retrouve des valeurs tout à fait similaires pour les composantes des moments magnétiques par rapport à l'affinement réalisé en utilisant le vecteur de propagation, 3,90 pour  $3,88 \mu_B$  et 1,37 pour  $1,43 \mu_B$  ( $M_x$  et  $M_z$  pour K-Mn-MoD) et 3,55 pour  $3,58 \mu_B$  ( $M_y$  pour K-Fe-MoD). Les deux modèles magnétiques obtenus pour les composés K-Mn-MoD et K-Fe-MoD correspondent à un arrangement antiferromagnétique avec la même séquence suivant les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  pour K-Mn-MoD et l'axe  $\vec{b}$  pour le composé K-Fe-MoD.

✓ K-Mn-MoD : Comme le montre la figure II-47, les moments magnétiques présentent un ordre antiferromagnétique le long des chaînes d'octaèdres. Dans chacun des quadrants, les chaînes sont couplées AF entre elles. Si on revient à la description de la structure, avec des chaînes reliées entre elles par  $MoO_4$  et  $D_3O_2$  pour former des couches, les octaèdres  $KO_6$

assurant la cohésion 3D, on peut décrire les couplages comme AF dans les chaînes, AF dans les couches et F entre couches. L'existence d'un doublement des axes  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  s'explique si on observe la disposition relative des atomes dans chacune des quatre petites mailles. Dans les quadrants 1 et 4, l'atome Mn le plus proche de l'origine de la petite maille correspondante avec un moment positif est situé à  $y = \frac{1}{4}$ . Dans les quadrants 2 et 3, ce même atome est en  $y = \frac{3}{4}$ . Le doublement des paramètres permet alors de lever l'ambiguïté de la disposition relative des orientations des moments.

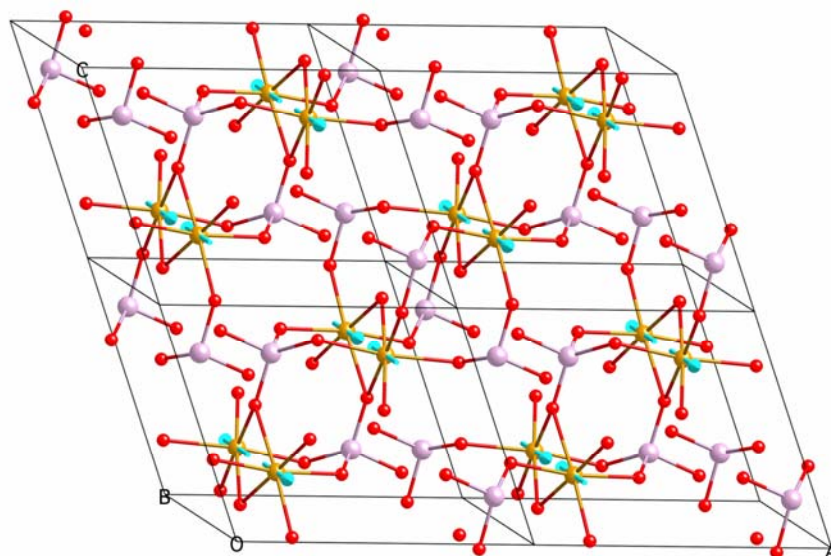
✓ K-Fe-MoD : Tous les moments magnétiques sont colinéaires à l'axe monoclinique  $\bar{b}$  suivant l'ordre antiferromagnétique décrit dans le tableau II-41 et la figure II-48. Le moment magnétique obtenu est de  $3,55(3) \mu_B$  pour l'ion de fer. Sinon, le même modèle que pour K-Mn-MoD est observé, la seule différence étant l'orientation des moments suivant  $\bar{b}$  au lieu du plan  $(\bar{a}\bar{c})$ .



**Figure II-47** : Structure magnétique à longue distance (OLD) à 1,6 K de K-Mn-MoD.

L'orientation des moments est représentée par les flèches.

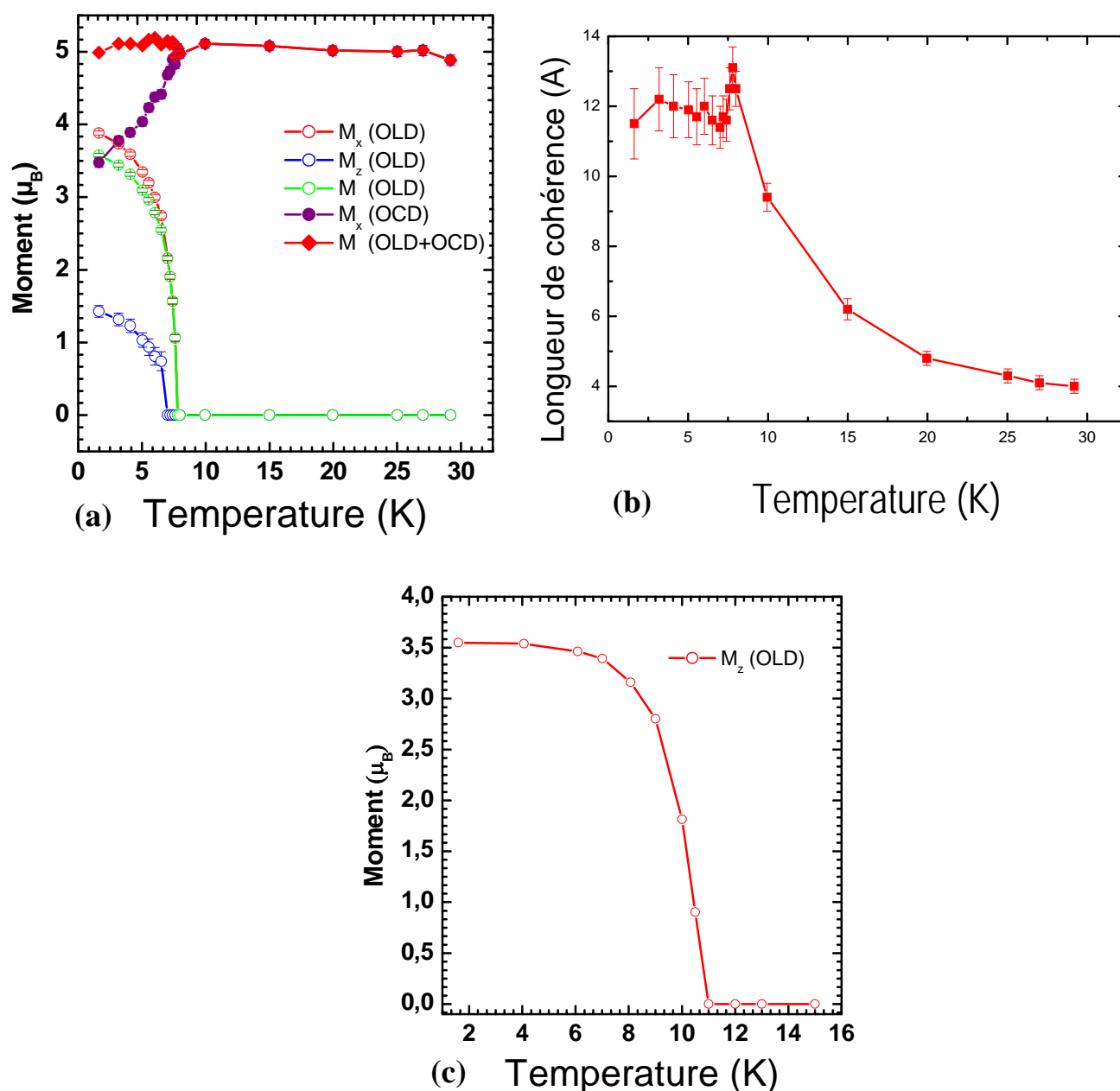




**Figure II-48** : Structure magnétique à longue distance (OLD) à 1,6 K de K-Fe-MoD dans la maille multiple.

L'évolution en température de la structure magnétique a été suivie par une série de mesures dans la gamme 1,6-29 K pour K-Mn-MoD et 1,6-15 K pour K-Fe-MoD. Ces diagrammes permettent d'abord de déduire la température de Néel,  $T_N = 7,8$  K pour K-Mn-MoD et  $T_N = 11$  K pour K-Fe-MoD. En effet, sur les diffractogrammes, les raies magnétiques disparaissent entre 7,6 et 7,8 K pour K-Mn-MoD et entre 10,5 et 11 K pour K-Fe-MoD respectivement. Le module du moment magnétique (OLD) pour les deux composés décroît lorsque la température augmente (figure II-49 et tableau II-42). On peut aussi remarquer que l'orientation du moment (K-Mn-MoD), c'est-à-dire l'angle du moment avec l'axe  $\vec{a}$  diminue progressivement, passant de  $21,6^\circ$  à  $15,5^\circ$  entre 1,6 et 6,5 K. A partir de 7 K, le moment est orienté suivant l'axe  $\vec{a}$ . Par ailleurs, l'ordre magnétique à courte distance (OCD) de K-Mn-MoD augmente progressivement pour atteindre un maximum à la température de Néel  $T_N = 7,8$  K et reste sensiblement constant ensuite. De plus, comme observé sur la figure II-49(a) le moment total du manganèse (OLD + OCD) est sensiblement constant pour toutes les températures de mesure avec une valeur en accord avec la valeur attendue de  $5 \mu_B$ . L'affinement de la phase OCD permet aussi de suivre l'évolution de la longueur de cohérence, c'est-à-dire la dimension du volume de matière affectée par l'ordre à courte distance au travers du rayon d'une sphère définissant ce volume. On constate (Figure II-49 b) que la longueur de cohérence évolue peu de 1,6 à 7,4 K avant de passer par un maximum pour  $T_N$ . Au-delà, la longueur de cohérence diminue fortement, signe que le volume de la structure OCD devient de plus en plus faible quand la température augmente. En dessous de  $T_N$ , il

semble que la transition OLD n'affecte pas le volume de la structure OCD. Bien souvent, on observe une diminution en dessous de  $T_N$ , preuve que l'ordre OLD s'établit dans les zones OCD. Ceci est le cas pour K-Fe-MoD pour lequel l'augmentation du fond continu disparaît un peu en dessous de  $T_N$ .



**Figure II-49** : Variations thermiques des moments magnétiques des atomes  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  pour les composés K-Mn-MoD (a) et K-Fe-MoD (c) et évolution thermique de la longueur de cohérence de la phase OCD de K-Mn-MoD (b)

**Tableau II-42** : Composantes des moments magnétiques des phases OLD et OCD de K-Mn-MoD et OLD de K-Fe-MoD pour les différentes températures de mesure.

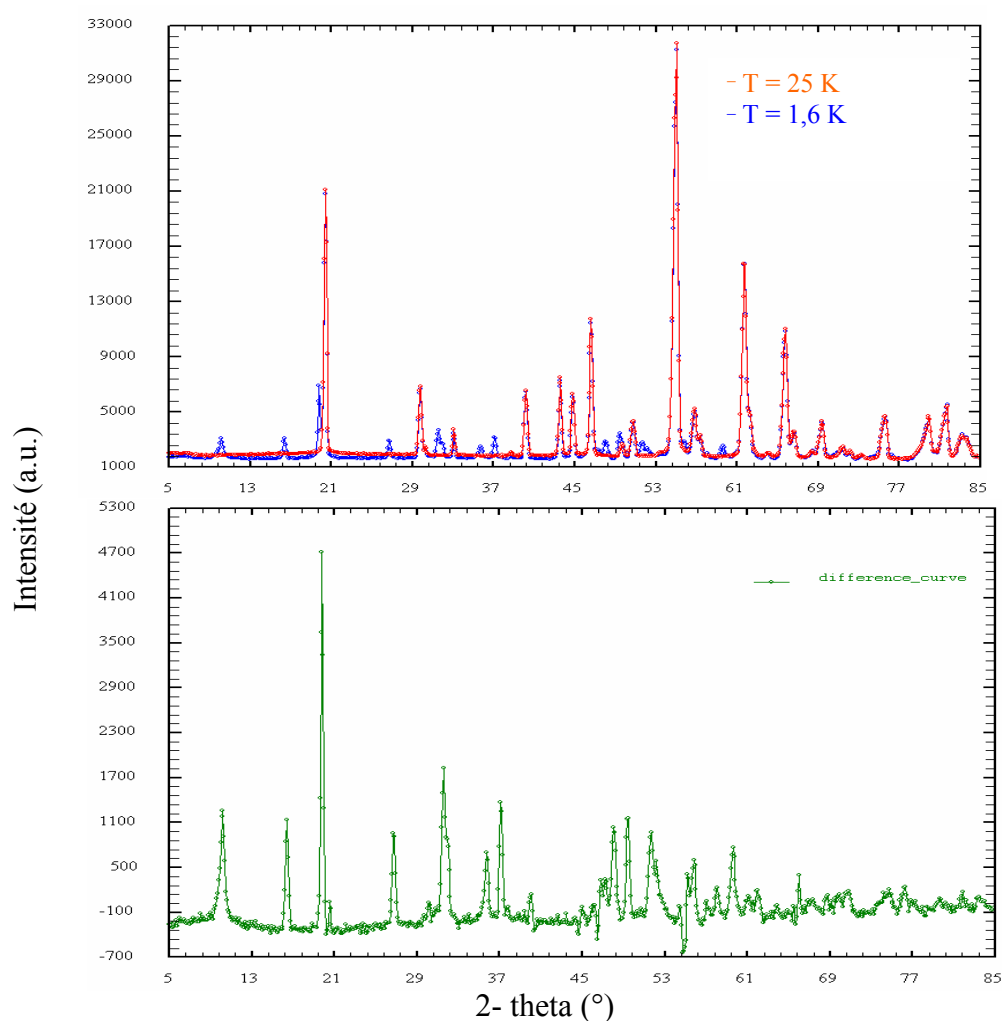
Composé	K-Mn-MoD					K-Fe-MoD		
	OLD			OCD	OLD + OCD		OLD	
Temperature (K)	M <sub>x</sub> (μB)	M <sub>z</sub> (μB)	M (μB)	M <sub>z</sub> (μB)	M (μB) ⊗	Temperature (K)	M <sub>x</sub> (μB)	M (μB)
1,62	3,88(3)	1,43(8)	3,58(3)	3,47(7)	4,99	1,60	3,55(3)	3,55(3)
3,18	3,73(3)	1,32(9)	3,44(3)	3,78(6)	5,11	4,06	3,54(13)	3,54(13)
4,09	3,59(3)	1,23(9)	3,31(3)	3,89(6)	5,11	6,08	3,46(13)	3,46(13)
5,03	3,34(3)	1,03(10)	3,09(3)	4,04(6)	5,09	7,01	3,39(13)	3,39(13)
5,53	3,20(4)	0,94(11)	2,96(3)	4,23(6)	5,17	8,07	3,16(4)	3,16(4)
6,02	3,00(4)	0,81(12)	2,79(3)	4,38(6)	5,19	9,05	2,80(11)	2,80(11)
6,52	2,74(4)	0,74(13)	2,55(3)	4,41(6)	5,10	10,03	1,82(11)	1,82(14)
7,01	2,16(3)	0	2,16(3)	4,68(6)	5,15	10,50	0,90(11)	0,90(11)
7,20	1,91(3)	0	1,91(3)	4,74(6)	5,11	11,03		
7,40	1,57(4)	0	1,57(4)	4,89(6)	5,14	12,02		
7,60	1,06(5)	0	1,06(5)	4,83(6)	4,94	15,01		
7,79				5,05(7)	5,05			
7,99				4,97(6)	4,97			
9,95				5,11(6)	5,11			
14,99				5,08(6)	5,08			
19,96				5,02(6)	5,02			
25,02				5,00(7)	5,00			
27,01				5,02(5)	5,02			
29,19				4,88(4)	4,88			

$$\otimes M = [M_{(OLD)}^2 + M_{(OCD)}^2]^{1/2}$$

#### II.4.10-Etude par diffraction de neutrons de Na-Fe-MoD

De la même façon, nous avons étudié le composé Na-Fe-MoD par diffraction neutronique. A 25 K, soit au dessus de la température de Néel, seules les contributions d'origine nucléaires sont présentes. L'affinement des données à 25 K, avec le modèle structural de type Natrochalcite, conduit aux paramètres cristallins  $a = 9,4994(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,3766(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,6412(8) \text{ \AA}$  et  $\beta = 116,0096(49)$  avec un taux d'occupation du site contenant le deutérium de 93%. Les facteurs de confiance associés à cet affinement sont  $R_B = 3,56$ ,  $R_F = 3,67 \%$ ,  $R_p = 11,8 \%$  et  $R_{wp} = 11,5 \%$ . Les profils de raies après affinement pour Na-Fe-MoD à 25 K sont représentés dans l'annexe 2.

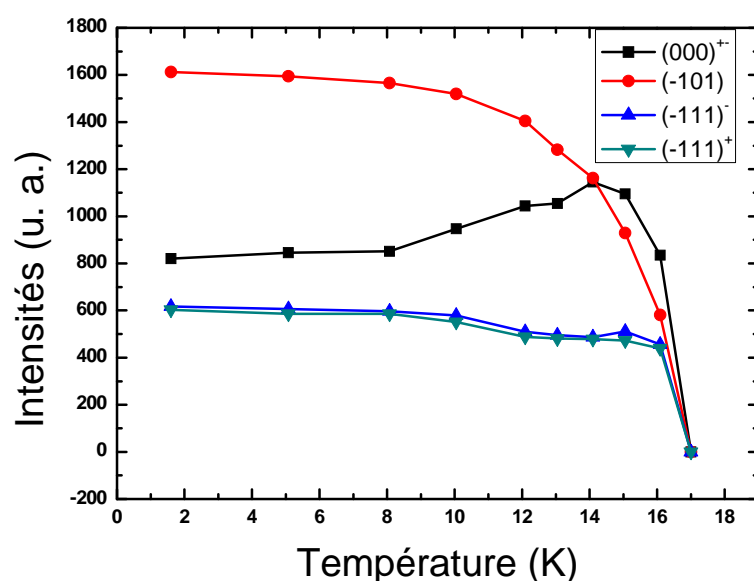
La figure II-50 présente les diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 25 K et 1,6 K, ainsi que le diagramme différence "1.6 K - 25 K", ce dernier permettant d'isoler les pics d'origine magnétique. On observe l'apparition de raies nouvelles caractéristiques d'un ordre antiferromagnétique.



**Figure II-50** : Diagrammes de diffraction neutronique à 1,6 K (bleu) et 25 K (rouge) et leur différence (vert) pour Na-Fe-MoD.

Cependant, si certaines raies peuvent être indexées en utilisant les paramètres de maille déterminées dans l'état paramagnétique avec  $k = (0, 0, 0)$ , d'autres ne peuvent pas l'être. De ce fait, la présence concomitante de deux structures magnétiques doit être envisagée. Si on observe bien les figures ci-dessus (figure II-50), on constate que certaines raies sont plus larges que les autres, justement celles qui ne sont pas indexées avec la maille nucléaire. Des essais successifs nous ont permis d'établir que la deuxième série de raies pouvait être indexée en utilisant un vecteur de propagation  $k' = (0, 0, \frac{1}{2})$  ce qui revient à doubler le paramètre  $c$ . Les atomes de fer dans cette maille double occupent alors les positions particulières (4 e) et (4f).

La variation thermique de l'intensité intégrée des raies magnétiques situées à  $10,16$  et  $19,79^\circ 2\theta$  et correspondant aux deux plans de diffraction les plus intenses pour les deux structures magnétiques ( plans  $(000)^\pm$  et  $(-101)$  respectivement), figure II-51, nous permet d'abord de fixer la température d'ordre antiferromagnétique  $T_N = 17(1)$  K. Cette valeur est accord avec la température de Néel déterminée par mesure magnétique,  $T_N = 18$  K pour Na-Fe-MoD.

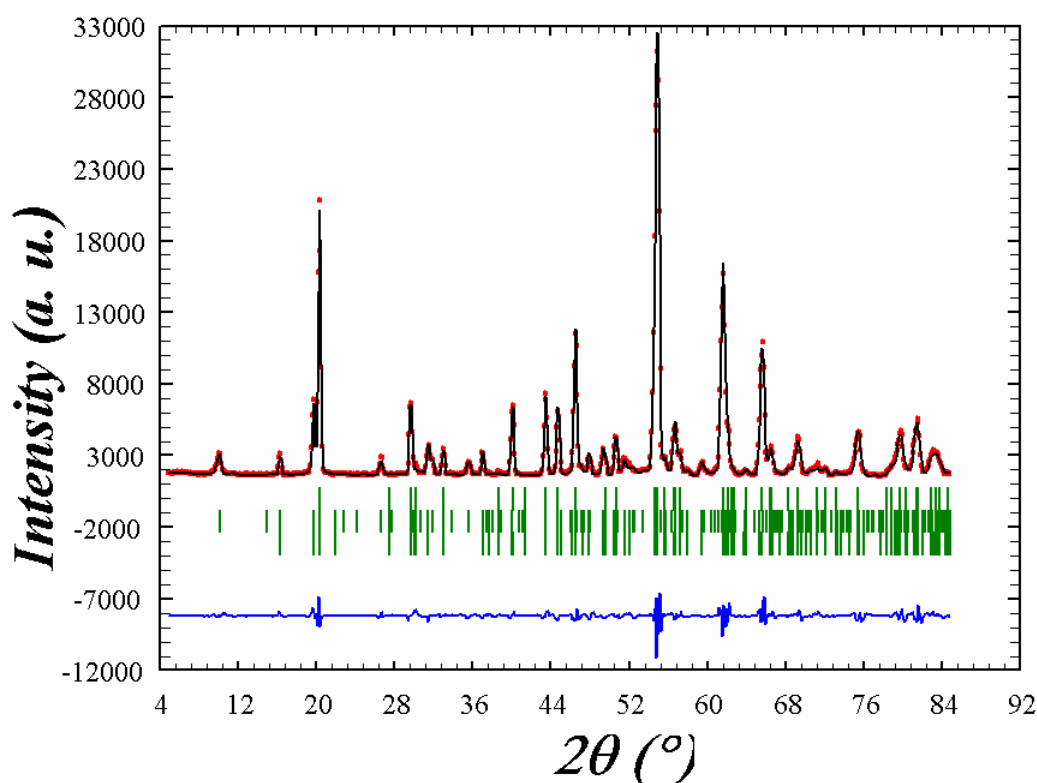


**Figure II-55** : Evolution thermique de l'intensité des raies  $(000)^\pm$  (noir),  $(-111)^-$  (bleu),  $(-111)^+$  (vert) et  $(-101)$  (rouge).

Cette figure met aussi en évidence que si l'intensité de la raie  $(-101)$  suit une évolution normale avec la température avec une décroissance quand celle-ci augmente, il n'en est pas de même pour l'intensité des réflexions  $(000)^\pm$ ,  $(-111)^-$  et  $(-111)^+$  appartenant à la structure

caractérisée par un doublement du paramètre  $c$ . Pour la première d'entre elles, son intensité est sensiblement constante de 1,6 à 8 K, puis augmente, passe par un maximum à 14 K avant de diminuer puis de devenir nulle à 17 K. Pour les deux autres, après le plateau de 1,6 à 8 K, l'intensité diminue à 10 K, suit un second plateau de 12 à 14 K, remonte à 15 K puis diminue.

Pour les deux structures, si la température d'ordre est la même, l'évolution en température apparaît donc différente de l'une à l'autre ainsi que suivant la nature des plans pour la maille double. Les structures magnétiques ont été déterminées à partir du calcul des représentations irréductibles des positions (4e) et (4f) du groupe d'espace  $C2/m$ . Nous n'entrerons pas dans le détail de cette détermination qui est analogue aux cas présentés auparavant. Les résultats de l'affinement des deux structures magnétiques, maille double et maille simple, sont reportés sur le tableau II-43 et les figures II-52, II-53 et II-54 qui donnent les profils observé et calculé à l'issue du dernier affinement et une représentation des structures magnétiques.

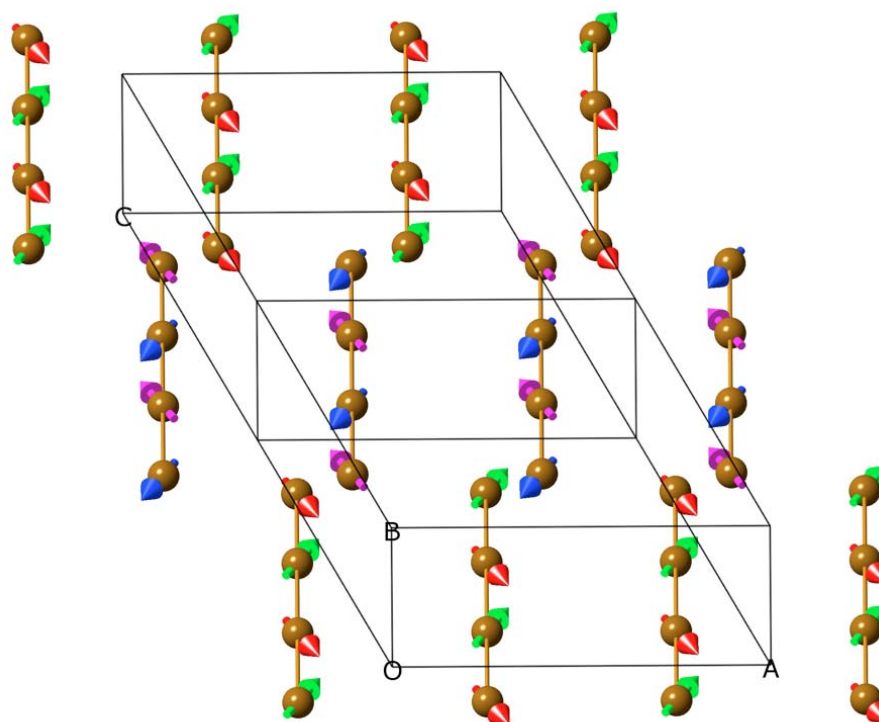


**Figure II-52** : Profils observé (rouge) et calculé (noir) pour Na-Fe-MoD à 1,6 K avec la position des raies des trois phases (vert) et la différence des profils observé et calculé (bleu).

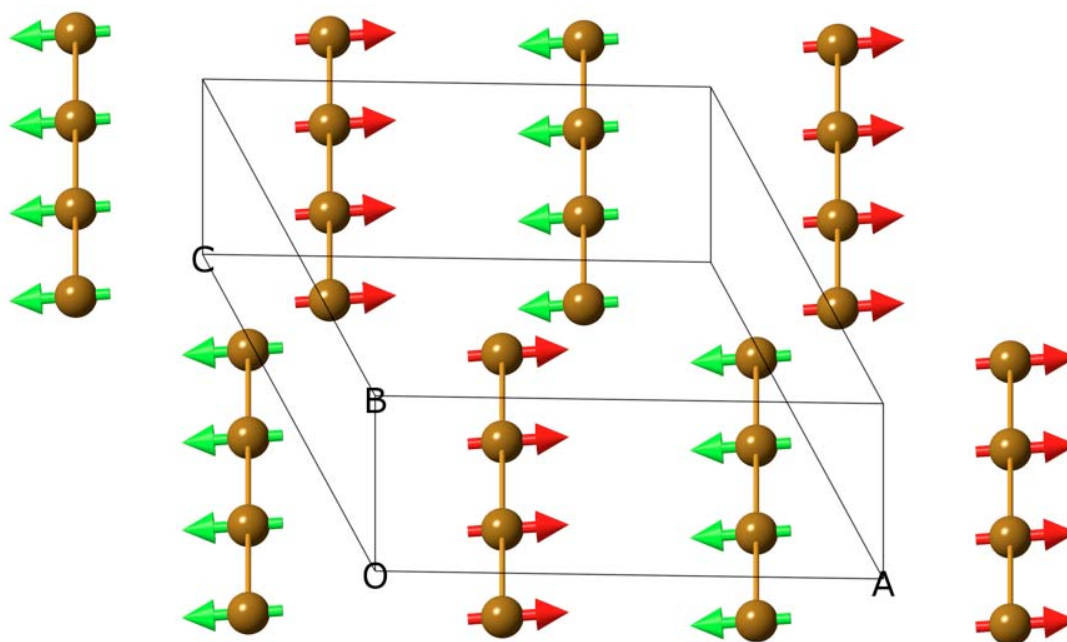
**Tableau II-43** : Positions atomiques et composantes des moments magnétiques dans les deux structures magnétiques à 1,6 K de Na-Fe-MoD.

Na-Fe-MoD				Maille double			Maille simple			$M_{\text{total}}^{\otimes}$
Atome	Positions atomiques			Moments magnétiques ( $\mu_B$ )						
	x	y	z	$M_x$	$M_y$	M	$M_x$	$M_z$	M	M ( $\mu_B$ )
Fe11	1/4	1/4	0	0,83(2)	2,48(4)	2,61(4)	3,09(3)	0,41(3)	2,93(3)	3,92(3)
Fe12	3/4	1/4	0	0,83(2)	-2,48(4)	2,61(4)	-3,09(3)	-0,41(3)	2,93(3)	3,92(3)
Fe13	3/4	3/4	0	0,83(2)	2,48(4)	2,61(4)	-3,09(3)	-0,41(3)	2,93(3)	3,92(3)
Fe14	1/4	3/4	0	0,83(2)	-2,48(4)	2,61(4)	3,09(3)	0,41(3)	2,93(3)	3,92(3)
Fe21	1/4	1/4	1/2	-0,83(2)	-2,48(4)	2,61(4)				
Fe22	3/4	1/4	1/2	-0,83(2)	2,48(4)	2,61(4)				
Fe23	3/4	3/4	1/2	-0,83(2)	-2,48(4)	2,61(4)				
Fe24	1/4	3/4	1/2	-0,83(2)	2,48(4)	2,61(4)				
$R_{\text{mag}1} = 4.51\%$ (OLD); $R_{\text{mag}2} = 6.53\%$ (OCD); $R_p = 10,1\%$ ; $R_{\text{wp}} = 10,5\%$										

$$\otimes M = [M_{(\text{OLD})}^2 + M_{(\text{OCD})}^2]^{1/2}$$



**Figure II-53** : Représentation de la structure magnétique pour la maille multiple à 1,6 K de Na-Fe-MoD.



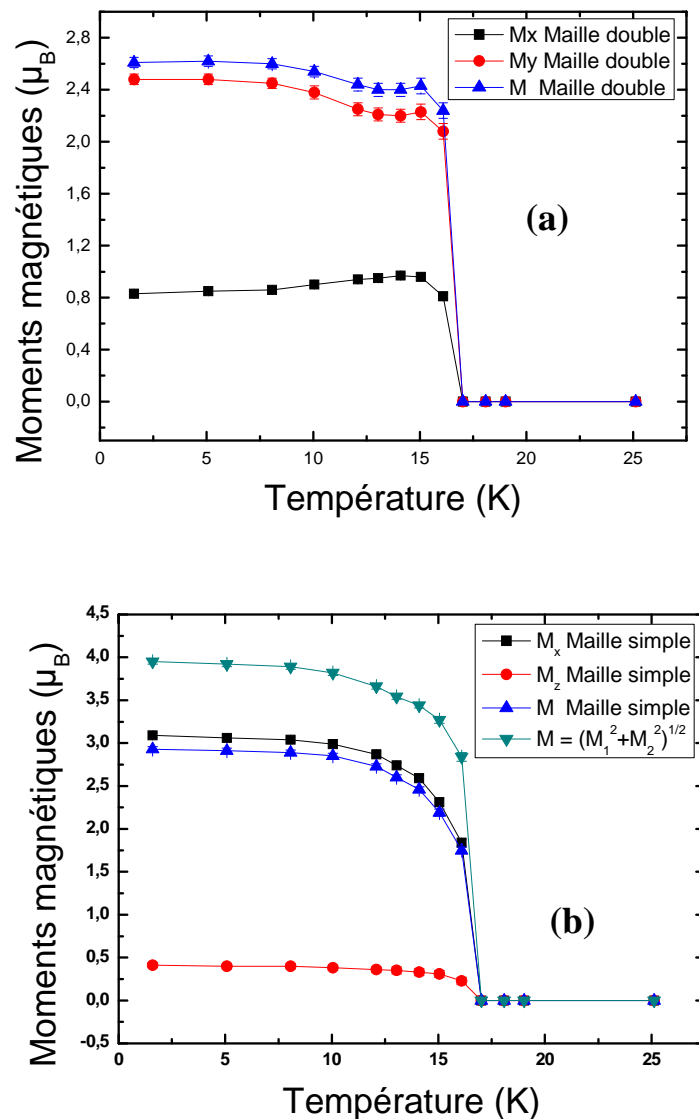
**Figure II-54** : Structure magnétique de la maille simple à 1,6 K de Na-Fe-MoD.

➤ Pour la structure adoptant la maille simple (Figure II-54), on constate la présence de chaînes ferromagnétiques qui, au sein des couches parallèles au plan  $(\vec{a}\vec{b})$  sont couplées AF. Le couplage entre couches est lui de type F. Globalement, on aboutit donc à une structure antiferromagnétique.

➤ Pour la structure avec la maille double, les atomes de fer se répartissent sur quatre sous-réseaux représentés par des flèches de couleurs différentes sur la figure II-53. Dans les chaînes d'octaèdres, les moments magnétiques adoptent un ordre AF canté. Si le moment d'un atome dans une chaîne fait un angle de  $18,5^\circ$  avec la direction de l'axe  $\vec{b}$ , le suivant dans la même chaîne fait un angle de  $161,5^\circ$ . A l'intérieur des couches, les chaînes voisines adoptent une répartition AF cantée. Par contre, entre les couches, l'ordre est AF. Le doublement de la maille suivant  $c$  s'explique du fait de l'ambiguïté posée par l'orientation de l'atome en  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  par exemple. Pour cet atome, les composantes  $M_x$  et  $M_y$  sont de même signe d'après la représentation irréductible obtenue pour le site  $(4e)$ , soit un double choix possible, soit  $++$ , soit  $--$ . Le doublement de la maille suivant  $c$  permet d'obtenir les deux dispositions, l'une pour le site  $(4e)$ , l'autre pour le site  $(4f)$ .

Grâce aux différents enregistrements réalisés entre 1,5 et 25 K, nous avons suivi l'évolution du moment des atomes  $\text{Fe}^{2+}$  en fonction de la température pour les deux structures magnétiques (Figure II-55).





**Figure II-55** : Evolution thermique des composantes du moment magnétique et du moment résultant pour la maille double (a) et simple (b). L'évolution du moment total  $M = (M_{\text{double}}^2 + M_{\text{simple}}^2)^{1/2}$  est représentée avec la maille simple (vert).

On constate que, pour la maille double, la variation des composantes du moment magnétique n'est pas analogue pour ces deux paramètres. Alors que  $M_x$  suit l'évolution observée pour l'intensité de la raie  $(000)^{\pm}$  (Figure II-55) avec un plateau jusqu'à 8 K suivi par une augmentation, un maximum à 14 K et une diminution jusqu'à  $T_N$ , la composante  $M_y$  suit une évolution analogue à celle des raies  $(-111)^{-}$  et  $(-111)^{+}$  avec un plateau jusqu'à 8 K, diminue pour 10 et 12 K, reste stable de 13 à 15 K puis diminue. Par contre, pour la maille

simple et pour le moment total, incluant les deux structures, les composantes suivent l'évolution habituellement observée pour ces paramètres.

#### II.4.11-Conclusions

La synthèse hydrothermale a permis d'obtenir plusieurs molybdates basiques qui ont été caractérisés par ATG/ATD, spectroscopie infrarouge, diffraction des RX et des neutrons sur poudre, mesures magnétiques et détermination de leurs structures magnétiques à partir de données de diffraction neutronique sur poudre à basse température.

Des précautions doivent être prises pour éviter l'oxydation des ions  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Co^{2+}$  en utilisant de l'eau distillée préalablement bouillie pour chasser l'oxygène dissous. Malgré ces précautions, la présence de phases parasites minoritaires n'a pas pu être évitée dans certains cas. En général, les cristallites sont mieux développées pour la synthèse dans  $H_2O$  que dans  $D_2O$ .

Malgré de nombreux essais, certains composés dans les systèmes impliquant Na et K comme alcalin et Mn, Fe, Co et Ni comme métal de transition, n'ont pas été obtenus : Na-Mn-Se d'une part et Na-Mn-Mo et K-Ni-Mo d'autre part. Dans tous les cas, on constate que ces exceptions correspondent à des doublets alcalin/métal de transition avec des rayons ioniques extrêmes, Na et Mn, K et Ni. Cette observation doit être reliée à une compatibilité de la taille des polyèdres de coordination correspondants pour permettre la construction de la structure. A partir des données structurales disponibles, nous avons effectué un simple calcul du rapport des distances moyennes  $\langle A-O \rangle / \langle M-O \rangle$  pour plusieurs combinaisons entre un alcalin A et un métal de transition M (Tableau 44).

**Tableau II-44** : Rapport des distances moyennes  $\langle A-O \rangle / \langle M-O \rangle$  pour les phases Natrochalcite

Formule	Na-Ni-Se	Na-Co-Mo	Na-Fe-Mo	<b>Na-Mn-Se</b>	<b>Na-Mn-Mo</b>
$\langle Na-O \rangle / \langle M-O \rangle$	1,21	1,18	1,18	<b>1,14</b>	<b>1,14</b>
Formule	<b>K-Ni-Mo</b>	K-Ni-Se	K-Co-Mo	K-Fe-Mo	K-Mn-Mo
$\langle K-O \rangle / \langle M-O \rangle$	<b>1,33</b>	1,30	1,27	1,25	1,25

On peut observer que les valeurs minimales et maximales des rapports correspondent aux composés qui n'ont pas pu être obtenus. La combinaison de cations de tailles opposées ne serait pas possible. Il semble que la nature de l'ion tétraédrique n'ait pas d'influence.

La décomposition thermique des molybdates s'effectue dans une première étape par le départ d'eau provenant du groupe  $H_3O_2$ . Elle peut s'accompagner d'une oxydation concomitante de l'oxyde  $M(II)O$  dans certains cas. Les deux composés de fer ont un comportement différent. Pour Na-Fe-MoH, tout le fer s'oxyde avec mise en évidence de la présence de  $Fe_2(MoO_4)_3$  alors que pour K-Fe-MoH une partie reste sous forme  $Fe(II)$  à l'intérieur de  $KFe(MoO_4)_2$ .

Les spectres infrarouge mettent en évidence les bandes de vibration liées aux liaisons OH(D) qui se décalent entre H et D. Une attribution possible des différentes bandes de vibration a pu être proposée.

Les diffractogrammes RX sur poudre des composés à base de potassium ont été indexés dans le groupe spatial  $I2/m$ , analogue du groupe  $C2/m$  habituel des composés de type Natrochalcite avec pour un même axe  $\vec{a}$  un axe  $\vec{c}'$  suivant la diagonale de  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ . La résolution de la structure à partir des données sur poudre montre que le modèle structural est de type Natrochalcite avec une rotation des couches constituant la structure autour de l'axe  $\vec{b}$ , comme attendu. Par contre, le composé Na-Fe-MoH s'indexe dans le groupe  $C2/m$ .

Un affinement Rietveld utilisant des données de diffraction neutronique sur poudre à 300 K sur le diffractomètre haute résolution 3T2 du LLB (Orphée, CEA Saclay) a permis d'obtenir des données structurales très précises. Elles montrent en particulier que l'atome D2 central du groupe  $D_3O_2$  se partage également sur deux positions symétriques par rapport à un centre de symétrie de la maille.

Les mesures magnétiques révèlent l'existence d'un ordre antiferromagnétique à basse température sauf pour K-Co-MoH qui ne s'ordonne pas.

Finalement, les structures magnétiques s'avèrent originales, avec l'existence de chaînes AF couplées AF dans les couches et F entre couches pour K-Mn-MoD et K-Fe-MoD. Alors que le moment est dans le plan  $(\vec{a}\vec{c})$  pour le composé de manganèse, il est suivant l'axe  $\vec{b}$  pour celui de fer. Une structure d'ordre à courte distance existe dans tout le domaine de température exploré pour K-Mn-MoD et dans un domaine plus restreint pour K-Fe-MoD. La structure magnétique de Na-Fe-MoD est caractérisée par la présence concomitante de deux structures magnétiques. Pour l'une, un ordre F dans les chaînes et AF entre chaînes est observé. Pour l'autre, l'ordre est AF canté que ce soit dans les chaînes ou entre chaînes.

**Références bibliographiques :**

- [1] a) Palache C., Berman H. et Frondel C., *Dana's system of mineralogy, (7th edition) (1951)* 252-256 ; b) Rumanova I. M. et Volodina G. F., *Dokl. Akad. Nauk SSSR (1958)* 123, 78-81 [In Russian.]
- [2] a) Hillebrand USGS Bull. (1889) 55, 54 ; b) Vilminot S., Richard-Plouet M., André G., Swierczynski D., Guillot M., Bourée-Vigneron F. et Drillon M., *J. Solid State Chem. (2003)* 170, 255-264.
- [3] Vilminot S., Richard-Plouet M., André G., Swierczynski D., Guillot M., Bourée-Vigneron F. et Kurmoo M., *Dalton Trans. (2006)* 1455-1462.
- [4] Vilminot S., André G., Richard-Plouet M., Bourée-Vigneron F. et Kurmoo M., *Inorg. Chem. (2006)* 45 (26), 10938-10946
- [5] Tillmanns B. E. et Gebert W., *Acta Cryst. (1973)* B29, 2789.
- [6] a) Krause, W., Bernhardt, H.-J., Effenberger, H. et Witzke, T., *Eur. J. Mineral. (2002)* 14 (1), 115-126 ; b) Mihajlovic T. et Effenberger H., *Mineralogical Magazine (2004)* 68(5), 757-767;
- [7] Giester. G. et Zemann, J., *Z. Kristallogr. (1987)* 179, 431-442
- [8] Vilminot S., André G., Bourée-Vigneron F., Baker P. J., Blundell S. J. et Kurmoo M., *J. Am. Chem. Soc. (2008)* 130 (40), 13490-13499.
- [9] Krickl R. et Wildner M., *Eur. J. Mineral. (2007)* 19, 805-816.
- [10] Chevrier G., Giester G., Zemann J., *Z. Kristallogr. (1993)* 206, 7-14.
- [11] Giester G. *PhD thesis, University of Vienna.*
- [12] Clearfield A., Sims M. J. et Gopal R., *Inorg. Chem., (1985)* 24, 4606-4609
- [13] Chu D-Q., Pan C-L., Duan L-M., Xu J-Q, Wang L-M., Yu J-H. et Wang T-G., *Inorg. Chem. Comm., (2002)* 5, 969-992.
- [14] Palacio L. A., Echavarria A. et Saldarriaga C., *J. Inorg. Mater. (2001)* 3, 367-371.
- [15] Moini A., Rudolf P. R. et Clearfield A., *Acta Cryst. (1986)* C42, 1667-1669.
- [16] Jang M., Weakley T. J. R. et Doxsee K. M., *Chem. Mater. (2001)* 13, 519-525.
- [17] Pezerat H., *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr. (1967)* 90, 549-557.
- [18] Ronis J., Krumina A., Ozolins G. et Millers T., *Latvijas Kimijas Zurnals, Neorganika Kimija (1998)* 68-71.
- [19] Clearfield A., Moini A. et Rudolf P. R., *Inorg. Chem. (1985)* 24, 4606-4609.
- [20] a) Beran A., Giester G. et Libowitzky E., *Mineralogy and Petrology (1997)* 61, 223-235;  
b) Kaczmarek M., Eichner A., Mielcarek S., Olejniczak I. et Mroz B., *Vibrational*

- Spectroscopy* (2000) 23, 77–81; c) Stoilova D. et Lutz H. D., *J. Mol. Struct.* (2002) 606, 267-272; d) Hanuza J., Maczka M., Lorenc J., Kaminskii A.A., Bohaty L. et Becker P., *Spectrochimica Acta A* 71 (2008) 68–72; e) Stoilova D., Wildnerb M. et Koleva V., *Vibrational Spectroscopy* (2003) 31, 115-123.
- [21] Rodriguez-Carvajal, J. *FULLPROF: Rietveld, profile matching and integrated intensity refinement of X-ray and/or neutron data, 3.5d Version*; Léon-Brillouin Laboratory/CEA Saclay: France, 2005.
- [22] G. M. Sheldrick, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Germany, University of Göttingen, (1990).
- [23] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structures Determination*, Germany, University of Göttingen, (1997).
- [24] Porterfield, W. W. *Inorganic Chemistry : A Unified Approach*, 2<sup>nd</sup> ed ; Academic Press ; San Diego, CA, (1993) p. 200.
- [25] Geil M. et Issi J. P., *Traité des Matériaux, Physique des Matériaux* (1997) vol 8.
- [26] a) Bertaut E.F., *Acta Crystallogr.* (1968) A 24, 217. b) Bertaut E.F. in: G.T. Rado, H. Suhl (Eds.), *Magnetism, vol. III, 1963, pp. 149–209 (Chapter 4)*.
- [27] BASIREPS – a program for calculating non-normalized basis functions of the irreducible representations of the little group  $G_k$  for atom properties in a crystal, J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), CEA Saclay, Gif sur Yvette, France, (2004).
- [28] Kovalev O. V. *Irreducible Representation of the Spaces Groups* (Gordon and Breach, New York) (1955).
- [29] a) Hanuza J., Maczka M. et Van der Maas J.H., *Vibrational Spectroscopy* (1995) 8, 417-423 ; b) Isaac M., Nayar V.U., Makitova D.D., Tkachev V.V. et Atovmjan L.O., *Spectrochimica Acta* (1997) A 53 685-691; c) Bih H., Bih L., Manoun B., Azrour M., Benmokhtar S. et Lazor P., *J. Mol. Struct.* (2010) 965, 7-13.
- [30] a) Louer D. et Louer M., *J. Appl. Crystallogr.* (1972) 5, 271-275 ; b) Boultif, F. et Louer, D., *J. Appl. Cryst.* (1991) 24, 987-993.
- [31] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.*, (1999) 32, 837-838.

---

**Partie -3-**

**PHASES ORIGINALES A BASE DE  
SELENIATE  
ET DE PHOSPHITE**

---

---

# **Chapitre - 1 -**

## **COMPOSE**



## Partie -3-

### Phases originales à base de séléniate et de phosphite

#### Chapitre -1-

##### III.1- Composé $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$

###### III.1.1- Introduction

Le ferromagnétisme est rarement observé car il requiert que tous les moments sur les différents sites soient alignés dans la même direction et le même sens, ce qui nécessite qu'il n'y ait aucun recouvrement entre les orbitales des porteurs de moments plus proches voisins [1]. Ceci n'est possible que si les orbitales magnétiques sont orthogonales les unes par rapport aux autres. L'antiferromagnétisme est favorisé par le fait qu'il existe suffisamment de recouvrement entre les orbitales des plus proches voisins pour que l'appariement des électrons prenne place [2]. Une voie d'accès aux aimants permanents est d'utiliser différents porteurs de moments localisés dans plusieurs réseaux magnétiques ordonnés donnant naissance au ferrimagnétisme [3]. La nature a su la première réaliser cette approche dans la formation de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , qui contient trois sous-réseaux magnétiques avec un moment résultant non compensé [1, 4]. Cependant, il n'existe que peu d'exemples pour lequel l'alignement ferromagnétique est favorisé. L'un d'eux correspond au cas où deux atomes de cobalt partagent une arête [5]. Si cet aspect est étendu à trois dimensions, on s'attend à ce que tous les moments soient alignés dans la même direction créant de ce fait un aimant ferromagnétique. Un tel arrangement n'a pas encore été rencontré. Par contre, il est bien connu pour les couches comme celles de type brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  où la liaison par une arête peut satisfaire toutes les conditions structurales [6]. Ainsi,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  est constitué de feuillets ferromagnétiques mais l'interaction entre ces feuillets est antiferromagnétique, conduisant à un ordre antiferromagnétique totalement compensé avec  $T_N = 10 \text{ K}$  [7]. Ce type de structure



en couches n'a été retrouvé que pour uniquement deux autres composés,  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  et  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  [8, 9]. Le premier contient des feuillets similaires  $\text{CoO}_2$  avec un atome d'oxygène des groupes OH sur quatre remplacé par un oxygène de groupe nitrate. Ceci conduit à un accroissement de la distance inter-feuillets qui passe de 4,7 Å pour  $\text{Co}(\text{OH})_2$  à 6,95 Å pour  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ . L'interaction entre les feuillets est toujours antiferromagnétique et la température de Néel de 10 K n'est pas modifiée par l'augmentation de la distance entre couches et la présence de l'ion nitrate dans l'espace interfoliaire [8]. Comme l'échange entre feuillets est relativement faible, un champ magnétique appliqué de moins de 2 kOe permet de renverser les moments magnétiques pour qu'ils s'ordonnent tous dans le même sens.  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  contient un pont de type  $\dots\text{OSO}_3\text{-Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{-O}_3\text{SO}\dots$  entre les feuillets avec une distance entre couches de 10,3 Å. Il s'agit du premier aimant ferromagnétique dans la famille dérivée des hydroxydes de cobalt. L'ordre magnétique au sein des couches s'établit à  $T_C = 14$  K comme révélé par les mesures de susceptibilité magnétique et de diffraction neutronique alors que l'atome de cobalt du pont ne s'ordonne qu'à plus basse température comme le montre la présence d'une anomalie dans la chaleur spécifique [9]. Le moment magnétique est orienté dans la direction de l'axe cristallographique  $b$ . Le comportement particulier de  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  nous a alors poussés à considérer l'étude de l'analogue séléniate pour suivre l'effet de l'introduction d'un élément avec une plus forte densité électronique (Se) à la place du soufre de densité plus faible ainsi que l'influence de la modification de la distance entre feuillets. Cette partie s'insère dans l'étude des propriétés magnétiques d'équivalents synthétiques de minéraux [10-12].

### III.1.2- Synthèse

Celle-ci utilise le séléniate de cobalt comme produit de départ. Comme il n'est pas commercialisé, nous avons procédé à sa préparation. Pour cela, nous avons fait réagir du carbonate hydraté de cobalt (Aldrich, 45 % en poids de Co) avec une solution d'acide sélénique  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (Aldrich, solution aqueuse à 40% en poids). La solution rouge obtenue est filtrée puis évaporée conduisant à la formation de cristaux rouges de  $\text{CoSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  qui ont été broyés avant utilisation. La diffraction des RX et une analyse thermogravimétrique ont permis de confirmer la formation du pentahydrate.

$\text{CoSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1,2 g, 4,11 mmol) et NaOH (0,10 g, 2,5 mmol) sont dissous séparément dans 15 ml d'eau portée à l'ébullition pour chasser les gaz dissous. Les deux solutions sont mélangées conduisant à la formation immédiate d'une suspension bleu foncé qui est aussitôt

versée dans un réacteur de capacité 125 ml. Le traitement hydrothermal est mené pendant 48 h à 150°C. Après refroidissement, les microcristaux roses de  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  (**Co5SeH**) sont décantés, lavés à l'eau, l'alcool et l'acétone avant séchage à 40°C. Pour les mesures de diffraction neutronique, le composé deutérié **Co5SeD** a été préparé suivant le même protocole mais en utilisant de l'eau lourde  $\text{D}_2\text{O}$  au lieu d'eau normale  $\text{H}_2\text{O}$ . Le remplacement de H par D est nécessaire à cause de la forte valeur du facteur de diffusion incohérente de H qui provoque une augmentation du fond continu pouvant perturber le traitement ultérieur des données.

Bien que les deux composés **Co5SeH** et **Co5SeD** aient pu être ainsi préparés, il a été impossible de les obtenir comme phases entièrement pures. La présence minoritaire du composé anhydre  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SeO}_4)_2$  est révélée par diffraction des RX et par l'observation de l'échantillon au binoculaire. La phase anhydre se présente sous forme de très petits hexagones rose très pâle. Dans certains cas, la formation de la phase Natrochalcite  $\text{NaCo}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$  a été mise en évidence par observations MEB et analyse EDX sur des cristaux possédant une forme différente des plaquettes de **Co5SeH**. Cependant, cette phase n'est pas révélée par diffraction des RX.

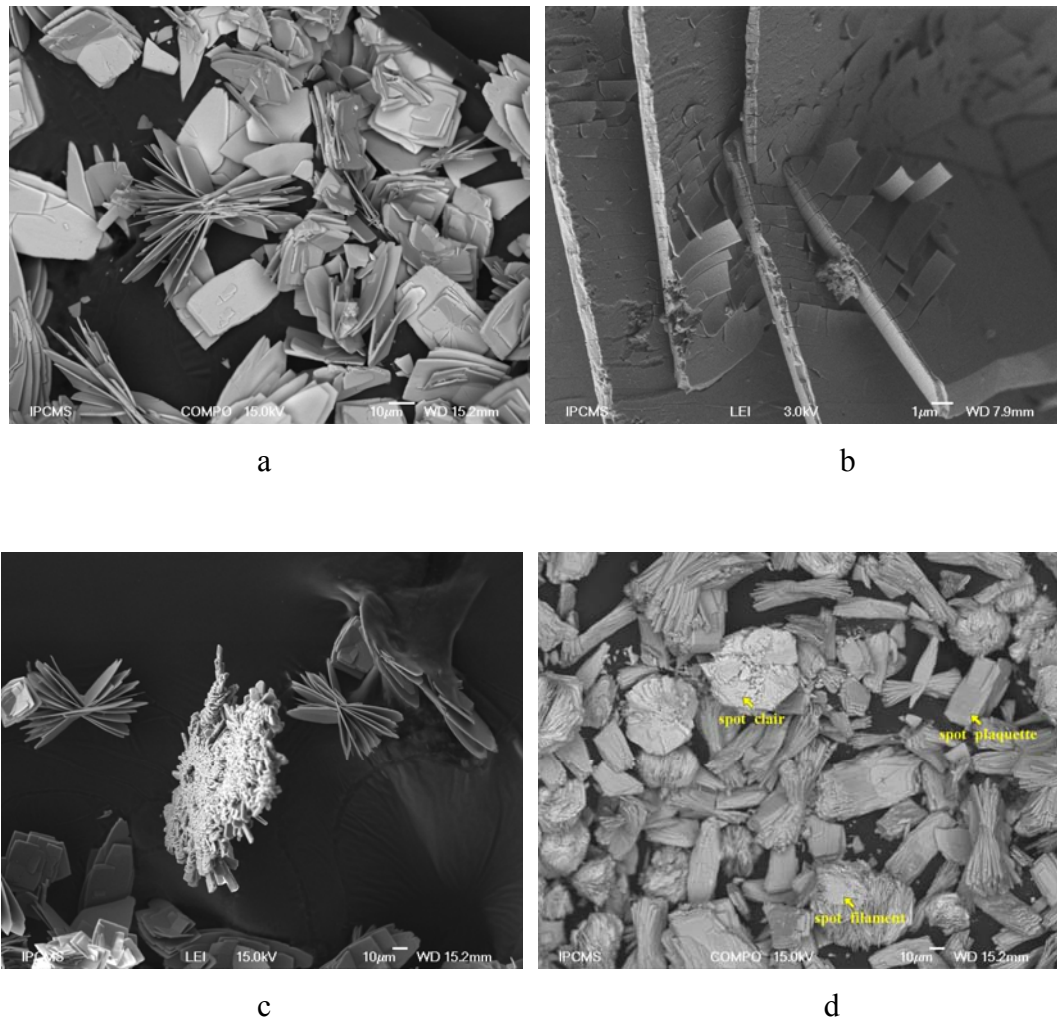
L'obtention de **Co5SeH** et **Co5SeD** comme phases très majoritaires nécessite l'observation des conditions suivantes :

- a) limiter la température de réaction à 150°C, son augmentation favorisant la phase anhydre,
- b) ne pas dépasser 48 h de traitement hydrothermal sinon la présence d'oxydes de cobalt est mise en évidence,
- c) utiliser de l'eau désoxygénée par ébullition prolongée pour éviter l'oxydation de Co(II),
- d) respecter un rapport NaOH/Co inférieur à 0,6 au lieu de la valeur théorique de 1,2 d'après la stoechiométrie de la réaction sinon la formation de la phase anhydre est favorisée ainsi que celle d'oxydes non identifiés. Cette condition est cependant moins sévère que pour le cas du sulfate correspondant [9],  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ , pour lequel ce rapport ne devait pas dépasser 0,17, conduisant à un très faible rendement.

Si les mêmes conditions opératoires sont utilisées pour la synthèse de **Co5SeD**, la présence d'une plus grande proportion de phases secondaires est observée par rapport au cas de **Co5SeH**. Pour les mesures qui ne nécessitent que quelques milligrammes comme les mesures magnétiques à l'aide d'un magnétomètre à Squid, il est possible de trier les cristaux sous

binoculaire. Au contraire, la diffraction des neutrons nécessite plusieurs grammes et il n'est alors pas possible de séparer les phases. Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées pour essayer d'identifier les phases présentes dans nos échantillons.

### III.1.3- Observations MEB et analyses EDX.



**Figure III-1** : Observations MEB de cristallites présentes dans différentes synthèses

Le tableau III-1 résume les analyses EDX effectuées sur les figures III-(1-a, 1-c et 1-d).

**Tableau III-1** : Résultats des analyses EDX sur les échantillons de la figure III-1. Les valeurs calculées figurent entre parenthèses.

Echantillon	Se (% atom.)	Co (% atom.)	O (% atom.)	Na (% atom.)	Phase identifiée
a	9,4 (8)	20,5 (20)	70,1 (72)	0 (0)	Co5Se
c plaquettes	9,4 (8)	19,1 (20)	71,5 (72)	0 (0)	Co5Se
c amas central	13,3 (13,3)	11,2 (13,3)	68,7 (66,7)	6,8 (6,7)	Na-Co-Se
d spot clair	15,0 ( ?)	49,8 ( ?)	35,2 ( ?)	0	?
d filament	15,8 (14,2)	17,8 (14,2)	66,2 (71,4)	0 (0)	CoSe
d spot plaquette	8,7 (8)	16,0 (20)	75,2 (72)	0	Co5Se

La photo 1-a montre une vue à faible grossissement ( $\times 600$ , barre = 10  $\mu\text{m}$ ) d'un échantillon qui apparaissait homogène en couleur et forme des cristaux et dont le diffractogramme RX ne révélait que la présence de **Co5SeH**. Les cristaux ont la forme de plaquettes rectangulaires qui peuvent atteindre quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ . Certaines d'entre elles sont regroupées en éventail, leur croissance ayant sans doute eu lieu à partir d'un germe commun. Les analyses effectuées (moyenne de 5 analyses sur plusieurs plaquettes) confirment la formule proposée.

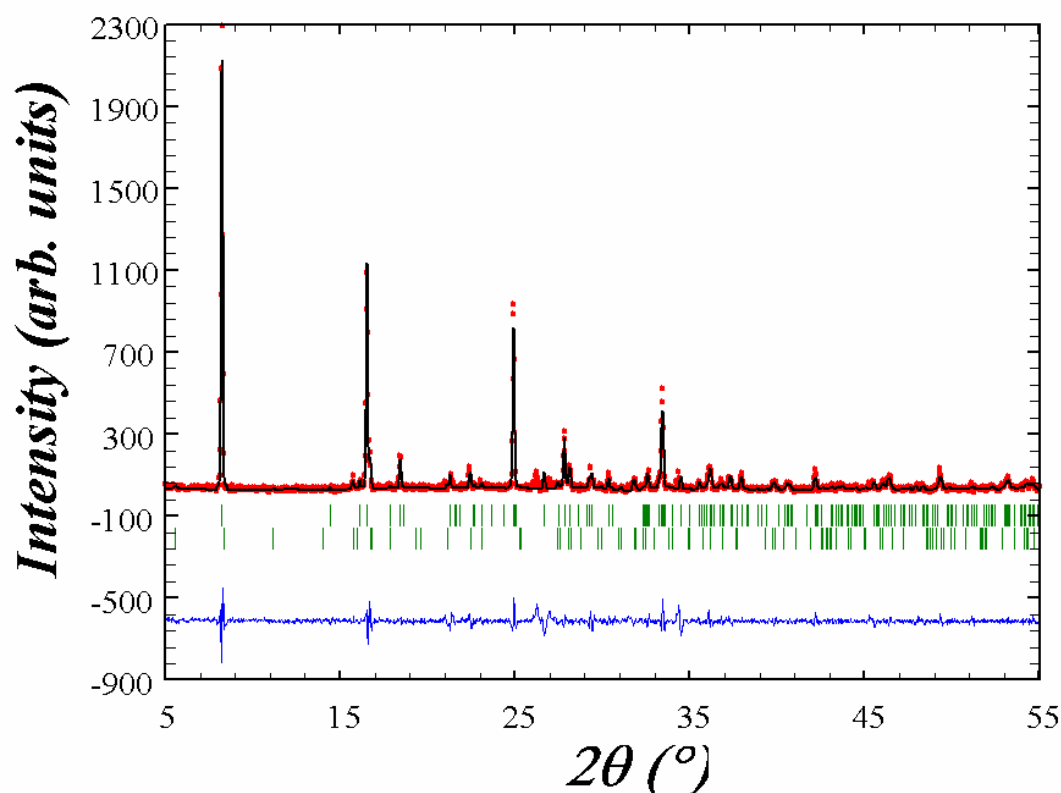
La photo 1-b révèle les dégâts provoqués par le faisceau électronique focalisé sur une plaquette pendant une longue période. Des écailles se déforment à la surface de l'échantillon. Cet effet peut être relié à l'échauffement local qui provoque le départ de molécules d'eau.

La photo 1-c concerne un échantillon dans lequel l'analyse révèle la présence de deux phases : **Co5SeD** et Na-Co-SeD, cette dernière correspondant à la phase de type Natrochalcite  $\text{NaCo}_2\text{D}_3\text{O}_2(\text{SeO}_4)_2$  [13].

La photo 1-d correspond à un des plus mauvais échantillons avec trois types de cristaux : si les filaments et les plaquettes ont pu être identifiés comme  $\text{CoSeO}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$  (CoSe) et **Co5SeD**, la formulation de l'amas clair n'a pas pu être déduite des analyses.

### III.1.4- Diffraction des RX.

La figure III-2 représente les diffractogrammes RX observé et calculé à l'issue d'un affinement en Pattern Matching en utilisant le logiciel Fullprof [13]. Ils se révèlent très semblables à ceux du sulfate correspondant. On note la succession de raies très fortes de type  $00l$ , dont les intensités sont amplifiées par la présence d'orientations préférentielles dues à la forme des cristaux pour des diffractogrammes enregistrés avec la géométrie Bragg-Brentano.



**Figure III-2** : Diffractogrammes RX observé (rouge) et calculé (noir) de **Co<sub>5</sub>SeH** avec les positions des raies de diffraction pour **Co<sub>5</sub>SeH** (rangée supérieure de traits verts) et la phase anhydre (rangée inférieure) et la différence entre observé et calculé (bleu).

A partir des valeurs des paramètres de maille du sulfate analogue, cristallisant dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ , nous avons pu indexer le diffractogramme et affiner les paramètres de maille. Les raies non indexées ont pu être attribuées au composé anhydre. De ce fait, nous pouvons considérer que **Co<sub>5</sub>SeH** et **Co<sub>5</sub>SeD** sont isotypes des composés **Co<sub>5</sub>SH** et **Co<sub>5</sub>SD**. Nous avons voulu poursuivre l'affinement de la structure en introduisant les coordonnées

atomiques des atomes mais l'affinement complet de Rietveld n'a pas pu être mené à terme, peut-être en raison des orientations préférentielles. Cependant, cet affinement a pu être effectué à partir des données de diffraction neutronique sur poudre. Le tableau 2 rassemble les résultats des affinements à différentes températures pour **Co5SeD**.

**Tableau III-2** : Résultats des affinements à différentes températures pour **Co5SeD**.

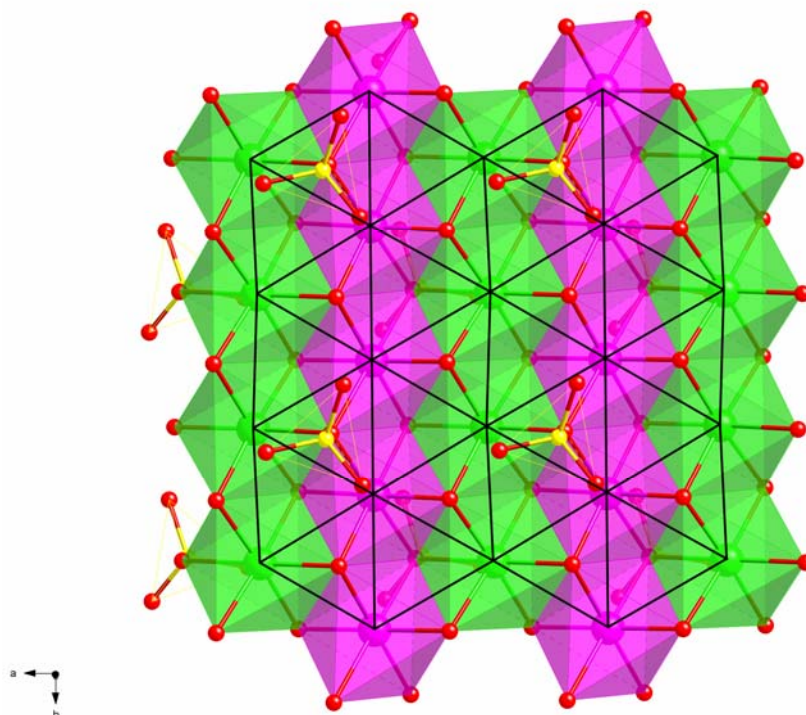
	DRX 300 K <sup>a</sup>	Neutrons 12 K <sup>b</sup>	Neutrons 1,6 K <sup>b,c</sup>
a (Å)	5,4958(14)	5,4473(12)	5,4226(13)
b (Å)	6,3447(11)	6,3428(9)	6,3475(10)
c (Å)	21,436(7)	21,248(4)	21,171(6)
$\beta$ (°)	92,06(3)	91,82(1)	90,78(2)
V (Å <sup>3</sup> )	747,0(8)	733,8(5)	728,6(7)
R <sub>p</sub> (%)	15,7	11,0	14,5
R <sub>wp</sub> (%)	16,8	11,9	16,2
R <sub>B</sub> (%)		4,01	6,01
R <sub>F</sub> (%)		3,42	4,33

<sup>a</sup> Pattern Matching, <sup>b</sup> affinement Rietveld, <sup>c</sup> Rmag = 8,58 %

Malgré les imperfections observées sur les affinements des données de diffraction neutronique, le modèle structural correspondant à celui du sulfate a été retrouvé. Comme attendu, le remplacement de l'ion sulfate (distance moyenne S-O = 1,48 Å) par l'ion séléniate (distance moyenne Se-O = 1,65 Å) conduit à un déplacement des raies de Bragg de type 00 $\ell$  vers des valeurs plus faibles en 2 $\theta$ . Alors que les paramètres *a* et *b* demeurent constants du sulfate au séléniate, la valeur de *c* augmente d'environ 4% passant de 20,547 à 21,436 Å [9]. L'accroissement de 0,22 Å par liaison Se-O est proche de la valeur calculée de 0,18 Å en remplaçant SO<sub>4</sub> par SeO<sub>4</sub>. L'augmentation du volume n'est donc due qu'à l'expansion du paramètre *c*. Ceci suggère que la géométrie de la couche contenant les octaèdres autour du cobalt est très peu influencée par les modifications apportées à l'espace entre les couches. Par contre, on observe une évolution très anisotrope des paramètres de maille en fonction de la température de mesure. Alors que le paramètre *b* ne varie pratiquement pas, *a*, *c* et  $\beta$  subissent

une contraction de l'ordre de 1,3% entre 300 et 1,6 K. On peut d'ailleurs remarquer que l'axe  $b$  est l'axe de facile aimantation (voir la partie structure magnétique).

La structure du sulfate, que l'on retrouve pour le séléniate, est formée d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  liés par une arête définissant des couches de type brucite avec un arrangement anisotrope de deux types de chaînes autour des atomes  $\text{Co1}$  et  $\text{Co2}$  dans la direction de l'axe  $b$  (Figure III-3).

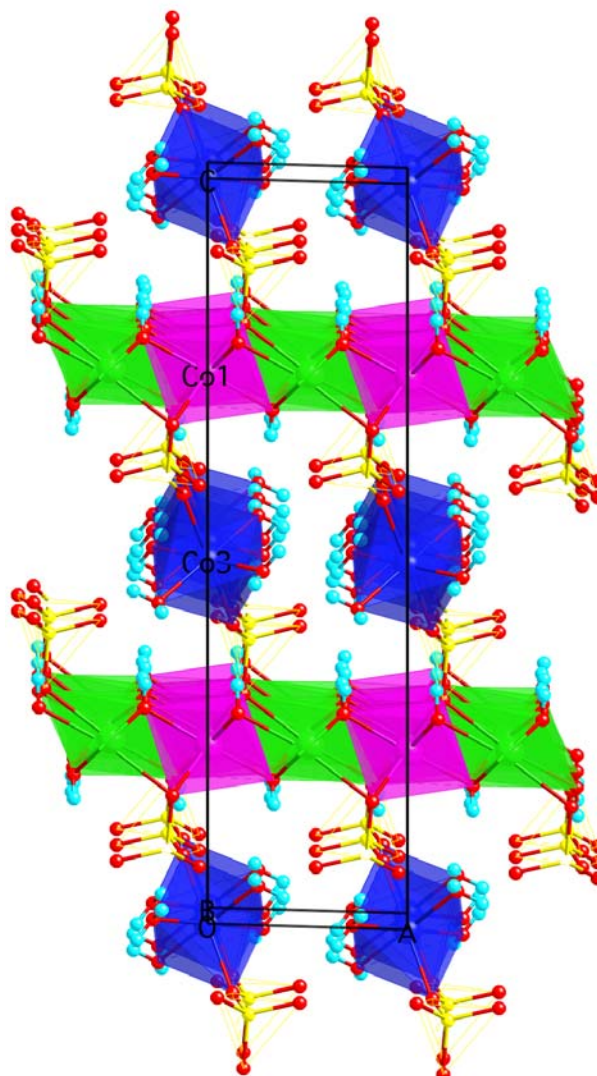


**Figure III-3 :** Couche brucite formée par les chaînes définies par les deux types d'atomes de cobalt  $\text{Co1}$  (rose) et  $\text{Co2}$  (vert).

Dans ces couches, les atomes de cobalt se situent aux sommets d'un réseau triangulaire déformé du fait de la diminution de la symétrie d'hexagonale à monoclinique qui impose des distorsions au sein de la couche. Ceci explique la présence de deux types d'atomes de cobalt cristallographiquement indépendants, de six distances Co-Co entre 3,107 à 3,219 Å et des angles entre 58 et 60° pour le sulfate. Les liaisons Co-O impliquent à la fois les groupes OH et les groupes  $\text{XO}_4$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ). Pour ces derniers, l'atome d'oxygène est partagé entre deux  $\text{Co1}$  et un  $\text{Co2}$  et seule une position sur deux est occupée. Sur l'autre face de la couche, la disposition est inversée.



Les couches sont reliées entre elles par un pont de type  $\dots\text{OSeO}_3\text{-Co-(H}_2\text{O)}_4\text{-O}_3\text{SeO}\dots$  contenant le troisième atome de cobalt cristallographiquement indépendant Co3 (Figure III-4)



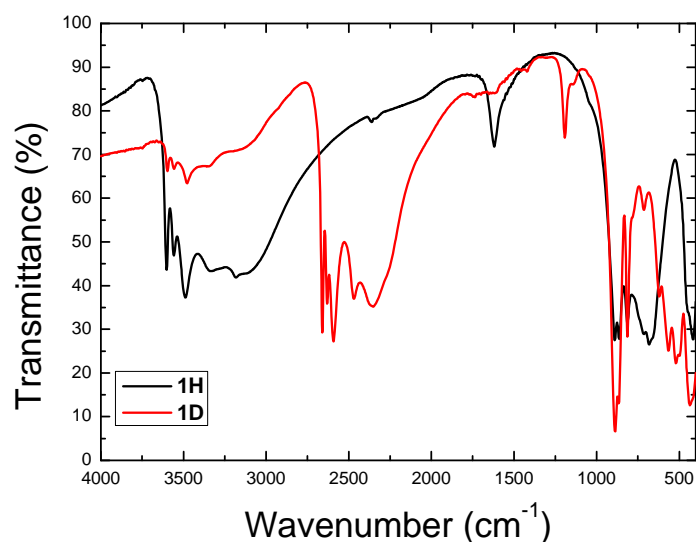
**Figure III-4 :** Empilement des couches de type brucite reliées entre elles par les ponts  $\text{OXO}_3\text{-Co(H}_2\text{O)}_4\text{-O}_3\text{XO}$ .

### III.1.5- Etude par spectroscopie infrarouge.

Les spectres infrarouge (figure III-5) des composés **Co5SeH** et **Co5SeD** révèlent deux types de familles de bandes, celle liée aux vibrations des groupes  $\text{OH(D)}$  et  $\text{H(D)}_2\text{O}$  qui se



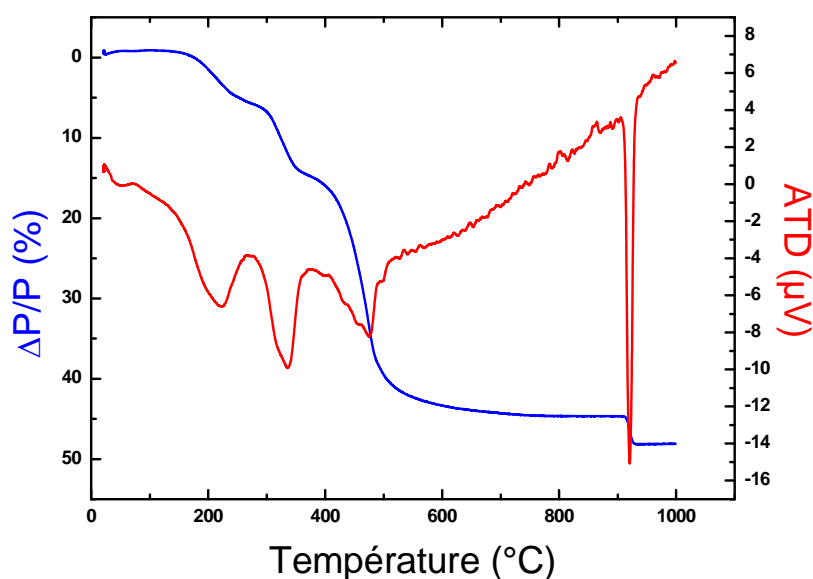
décalent de H à D d'un facteur proche de  $(18/(17 \times 2))^{1/2}$  et celle liée aux vibrations du groupe  $\text{SeO}_4$  qui ne dépendent pas de la substitution de H par D.



**Figure III-5** : Spectres infrarouge des composés **Co5SeH** (noir) et **Co5SeD** (rouge).

Dans la région  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  ( $2700\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ ), les cinq bandes de vibration ont été attribuées aux vibrations de valence des liaisons O-H(D). Alors que les trois premières sont fines ( $3602$ ,  $3557$  et  $3488 - 2690$ ,  $2629$  et  $2592\text{ cm}^{-1}$ ), les deux autres ( $3333$  et  $3183 - 2469$  et  $2351\text{ cm}^{-1}$ ) sont larges, en relation avec des liaisons hydrogène de natures différentes. Un résultat similaire avait été observé dans le cas des sulfates correspondants **Co5SH** et **Co5SD**. D'après les données structurales, il apparaît que les atomes H(D) des molécules d'eau définissent des liaisons hydrogène (deutérium) nettement plus courtes. De ce fait, nous attribuons les bandes larges aux vibrations de valence des molécules d'eau et les bandes fines à celles de groupes OH(D) [15]. Ce résultat conforte l'isotypie constatée par diffraction des RX et des neutrons entre sulfate et séléniate, même si pour ce dernier nous ne disposons que de données sur poudre. La bande à  $1615\text{ cm}^{-1}$  ( $1192\text{ cm}^{-1}$ ) est attribuée à la déformation de la molécule d'eau et une bande large à  $680\text{ cm}^{-1}$  ( $498\text{ cm}^{-1}$ ) à d'autres modes de liaisons OH(D). Les bandes à  $889$  et  $865\text{ cm}^{-1}$  ont été attribuées aux vibrations  $\nu_3$  du séléniate, l'observation d'un doublet pouvant provenir d'une diminution de la symétrie locale qui permet aussi l'observation de la bande  $\nu_1$  à  $813\text{ cm}^{-1}$  qui devient active en infrarouge [15]. Le mode de vibration  $\nu_4$  se situe à  $425\text{ cm}^{-1}$ .

### III.1.6- Stabilité thermique.

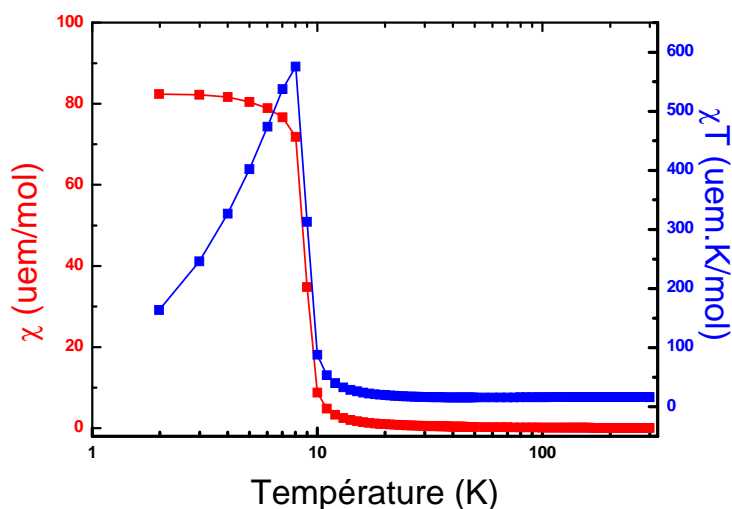


**Figure III-6** : Courbes d'analyses thermogravimétrique (bleu) et thermique différentielle (rouge) pour **Co<sub>5</sub>SeH**.

La courbe ATG (figure III-6) révèle une perte de poids en quatre étapes. Elles correspondent au départ des quatre molécules d'eau (170 à 260°C,  $\Delta P/P = 7,5\%$ , calc. =  $9,5\%$ ), des groupes OH sous forme de molécules d'eau (260 à 350°C,  $\Delta P/P = 8,9\%$ , calc. =  $7,2\%$ ), à la décomposition des groupes séléniate avec départ de  $\text{SeO}_3$  (350 à 730°C,  $\Delta P/P = 30,1\%$ , calc. =  $29,8\%$ ) et finalement à la réduction de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$  (910 à 925°C,  $\Delta P/P = 3,5\%$ , calc. =  $3,3\%$ ). Un léger désaccord est observé pour les deux premières pertes. Cependant, leur somme est très proche de la valeur calculée,  $16,4\%$  pour  $16,7\%$ . Les écarts observés peuvent provenir d'une oxydation concomitante au départ des molécules d'eau, d'un chevauchement des deux départs ainsi que de la présence d'impuretés. La perte totale de  $48,9\%$  est cependant suffisamment proche de la valeur attendue de  $50,5\%$  pour considérer que les phases secondaires sont très minoritaires. Les pertes de poids sont accompagnées par des pics sur la courbe ATD à 222, 337, 474 et 920°C.

### III.1.7- Propriétés magnétiques.

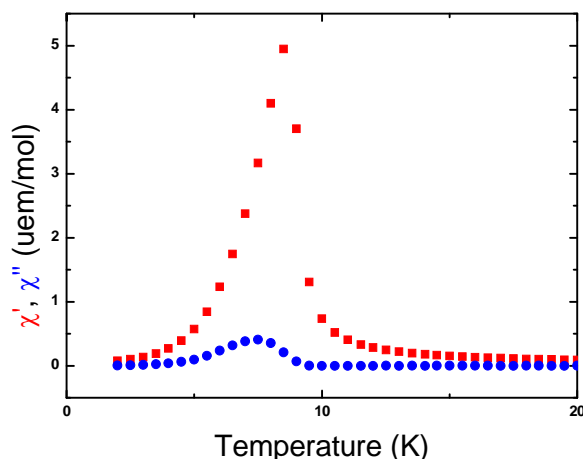
La dépendance en température de la susceptibilité magnétique  $\chi$  et du produit  $\chi T$  sont représentées sur la figure III-7.



**Figure III-7** : Evolution avec la température de la susceptibilité magnétique  $\chi$  et du produit  $\chi T$ .

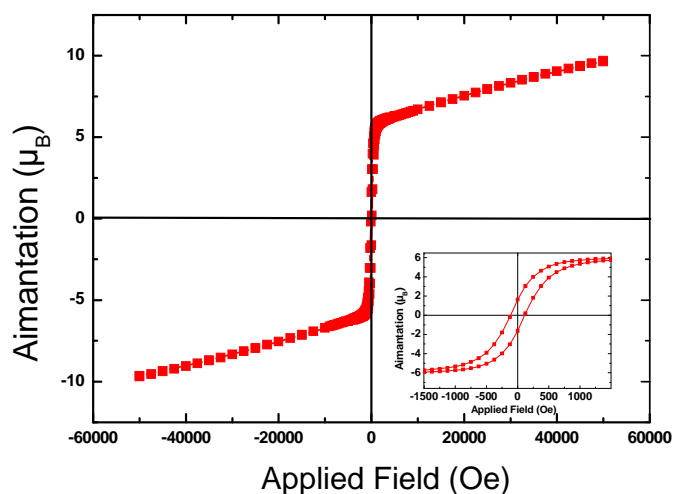
Dans le domaine paramagnétique, la susceptibilité obéit à une loi de Curie-Weiss,  $\chi = C/(T-\theta)$ , avec  $C = 14,98(4)$  uem.K/mol et  $\theta = +3,2(5)$  K calculés d'après un ajustement linéaire de la courbe de  $1/\chi$  en fonction de la température pour  $150 < T < 300$  K. La constante de Curie ramenée à un atome de cobalt devient 2.996 uem.K/mol de cobalt. A partir de cette valeur, un moment effectif de  $4,90 \mu_B$  est calculé pour  $\text{Co}^{\text{II}}$ , de valeur supérieure à celle attendue en ne considérant que les nombres quantiques de spin mais situé dans l'intervalle habituel pour la plupart de atomes de  $\text{Co}(\text{II})$ . Pour le sulfate correspondant, une valeur de  $4,82 \mu_B$  était observée. L'augmentation du moment effectif est relié à l'existence d'un couplage spin-orbite dans les deux cas. A basse température, le spin de  $\text{Co}(\text{II})$  est réduit à  $1/2$  et une constante virtuelle de Weiss de  $-20$  K a été proposée par Mabbs et Machin [16] pour des atomes de cobalt sans interaction entre eux. Dans notre cas,  $\theta = +3,2(5)$  K est caractéristique d'interactions ferromagnétiques entre proches voisins du fait de l'arrangement des octaèdres liés par une arête avec des angles Co-O-Co inférieurs à  $98^\circ$ , ce qui satisfait la règle de Goodenough et Kanamori [17, 18].

Vers 9 K, la susceptibilité augmente brusquement et s'accompagne de la présence d'un pic sur les composantes réelle et imaginaire de la susceptibilité AC (Figure III-8). D'après la position du pic de la partie réelle et de la valeur à partir de laquelle la partie imaginaire n'est plus nulle, la température de Curie peut être déterminée comme  $T_C = 9$  K.



**Figure III-8 :** Evolution en température des composantes réelle (rouge) et imaginaire (bleu) de la susceptibilité AC.

La variation isotherme de l'aimantation avec le champ appliqué révèle la présence d'un cycle d'hystérésis avec une aimantation rémanente de l'ordre de  $1,63 \mu_B$  et d'un champ coercitif de 125 Oe (Figure III-9). L'aimantation à champ maximum de 50 kOe est de  $9,69 \mu_B$ , ce qui indique que les moments sont presque parfaitement orientés dans le champ appliqué. Cette valeur est très proche de celle observée pour le sulfate,  $9,67 \mu_B$ . Une valeur à saturation de  $11 \mu_B$  est attendue si nous prenons en considération que Co(II) a un spin effectif de  $\frac{1}{2}$  et une valeur très anisotrope de son facteur de Landé ( $13/3$  en moyenne). La présence de très petits cristaux n'a pas permis d'effectuer des mesures sur des échantillons orientés comme cela avait été possible pour le sulfate.



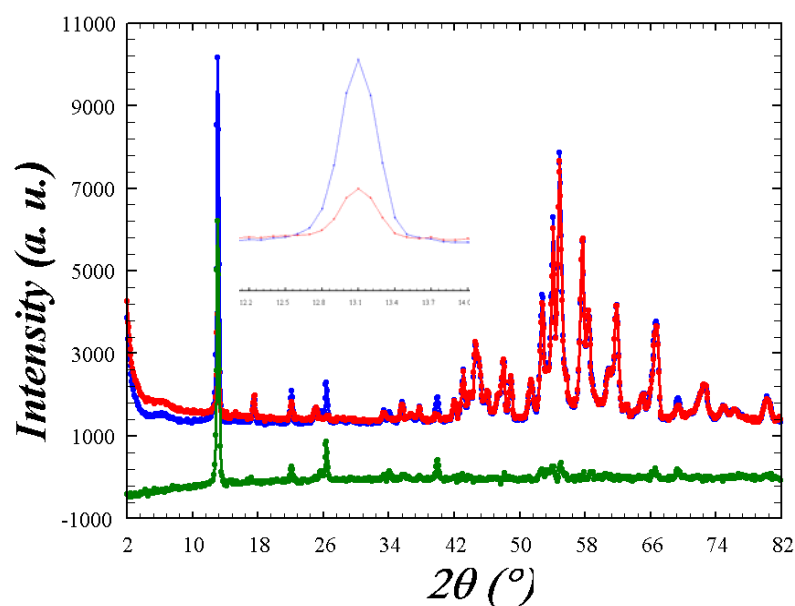
**Figure III-9:** Evolution de l'aimantation avec le champ appliqué à  $T = 2$  K.

### III.1.8- Détermination de la structure magnétique.

Treize diffractogrammes ont été enregistrés entre 2 et  $81,9^\circ 2\theta$  à diverses températures entre 1,5 et 12 K sur le diffractomètre G4.1 (LLB, CEA Saclay) multi-détecteurs (800 cellules) avec  $\lambda = 2,4266 \text{ \AA}$ . La poudre était placée dans un porte-échantillon en vanadium inséré dans un cryostat refroidi avec de l'hélium liquide.

Le traitement des données a été commencé en affinant le diffractogramme de l'échantillon dans son état paramagnétique enregistré à 12 K. La présence d'une impureté est mise en évidence et le programme DICVOL04 a permis d'obtenir des paramètres de maille qui permettent d'indexer les raies correspondantes.

La comparaison des diffractogrammes de diffraction neutronique sur poudre enregistrés à 1,6 et 12 K (Figure III-10), c'est-à-dire en dessous et au dessus de  $T_C$  montre un très fort accroissement de l'intensité de la raie à  $13,10^\circ(2\theta)$  indexée comme (002). Sur le diagramme différence, trois autres contributions apparaissent aussi à  $22,09, 26,38$  et  $39,98^\circ 2\theta$ . Les deux dernières peuvent être identifiées comme (004) et (006) alors que la première provient d'une impureté. L'absence de nouvelles raies et l'augmentation de l'intensité de certaines raies présentes dans l'état paramagnétique sont caractéristiques d'une structure ferromagnétique. Le fait que les raies magnétiques soient de type  $(00\ell)$  implique que le moment magnétique ne sera pas orienté suivant cette direction.



**Figure III-10** : Diffractogrammes enregistrés à 1,6 K (bleu), 12 K (rouge) et leur différence (vert).

Le modèle de la structure magnétique a été déterminé à l'aide du programme Basireps qui permet de déterminer les orientations possibles des composantes du moment magnétique d'après la théorie des groupes magnétiques de Bertaut [19-21]. Dans notre cas, le calcul a été effectué pour le groupe d'espace  $P2_1/c$  avec un vecteur de propagation  $k = (0, 0, 0)$  et des positions de Wyckoff (4e) pour Co1 et Co2 et (2a) pour Co3. Quatre représentations irréductibles  $\Gamma$  sont calculées pour Co1 et Co2 et deux pour Co3 et sont présentées dans le tableau III-3.

**Tableau III-3** : Représentations irréductibles pour le groupe d'espace  $P2_1/c$

	$M_x$	$M_y$	$M_z$
$\Gamma_1$ (Co1 et Co2)	++--	++++	++--
$\Gamma_2$ (Co1 et Co2)	+-+-	+--+	+-+-
$\Gamma_3$ (Co1 et Co2)	++++	++--	++++
$\Gamma_4$ (Co1 et Co2)	+-+-	+--+	+-+-
$\Gamma_1$ (Co3)	+-	++	+-
$\Gamma_3$ (Co3)	++	+-	++

Pour Co1 et Co2, les signes des composantes suivant les trois axes cristallographiques correspondent aux positions atomiques suivantes :  $x, y, z$  ;  $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$  ;  $-x, -y, -z$  ;  $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ . Pour Co3, les deux positions équivalentes sont  $0, 0, 0$  ;  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

La considération de ce tableau révèle que seules les solutions  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_3$  peuvent décrire une structure ferromagnétique. Dans le premier cas, le moment magnétique est orienté suivant l'axe  $b$ , dans le deuxième cas, il est situé dans le plan  $ac$ . Cependant, comme signalé auparavant, la composante suivant  $c$  devrait être nulle du fait de l'observation de raies magnétiques intenses d'indices  $(00\ell)$ , ce qu'il faut cependant vérifier. Les deux modèles ont été testés. Tout d'abord, il apparaît clairement que, pour le second, la composante suivant l'axe  $c$  est nulle. Il ne reste donc que les possibilités suivant  $b$  ou  $a$ , c'est-à-dire avec le moment magnétique orienté au sein des couches brucite. La question suivante concerne la façon de conduire l'affinement : soit avec des valeurs égales pour les trois atomes, soit en affinant ces valeurs de façon indépendante. La considération de la structure cristalline montre que Co1 et Co2 appartiennent à deux types de chaînes qui se développent dans la direction de l'axe  $b$  dans les couches de type brucite. Les octaèdres autour de Co1 et Co2 partagent quatre

de leurs sommets et, de ce fait, on peut considérer que les interactions d'échange suivant les chemins Co1-Co1, Co2-Co2 et Co1-Co2 s'effectuent avec des valeurs similaires. Les affinements utilisant des valeurs de composante magnétique différentes pour Co1 et Co2, que ce soit pour l'orientation suivant b ou celle suivant a, divergent très rapidement. Les moments magnétiques de Co1 et Co2 ont donc été affinés avec une même valeur. Pour l'atome Co3, la résolution effectuée dans le cas du sulfate avait montré que le moment de cet atome ne s'ordonnait pas à la température la plus basse de mesure, 1,4 K [9]. Un tel comportement nommé spin fou par certains auteurs a été signalé pour quelques composés. Pour **Co5SeD**, les affinements ont été poursuivis en utilisant trois modèles pour l'atome Co3 :

a)  $M(\text{Co3}) = M(\text{Co1}) = M(\text{Co2})$

b)  $M(\text{Co3}) \neq M(\text{Co1}) = M(\text{Co2})$

c)  $M(\text{Co3}) = 0$

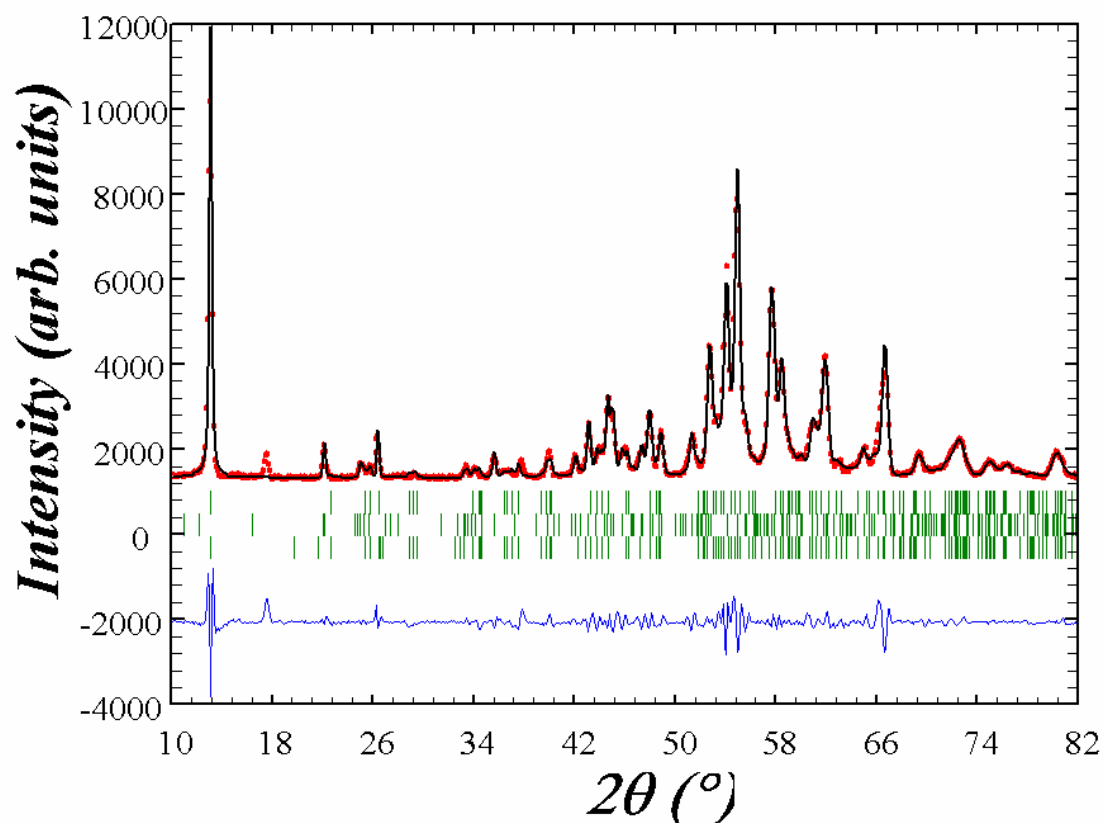
Le tableau III-4 rassemble les résultats obtenus pour les différents affinements.

**Tableau III-4** : Résultats des affinements de la structure magnétique de Co5SeD.

$M(\text{Co1}) = M(\text{Co2})$ ( $\mu_B$ )	$M(\text{Co3})$ ( $\mu_B$ )	$R_{\text{mag}}$ (%)
$M_x = 5,79(8)$	$M_x = 5,79(8)$	10,29
$M_x = 5,21(10)$	$M_x = -3,3(7)$	9,46
$M_x = 5,50(6)$	$M_x = 0$	12,3
$M_y = 3,25(8)$	$M_y = 3,25(8)$	8,58
$M_y = 3,23(9)$	$M_y = 2,8(7)$	8,62
$M_y = 3,00(8)$	$M_y = 0$	9,69

Il apparaît clairement que les affinements avec les composantes du moment magnétique orientées suivant l'axe  $\vec{a}$  conduisent à des valeurs plus élevées du facteur de mérite. Pour les affinements avec les moments orientés suivant l'axe  $\vec{b}$ , la solution spin fou conduit à un facteur de mérite magnétique légèrement supérieur. Pour les deux autres solutions, celle avec une même valeur pour les trois atomes semble plus adéquate bien que les  $R_{\text{mag}}$  soient très similaires. L'affinement indépendant de Co3 donne un écart-type plus élevé pour la composante magnétique correspondante. Même si une certaine ambiguïté subsiste quant au choix du modèle, on peut remarquer que, comme dans le cas du sulfate, le moment magnétique est orienté suivant l'axe des chaînes constituant la couche de type brucite. La

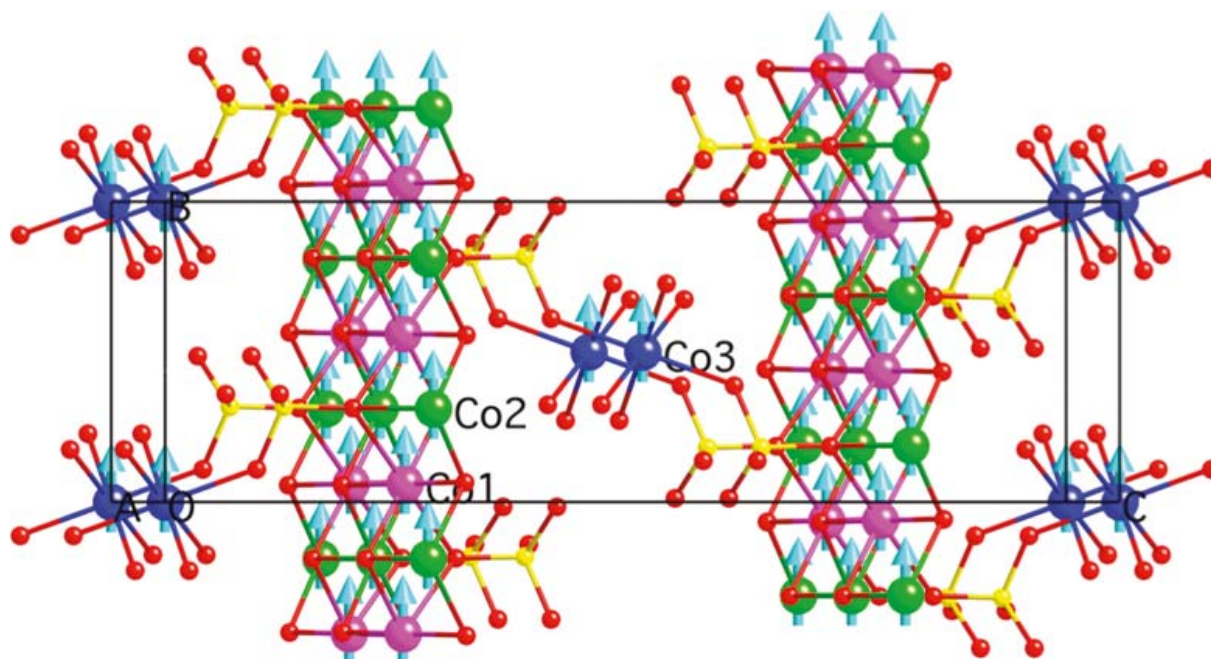
valeur du moment, 3,25(8) pour le modèle avec  $R_{\text{mag}}$  le plus bas, est légèrement supérieure à la valeur attendue de 3  $\mu\text{B}$  pour Co(II) et s'explique par une contribution des moments orbitaux. La figure III-11 représente les profils calculés et observés pour l'affinement avec la même composante pour les trois atomes de cobalt et la figure III-12 un schéma de la structure magnétique.



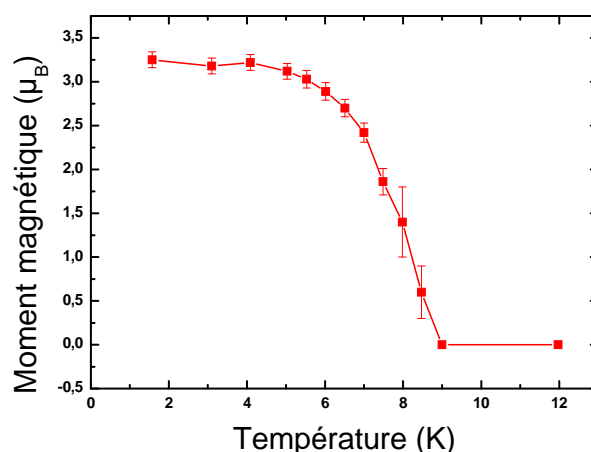
**Figure III-11** : Profils observé (rouge) et calculé (noir) pour **Co<sub>5</sub>SeD** à 1,6 K avec la position des raies de diffraction (vert) et la différence observé-calculé (bleu).

L'affinement des données collectées à d'autres températures révèle que le même modèle de structure magnétique est valide pour les températures inférieures à  $T_C$ . L'évolution en température de la composante magnétique  $M_y$  commune aux trois atomes est représentée sur la figure III-13. Le moment diminue légèrement entre 1,6 et 6 K avant de baisser plus rapidement entre 7 et 9 K, température à laquelle il s'annule.



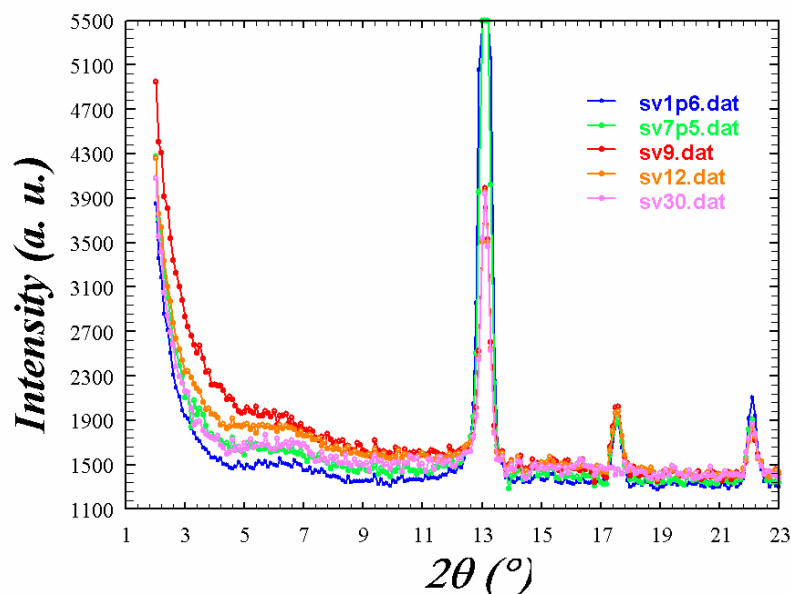


**Figure III-12** : Schéma de la structure magnétique de Co<sub>5</sub>SeD.



**Figure III-13** : Evolution en température du moment magnétique des atomes Co<sub>1</sub>, Co<sub>2</sub> et Co<sub>3</sub>.

Une observation supplémentaire sur les diffractogrammes expérimentaux concerne une augmentation du fond continu à bas angles qui peut être associée à l'existence d'un ordre magnétique à courte distance. Le fond continu est quasi constant entre 1,6 et 7 K. Il augmente pour atteindre un maximum à la température de Curie, puis diminue ensuite. Une mesure à 30 K montre que l'augmentation est toujours présente à cette température (Figure III-14). Cependant, l'ordre à courte distance apparaît comme antiferromagnétique et n'adopte pas le même système cristallin que celui trouvé pour  $M_3(OH)_2(SO_4)_2(H_2O)_2$ ,  $M = Co$  et  $Mn$  [22, 23]



**Figure III-14** : Evolution du fond continu à bas angle en fonction de la température de mesure.

La présence d'une intensité au dessus de  $T_C$  suggère qu'il existe déjà un ordre à courte distance avec une longueur de cohérence raisonnable dans ce domaine de température. La diminution en dessous de  $T_C$  peut être interprétée comme une augmentation du volume de diffraction de la structure d'ordre à longue distance par rapport à celui à courte distance.

### III.1.9- Conclusions

Les synthèses menées par voie hydrothermale dans le système  $\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  n'ont permis d'obtenir que deux phases clairement identifiées,  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  et  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SeO}_4)_2$ . Si la deuxième a pu être obtenue à l'état pur, la première contient toujours de faibles quantités de la seconde. La phase  $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  analogue du sulfate correspondant n'a pas pu être obtenue malgré de nombreux essais de synthèse en variant les conditions opératoires comme les proportions des réactifs, la température de traitement hydrothermal ou sa durée. Les cristaux du tétrahydrate et de l'anhydre ont des morphologies et couleurs différentes ce qui a permis de trier des cristaux pour les caractérisations ne nécessitant que peu d'échantillon. Par ailleurs, les conditions optimales de synthèse pour le composé préparé dans l'eau ne permettent pas d'obtenir le composé avec substitution de H par D avec un même degré de pureté. Le prix de l'eau lourde n'a pas permis

de reprendre complètement la mise au point de la synthèse. Le composé deutérié a donc un degré de pureté nettement plus faible, ce qui a compliqué l'interprétation des enregistrements par diffraction neutronique, pour lesquels le tri des cristaux n'était pas possible.

Les analyses EDX et les observations MEB ont confirmé les observations concernant la moindre pureté des échantillons deutériés avec mise en évidence d'autres phases comme  $\text{NaCo}_2\text{D}_3\text{O}_2(\text{SeO}_4)_2$  et  $\text{CoSeO}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$ . Par contre, les analyses thermiques montrent que pour le composé avec H les bilans pondéraux sont en bon accord avec la formulation proposée.

L'absence de monocristaux de taille suffisante et le fait que les mesures sur G4.1 ne sont pas adaptées à la résolution des structures cristallines n'a pas permis une détermination structurale précise. La discussion des données structurales a donc été réalisée d'après les résultats du sulfate correspondant pour lequel des monocristaux de taille suffisante avaient été obtenus. La présence concomitante de la phase anhydre de structure inconnue a aussi compliqué les choses. Cependant, il est possible de conclure que le séléniate adopte la même structure que le sulfate. L'interprétation des spectres infrarouge conforte cette conclusion avec les mêmes nombre et position des bandes de vibration de valence O-H.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont révélé que le séléniate était comme le sulfate ferromagnétique à  $T < T_C = 9$  K. La présence d'un pic sur les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité AC et l'observation d'un cycle d'hystérésis dans l'évolution isotherme (2 K) de l'aimantation avec le champ appliqué confirment cette conclusion.

La structure magnétique montre que les moments magnétiques des trois atomes de cobalt cristallographiquement indépendants sont alignés dans la direction de l'axe b suivant lequel les chaînes autour de Co1 et Co2 se développent. Le comportement spin fou de l'atome Co3 situé entre les feuillets brucite mis en évidence pour le sulfate ne se retrouve pas pour le séléniate [24].

## Références bibliographiques

- [1] a) Morrish, A. H. *The Physical Principles of Magnetism* ; R. E. Krieger; Huntington, NY (1980); b) Chikazumi, S. *Physics of the Ferromagnetism*; Clarendon Press; Oxford, U. K., (1997) ; c) Herpin, A. *Théorie du Magnétisme*; Presses Universitaires de France; Paris, (1968) ; d) Blundell, S. J. *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, 2001, e) Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer; Berlin, (1986) ; f) Day, P. J. *Chem. Soc Dalton Trans.* **1997**, 701.
- [2] Néel, L. *Ann. Phys.* (1948) *1*, 137.
- [3] a) *Molecular Magnetism, New Magnetic Materials*; Itoh, K., Kinoshita, M., Eds; Gordon Breach-Kodansha; Tokyo, (2000) ; b) *Metal-Organic and Organic Molecular Magnets*; Day, P., Underhill, A. E. , Eds; Special Publication, Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K., (2000) vol. 252, c) Blundell, S. J., Pratt, F. L. *J. Phys.:Condens. Matter* (2004), *16*, R771.
- [4] *Magnetism Fundamentals*; du Témolet de Lacheisserie, E.; Gignoux, D., Schlenker, M. Eds ; Springer ; New York, (2005) ; Chapter 1.
- [5] Kurmoo, M. *Chem. Soc Rev.* (2009) *38*, 1353.
- [6] a) Zigan F. Rothbauer R. *Neues Jahrb. Mineral Monatsh.* (1967) 137; b) Parise, J. B.; Leinenweber, K.; Weidner, D. J.; Tan, K.; Von Dreele, R. B. *Am. Mineral.* **1994**, *79*, 193.
- [7] a) Takada T., Bando Y., Kiyama M., Myamoto H., Sato, T., *J. Phys. Soc Jpn.* (1966), *21*, 2726 ; b) Sorai M., Kosaki A., Suga A., Deki S. *J. Chem. Thermodyn.* (1969) , *1*, 119.
- [8] Kurmoo M., *Metal-Organic and Organic Molecular Magnets*; Day, P., Underhill, A. E., Eds; Special Publication, Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K., (2000); vol. 252, 185.
- [9] a) Ben Salah M., Vilminot S., André G., Richard-Plouet M., Bourée-Vigneron F., Mhiri T., Takagi S., Kurmoo M. *J. Am. Chem. Soc.* (2006) *128*, 7972, b) Ben Salah, M., Vilminot S., Richard-Plouet M., André G., Mhiri T., Kurmoo M. *Chem. Comm.* (2004), 2548.
- [10] a) Vilminot S., André G., Richard-Plouet M., Bourée-Vigneron F., Kurmoo M., *Inorg. Chem.* (2006) *45*, 10938-10946 ; b) Vilminot S., André G., Bourée-Vigneron F., Richard-Plouet M., Kurmoo M. *Inorg. Chem.* (2007) *46*, 10079.
- [11] a) Vilminot S., Richard-Plouet M., André G., Swierczynski D., Bourée-Vigneron, F.; Marino E., Guillot M., *Cryst. Eng.* (2002), *5*, 177; b) Ben Salah M., Vilminot S., Mhiri

- T.; Kurmoo, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2272, c) Vilminot, S., Richard-Plouet, M., André G., Swierczynski D., Bourée-Vigneron F., Kurmoo M. *Dalton Trans.*, **(2006)** 1455.
- [12] Vilminot S., Richard-Plouet M., André G., Swierczynski D., Bourée-Vigneron F. et Kurmoo, M., *Inorg. Chem.* **(2003)** 42, 6859.
- [13] Rodriguez-Carvajal, J. *FULLPROF: Rietveld, profile matching and integrated intensity refinement of X-ray and/or neutron data, 3.5d Version*; Léon-Brillouin Laboratory/CEA Saclay: France, **(2005)**.
- [14] Vilminot, S., André, G., Bourée-Vigneron F, Baker P. J., Blundell S. J. Kurmoo, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **(2008)** 130, 13490–13499.
- [15] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, Fourth Edition, **(1986)**.
- [16] Mabbs F. E., Machin D. J. *Magnetism and Transition Metal Complexes*; Chapman and Hall; London, **(1973)**.
- [17] Goodenough, J. B. *Magnetism and the Chemical Bond*; John Wiley and Sons: New York, **(1963)**.
- [18] a) Kanamori J., *J. Phys. Chem. Solids* **(1959)** 10, 87; b) Kanamori J. *Magnetism*; Rado, G. T., Suhl, H., Eds.; Academic Press; New York, **(1963)** vol 1, ch. 4, p. 127.
- [19] Bertaut, E. F. *Acta Crystallogr. Sect. A*, (1968) 24, 217.
- [20] KAREP – a program for calculating irreducible space group representations, Hovestreydt E., Aroyo I., Sattler S. et H. Wondratschek, *J. Appl. Crystallogr.*, **(1992)** 25, 544.
- [21] BASIREPS – a program for calculating non-normalized basis functions of the Irreducible representations of the little group  $G_k$  for atom properties in a crystal, J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin CEA (CNRS), CEA Saclay, Gif sur Yvette, France, **(2004)**.
- [22] Ben Salah M., Vilminot, S., André G., Richard - Plouet M., Mhiri T., Takagi, S., Kurmoo, M. *Chem. Mater.*, **(2005)** 17, 2612.
- [23] Ben Salah M., Vilminot S., André G., Richard-Plouet M., Bourée-Vigneron F., Mhiri, T.; Kurmoo, M. *Chem. Eur. J.* **(2004)** 10, 2048.
- [24] Maalej M., Vilminot S., André G. et Kurmoo M. *Inorg. Chem.* **(2010)** 49, 3019-3024.

---

## **Chapitre-2-**

# **COMPOSE A BASE DE PHOSPHITE $\text{NaNi}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$**

---

## Chapitre -2-

### III.2- Composé à base de phosphite $\text{NaNi}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$

#### III.2.1- Introduction

Au cours de la première année de thèse, consacrée à la synthèse de matériaux hybrides inorganique (phosphite de métal de transition) et organique (acides aminés), une phase nouvelle mais ne contenant pas d'entité organique a été obtenue par voie hydrothermale,  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{HPO}_3)_2$ . De ce fait, nous présentons une analyse bibliographique de l'état actuel des connaissances sur les phosphates et les différentes études mises en œuvre pour caractériser le composé  $\text{NaNi}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$ .

#### III.2.2- Analyse bibliographique

Une classification des phosphates est proposée par A. Durif [1]. Cette classification a été effectuée en se basant principalement sur le rapport O/P (nombre d'atomes d'oxygène sur celui d'atomes de phosphore dans les phosphates concernés), on y distingue :

- Les phosphates basiques :  $\text{O/P} > 4$ .
- Les monophosphates :  $\text{O/P} = 4$ .
- Les phosphates condensés :  $\text{O/P} < 4$ .

Ces derniers englobent : les phosphates à chaînes infinies ou polyphosphates, les n-polyphosphates (polyphosphates à courtes chaînes : diphosphates, tripolyphosphates, tétrapolyphosphates), les cyclophosphates et les ultraphosphates.

- ✓ Les monophosphates : il s'agit de composés constitués de groupements  $\text{PO}_4$ .
- ✓ Les phosphates condensés : cette famille est définie comme des sels constitués d'anions phosphatés condensés où chaque anion contient un ou plusieurs types de liaisons P-O-P. Au sein de cette famille on peut distinguer trois types :

- Les polyphosphates : ce sont des enchaînements linéaires formés de tétraèdres  $\text{PO}_4$ . Ils ont la formule suivante :  $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$

La nomenclature dépend de la valeur de n; pour n compris entre 2 et 5 on parle d'oligophosphates.

n = 2 : il s'agit du pyrophosphate ou diphosphate de formule  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ .

$n = 3$  : il s'agit du tripolyphosphate ou triphosphate de formule  $[P_3O_{10}]^{5-}$ .

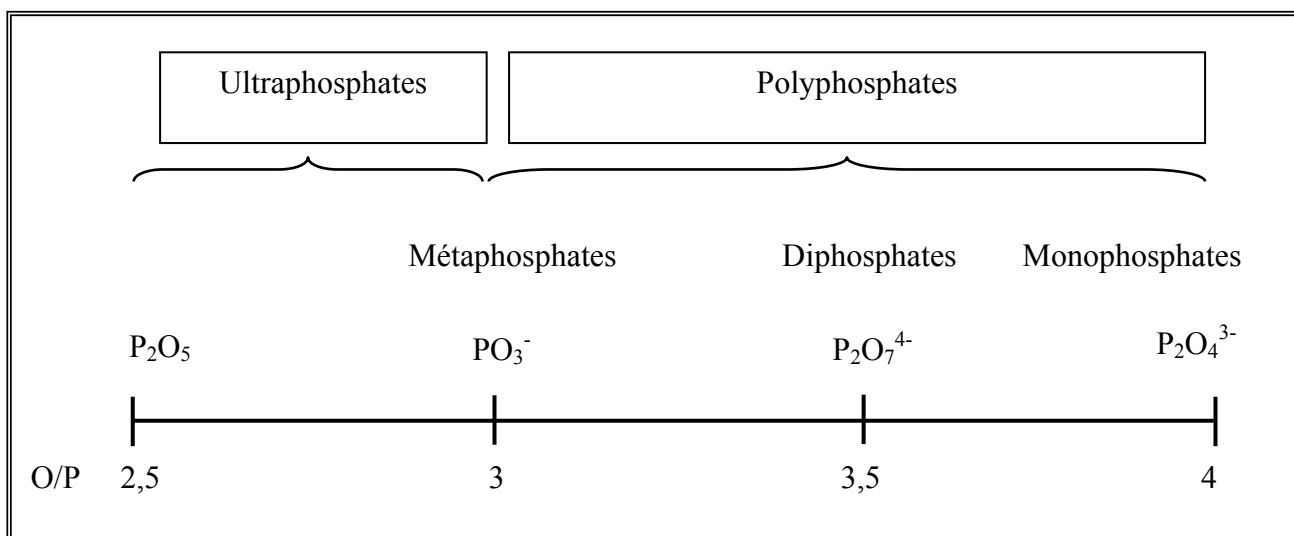
$n = 4$  : il s'agit du tétrapolyphosphate ou tétraphosphate de formule  $[P_4O_{13}]^{6-}$ .

Si  $n$  tend vers l'infini :  $[P_nO_{3n}]^{n-}$  il s'agit de polyphosphates à longues chaînes ou métaphosphates qui peuvent être décrits par la formulation  $[PO_{3n}]^{n-}$ .

-Les cyclophosphates : ce type de phosphates condensés correspond à l'association cyclique d'anions phosphatés partageant essentiellement des sommets : ils ont la formule  $[P_nO_{3n}]^{n-}$ .

Les ultraphosphates : ce sont des phosphates très riches en  $P_2O_5$  dont les tétraèdres peuvent partager 3 sommets avec les autres voisins. Ils ont la formule suivante :  $[P_{2m+n}O_{5m+3n}]^{n-}$ .

La figure III-15 présente l'étendue des domaines dans les phosphates en fonction du rapport O/P.



**Figure III-15** : Nomenclature des phosphates en fonction du rapport O/P.

Dans cette partie bibliographique, nous nous limitons à la description structurale de métaphosphates avec un rapport  $O/P = 3$  de formules générales  $M^I M^{II} (H_2PO_3)_3 \cdot H_2O$ ,  $M^I_2 M^{II} (HPO_3)_2$  et  $M^I_2 M^{II}_3 (HPO_3)_4$  où  $M^I$  est un cation monovalent et  $M^{II}$  un métal de transition. En outre, seuls quelques phosphites contenant le sodium et un métal de transition ont été rapportés. On peut citer comme exemples  $NaMn(H_2PO_3)_3 \cdot H_2O$  [2],  $NaCo(H_2PO_3)_3 \cdot H_2O$  [3],  $NaZn(H_2PO_3)_3 \cdot H_2O$  [4],  $NaMg(H_2PO_3)_3 \cdot H_2O$  [5],  $Na_2Fe(HPO_3)_2$  [6],  $Na_2Co(HPO_3)_2$  [6] et  $Na_2Zn_3(HPO_3)_4$  [7].



➤ **Etude des composés  $M^I M^{II}(H_2PO_3)_3 \cdot H_2O$ .**

Cette famille de composés  $M^I M^{II}(H_2PO_3)_3 \cdot H_2O$  présente des structures ioniques. Les tétraèdres  $HPO_3$  forment des liaisons ioniques par l'intermédiaire de leurs atomes d'oxygène avec les cations  $M^I$  et  $M^{II}$ .

Les paramètres cristallographiques de quelques composés sont rassemblés dans le tableau III-5.

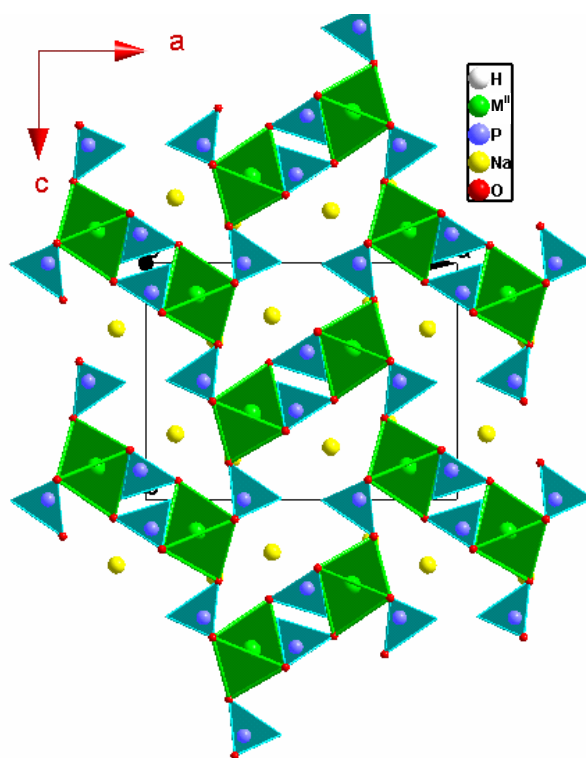
**Tableau III-5** : Paramètres des composés  $M^I M^{II}(H_2PO_3)_3 \cdot H_2O$

<i>Composés</i>	<i>Système</i>	<i>Groupe d'espace</i>	<i>Paramètres de la maille</i>	<i>Réf</i>
NaMn(H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Orthorhombique	<i>Pbca</i>	a = 9,156 (1) Å b = 14,960 (2) Å c = 14,899 (2) Å V = 2040,8 (5) Å <sup>3</sup>	[2]
NaCo(H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Orthorhombique	<i>Pbca</i>	a = 9,054 (2) Å b = 14,706 (3) Å c = 14,759 (3) Å V = 1965,1 (7) Å <sup>3</sup>	[3]
NaZn(H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Orthorhombique	<i>Pbca</i>	a = 9,061 (4) Å b = 14,767 (6) Å c = 14,811 (6) Å V = 1981,71 (14) Å <sup>3</sup>	[4]
NaMg(H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Orthorhombique	<i>Pbca</i>	a = 14,806 (1) Å b = 9,078 (2) Å c = 14,811 (2) Å V = 1990,8 (5) Å <sup>3</sup>	[5]

➤ **Etude des composés  $M^I_2 M^{II}(HPO_3)_2$ .**

Les composés Na<sub>2</sub>Fe(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>Co(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ont été étudiés par W. Liu et coll. [6]. Ces composés ont été préparés par la méthode hydrothermale avec des pH ≤ 5 et pH > 5 respectivement pour Na<sub>2</sub>Fe(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>Co(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. L'examen des diagrammes de poudre de ces deux composés montre qu'ils sont isotopes. Ils cristallisent dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace *Pnma*. La structure de  $M^I_2 M^{II}(HPO_3)_2$  révèle une charpente tridimensionnelle formée par les octaèdres  $M^{II}O_6$  et des tétraèdres  $HPO_3$  liées par les ponts  $M^{II}-O-P$ . Cette charpente délimite des tunnels où sont logés les cations Na<sup>+</sup>. La figure III-16 montre la projection de la structure suivant l'axe  $\vec{b}$ .

L'étude des propriétés magnétiques de ces deux composés met en évidence la présence d'un ordre antiferromagnétique à basse température pour le composé de cobalt avec  $T_N = 3$  K. Par contre, le composé de fer ne s'ordonne pas. Un ajustement linéaire des courbes expérimentales de l'inverse de la susceptibilité  $\chi^{-1}$  de chaque composé a permis de déduire les constantes, de Weiss  $\theta$ ,  $\theta = -20,3$  K et  $\theta = -21$  K respectivement pour  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2$  et  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{HPO}_3)_2$ .

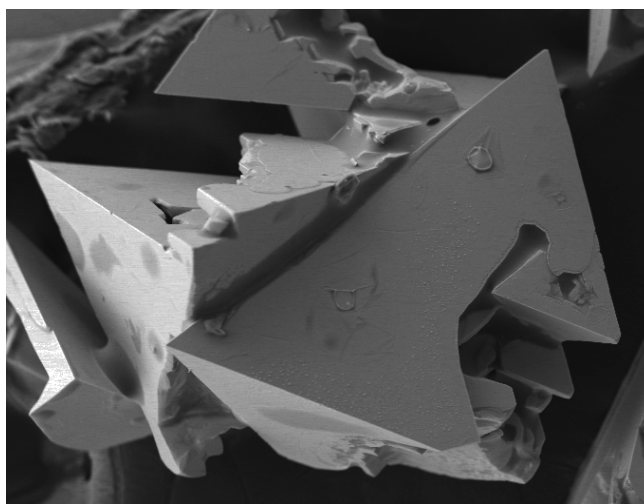


**Figure III-16** : Projection des octaèdres  $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_6$  et tétraèdres  $\text{HPO}_3$  dans le plan  $(\bar{c}\bar{a})$  [6].

### III.2.3- Synthèse de $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$

Le composé  $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$  a été synthétisé par voie hydrothermale permettant d'augmenter la température et de créer une pression autogène. Un mélange de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2 mmol),  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (32 mmol), L-phenylalanine ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ ) (2 mmol) et  $\text{NaOH}$  (30 mmol) dans 5 ml d'eau et 20 ml de méthanol a été introduit dans un autoclave placé ensuite dans une étuve à  $150^\circ\text{C}$  pendant cinq jours. Après refroidissement lent à la température ambiante, un mélange contenant  $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$  et  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L-phenylalanine})_2$  est toujours obtenu dans ces conditions. Plusieurs essais ont été faits afin de favoriser la formation d'un produit monophasé en changeant les proportions de départ Ni/Na et les conditions de la

synthèse hydrothermale (température, temps, solvant) mais n'ont pas permis d'améliorer les résultats. Heureusement, la couleur ainsi que la forme des deux phases sont différentes, ce qui rend donc possible leur séparation. Le composé  $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$  cristallise sous forme de cristaux pyramidaux jaunes, (Figure III-17), alors que  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L-phenylalanine})_2$  se présente sous forme de poudre verte. Les cristaux de  $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$  sont lavés dans l'acétone sous ultra-sons de façon à éliminer au maximum les traces de l'autre phase.



**Figure III-17** : Observation MEB de  $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$ .

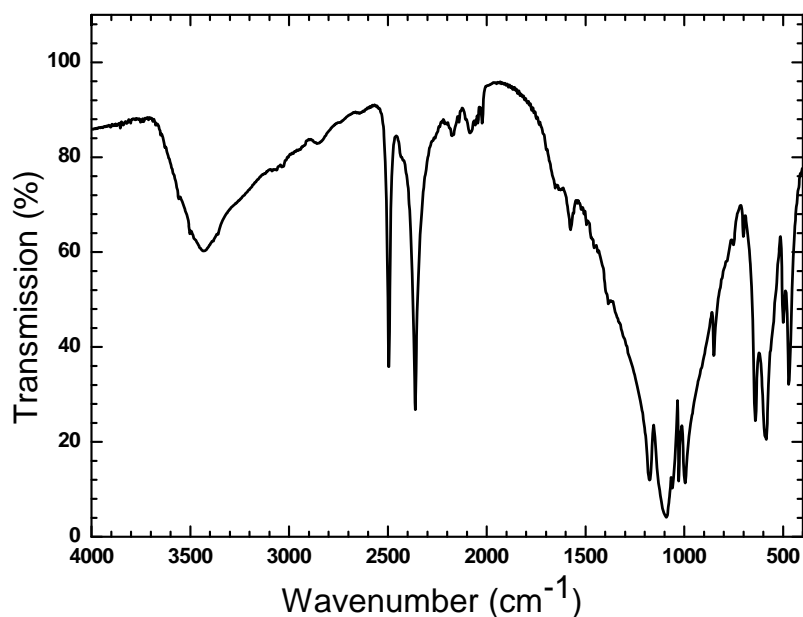
#### III.2.4- Etude par spectroscopie infrarouge de $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$

A partir des données bibliographiques, nous avons pu effectuer une attribution des différentes bandes observées [8-14]. Les fréquences et l'attribution des vibrations sont regroupées dans le tableau III-6. La figure III-8 montre le spectre en transmission IR de  $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$ , celui ci confirme la structure en chaînes de ce composé. On note en effet la présence de plusieurs bandes d'absorptions caractéristiques des  $[\text{HPO}_3^{2-}]$  en chaînes, à savoir, les deux pics intenses observés vers  $1176$  et  $1092\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes d'élongation  $\nu_{\text{as}}\text{O-P-O}$  et les deux bandes observées vers  $996$  et  $850\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux modes d'élongation  $\nu_{\text{s}}\text{O-P-O}$ . Les bandes de déformation dans le plan ( $\delta$ ) des groupements  $\text{PO}_3$  apparaissent entre  $696$  et  $499\text{ cm}^{-1}$ . De ce fait, nous avons attribué les bandes observées vers  $696$ ,  $638$  et  $584\text{ cm}^{-1}$  aux modes de déformation antisymétrique dans le plan  $\delta_{\text{as}}$ , alors que le mode de déformation symétrique  $\delta_{\text{s}}$  ( $\text{PO}_3$ ) apparaît vers  $499\text{ cm}^{-1}$ .

La structure de  $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$  est caractérisée par des liaisons H-P. Les modes relatifs à ces liaisons sont observés à des fréquences proches de celles observées dans les

composés présentant des liaisons analogues. Ainsi, les bandes fortes situées vers 2496 et 2361  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations  $\nu(\text{P-H})$ . De plus, les modes de déformation dans le plan  $\delta(\text{P-H})$  et les déformations hors du plan  $\gamma(\text{P-H})$  apparaissent vers 1058 et 1028  $\text{cm}^{-1}$ .

À basse fréquence la bande observée à 470  $\text{cm}^{-1}$  est relative à la vibration de valence de la liaison Ni-O.



**Figure III-18** : Spectre infrarouge de  $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$

**Tableau III-6** : Fréquences et attributions des vibrations de  $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$

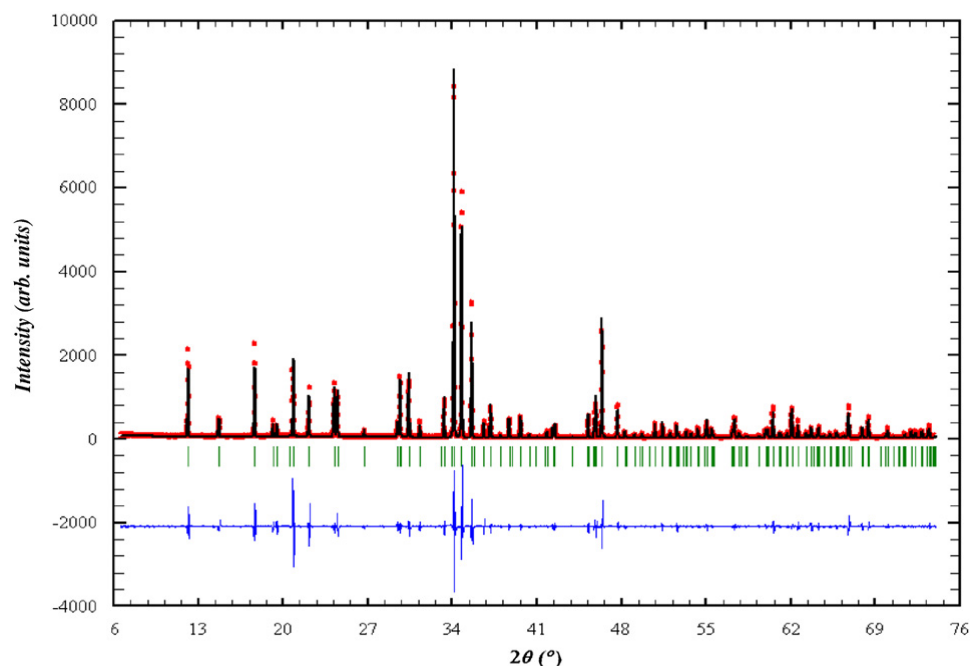
Infrarouge	Attribution
2496 (F)	$\nu(\text{PH})$
2361 (F)	
1176 (F)	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$
1092 (F)	
1058 (f)	$\delta\text{PH}, \gamma\text{PH}$
1028 (m)	
996 (F)	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$
850 (m)	
696 (f)	$\delta_{\text{as}}(\text{PO}_3)$
638 (F)	
584 (F)	
499 (f)	$\delta_{\text{s}}(\text{PO}_3)$
470 (F)	$\nu(\text{NiO})$

F : fort ; m : moyen ; f : faible

### III.2.5- Caractérisation structurale

#### III.2.5.1- Diffraction des rayons X sur poudre

Les données de diffraction des rayons X sur poudre montrent la formation d'une nouvelle phase. Les raies de diffraction ( $hkl$ ) ont été indexées à partir des paramètres de maille obtenus sur monocristal en utilisant le mode « Pattern-matching » du programme FULPROF [9].



**Figure III-19** : Diffractogrammes de diffraction RX observé (rouge), calculé (noir), positions des raies de Bragg (vert) et différence entre profils observé et calculé (bleu) pour le composé  $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$ .

Toutes les raies sont alors indexées, ce qui confirme que l'échantillon est monophasé.  $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$  cristallise dans le système orthorhombique, avec le groupe d'espace  $Pnma$  ( $N^\circ$  62) et les paramètres déduits de l'affinement sur poudre sont les suivants :  $a = 12.0207(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.3689(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.0876(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 586.49(7) \text{ \AA}^3$ . La figure III-19 présente les diffractogrammes issus de l'affinement.

#### III.2.5.2- Diffraction des rayons X sur monocristal

La structure a été déterminée par résolution d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle calculée à partir des données de diffraction RX sur monocristal. L'utilisation du programme SHELXS 97 [10] nous a permis de trouver les positions des

atomes de nickel, phosphore et sodium dans la maille cristalline. Les positions des autres atomes (O et H) ont été obtenues par affinements et différences de Fourier successifs. Le tableau III-7 regroupe les conditions d'enregistrement et d'affinement de la structure. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique à l'issue de l'affinement sont reportés dans le tableau III-8.

**Tableau III-7 :** Caractéristiques d'enregistrement, d'affinement et de résolution de la structure de  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{HPO}_3)_2$ .

Formule	$\text{Na}_2\text{Ni}(\text{HPO}_3)_2$	Radiation monochromatique	Mo $K\alpha$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )
Couleur / Forme	jaune / pyramidal	Dimensions du cristal, mm	$0,35 \times 0,26 \times 0,17$
Masse molaire ( $\text{g mole}^{-1}$ )	264,6	Nombre de réflexions mesurées	7126
Groupe d'espace	$Pnma$	Nombre de réflexions indépendantes	920
Température (K)	173	Nombre de réflexions observées avec $F_o > 4\sigma(F_o)$	889
a, $\text{Å}$	11,9886(3)	Variation de h, k, l	-15/16, -7/7, 12/12
b, $\text{Å}$	5,3671(2)	F(000)	520
c, $\text{Å}$	9,0764(3)	GOF	1,004
Volume, $\text{Å}^3$	584,01	R1 *	0,0185
Z	4	wR2 **	0,0487
$D_{\text{meas}} ; D_{\text{calc}}, \text{Mg m}^{-3}$	2,98 ; 3,01	$\Delta\rho(\text{max}) / \Delta\rho(\text{min})$	0,598 / -0,449 $\text{e.Å}^{-3}$
M, $\text{mm}^{-1}$	3,985	correction d'absorption	Multiscan $T_{\text{min}} 0,4743; T_{\text{max}} 0,5340$

$$*R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

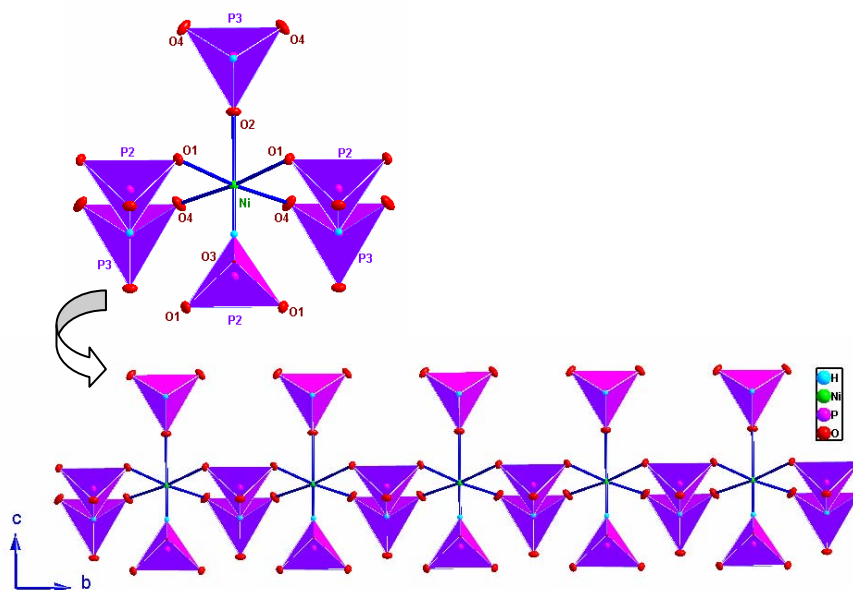
$$**W = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0259P)^2 + 0,86P] \text{ avec } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

**Tableau III-8** : Positions atomiques de Na<sub>2</sub>Ni(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

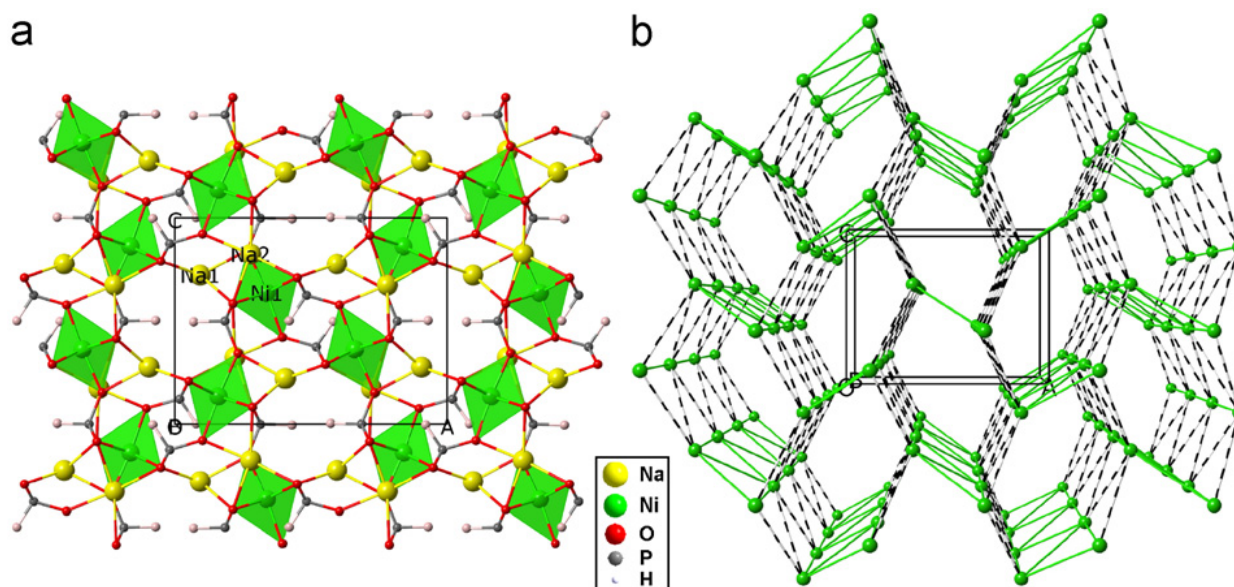
	x	y	z	U <sub>eq</sub> or U <sub>iso</sub> * (Å <sup>2</sup> )
Ni	0.33869(2)	0.25	0.63616(3)	0.00612(10)
P(1)	0.48199(5)	-0.25	0.62377(6)	0.00588(13)
P(2)	0.31492(5)	0.25	0.99986(6)	0.00644(13)
Na(1)	0.59438(8)	0.25	0.77733(11)	0.0120(2)
Na(2)	0.22103(8)	0.25	0.32509(10)	0.0129(2)
O(1)	0.44849(9)	-0.0168(2)	0.70973(12)	0.0098(2)
O(2)	0.26757(14)	0.25	0.84445(17)	0.0112(3)
O(3)	0.21425(10)	-0.0137(2)	0.58414(13)	0.0140(3)
O(4)	0.39618(13)	0.25	0.42205(17)	0.0099(3)
H(1)	0.435(2)	0.25	0.996(3)	0.002*
H(2)	0.421(2)	-0.25	0.503 (3)	0.002*

### III.2.5.3- Description de la structure

La structure de Na<sub>2</sub>Ni(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> possède une charpente tridimensionnelle constituée par des atomes de nickel reliés par des ponts O-P-O à des tétraèdres HPO<sub>3</sub>. Cette structure est isotype à celle des analogues de fer et de cobalt [6]. L'unité asymétrique de la structure est constituée par un nickel en position de Wyckoff *4c*, deux tétraèdres HPO<sub>3</sub> différents et deux atomes de sodium Na(1) et Na(2) indépendants. Le nickel adopte une coordination octaédrique distordue avec six atomes d'oxygène appartenant à six tétraèdres HPO<sub>3</sub> indépendants. Parmi ces tétraèdres quatre sont impliqués dans la construction de chaînes se développant le long de l'axe  $\vec{b}$  (Figure III-20), les deux autres permettent de relier ces chaînes entre elles pour édifier le réseau tridimensionnel délimitant des tunnels hexagonaux. donnant naissance à des chaînes infinies se développant le long de l'axe  $\vec{b}$  (Figure III-21). Les atomes Na occupent les cavités créées dans le réseau et sont liés aux atomes d'oxygène (Figure III-22). Les longueurs des liaisons obtenues après affinement de la structure sont données dans le tableau III-9.



**Figure III-20** : Développement de la chaîne le long de la direction  $\bar{b}$  dans le composé  $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2$ .



**Figure III-21** : (a) Projection de la structure de  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{HPO}_3)_2$  dans le plan  $(\bar{c}\bar{a})$ .

(b) Projection de la charpente tridimensionnelle des atomes de nickel.



❖ Environnement des atomes de nickel

Comme pour les composés à base de cobalt et le fer [6], les octaèdres autour du métal de transition ont une légère distorsion. Quatre liaisons Ni-O sont plus courtes, les deux autres ont une valeur moyenne de l'ordre 2,08 Å. Les angles cis et trans O-Ni-O varient respectivement de 84,26(7)° à 95,28(5)° et de 172,90(5)° à 175,25(6)°. Ces valeurs sont caractéristiques d'un environnement octaédrique de Ni.

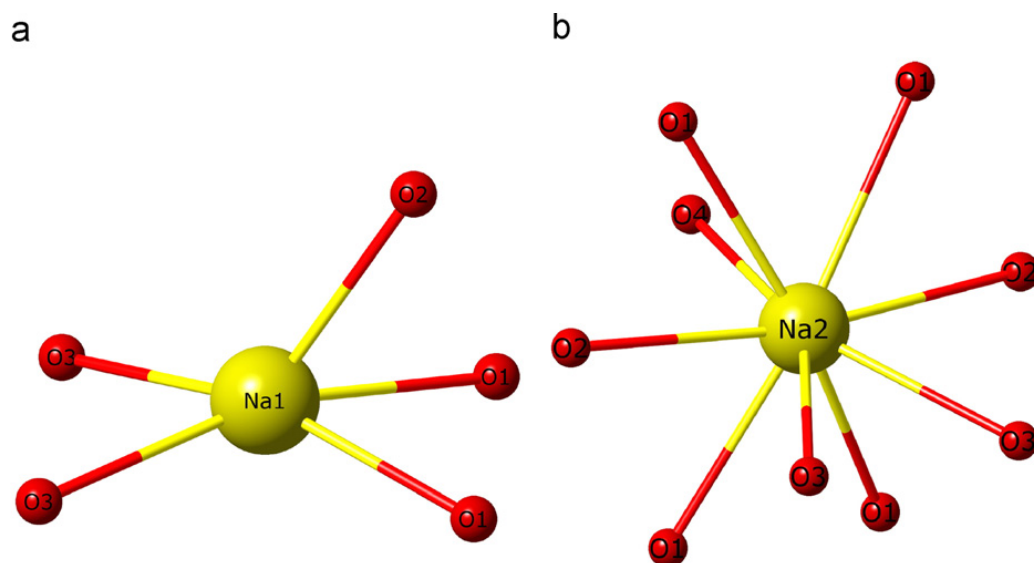
❖ Environnement des atomes de phosphore

Les deux groupements HP(1)O<sub>3</sub> et HP(2)O<sub>3</sub> ont la géométrie d'un tétraèdre aplati avec des distances P-O variant de 1,528(1) à 1,519(2) Å pour HP(1)O<sub>3</sub> et de 1,5205(17) à 1,5218(12) Å pour HP(2)O<sub>3</sub>. La distance moyenne P-H est de 1,38(3) Å avec P(1)-H(2) = 1,32(3) Å et P(2)-H(1) = 1,44(3) Å. Ces valeurs sont comparables à celles de phosphites cités dans la littérature [11]. Quant aux angles O-P-O dans le tétraèdre HP(1)O<sub>3</sub>, ils sont compris entre 109,92(9)° à 113,11(6)° et entre 112,37(6)° à 112,89(10)° pour HP(2)O<sub>3</sub>.

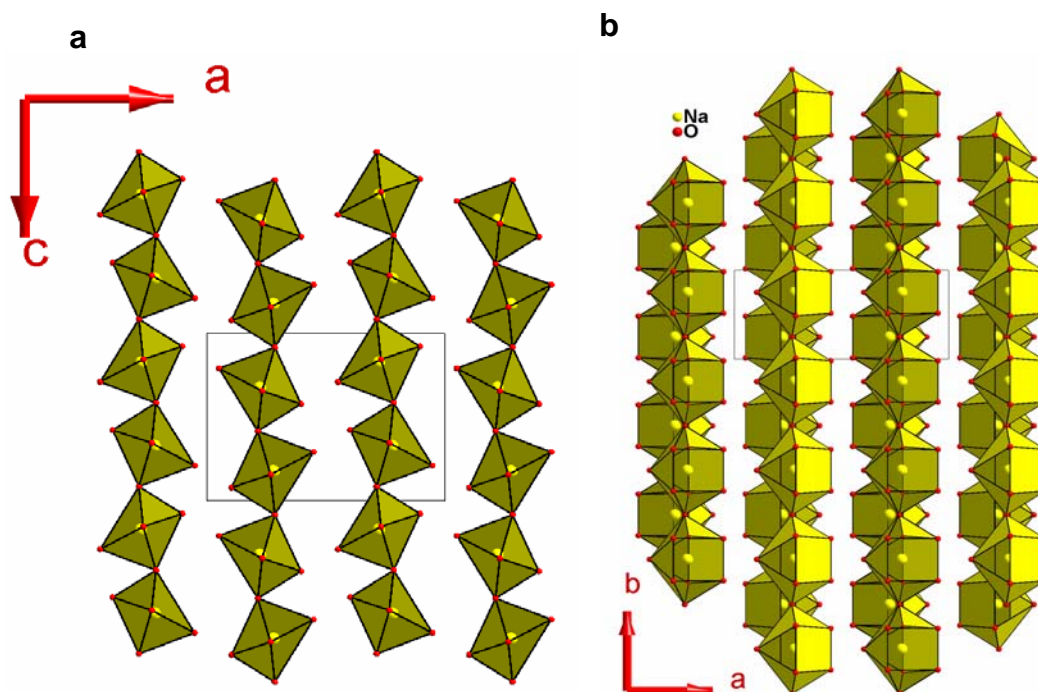
❖ Environnement des atomes de sodium

Dans cette structure, les atomes de sodium occupent deux sites cristallographiques distincts en position de Wyckoff *4c* et possèdent des environnements différents. En effet, Na(1) est lié à 5 atomes d'oxygène définissant une pyramide à base carrée très distordue. Ces polyèdres sont liés entre eux en partageant un sommet pour former des chaînes infinies dans la direction de l'axe  $\bar{c}$  (Figure III-23(a)). Les distances Na(1)-O varient de 2,342(1) à 2,377(1) Å avec une valeur moyenne de 2,358 Å en accord avec la somme des rayons ioniques, 2,36 Å, pour un ion Na<sup>+</sup> en coordinence 5. L'ion Na(2) est entouré par neuf atomes d'oxygène. Les polyèdres Na(2)O<sub>9</sub> partagent deux oxygènes communs pour former des rubans infinis se développant le long de l'axe  $\bar{b}$  (Figure III-23(b)). La plus petite distance qui sépare deux atomes de sodium Na(2)-Na(2) est égale à 5,318 Å. Les polyèdres Na(2)O<sub>9</sub> sont très distordus avec des distances variant de 2,277(2) à 2,746(2) Å. Alors que la valeur moyenne calculée pour les huit distances les plus longues, 2,67 Å, est en très bon accord avec la somme des rayons ioniques pour un environnement 8 de Na, 2,68 Å, la dernière distance est très courte, 2,277(2) Å. De ce fait, on peut considérer que Na(2) définit une liaison privilégiée avec un atome d'oxygène (O4) du tunnel et la liaison Na(2)-O4 correspondante possède un caractère covalent beaucoup plus marqué que les autres liaisons définies par

l'atome Na(2). Les valeurs des angles O-Na(1)-O et O-Na(2)-O sont en bon accord avec celles trouvées dans la littérature pour des environnements similaires [12].



**Figure III-22** : Environnement des atomes de sodium (a) Na(1) O<sub>5</sub>, (b) Na(2) O<sub>9</sub>.



**Figure III-23** : (a) Développement de la chaîne Na(1) le long de la direction  $\vec{c}$  dans le plan  $(\vec{c}\vec{a})$

(b) Développement des rubans Na(2) le long de la direction  $\vec{b}$  dans le plan  $(\vec{a}\vec{b})$

**Tableau III-9 : distances (Å) et angles (°) interatomique pour Na<sub>2</sub>Ni(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.**

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Angle (°)
Ni-O1 x2	2,057 (1)	O1-Ni-O1 <sup>i</sup>	88,27 (7)
Ni-O2	2,074 (2)	O1-Ni-O4	95,28 (5)
Ni-O4	2,062 (2)	O1-Ni-O2	88,12 (5)
Ni-O3 x2	2,110 (1)	O1-Ni-O3	93,33 (5)
P1-O1 x2	1,528 (1)	O1-Ni-O3 <sup>i</sup>	172,90 (5)
P1-O4	1,519 (2)	O4-Ni-O2	175,25 (7)
P1-H2	1,32 (3)	O4-Ni-O3	91,46 (5)
P2-O2	1,521 (2)	O2-Ni-O3	85,03 (5)
P2-O3 x2	1,522 (1)	O3-Ni-O3 <sup>i</sup>	84,26 (7)
P2-H1	1,44 (3)	O4-P1-O1	113,11 (6)
Na1-O1 x2	2,342 (1)	O1-P1-O1 <sup>iii</sup>	109,92 (9)
Na1-O2	2,352 (2)	O2-P2-O3 <sup>iv</sup>	112,37 (6)
Na1-O3 x2	2,377 (1)	O3-P2-O3 <sup>v</sup>	112,89 (1)
Na2-O1 x2	2,606 (1)	O4-P1-H2	107,8 (1)
Na2-O2	2,693 (2)	O1-P1-H2	106,2 (6)
Na2-O3 x2	2,746 (2)	O2-P2-H1	110,5 (1)
Na2-O3 x2	2,644 (2)	O3-P2-H1	104,0 (5)
Na2-O4	2,277 (2)		

### III.2.6- Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques du composé Na<sub>2</sub>Ni(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ont été réalisées sur un échantillon polycristallin dans la gamme de température 2-300 K et sous un champ appliqué de 100 Oe en utilisant un magnétomètre à SQUID. Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure III-24.

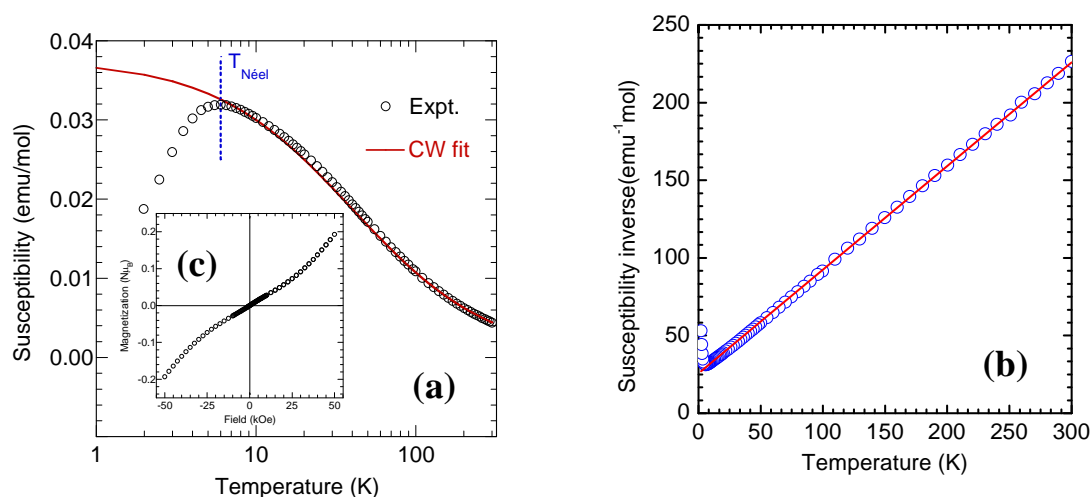
A haute température (100-300 K), la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss,  $\chi = C/(T-\theta)$ , avec une constante de Curie  $C = 1,49(2)$  uem.K/mol et une constante de

Weiss  $\theta = -39(2)$  K. Le moment effectif  $\mu_{\text{eff}}$  et le facteur de Landé  $g$  calculés à partir de la constante de Curie  $C$  ont des valeurs respectives de  $3,45 \mu_B$  et  $2,44$  d'après les relations  $\mu_{\text{eff}} = (8C)^{1/2}$  et  $g^2 = 8C/s(s+1)$ .

Ces valeurs sont légèrement supérieures aux valeurs attendues ;  $2,83 \mu_B$  et  $2,29$ . La susceptibilité magnétique atteint un maximum à  $6,0$  K, suivi par une brusque diminution jusqu'à  $2$  K. Ce pic est associé à une mise en ordre antiferromagnétique à longue distance.

Le tracé de l'aimantation mesurée à  $2$  K en fonction du champ figure III-24(c) montre une dépendance linéaire. Un tel comportement est en accord avec un ordre à longue distance antiferromagnétique qui se traduit par un comportement différent de celui de type Brillouin et une faible aimantation à  $2$  K.

Le composé analogue de cobalt présente un ordre AF à  $3$  K et pour celui de fer, aucune mise en ordre n'est détectée pour des mesures effectuées avec un champ de  $10$  kOe [6].



**Figure III-24** : Résultats des mesures magnétiques du composé  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{HPO}_3)_2$

(a) variation thermique de  $\chi_M$

(b) variation thermique de  $1/\chi_M$

(c) Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à  $2$  K

**III.2.7- Conclusions.**

$\text{Na}_2\text{Ni}(\text{HPO}_3)_2$  [13] a été obtenu de façon accidentelle en conditions hydrothermales ménagées. La structure est formée par un réseau tridimensionnel compact d'octaèdres  $\text{NiO}_6$  connectés entre eux par des ponts O-P-O des tétraèdres  $\text{HPO}_3$ . La présence de deux bandes  $\delta(\text{PH})$  dans le spectre infrarouge est en accord avec la présence de deux groupes phosphites cristallographiquement indépendants. Les mesures magnétiques indiquent la présence d'un ordre AF à longue distance en dessous de  $T_N = 6 \text{ K}$  qui s'établit par un chemin de super-super-échange au travers des anions phosphite. Les liaisons entre octaèdres  $\text{NiO}_6$  et tétraèdres  $\text{HPO}_3$  définissent des chaînes zig-zag permettant l'échange magnétique.

## Références bibliographiques

- [1] Durif, A. "Crystal Chemistry of condensed phosphates" (1995).
- [2] Chmelikova R., Loub J., Petricek V. *Acta Cryst. C* 42 (1986) 1281–1283.
- [3] Kratochvil B., Podlahova J., Habibpur S., Petricek V., Maly K. *Acta Cryst. B* 38 (1982) 2436–2438.
- [4] Ouarsal R., Tahiri A. A., Bali B.E., Lachkara M., Harrison W.T.A. *Acta Cryst.* (2002) E 58 i23–i25.
- [5] Ouarsal R., Tahiri A.A., Lachkar M., Dusek M., Fejfarova K., Bali B.E., *Acta Cryst.* (2003) E 59 i33–i35.
- [6] Liu W., Chen H.H., Yang X.X., Zhao J.T., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 946–951.
- [7] Ortiz-Avila C.Y., Squattrito P.J., Shieh M., Clearfield A., *Inorg. Chem.* (1989) 28, 2608–2615.
- [8] a) Chunga U. C., Mesa J. L., Pizarro J. L., Juberac V., Lezamab L., Arriortua M. I. Rojo T., *J. Solid State Chem.* (2005) 178, 2913–2921; b) Manoun B., El Bali B., Saxena S. K., Gulve R.P. *J. Mol. Struct.* (2006) 794, 334–340; c) Tsuboi M. *J. Am. Chem. Soc.* (1957) 1351–1354; d) Bickley R. I., Edwards H. G. M., Knowles A., Tait J. K. F., Gustar R. E., Mihara D. et Rose S. J., *Spectrochimica Acta Part A: J. Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* (1994) 1277–1285; e) Baran J., Czapla Z., Drozd M.K., Ilcyszyn M. M., Marchewka M., Ratajczak H., *J. Mol. Struct.* (1997) 17–37.
- [9] Rodriguez-Carvajal, J. *FULLPROF*: Rietveld, profile matching and integrated intensity refinement of X-ray and/or neutron data, 3.5d Version; Léon-Brillouin Laboratory/CEA Saclay: France, 2005.
- [10] Sheldrick G.M. *SHELXS97 and SHELXL97*, University of Gottingen, Germany.
- [11] a) Bonavia G., DeBord J., Haushalter R.C., Rose D., Zubieta J., *Chem. Mater.* (1995) 7 1995-1998; b) Fernandez S., Mesa J.L., Pizarro J.L., Lezama L., Arriortua M.I., Olazcuaga R., Rojo T., *Chem. Mater.* (2000) 12, 2092-2098; c) Fernandez S., Mesa J.L., Pizarro J.L., Lezama L., Arriortua M.I., Olazcuaga R., Rojo T. *Inorg. Chem.* (2001) 40, 3476-3483; d) Fernandez S., Pizarro J.L., Mesa J.L., Lezama L., Arriortua M.I., Rojo T. *Int. J. Inorg. Mater.* (2001) 3, 331-36; e) Dong W., Li G., Shi Z., Fu W., Zhang D., Chen X., Dai Z., Wang L., Feng S. *Inorg. Chem. Comm. Volume* (2003) 6, 776-780; f) Dolores Marcos M., Amoros P., Beltran-Porter A., Martinez-Manez R., Attfield J. *P. Chem. Mater.* (1993) 5, 121 128.
- [12] a) Harrison W.T.A. *Solid State Sci.* (2003) 5, 297–302; b) Dolores Marcos M., Amoros

- P., Bail A.L. *J. Solid State Chem.* (1993) 250–257; c) Hanic F., Zak Z. *J. Solid State Chem.* (1974) 10, 12–19; d) Ferid M., Horchani K., Amami J. *Mater. Res. Bull.* (2004) 39, 1949–1955; e) Sanz F., Parada C., Rojo J.M., Ruiz-Valero C. *Chem. Mater.* (1999) 11, 2673–2679; f) Kratochvil B.B., Podlahova J., Habibpur S. *Acta Cryst.* (1982) B38, 2436–2438.
- [13] Maalej W., Vilminot S., Elaoud Z., Mhiri T., Kurmoo M. *J. Solid State Chem.* (2010) 183, 2650–2655.

---

---

**CONCLUSION GENERALE**

**ET PERSPECTIVES**

---

---



## **CONCLUSION GENERALE** **ET PERSPECTIVES**

Le but de ce travail était de préparer par voie hydrothermale des analogues synthétiques de minéraux pour étudier leurs propriétés magnétiques et résoudre leur structure magnétique quand cela s'avérait possible. De plus, des caractérisations par analyses thermiques, spectroscopie infrarouge, observations MEB et diffraction des RX ont été aussi réalisées afin de suivre l'évolution des propriétés physicochimiques des composés obtenus. Le but visé a été atteint pour les composés de structure Natrochalcite puisque cinq séléniates et quatre molybdates ont été préparés. Des évolutions ont été observées suivant la nature des ions impliqués dans la formulation de ces phases de type Natrochalcite. Les résultats sur deux autres composés,  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  et  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{HPO}_3)_2$ , complètent le travail effectué dans le cadre de cette thèse. Du fait des contingences liées aux expériences de diffraction neutronique, les caractérisations sur d'autres molybdates n'ont pas pu être menées à leur terme. Les conclusions seront présentés dans l'ordre chronologique du déroulement de la thèse plutôt qu'en suivant le plan du manuscrit.

Au cours de la première année de thèse, la thématique suivie concernait la synthèse par voie hydrothermale et la caractérisation de composés hybrides organique/inorganique. Des acides aminés avaient été choisis pour la partie organique du fait de propriétés optiques mises en évidence sur certaines phases. La partie inorganique devait être bâtie par des phosphites de métaux de transition. Malheureusement, nous n'avons pas pu obtenir des phases hybrides. L'acide aminé se combine avec le métal de transition pour former un composé  $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  particulièrement insoluble. La seule phase originale a été le phosphite de sodium et nickel cité plus haut,  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{HPO}_3)_2$ . Dans ce composé, la structure est formée par un réseau tridimensionnel compact d'octaèdres  $\text{NiO}_6$  connectés entre eux par des ponts O-P-O des tétraèdres  $\text{HPO}_3$ . La présence de deux bandes  $\delta(\text{PH})$  dans le spectre infrarouge est

en accord avec la présence de deux groupements phosphites cristallographiquement indépendants. Les mesures magnétiques indiquent la présence d'un ordre AF à longue distance en dessous de  $T_N = 6$  K qui s'établit par un chemin de super-super-échange à travers des anions phosphite.

Le travail s'est réorienté vers des sélénates et molybdates basiques, faisant suite à des recherches menées sur des sulfates basiques. Le matériau  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  est le seul sélénate basique de métal de transition que nous ayons pu obtenir par voie hydrothermale. Il est isostructural du sulfate correspondant. Ceci peut être en partie relié à la plus faible stabilité de l'ion sélénate par rapport à l'ion sulfate. Plusieurs composés contenant l'ion sélénite  $\text{SeO}_3^{2-}$  ont été obtenus lors de nos essais par voie hydrothermale mais leurs caractérisations n'ont pas été poursuivies. L'obtention d'une phase pure  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  s'est révélée délicate, surtout dans le cas du composé deutérié. Les mesures de susceptibilité magnétique ont révélé que le sélénate était comme le sulfate ferromagnétique à  $T < T_C = 9$  K. La présence d'un pic sur les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité AC et l'observation d'un cycle d'hystérésis dans l'évolution isotherme (2 K) de l'aimantation avec le champ appliqué confirment cette conclusion.

La structure magnétique montre que les moments magnétiques des trois atomes de cobalt cristallographiquement indépendants sont alignés dans la direction de l'axe b suivant lequel les chaînes autour de Co1 et Co2 se développent.  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  est donc un véritable ferro-aimant. Le comportement spin fou de l'atome Co3 situé entre les feuillets brucite mis en évidence dans le composé à base de sulfate n'existe pas dans le sélénate.

Les résultats les plus conséquents ont été obtenus pour les composés de structure Natrochalcite,  $\text{NaCu}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{SO}_4)_2$  étant le minéral à la base de cette famille. La voie hydrothermale n'ayant pas permis d'obtenir des phases contenant l'ion sulfate, le travail a porté sur les sélénates et molybdates correspondants.

Le caractère basique des solutions de molybdates alcalins,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ , ont conduit à un procédé de synthèse sans adjonction de base alcaline. Ceci n'est pas le cas pour les sélénates qui sont obtenus par réaction hydrothermale à partir d'une suspension préparée à partir d'un sélénate de métal de transition et de la base alcaline.

Les thermogrammes des phases Natrochalcite font apparaître une perte d'eau provenant de la décomposition du groupe  $\text{H}_3\text{O}_2$ . La température de cette perte dépend de la nature du métal de transition, étant d'autant plus élevée que la distance M-O est plus courte

avec Ni-O<Co-O<Fe-O<Mn-O. Par contre, pour un même métal de transition, la température du départ de l'eau est peu affectée par la nature de l'alcalin. Pour les séléniates, la perte suivante correspond à la décomposition de l'ion séléniate avec départ de SeO<sub>3</sub>. Pour les molybdates, les espèces formées sont plus stables. L'oxydation possible du métal de transition complique l'interprétation des thermogrammes.

Les bandes de vibration des spectres infrarouge ont pu être attribuées, la comparaison des spectres des composés H et D permettant de lever certaines ambiguïtés.

Les diffractogrammes des séléniates ont pu être indexés dans le groupe d'espace *C2/m* habituel pour les phases Natrochalcite, ceux des molybdates contenant l'ion K<sup>+</sup> l'ont été dans le groupe équivalent *I2/m* en utilisant la même séquence de paramètres cristallins. Un calcul du volume disponible pour l'ion alcalin montre que celui-ci augmente pour *I2/m* comme groupe spatial. Les structures cristallines, affinées soit à partir de données RX sur monocristal soit à partir de données de diffraction neutronique sur poudre ont confirmé dans tous les cas le type Natrochalcite adopté par les composés séléniates et molybdates. La structure est construite à partir de chaînes dans la direction de l'axe *b* d'octaèdres MO<sub>6</sub> liés par une arête. Ces chaînes sont reliées entre elles par les groupes H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> et XO<sub>4</sub> pour former des couches parallèles au plan *ab* (*C2/m*) ou au plan défini par l'axe *b* et la diagonale de *a* et *c* (*I2/m*). L'ion alcalin situé entre les couches assure l'ordre tridimensionnel. Il n'a pas été toujours possible de trancher en ce qui concerne la géométrie de l'ion H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, l'atome H central pouvant être sur un centre de symétrie conduisant à une liaison hydrogène symétrique ou sur deux positions de part et d'autre du centre de symétrie (modèle dit *splitté*). Dans le deuxième cas, peut-on encore parler de groupe H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> et l'écriture (OH)(H<sub>2</sub>O) n'est-elle pas plus adaptée ? Cependant, dans les deux cas, on est en présence de liaisons hydrogène très fortes.

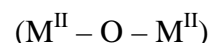
Tous les composés à l'exception de Na-Ni-Se et K-Co-Mo présentent une transition d'ordre antiferromagnétique à basse température.

La détermination des structures magnétiques à partir de données de diffraction neutronique sur poudre a apporté son lot de surprises et de satisfactions. En effet, toutes les structures magnétiques s'avèrent différentes les unes des autres. Les structures magnétiques ont été décrites en considérant trois niveaux possibles d'interactions, dans les chaînes d'octaèdres MO<sub>6</sub>, dans les couches formées par les chaînes connectées par les groupes D<sub>3</sub>O<sub>2</sub> et XO<sub>4</sub>, entre ces couches par l'intermédiaire de l'ion alcalin. Le tableau suivant résume les couplages observés à ces trois niveaux.

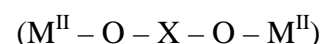
Echanges magnétiques observés dans les phases Natrochalcite.

Composé	Vecteur de propagation	J1	J2	J3
Na-Co-SeD	(0,0,0)	F	AF	F
K-Co-SeD	(0, 0, ½)	AF Canté	F	AF
Na-Ni-MoD	(0,0,0)	F	AF	F
Na-Co-MoD	(0,0,0)	F	AF	F
Na-Fe-MoD	(0,0,0)	F	AF	F
	(0,0, ½)	AF Canté	AF Canté	AF
K-Fe-MoD	(½, 0, ½)	AF	AF	F
K-Mn-MoD	(½, 0, ½)	AF	AF	F

J1 est l'échange dans les chaînes :



J2 est l'échange entre chaînes à l'intérieur des couches :



J3 est l'échange entre couches :



Les composés avec un vecteur de propagation  $k = (0, 0, 0)$  sont Na-Co-MoD, Na-Ni-MoD et Na-Co-SeD, le moment résultant pouvant être orienté soit suivant l'axe b (Na-Co-MoD étudié avant ce travail), soit dans le plan ac (Na-Ni-MoD étudié avant ce travail), soit dans le plan bc pour le composé (Na-Co-SeD).

Les structures magnétiques avec des vecteurs de propagation différents de  $(0, 0, 0)$  sont K-Co-SeD, K-Mn-MoD et K-Fe-MoD. Le vecteur de propagation peut être  $(0, 0, \frac{1}{2})$ , le moment magnétique ayant une composante suivant les trois axes (K-Co-SeD) ou  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  le moment magnétique étant orienté dans le plan ac (K-Mn-MoD) ou suivant l'axe b (K-Fe-MoD). Enfin, pour Na-Fe-MoD, on observe la présence concomitante de deux structures magnétiques avec des vecteurs de propagation différents  $(0, 0, 0)$  et  $(0, 0, \frac{1}{2})$ . Pour les structures adoptant un vecteur de propagation non nul, le doublement de un ou deux paramètres permet de lever l'ambiguïté quant à la disposition des moments magnétiques.

Dans certains cas, la présence concomitante d'une phase d'ordre à courte distance (OCD) est observée. Elle a été affinée en utilisant le modèle structural d'ordre à longue

distance (OLD). Bien souvent, cette phase OCD apparaît au-dessus de  $T_N$  et disparaît lorsque  $T$  devient inférieur à  $T_N$ . L'ordre s'établit donc au-delà de  $T_N$  mais il est limité en expansion volumique. En-dessous de  $T_N$ , la phase OLD prend le dessus sur la phase OCD qui disparaît. Cependant, dans le cas de K-Mn-Mo, la phase OCD existe dans tout le domaine de température où les mesures ont été faites, ce qui tendrait à montrer que l'ordre à longue distance ne s'établit pas dans certaines zones de l'échantillon.

Ces études ont permis d'illustrer l'apport essentiel à la connaissance des propriétés magnétiques que constitue la diffraction neutronique sur poudre. Sans ces résolutions, nous aurions ignoré la richesse des comportements des différentes phases de type Natrochalcite.

Les caractérisations complètes de plusieurs phases n'ont pas pu être menées à terme faute de temps. Pour les molybdates, la modification des conditions expérimentales permet d'obtenir des phases hydratées  $\text{NiMoO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  et  $\text{MnMoO}_4(\text{H}_2\text{O})$ . Si la structure du composé de manganèse était connue, il n'en était pas de même pour celui de nickel. Celle-ci a pu être résolue à partir de données de diffraction des RX sur poudre. Elle est constituée de tétramères d'octaèdres  $\text{NiO}_6$  liés par une arête. Ces tétramères sont reliés entre eux par 12 tétraèdres  $\text{MoO}_4$ . Une mesure par diffraction neutronique sur poudre à 300 K devrait permettre de localiser les atomes de deutérium. Ce composé présente une transition vers un ordre AF canté à 29,5 K. Les données de diffraction neutronique sur poudre doivent être exploitées pour résoudre la structure magnétique. Le même objectif est fixé pour le composé  $\text{MnMoO}_4(\text{H}_2\text{O})$ . Par ailleurs, l'utilisation de la lithine LiOH à la place de NaOH ou KOH a conduit à la formation des composés  $\text{Li}_2\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$  avec  $M = \text{Mn}, \text{Co}$  et  $\text{Ni}$ . Ces composés sont connus comme conducteurs ioniques par  $\text{Li}^+$  mais rien n'a été publié concernant leurs propriétés magnétiques. Les caractérisations sont actuellement bien avancées dans ce domaine.

---

---

# **ANNEXE 1**

---

---

## Annexe 1

### Techniques expérimentales

#### I-Analyse élémentaire (ICP)

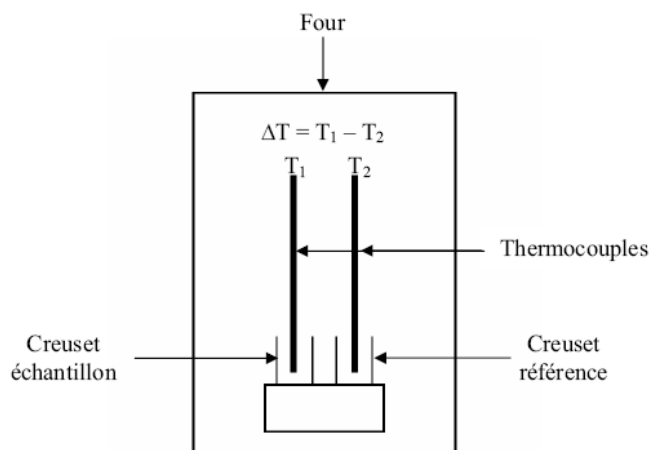
L'analyse par ICP (Induction Couplage Plasma) est une méthode d'analyse élémentaire, le principe de cette technique d'analyse repose sur l'observation de photons émis par un élément préalablement excité par une source d'énergie, ici le plasma d'argon ( $6000 < T < 8000$  K). Les solutions standards nécessaires à la calibration ont été préparées dans des matrices similaires à celles des échantillons pour limiter au maximum l'atténuation des signaux d'émission. Cette technique présente de nombreux avantages. Elle est rapide et très sensible, on détecte et on dose des traces d'éléments. Elle nécessite peu de matière pour l'obtention d'un spectre.

#### II-Analyses thermiques

##### II.1- Analyse thermique différentielle (ATD)

###### Principe:

Cette technique consiste à suivre la différence de température ( $\Delta T = T_1 - T_2$ ) entre la température  $T_1$  d'un échantillon siège d'une transformation physique ou de réaction chimique et la température ( $T_2$ ) d'une substance de référence appelée témoin soumise à la même loi de chauffe sous atmosphère contrôlée, figure A1-1. Elle permet donc, en fonction de la température, de mettre en évidence des phénomènes ou transformations physiques ou chimiques susceptibles d'affecter l'échantillon. Ces transformations qui se produisent au sein de l'échantillon, s'accompagnent de phénomènes endo- ou exothermiques, qui se traduisent par l'apparition de pics sur la courbe  $E = f(t)$  appelée thermogramme.

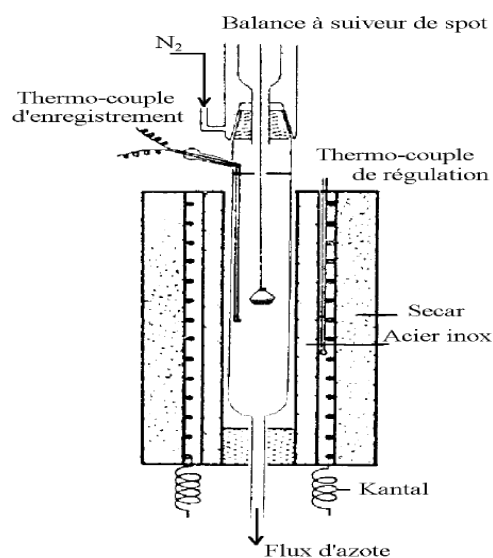


**Figure A1-1** : Principe du fonctionnement du système ATD

## II.2- Analyse thermogravimétrique (ATG)

### Principe:

Cette méthode consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Une thermobalance, dont le schéma est illustré en Figure A1-2, permet de suivre, en fonction de la température, l'évolution de la perte de masse de l'échantillon, causée par le départ de l'eau, la décomposition de l'échantillon ou le dégagement de gaz, qui peut être exploitée de manière quantitative.

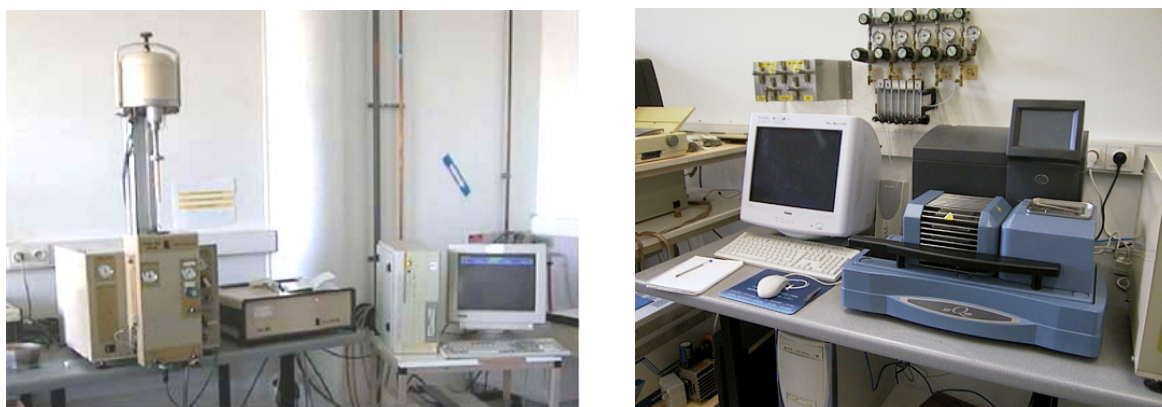


**Figure A1-2** : Montage expérimental de la thermobalance.



### II.3- Mode opératoire

Les enregistrements des courbes d'A.T.D. sont effectués en couplage avec l'A.T.G. sur un thermogravimètre de type SETARAM TGA92, ou un appareil de type TA Instruments. Les deux appareils se composent d'une balance à compensation électromagnétique atteignant une précision inférieure à  $0,1 \mu\text{g}$ , installée dans une chambre thermorégulée ( $25^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$ ) et sous balayage d'air ou argon. L'échantillon, dont la masse initiale est connue, est placé dans un creuset. Un deuxième creuset restant vide sert de référence pour l'analyse thermique différentielle. Par cette technique, nous avons suivi la décomposition et les transformations de nos échantillons en fonction de l'atmosphère. La figure A1-3 présente les appareils utilisés pour nos mesures.



**Figure A1-3 :** Appareils de mesure utilisés pour l'A.T.G. couplée à l'A.T.D.,  
(a) SETARAM TGA92 ; (b) TA Instruments

### III-Analyses par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge enregistre l'absorption d'un faisceau infrarouge incident lors de son interaction avec la matière. En effet, l'absorption IR est une technique de prospection des niveaux d'énergie de vibration et de rotation au sein d'un édifice moléculaire ou ionique. Cette technique peut nous renseigner sur la composition d'une substance, sur la symétrie moléculaire et sur les positions relatives des groupements actifs. Elle permet aussi de déterminer certaines grandeurs caractéristiques telles que la constante de forces et la longueur des liaisons interatomiques.

L'absorption du rayonnement de fréquence  $\nu_k$  s'accompagne d'une vibration du moment dipolaire permanent de la molécule.

Soit  $\vec{P}$  le moment dipolaire permanent de la molécule, et  $\vec{P}_0$  ce moment lorsque tous les noyaux sont dans leurs positions d'équilibre.

Le développement de  $\vec{P}$  en série de Taylor sur la base des coordonnées normales de déplacement s'écrit, en se limitant à des faibles amplitudes.

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \sum_{K=1}^{3N-6} \left[ \frac{\partial \vec{P}}{\partial Q_k} \right]_0 Q_k$$

Chaque fois que  $\left[ \frac{\partial \vec{P}}{\partial Q_k} \right]_0 \neq 0$ , on obtient une absorption IR de fréquence  $\nu_k$  de la vibration

moléculaire associée à la coordonnée  $Q_k$ .

Cette condition constitue une règle de sélection pour l'absorption IR.

#### IV-Analyse par microscopie électronique à balayage

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage (Figure A1-4) est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction ». Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

Réémission d'électrons et de photons	Potentiels électriques
Absorption d'électrons	Elévation de la température locale
Courants induits	Vibration du réseau

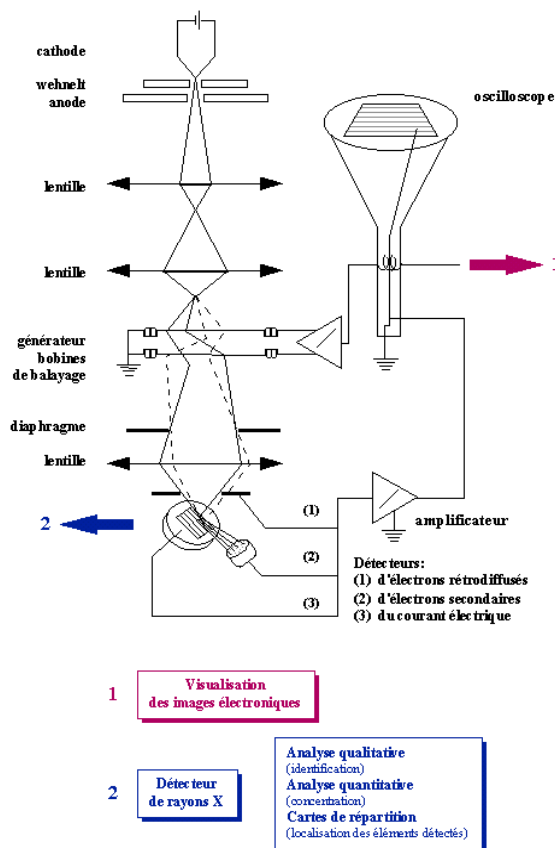
Parmi les radiations émises par l'échantillon, trois familles sont détectées par le microscope JEOL utilisé : électrons secondaires, électrons rétro-diffusés et rayons X.

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. Son énergie ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De par leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (<10

nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

Les électrons rétro-diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes du matériau. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, ils peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. La quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes de l'échantillon.

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons de revenir à l'état fondamental. Les photons X possèdent une énergie caractéristique de chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.



**Figure A1-4** : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage

## V-Diffraction des rayons X

Cette technique de base pour la caractérisation cristallographique de la matière repose sur le fait que les distances interatomiques sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des rayons X ( $0,2\text{\AA} < \lambda < 2\text{\AA}$ ). La périodicité spatiale des structures cristallines est à l'origine d'interférences constructives des rayonnements diffusés par les différents atomes. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques interagissent avec les électrons des atomes. Ainsi, les résultats de la diffraction X permettront d'avoir accès aux cartes de densité électronique dans la maille cristalline. En effet, chaque atome de numéro  $Z$  contient  $Z$  électrons qui sont distribués autour du noyau. Chaque électron  $j$  a sa propre densité électronique  $\rho_{(r)j}$  et un facteur de forme  $f_e$ . Le facteur de forme atomique ou facteur de diffusion atomique  $f_a$  est la somme des facteurs de forme des électrons de l'atome:  $f_a = \sum f_e(Q) = \sum \rho_{(r)j} \cdot e^{iQr} dV_{(r)}$ . Ce facteur de diffusion atomique est la transformé de Fourier de la densité électronique de l'atome. Pour un angle de diffraction  $2\theta = 0$ , le facteur de diffusion atomique est égal au nombre d'électrons  $Z$ . Lorsque l'angle de diffraction augmente,  $f_a$  diminue puisque des interférences destructives apparaissent en raison de la dispersion spatiale du nuage électronique.

Sur l'ensemble de la maille l'amplitude diffractée dans une direction donnée correspond à la somme des amplitudes complexes  $f_a$  diffusés par les atomes. Cette amplitude diffractée par tous les atomes est appelée facteur de structure et peut être écrite:

$$F_{hkl} = \sum_j N_j F_j \exp(-B_j (\sin \theta / \lambda)^2) \cdot \exp(i2\pi(hx_j + lz_j))$$

Avec  $N_j$  - nombre d'atomes

$f_j$  - facteur de diffusion de l'atome  $j$

$\exp(-B(\sin\theta/\lambda)^2)$  - transformée de Fourier du nuage de probabilité de Gauss remplaçant la position ponctuelle de l'atome et où

$B_j$  est le facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome  $j$

$\exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$  - phase des ondes diffusées avec:

$x_j, y_j, z_j$  - coordonnées réduites de l'atome  $j$ .

Par définition, l'intensité diffractée correspond au carré du module du facteur de structure:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$$

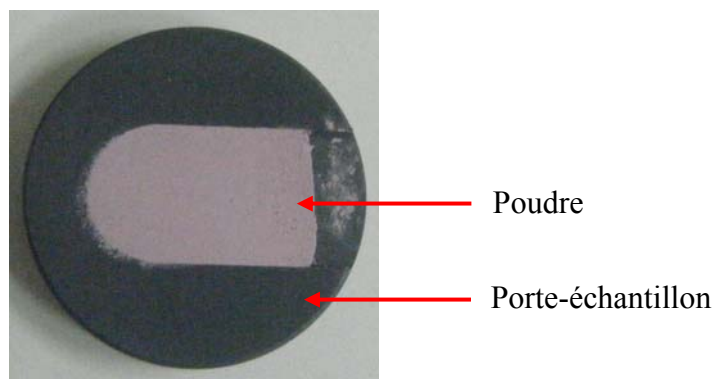
## V.1- Analyse par diffraction sur poudre

La méthode des poudres consiste en l'étude de la diffraction des rayons X par des solides cristallisés sous forme polycristalline à orientation supposée parfaitement statistique. Pour une famille de plans (hkl), il existe donc toujours parmi ces cristallites, un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de rayons X une incidence  $\theta$  compatible avec la relation de Bragg :  $\lambda = 2d\sin\theta$ . Dans ce cas, l'observation du réseau réciproque tridimensionnel se trouve réduite à une seule dimension définie par la relation de Bragg, ce qui a pour conséquence le chevauchement (ou superposition) des réflexions se situant à des angles de Bragg proches. En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette méthode est la plus répandue et s'il y a encore quelques années, l'application essentielle était l'identification des différentes substances solides dans un mélange ou l'affinement des paramètres de maille, depuis la fin des années 70, H.M. Rietveld proposa une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction de neutrons (ou par les rayons X). Le principe étant de comparer un diffractogramme observé avec un diffractogramme calculé en n'utilisant plus seulement les intensités diffractées mais la globalité du profil.

Pour obtenir un enregistrement exploitable lors de l'affinement Rietveld, il faut que les fonctions de profil et le bruit de fond soient les plus simples possibles. Pour cela, une préparation optimale de la poudre est nécessaire :

- Surface de l'échantillon parfaitement plane et homogène
- Finesse des grains
- Orientation aléatoire des cristallites

Selon la quantité de produit, la préparation se fait sur lame de verre ou sur un porte-échantillon creux, figure A1-5. Dans le cas de la lame de verre, la poudre est étalée sur la surface puis fixée avec quelques gouttes d'alcool.



**Figure A1-5** : Porte échantillon

Les mesures de diffraction des RX ont été effectuées à température ambiante sur différents diffractomètres. Les diagrammes RX ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre D 5000 pour les produits au nickel dans le domaine angulaire 5-90 ( $^{\circ}2\theta$ ), Pour les produits au fer, cobalt et manganèse nous avons utilisé un diffractomètre D8, avec des domaines angulaires entre 5-90  $2\theta$  ( $^{\circ}2\theta$ ). Comme  $\lambda$  ne varie pas au cours d'une mesure, il suffit de faire varier l'angle  $\theta$  pour repérer les angles de diffraction. Lorsque le faisceau de rayons X est diffracté, sa représentation ( $x$  :  $2\theta$  ;  $y$  : intensité) est un pic. Un balayage en  $\theta$  produit un diagramme de diffraction X. Cette analyse permet d'identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références (fichier J.C.P.D.S.).

### V.1- Analyse par diffraction sur monocristal

La radiocristallographie est l'étude des solides cristallisés à l'aide des rayons X. En rencontrant un cristal, ces rayonnements subissent, en particulier, le phénomène de diffraction. L'interprétation de ce phénomène permet de déduire deux types d'informations :

- \* Analyse de la symétrie : caractéristique de la maille, réseau, groupe ponctuel et groupe spatial.
- \* L'architecture des molécules d'une part, et l'agencement des molécules entre elles d'autre part, autrement dit la détermination de l'arrangement atomique dans l'espace tridimensionnel.

L'étude de la structure cristalline fait intervenir :

- ❖ Choix du monocristal
- ❖ Etude sur un diffractomètre
- ❖ Résolution et affinement de la structure cristalline

#### Choix du monocristal

##### - Monocristallinité :

Après avoir obtenu des cristaux, la difficulté pour effectuer la collecte consiste à sélectionner au microscope sous lumière polarisée un échantillon dépourvu de macles, ayant des contours nets et une coloration uniforme, car le cristal étudié doit être monocristallin.

##### - Forme :

Le monocristal doit être de préférence, de forme sphérique ou cubique pour faciliter la correction d'absorption.

**- Dimension du cristal :**

Quand un faisceau de rayons X traverse un cristal, son intensité est atténuée par absorption. En effet, un cristal suffisamment gros augmente l'absorption et permet d'avoir des taches de réflexions de grandes tailles, par contre un cristal trop mince ne diffracte pas suffisamment. On est obligé alors d'imposer une certaine épaisseur optimale,  $\rho_{op}$  pour laquelle l'intensité du rayonnement réfléchi est maximale.

La valeur de l'épaisseur optimale  $\rho_{op}$  est donnée par la relation suivante :

$$\rho_{op} = 2/\mu$$

$$\mu = d \left[ \sum (\mu / \rho)_i m_i / M \right]$$

$\mu$  : coefficient d'absorption linéaire

$d$  : densité du composé

$i$  : l'élément qui constitue le composé

$\mu / \rho$  : coefficient d'absorption massique de l'élément

$m_i$  : masse de l'élément  $i$

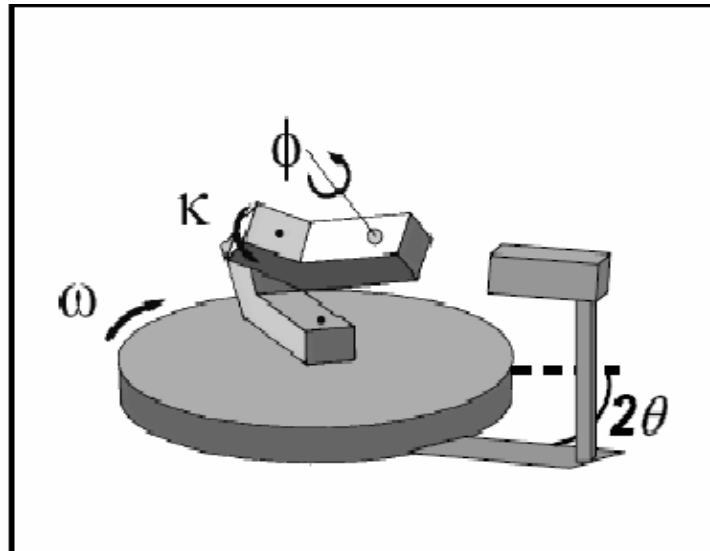
$M$  : masse molaire du composé

**Etude sur un diffractomètre**

Les diffractions des rayons X sur monocristal ont été effectuées au service commun de Rayons X, de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg), à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Bruker APEX-II équipé d'une caméra CCD. L'appellation quatre cercles se justifie par l'existence de quatre mouvements de rotation autour de quatre axes différents permettant d'orienter le cristal et d'effectuer les mesures, figure A1-6:

-Deux cercles d'orientation ( $\chi$  et  $\Phi$ ) permettant d'amener n'importe quel vecteur du réseau réciproque dans le plan équatorial,

-Deux cercles de mesures ( $\omega$  et  $2\theta$ ) permettent d'effectuer différents types de balayages pour mesurer les intensités diffractées. Les caractéristiques d'enregistrement telles que : mode, angle de balayage, domaine angulaire, réflexions de référence sont fixés suivant la nature et la qualité du cristal. Un monochromateur à lame de graphite permet de sélectionner la radiation  $K\alpha_1$  du molybdène,  $\lambda=0,71069\text{Å}$ .



**Figure A1-6 :** Matérialisation des axes du goniomètre du diffractomètre à quatre cercles

### Résolution et affinement de la structure cristalline

La première étape de la résolution d'une structure consiste à trouver une bonne hypothèse structurale de départ. Cette étape ne donne en général, que des valeurs approchées des positions atomiques. Il faut donc ajuster les coordonnées atomiques de façon que l'accord entre les facteurs de structure calculés ( $F_c$ ) sur la base de distribution d'atomes, à ceux observés ( $F_o$ ) provenant des intensités mesurées soit le meilleur possible.

Le bon accord entre les structures observée et calculée se manifeste par une faible valeur des deux facteurs de mérite  $R_1$  et  $wR_2$

$$\text{Avec } R_1 = \frac{\sum \| |F_{obs}| - |F_{cal}| \|}{\sum |F_{obs}|} \quad \text{et} \quad wR_2 = \left[ \frac{\sum [W(|F_o|^2 - |F_c|^2)]^2}{\sum [W(|F_o|^2)]^2} \right]$$



## VI-Diffraction des neutrons

### V.1- Principe

La diffraction des neutrons peut aussi être réalisée sur poudre ou monocristal. Dans notre cas, nous avons entrepris une étude sur poudre et les affinements ont été conduits en utilisant la méthode de Rietveld décrite précédemment. Le rayonnement neutronique a la particularité de présenter à la fois une interaction avec la matière similaire à celle des rayons X (appelée diffraction nucléaire dans le cas des neutrons) mais aussi des interactions qui lui sont propres (appelées diffractions magnétiques).

En effet, bien que le neutron (qui est un composant du noyau des atomes) présente une charge nulle, la distribution des charges internes fait qu'il possède un moment magnétique. Des informations pourront être obtenues sur le plan structural (complémentarité avec les rayons X), ou sur le plan des structures magnétiques. De ce fait, au dessous de la température d'ordre magnétique, l'arrangement tridimensionnel ordonné des moments portés par les atomes du cristal donne lieu à la diffraction d'origine magnétique. La diffraction des neutrons fait intervenir de manière parallèle le facteur de structure nucléaire  $F_N$  et le facteur de structure magnétique  $F_M$  (cas des neutrons polarisés). Le facteur de structure magnétique s'écrit :

$$F_M = r_0 \gamma \sum_i f_j(Q) M_{j\perp} \exp(2i\pi Q \cdot r_j)$$

où  $r_0 = e^2/m_e \cdot c^2$  est le rayon classique de l'électron,

$e$  et  $m_e$  étant respectivement la charge et la masse de l'électron

$\gamma = 1,913$  est le rapport gyromagnétique du neutron,

$f_j(Q)$  = facteur de forme magnétique (transformée de Fourier de la densité du moment magnétique de l'atome)

$M_{j\perp}$  est la projection de  $M_j$  sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion

$Q(M_{j\perp} = M_j \cdot \sin\Phi$ , où  $\Phi$  est l'angle entre  $M_j$  et  $Q$ ).

La structure magnétique périodique est décrite par

$$M_j = \sum_k m_j(k) \exp(2i\pi k \cdot r_j)$$

où  $k$  est le vecteur de propagation :  $k = k_x a^* + k_y b^* + k_z c^*$

et  $m_j(k)$  les composantes de Fourier.

L'intensité totale observée sera proportionnelle à la somme des intensités nucléaires et magnétiques, soit  $I = (F_N)^2 + (F_M)^2$ .  $F_N$  est le facteur de structure nucléaire, qui décrit l'arrangement atomique à l'intérieur de la maille :

$$F_N = \sum_j b_j \exp(-W_j) \exp(2i\pi Q \cdot r_j)$$

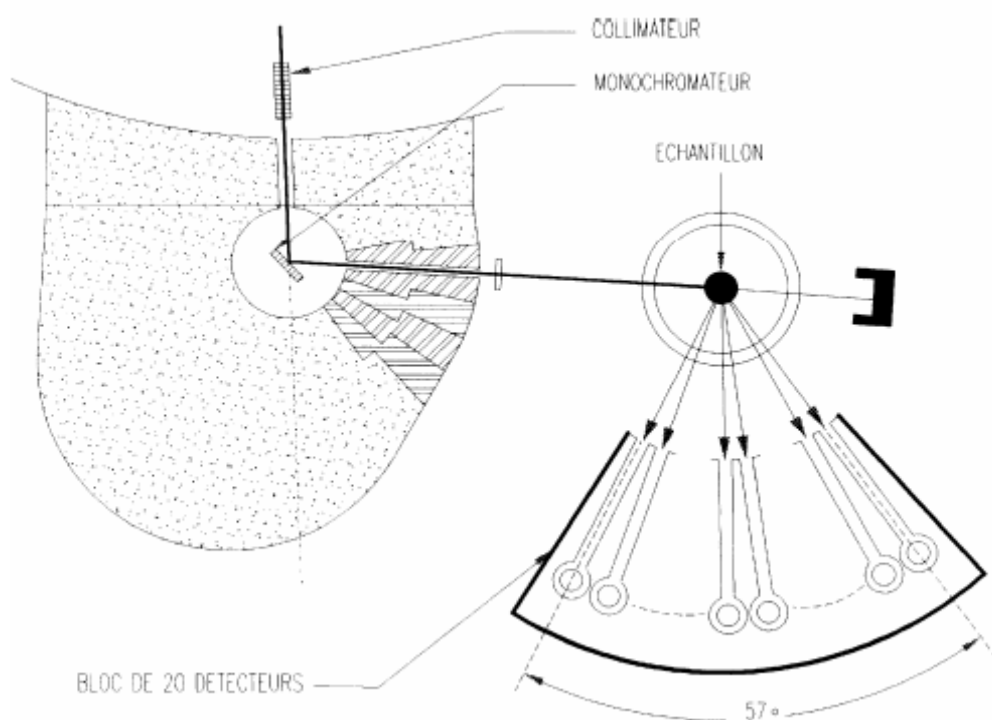
où  $b_j$  est la longueur de diffusion cohérente de l'atome  $j$ ,  
 $\exp(-W_j)$  est le facteur de Debye-Waller, décrivant le déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre,  
 $Q = ha^* + kb^* + lc^*$  est le vecteur de diffusion,  
 $r_j$  est le vecteur position de l'atome diffuseur dans la cellule unité.

Un affinement simultané de la structure magnétique et nucléaire est réalisable en utilisant la méthode de Rietveld.

La production des neutrons au Laboratoire Léon Brillouin se fait au réacteur Orphée, destiné essentiellement aux besoins de la recherche fondamentale. Le réacteur Orphée, d'une puissance autorisée de 14 MWth, est un réacteur de recherche de type piscine. Il est équipé de 9 canaux horizontaux, tangentiels au cœur, permettant l'usage de 20 faisceaux de neutrons. Ces faisceaux sont utilisés par le laboratoire Léon Brillouin (CEA et CNRS) pour réaliser des expériences dans des domaines aussi divers que la physique, la biologie ou la physico-chimie.

## V.2- Le diffractomètre haute résolution 3T2

Le diffractomètre haute résolution 3T2 est dédié à la détermination de structures cristallines de composés sous forme de poudre. Il s'agit d'un diffractomètre deux axes dont le schéma de principe est représenté à la figure A1-7. Parmi des neutrons thermiques issus du réacteur, le monochromateur en germanium permet de sélectionner ceux ayant la longueur d'onde  $\lambda = 1,2250 \text{ \AA}$ . Cette longueur d'onde offre la possibilité d'explorer un domaine angulaire important. Or, ce diffractomètre possède une résolution optimale sur un domaine angulaire étendu autour de  $2\theta = 80^\circ$ , ce qui permet d'obtenir un grand nombre d'informations relatives à la structure cristalline et donc de la déterminer avec précision. Les neutrons diffractés sont collectés à l'aide d'un bloc de 20 détecteurs espacés angulairement de  $3^\circ$  qui se déplace avec un pas minimum de  $0.02^\circ$  en  $2\theta$ . Cet appareil peut être couplé à un cryostat (jusqu'à 1.5 K) ou à un four ( $T < 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pour faire de la détermination structurale à basse et très haute température (Figure. A1-7).

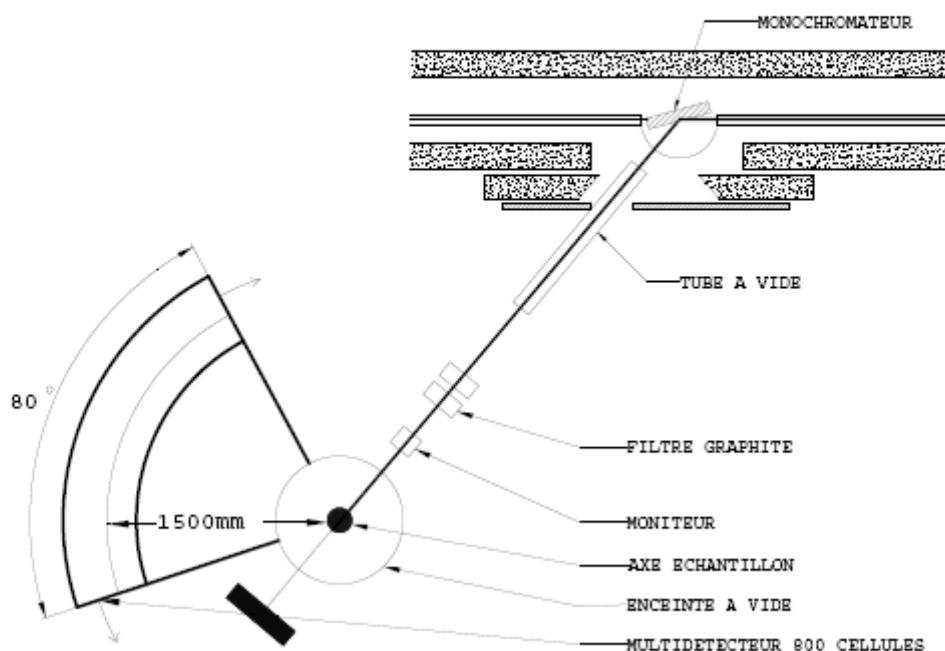


**figure A1-7** : Schéma du diffractomètre haute résolution 3T2

### V.3- Le diffractomètre G4.1

Le diffractomètre G4.1 (Figure A1-8) dispose d'un monochromateur focalisant en graphite pyrolytique et d'un multidétecteur de 800 cellules-compteurs couvrant un angle de diffusion de 80° (pas de 0.1° entre les cellules). La longueur d'onde utilisée ici est 2.427 Å, qui est particulièrement adaptée à la résolution de structures magnétiques. G4.1 possède une résolution instrumentale maximale aux bas angles, permettant de déterminer des structures magnétiques avec précision puisque les pics de Bragg magnétiques apparaissent plus intensément aux bas angles. Les mesures en température peuvent être effectuées dans le domaine 1,5-900 K.

Cet instrument a été utilisé pour des mesures en température lors de l'étude des phases magnétiques de nos échantillons. La collecte d'une série de diagrammes de diffraction a nécessité, en moyenne, deux jours par composé.



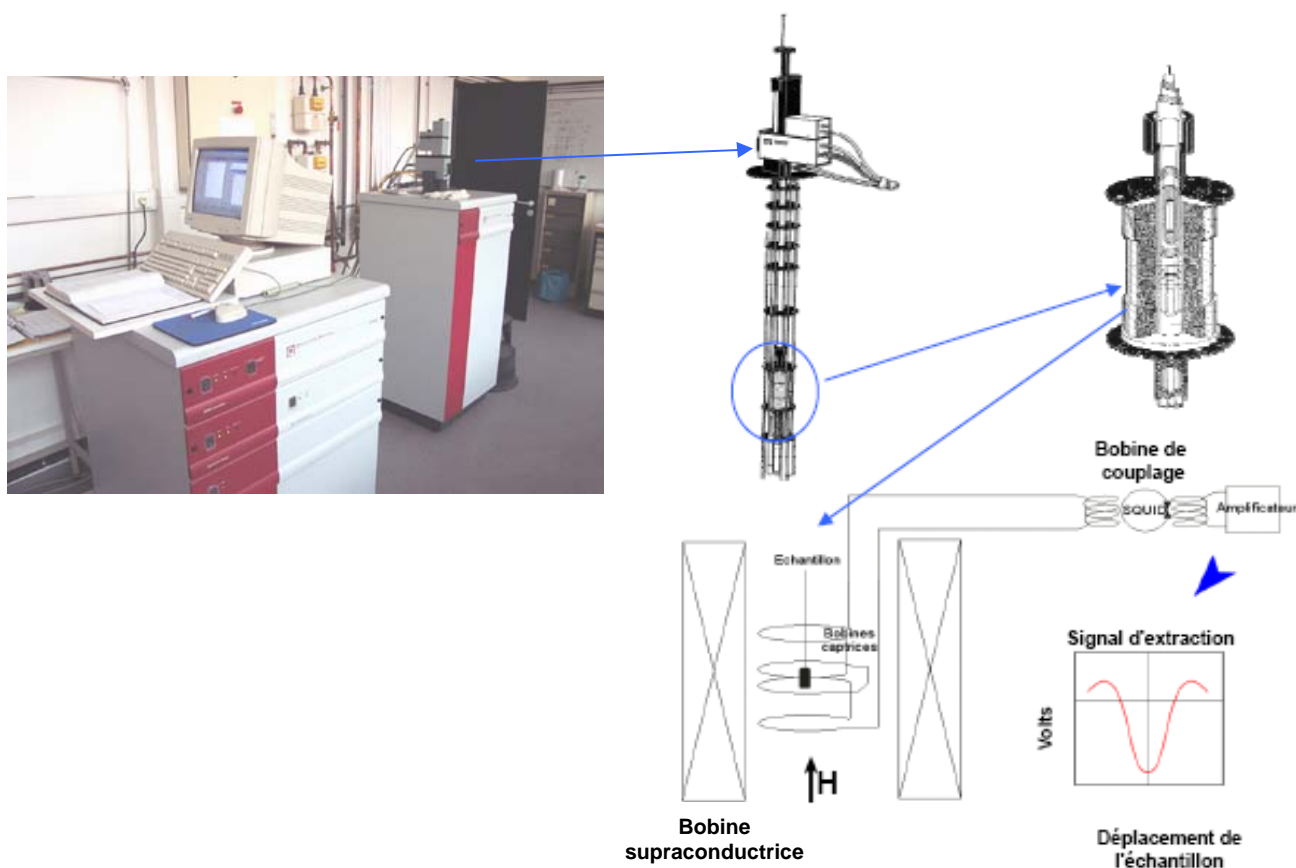
**Figure A1-8 :** Schéma du diffractomètre poudre haute résolution G4.1.

## VII-Magnétomètre à SQUID

Aujourd'hui, les techniques couramment utilisées pour mesurer les propriétés magnétiques des solides en général, mais aussi des liquides, des solutions ou des suspensions sont les magnétomètres à capteur SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), qui permettent de déterminer avec une grande précision l'aimantation d'un matériau pour de larges intervalles de température et de champ magnétique extérieur.

*Principe de la mesure du magnétomètre à SQUID.* Il consiste à déplacer un échantillon dans un champ homogène, au travers de deux bobines de mesure montées en série-opposition. La variation du flux magnétique induit une force électromotrice  $f = \frac{d\phi}{dt}$ . Un transformateur de flux permet de transmettre le signal issu du gradientmètre au SQUID. L'amplitude du signal mesuré est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. Par l'intégration de la force électromotrice pendant le déplacement, on détermine la valeur du

moment magnétique de l'échantillon. Le champ magnétique homogène dans lequel est plongé l'échantillon est vertical et il est produit par une bobine supraconductrice. (Figure A1-9)



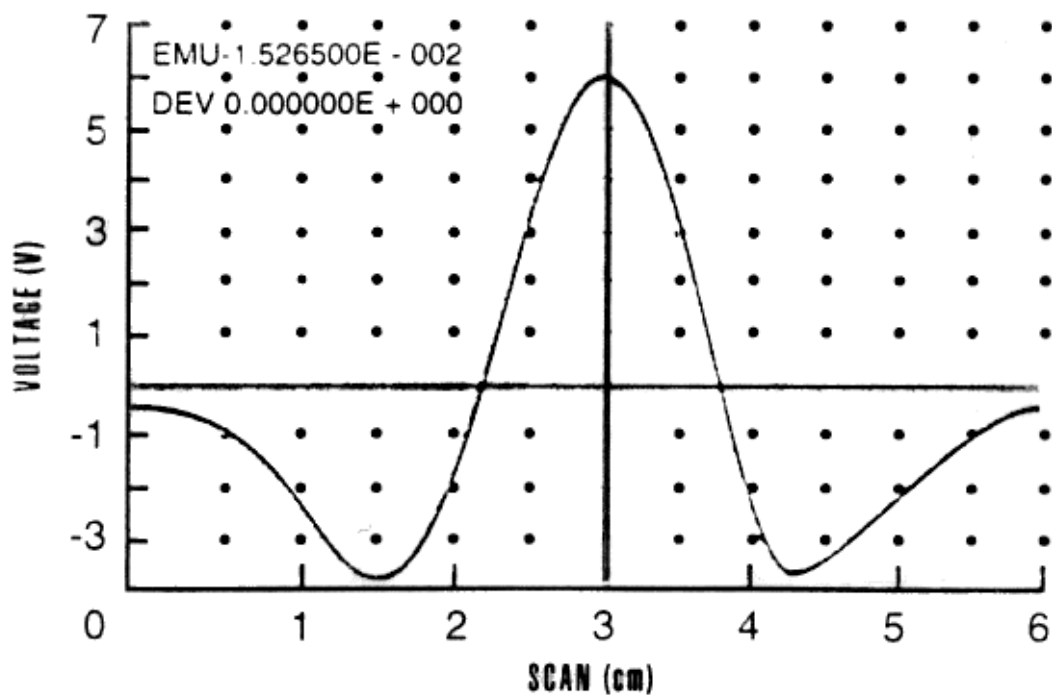
**Figure A1-9 :** Schéma global du magnétomètre à SQUID.

*Mesures effectuées.* Dans ce travail les mesures des propriétés magnétiques de nos échantillons ont été effectuées essentiellement par deux types de mesures : variations thermiques de l'aimantation en champ constant (mesures des susceptibilités modes DC et AC) et processus d'aimantation à température constante (cycle d'hystérésis).

Au Département Chimie des Matériaux Inorganiques (DCMI) de l'IPCMS, il est possible d'obtenir des valeurs du champ jusqu'à 5T dans une gamme de température de 1,5 K à 400 K avec un champ magnétique statique (DC) maximal appliqué de 50000 Oe généré par des bobines supraconductrices. Le champ magnétique oscillant, pour les mesures en champ alternatif (AC) est compris entre 0 et 3,5 Oe avec une fréquence d'oscillation comprise entre 0,1 et 1500 Hz. La sensibilité est de  $10^{-8}$  emu sous 1 T,  $10^{-7}$  emu sous 2 T et  $5 \cdot 10^{-7}$  emu sous 5 T.

Dans tout les cas, les échantillons étudiés sont placés dans une gélule insérée au centre d'une paille en plastique (polypropylène) fixée à l'extrémité d'une canne. Un moteur pas à pas

imprime à la canne, et donc à l'échantillon, un mouvement linéaire à l'intérieur des boucles de détection supraconductrices. Chacun de ces déplacements induit une variation de flux dans les boucles et modifie le courant qui parcourt le circuit supraconducteur. On peut alors observer le courant induit dans les boucles de détection comme le montre la figure A1-10. Les valeurs des propriétés magnétiques sont alors déduites par itération, sur la base de cette réponse idéale. L'usage est de considérer l'aimantation en emu.



**Figure A1-10 :** Tension de sortie du SQUID.

---

---

## **ANNEXE 2**

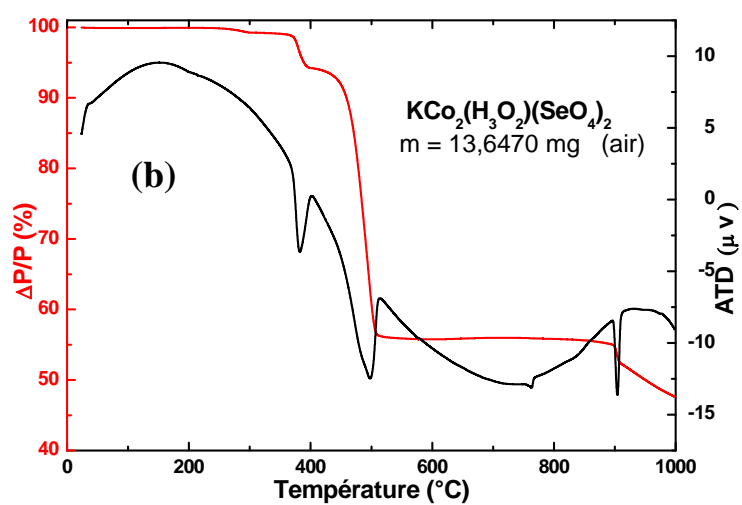
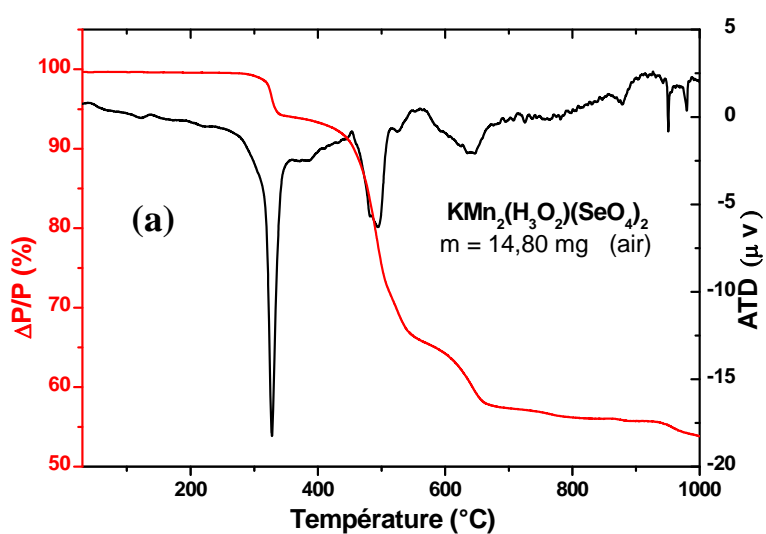
---

---

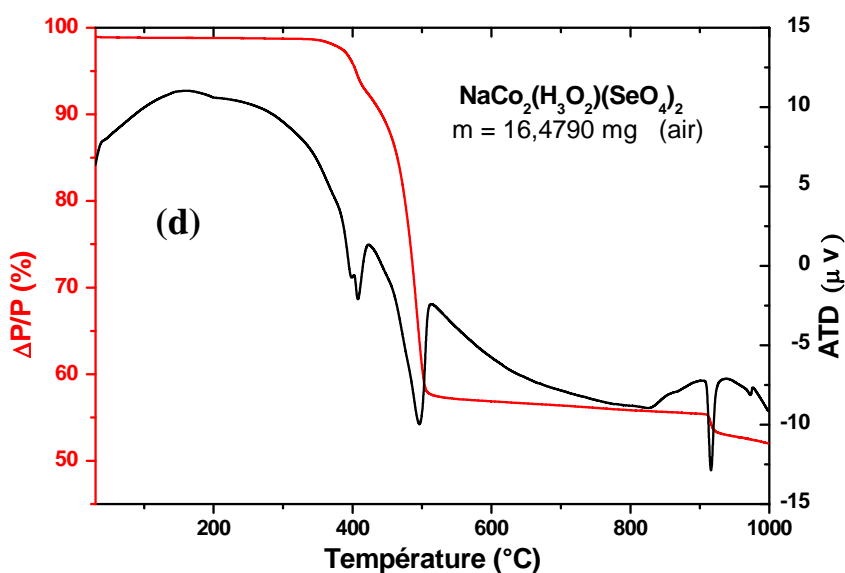
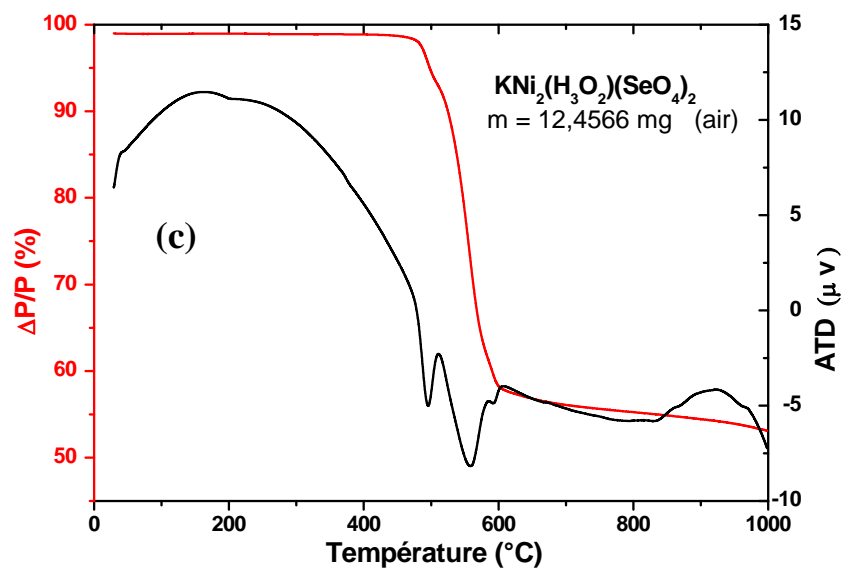
## Annexe 2

I-Composés à base de séléniates

## I.1- Analyses thermiques

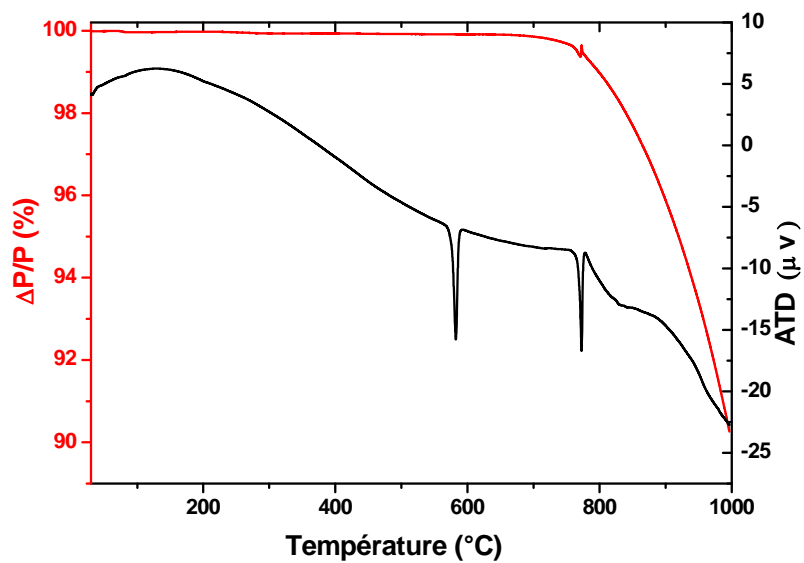






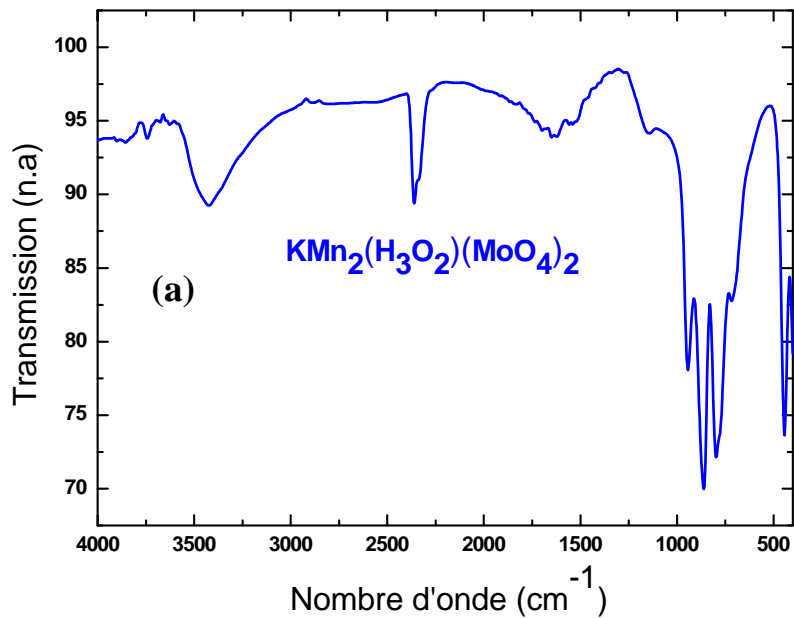
**Figure A2-1** : Courbes d'analyses thermique différentielle et thermogravimétrique des composés à base de sélénates

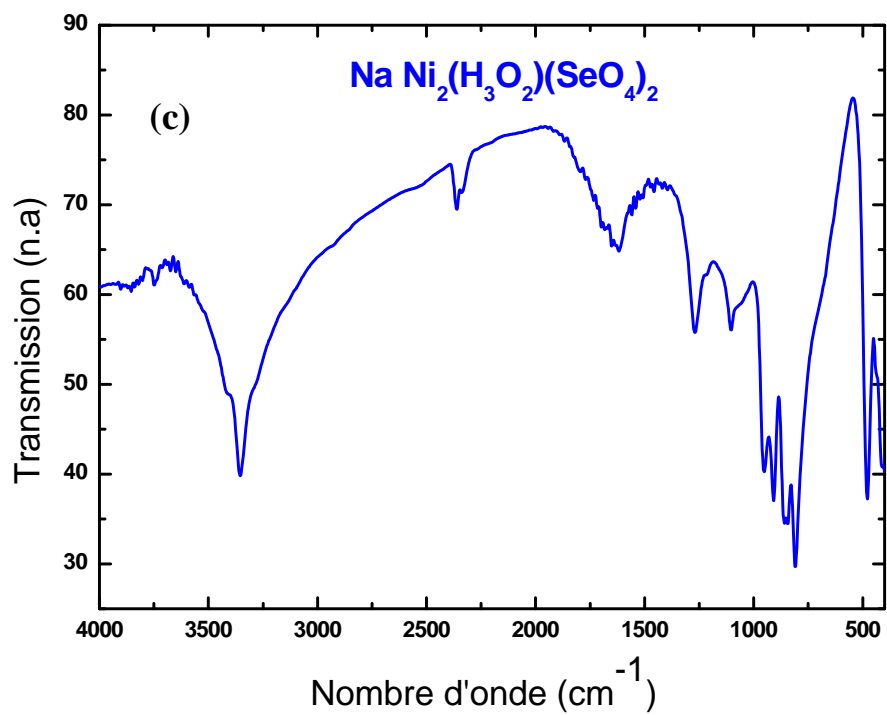
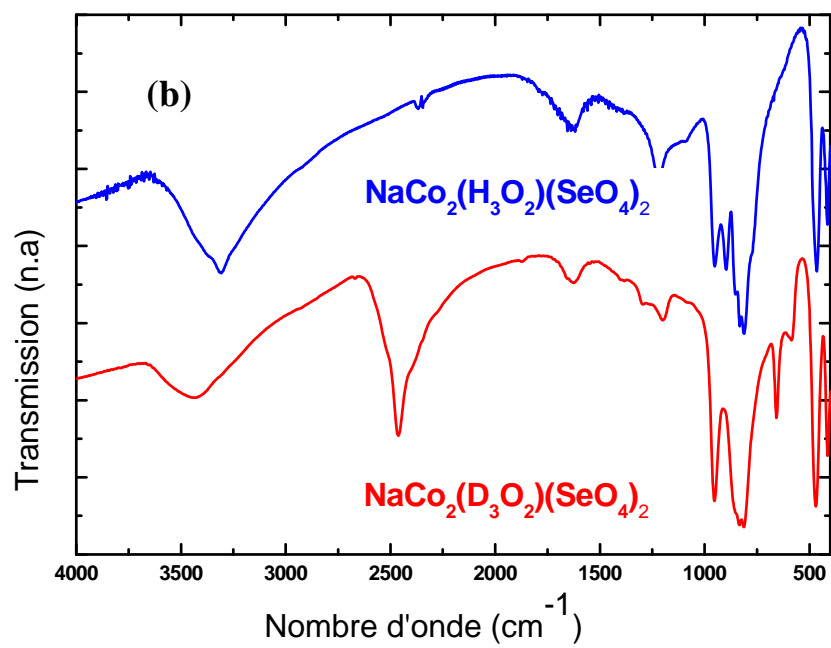
- (a)  $\text{KMn}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$
- (b)  $\text{KCo}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$
- (c)  $\text{KNi}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$
- (d)  $\text{NaCo}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$

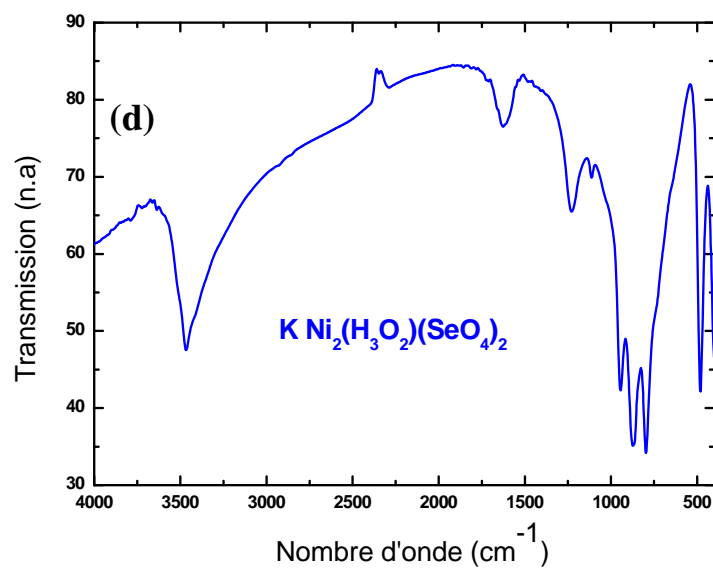


**Figure A2-2** : Courbes d'analyses thermique différentielle et thermogravimétrie de  $\text{Na}_2(\text{SeO}_4)$ .

## I.2- Spectroscopie infrarouge



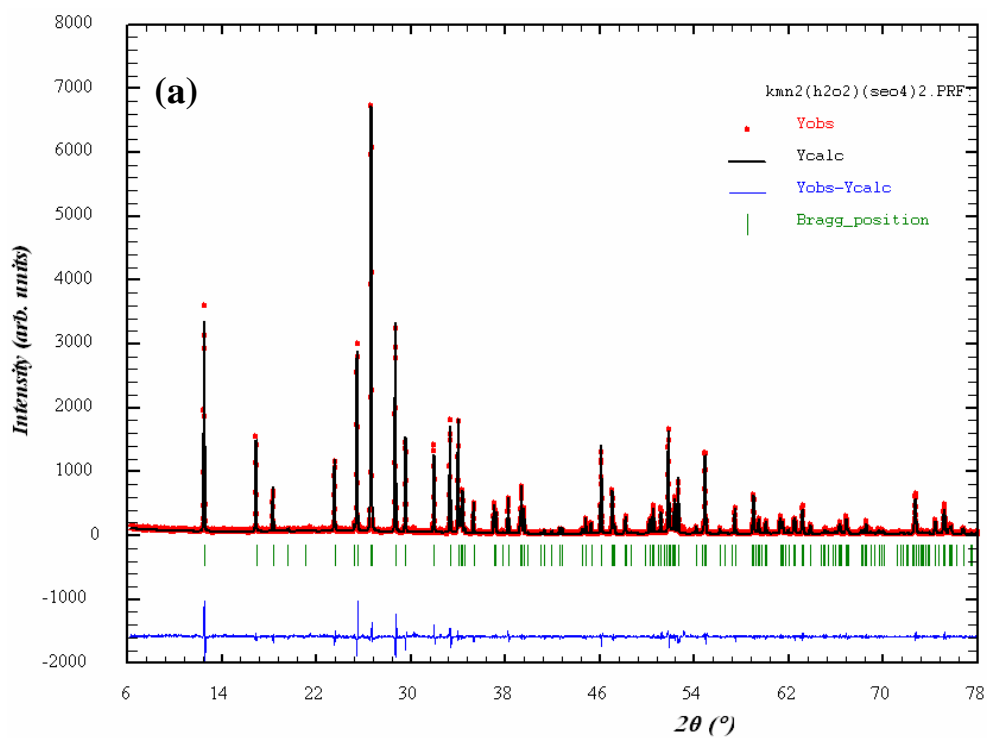


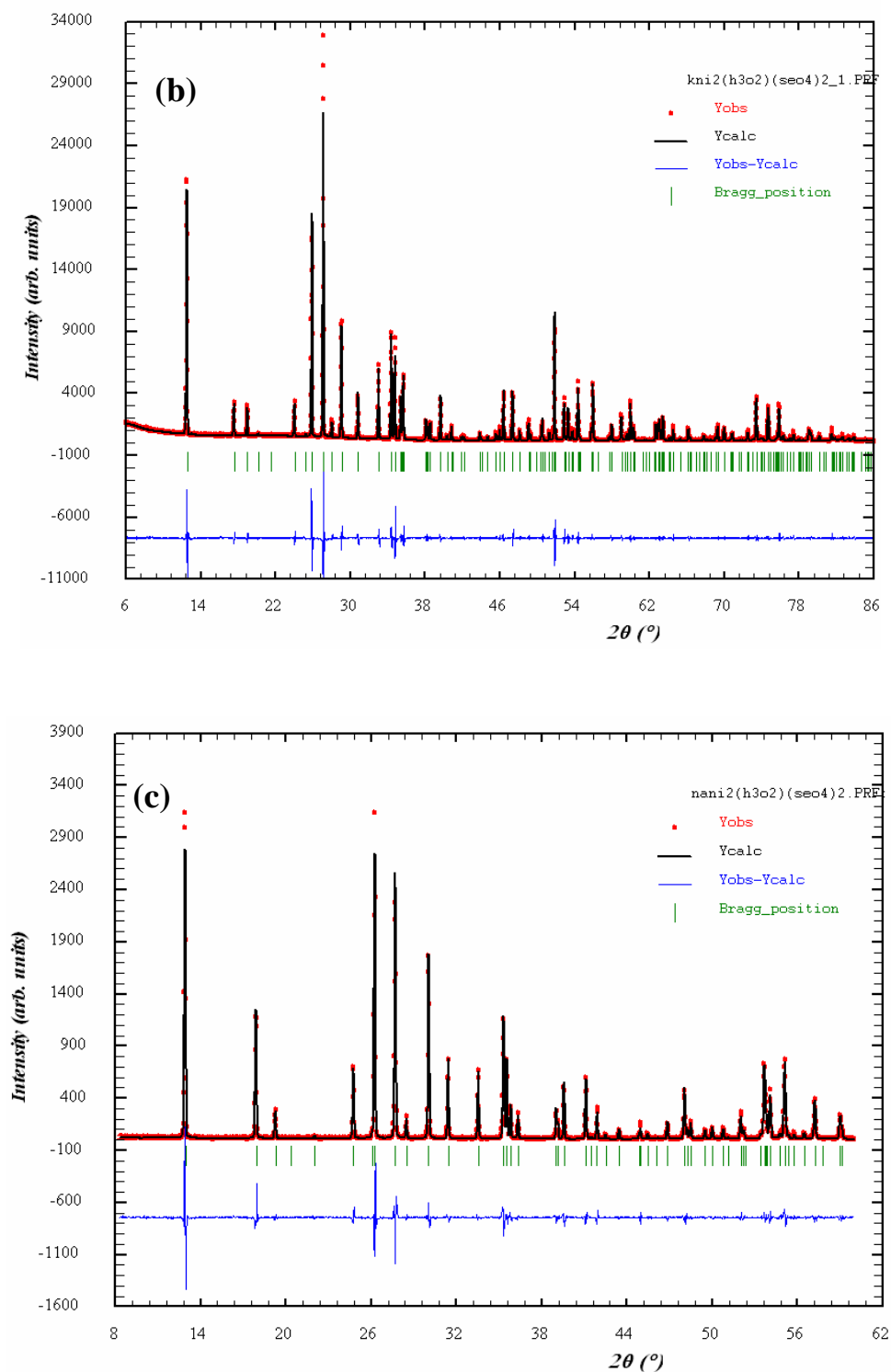


**Figure A2-2** : Spectres infrarouges des échantillons base de séléniate

- (a)  $\text{KMn}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$
- (b)  $\text{NaCo}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$  et  $\text{NaCo}_2(\text{D}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$
- (c)  $\text{NaNi}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$
- (d)  $\text{KNi}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SeO}_4)_2$

### I.3- Diffraction des rayons X





**Figure A2-3** : Diffractogrammes observé (rouge) et calculé (noir) pour (a) K-Mn-SeH, (b) K-Ni-SeH et (c) Na-Ni-SeH à l'issue d'un affinement en Pattern Matching avec la position des raies de diffraction (vert) et la différence entre profils observé et calculé (bleu).

### I.3- Calcul des valences de liaison: (BV)

L'extension de l'approche de Pauling a été obtenue en introduisant une dépendance de la force de liaison à sa longueur. A cette extension plusieurs chercheurs ont travaillé (Allman, Baur, Donnay, Pytenko, ect...) mais c'est surtout le groupe guidé par I.D. Brown, à partir des années 1960, qui a mené cette approche à sa maturité.

L'idée de base de cette approche est de calculer la force de liaison, qui dans cette méthode s'appelle valence de liaison (bond valence, BV) en fonction des distances des liaisons expérimentales. Plusieurs courbes ont été proposées, chacune contenant des paramètres empiriques. La valence de liaison notée  $v_i$  se calcule avec les formules 1 et 2 de Brown [1]:

$$v_i = \exp\left(\frac{R_0 - R_i}{b}\right) \quad (1)$$

$$V = \sum v_i \quad (2)$$

où  $R_0$  et  $b$  sont les paramètres empiriques tabulés pour différents couples cation-oxygène. Ces paramètres empiriques sont obtenus suite à un ajustement sur un ensemble de structures bien affinées.

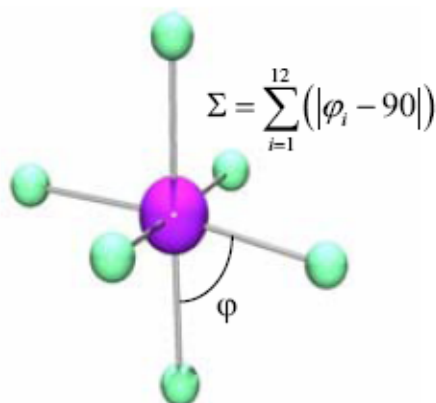
Pour calculer la valence de liaison, il n'est pas nécessaire de connaître le nombre de coordination. Au contraire, ceci est obtenu comme résultat du calcul BV. En fait, le nombre de coordination correspond, pour chaque atome, au nombre d'atomes qui forment avec lui des liaisons dont la valence est numériquement significative.

### I.4- Distorsion de l'octaèdre $M^{II}O_6$

La première modification structurale mise en évidence lors du changement de métal de transition est la variation des distances métal-oxygène. Ce type de distorsion se calcule avec la formule suivante :

$$ID(M^{II}O) = \frac{\sum_{i=1}^{i=6} |M^{II}O_i - M^{II}O_m|}{6M^{II}O_m}$$

La deuxième déformation des octaèdres  $M^{II}O_6$  est habituellement appréciée par la distribution des angles O- $M^{II}$ -O, noté  $\Sigma$ , dont le calcul est directement dérivé de l'analyse des angles O- $M^{II}$ -O au centre de l'octaèdre  $M^{II}O_6$  (Figure A2-4). Il s'agit de la somme des écarts à  $90^\circ$  des 12 angles cis de l'octaèdre :  $\Sigma = \sum_{i=1}^{12} (|\varphi_i - 90|)$



**Figure A2-4** : Représentation schématique du calcul du paramètre  $\Sigma$

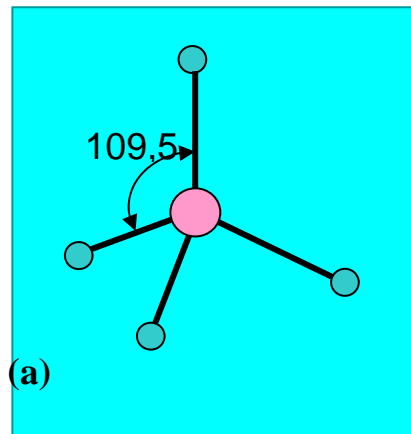
Le paramètre  $\Sigma$  doit être nul pour un octaèdre parfaitement régulier et augmenter lorsque l'octaèdre se déforme.

### I.5- Distorsion du tétraèdre $XO_4^{2-}$ avec $X = Se$ et $Mo$

L'anion  $XO_4^{2-}$  est couramment décrit comme ayant une géométrie tétraédrique. Un tétraèdre régulier présente une symétrie cubique avec un groupe d'espace  $\bar{4}3m$  (Figure A2-5).

Cependant, d'après la littérature, on constate que la plupart de ces tétraèdres ont des dimensions qui s'écartent de celles de l'arrangement des tétraèdres réguliers.

En effet, cette déviation des tétraèdres  $XO_4$  de la symétrie  $\bar{4}3m$  affecte les distances X-O, O-O et les angles O-X-O.



**Figure A2-5** : Tétrahèdre régulier

Une mesure du degré de distorsion du tétraèdre  $XO_4$  a été obtenue par Baur [2] en calculant les trois indices de distorsion

$$ID(XO) = \frac{\sum_{i=1}^{i=4} |XO_i - XO_m|}{4XO_m}$$

$$ID(OSeO) = \frac{\sum_{i=1}^{i=6} |OXO_i - OXO_m|}{6OXO_m}$$

$$ID(OO) = \frac{\sum_{i=1}^{i=6} |OO_i - OO_m|}{6OO_m}$$

avec,

$XO_i$  : la distance entre l'atome central et l'atome d'oxygène.

$OXO_i$  : l'angle  $OXO$ .

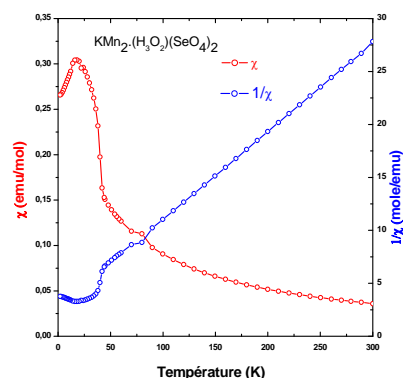
$OO_i$  : la longueur des arêtes du tétraèdre.

$m$  : valeur moyenne.

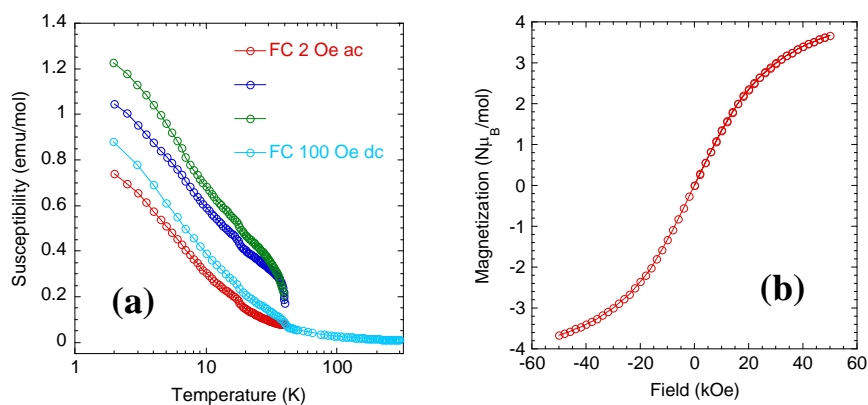
Dans un tétraèdre régulier, les trois indices de distorsions,  $ID(X-O)$ ,  $ID(O-O)$  et  $ID(O-X-O)$  sont nuls [2].



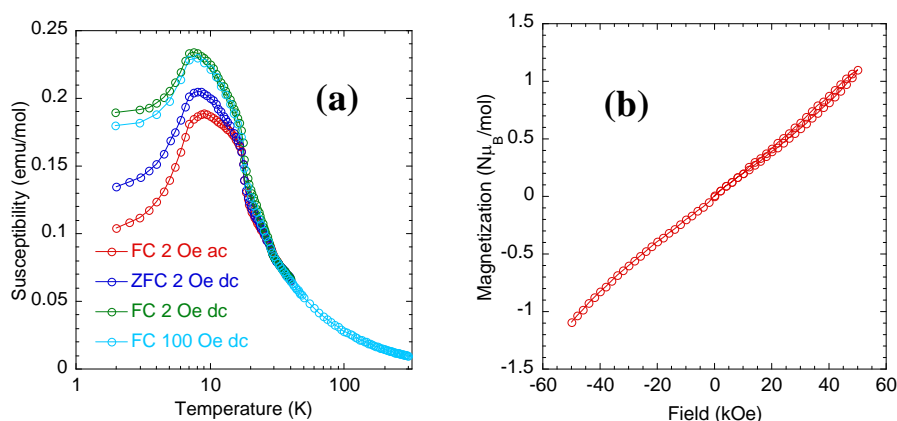
## I.6- Propriétés magnétiques



**Figure A2-6** : Evolutions de la susceptibilité magnétique et de son inverse pour K-Mn-SeH

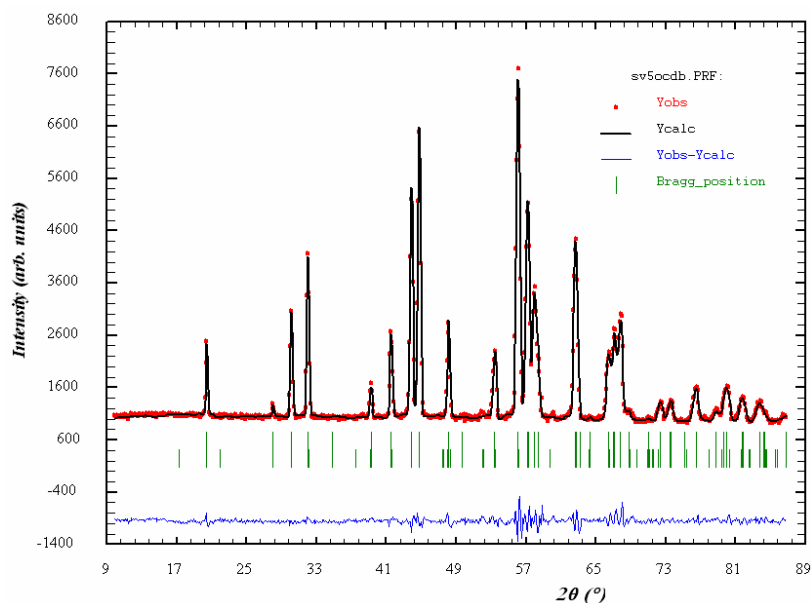


**Figure A2-7** : Propriétés magnétiques de Na-Ni-SeH ; (a) Evolutions de la susceptibilité magnétique ; (b) Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué.

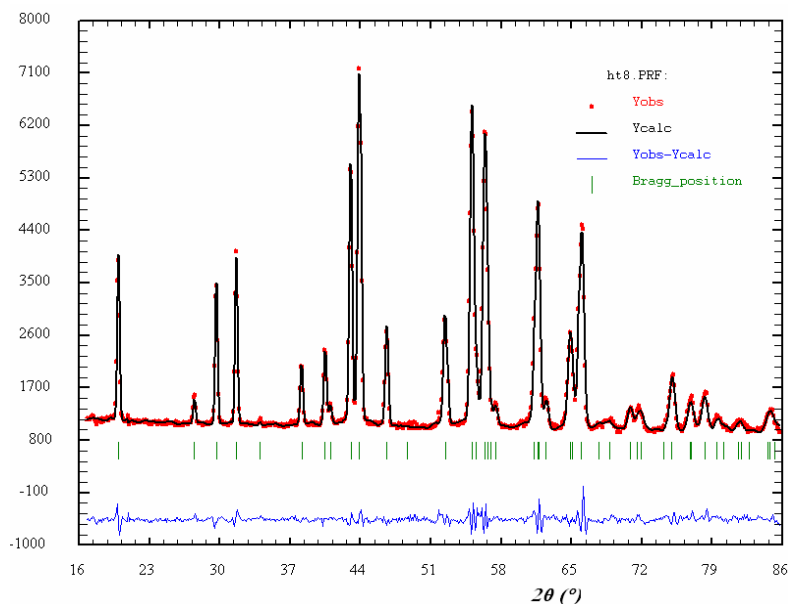


**Figure A2-8** : Propriétés magnétiques de K-Ni-SeH ; (a) Evolutions de la susceptibilité magnétique ; (b) Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué.

## I.7- Etude par diffraction de neutrons



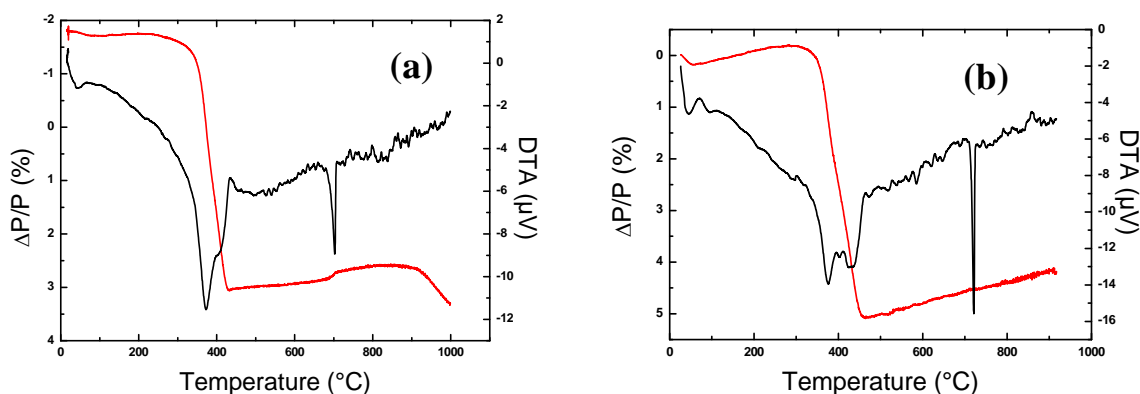
**Figure A2-9** : Diffractogrammes observé (rouge) et calculé (noir) pour Na-Co-SeD enregistré à 5 K, avec les positions des raies de Bragg (traits verticaux verts) pour les deux phases (phase nucléaire et magnétique (OCD) et la différence entre profils observé et calculé (bleu).



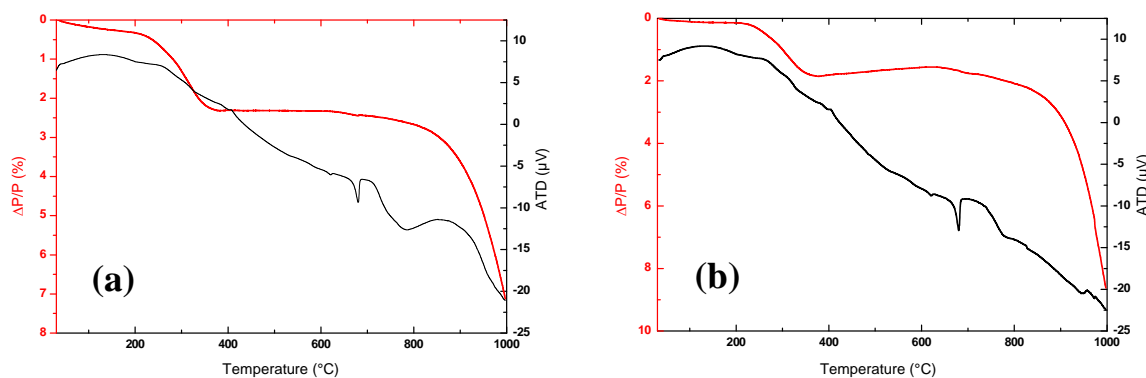
**Figure A2-10** : Diffractogrammes observé (rouge) et calculé (noir) pour K-Co-SeD enregistré à 8 K, avec les positions des raies de Bragg (traits verticaux verts) pour la phase nucléaire et la différence entre profils observé et calculé (bleu).

## II-Composés à base de molybdates

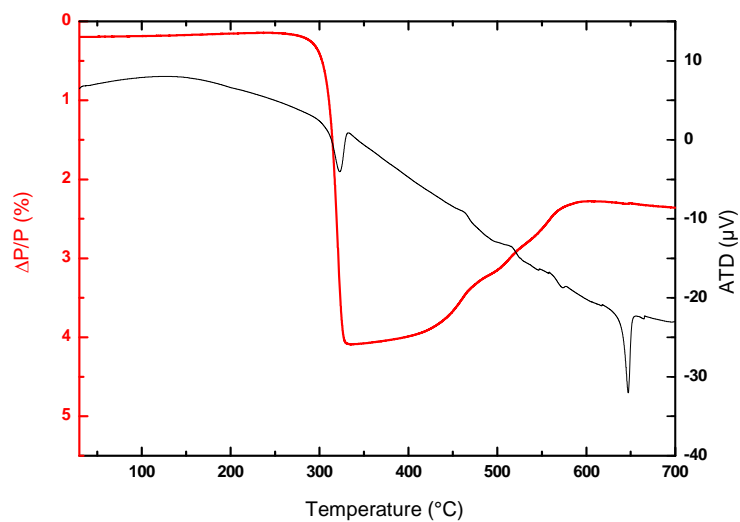
### II.1- Analyses thermiques



**Figure A2-11** : Courbes d'analyses thermiques différentielle et gravimétrique de K-Co-MoH, (a) sous air (b) sous argon.

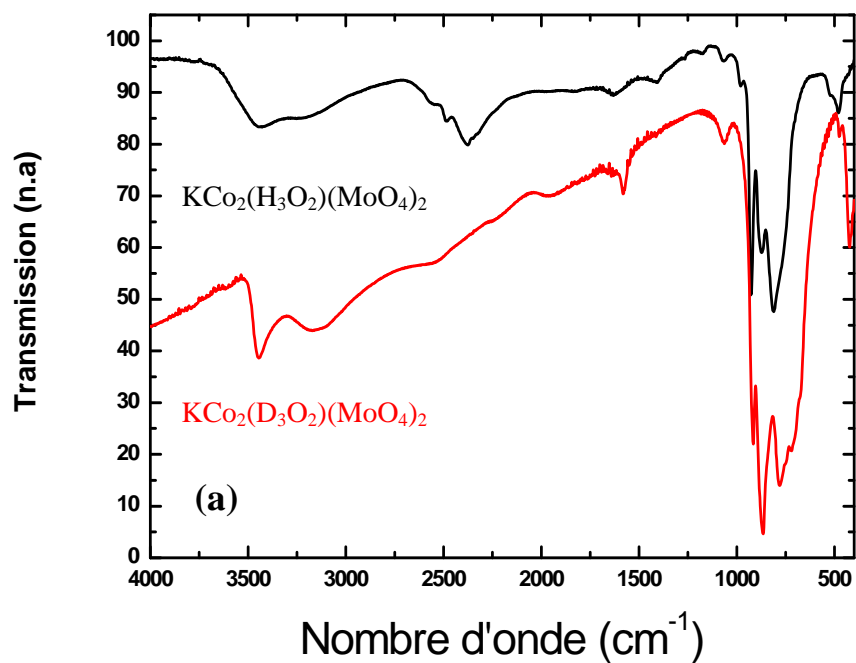


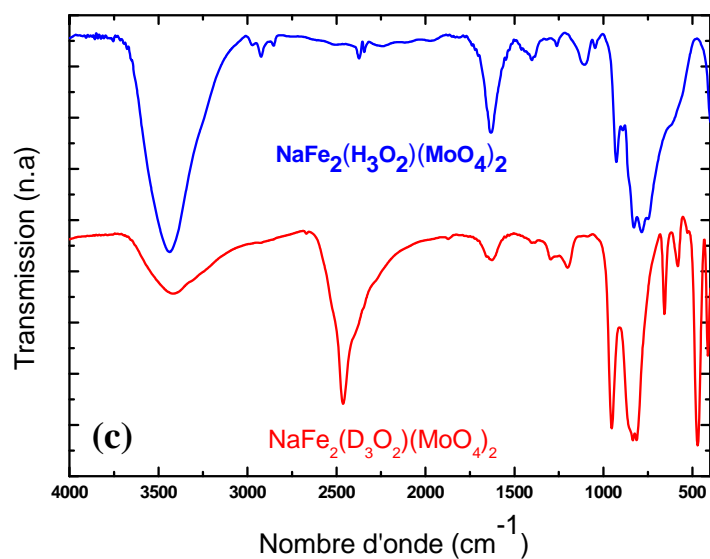
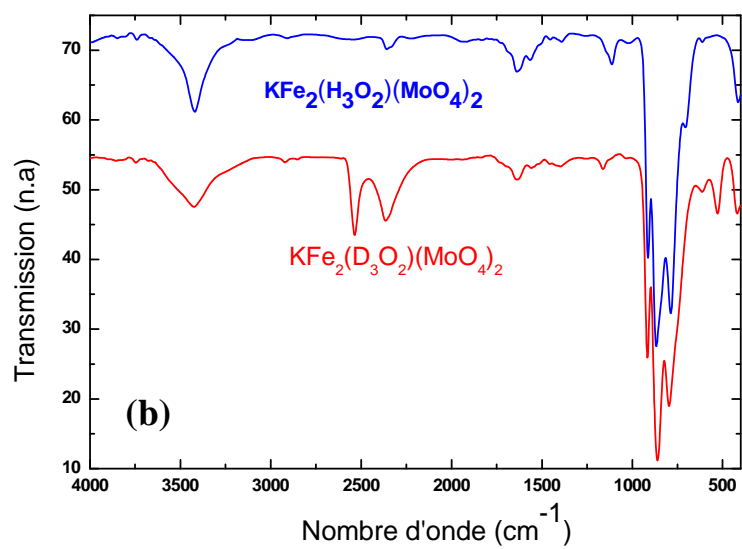
**Figure A2-12** : Courbes d'analyses thermiques différentielle et gravimétrique de K-Fe-MoH, (a) sous air (b) sous argon.



**Figure A2-13** : Courbes d'analyses thermiques différentielle et gravimétrique de Na-Fe-MoH, sous argon.

## II.2- Spectroscopie infrarouge

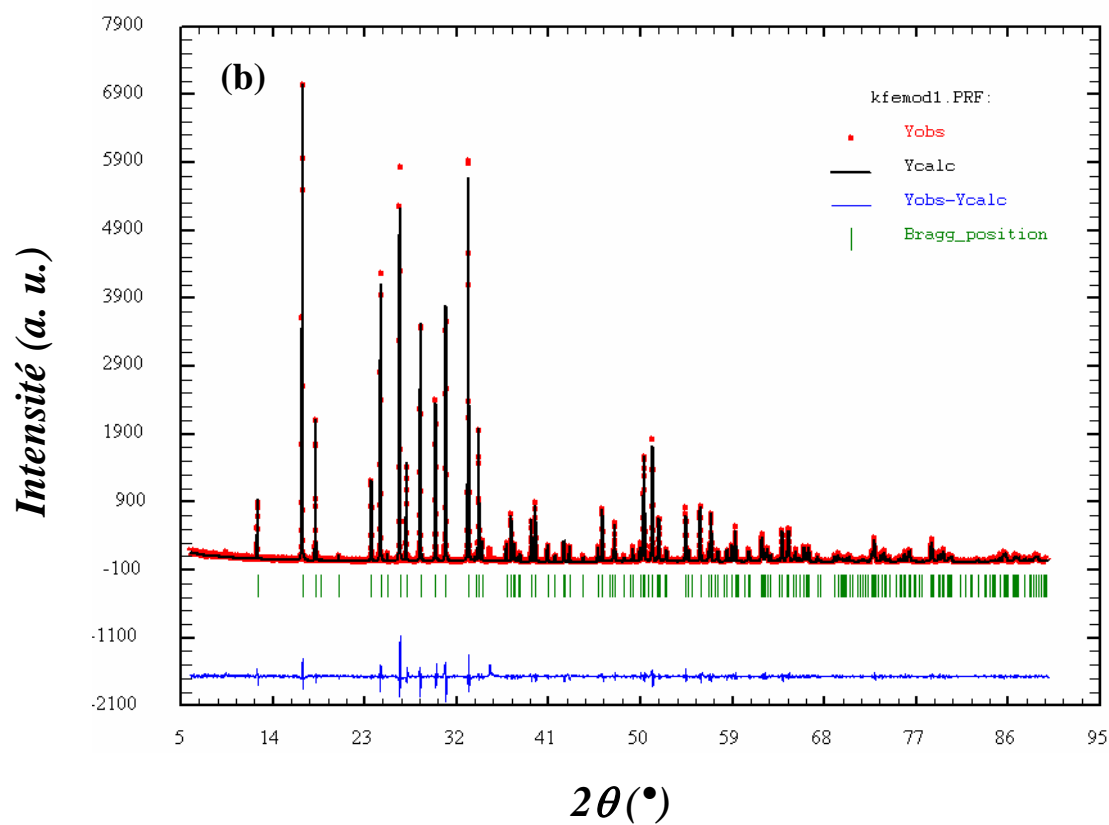
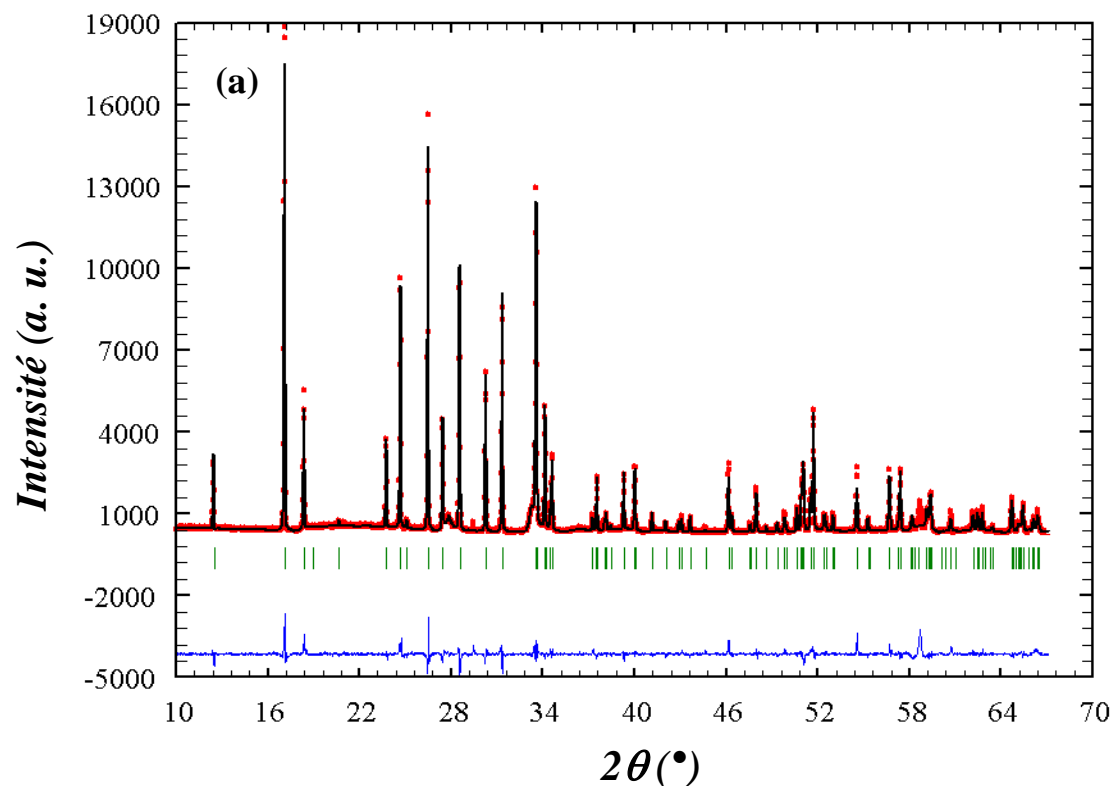


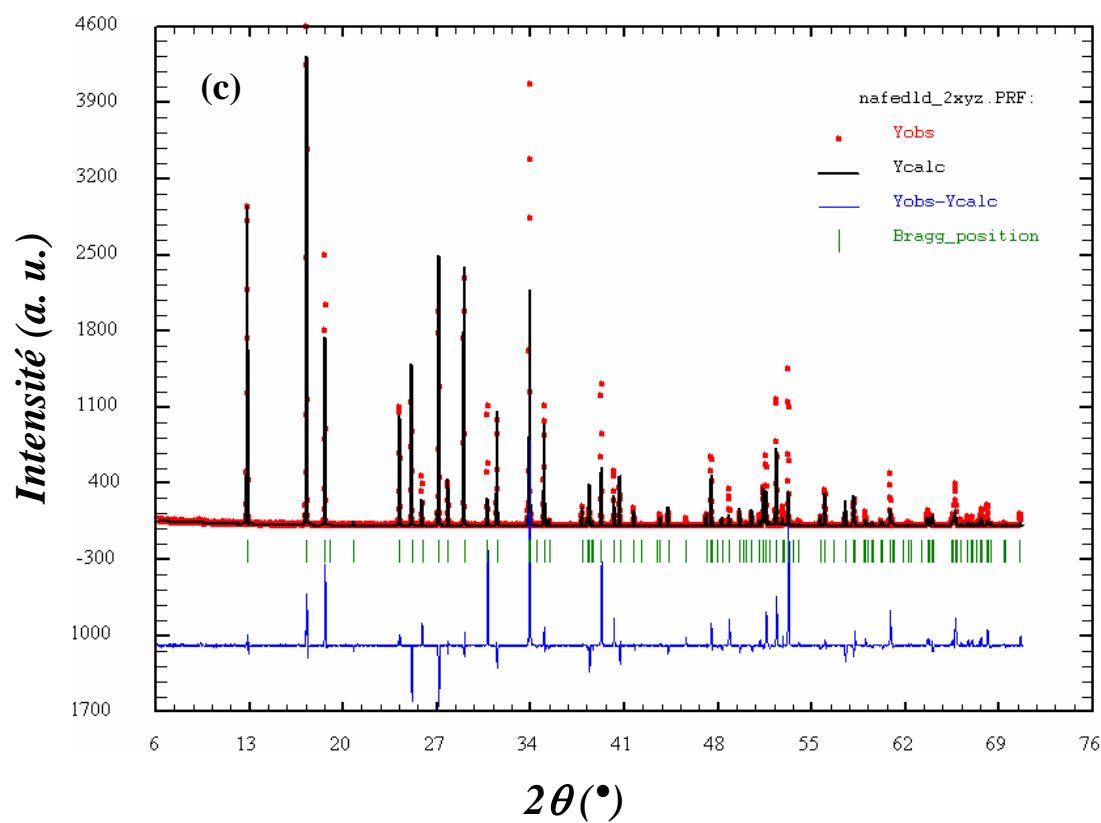


**Figure A2-14** : Spectres infrarouges des échantillons à base de molybdates

- (a)  $\text{KCo}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_2$  et  $\text{KCo}_2(\text{D}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_2$
- (b)  $\text{KFe}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_2$  et  $\text{KFe}_2(\text{D}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_2$
- (c)  $\text{NaFe}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_2$  et  $\text{NaFe}_2(\text{D}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_2$

## II.3- Diffraction des rayons X





**Figure A2-15** : Profils observé (rouge) et calculé (noir) du diffractogramme de poudre pour les composés à base de molybdates avec la position des raies de Bragg (vert) et la différence entre profils observé et calculé (bleu).

- (a)  $\text{KCo}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_2$
- (b)  $\text{KFe}_2(\text{D}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_2$
- (c)  $\text{NaFe}_2(\text{D}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_2$

**Tableau A2-(a)1** : Principales distances interatomiques, paramètres de distorsion et valences de liaisons pour les composés K-Mn-MoD, K-Fe-MoD, K-Co-Mo et Na-Fe-MoD.

Composé	K-Mn-MoD <sup>⊗</sup>		K-Mn-MoD		K-Fe-MoD		K-Co-Mo		Na-Fe-MoD	
Liaison	Distance (Å)	Valence	Distance (Å)	Valence	Distance (Å)	Valence	Distance (Å)	Valence	Distance (Å)	Valence
11	2,8112(18)	0,160	2,819 (11)	0,156	2,961(14)	0,106	2,690(15)	0,221	2,75(3)	0,085
A <sup>I</sup> -O2×4	2,7108(14)	0,209	2,667 (9)	0,236	2,771(12)	0,178	2,690(14)	0,221	2,477(19)	0,178
Distance moyenne	2,744		2,717		2,834		2,690		2,568	
Distorsion DI M <sup>II</sup> O <sub>6</sub>	0,0162		0,02468		0,02975		0		0,04599	
Somme des Valences	1,156		1,256		0,924		1,326		0,882	
M <sup>II</sup> - OD×2	2,1764(11)	0,316	2,180 (7)	0,326	2,154(10)	0,304	2,139(11)	0,293	1,99(2)	0,473
M <sup>II</sup> - O2×2	2,1384(15)	0,350	2,201 (11)	0,308	2,069(13)	0,382	2,115(16)	0,313	2,28(3)	0,216
M <sup>II</sup> - O3×2	2,2416(13)	0,509	2,358 (9)	0,530	2,195(11)	0,272	2,214(15)	0,239	2,073(15)	0,378
Distance moyenne	2,185		2,246		2,139		2,192		2,114	
Distorsion DI M <sup>II</sup> O <sub>6</sub>	0,01705		0,01825		0,02197		0,02311		0,03926	
Somme des Valences	2,350		2,328		1,916		1,690		2,134	
Mo-O1	1,735(3)	1,596	1,732(17)	1,609	1,38(2)	4,166	1,62(2)	2,178	1,91(4)	0,955
Mo-O2×2	1,772(2)	1,444	1,744(8)	1,558	1,696(10)	1,774	1,744(11)	1,558	1,861(19)	1,135
Mo-O3	1,820(2)	1,269	1,645(12)	2,036	1,814(16)	1,289	1,75(2)	1,553	1,62(5)	2,178
Distance moyenne	1,775		1,716		1,646		1,714		1,813	
Distorsion DI (MoO)	0,01281		0,01049		0,08110		0,02771		0,05322	
Somme des Valences	5,753		6,761		9,003		6,847		5,405	

⊗ Diffraction des neutrons

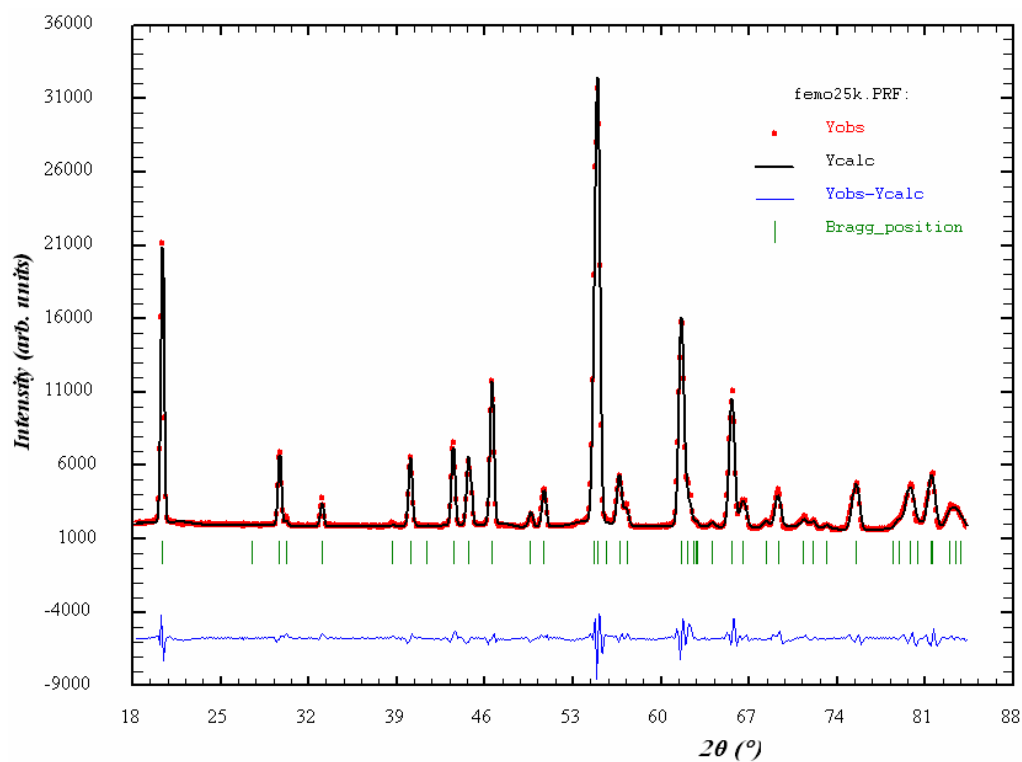


**Tableau A2-(b)1:** Angles et paramètres de distorsion de  $M^{II}O_6$  et  $MoO_4^{2-}$  pour les composés K-Mn-MoD, K-Fe-MoD, K-Co-Mo et Na-Fe-MoD.

Composé	K-Mn-MoD <sup>⊗</sup>	K-Mn-MoD	K-Fe-MoD	K-Co-Mo	Na-Fe-MoD
Liaison	Angle (°)	Angle (°)	Angle (°)	Angle (°)	Angle (°)
O1-A <sup>I</sup> -O1	180,00(11)	180,0(7)	180,0(9)	180,0(10)	180,0(19)
O1-A <sup>I</sup> -O2 ×4	75,91(7)	76,8(5)	81,8(6)	78,9(7)	63,9(11)
O1-A <sup>I</sup> -O2 ×4	104,09(8)	103,2(5)	98,2(6)	101,1(7)	116,1(14)
O2-A <sup>I</sup> -O2 ×2	90,84(8)	86,3(5)	90,2(7)	89,4(8)	83,5(11)
O2-A <sup>I</sup> -O2 ×2	180,00(9)	180,0(6)	180,0(8)	180,0(9)	180,0(14)
O2-A <sup>I</sup> -O2 ×2	89,16(6)	93,7(4)	89,8(5)	90,6(9)	96,5(11)
Distorsion $\sum M^{II}O_6$	116,08	120,4	66,4	90	234,8
OD-M <sup>II</sup> -OD	180,00(9)	180,0(6)	180,0(8)	180,0(9)	180,0(2)
OD-M <sup>II</sup> -O2 ×2	87,58(10)	89,3(7)	91,8(9)	90,0(10)	89,2(15)
OD-M <sup>II</sup> -O2 ×2	92,42(10)	90,7(6)	88,2(8)	90,0(9)	90,8(14)
OD-M <sup>II</sup> -O3 ×2	80,49(10)	83,3(6)	81,5(9)	82,4(10)	82,0(2)
OD-M <sup>II</sup> -O3 ×2	99,51(5)	96,7(3)	98,5(4)	97,6(5)	98,5(10)
O2-M <sup>II</sup> -O2	180,00(12)	180,0(9)	180,0(12)	180,0(14)	180,0(13)
O2-M <sup>II</sup> -O3	90,77(9)	88,2(6)	96,2(8)	89,5(9)	72,0(14)
O2-M <sup>II</sup> -O3 ×2	89,23(11)	91,8(8)	83,8(10)	90,5(12)	110,0(2)
O3-M <sup>II</sup> -O3 ×2	180,00(10)	180,0(7)	180,0(9)	180,0(12)	180,0(2)
Distorsion $\sum M^{II}O_6$	50,8	36,8	66,0	32,4	117,2
O1-Mo-O2 ×2	109,73(18)	106,4(11)	109,7(16)	112,7(16)	126,0(3)
O1-Mo-O3	108,2(2)	105,9(14)	112,7(19)	105,0(2)	82,0(2)
O2-Mo-O2	108,76(11)	106,5(7)	103,7(9)	101,5(9)	93,5(14)
O2-Mo-O3 ×2	110,19(13)	115,5(9)	110,4(11)	112,4(13)	104,0(2)
<O-Mo-O>	109,366	109,366	109,433	109,45	105,91
Distortion ID(OMoO)	0,00601	0,03738	0,01746	0,03776	0,10751

⊗ Diffraction des neutrons

## II.4- Etude par diffraction de neutrons



**Figure A2-16** : Diffractogrammes observé (rouge) et calculé (noir) pour Na-Fe-MoD enregistré à 25 K, avec les positions des raies de Bragg (traits verticaux verts) pour la phase nucléaire et la différence entre profils observés et calculés (bleu).

**Références bibliographiques :**

[1] Brown I., *Acta Crystallogr.*(**1992**) B48, 553.

[2] Baur W.H., *ACTA Crystallogr* (**1974**) B30, 1195-1199.