



HAL
open science

Élaboration de revêtements transparents à base de clusters de métaux de transition pour le blocage des rayonnements proche-infrarouge

Maxence Wilmet

► **To cite this version:**

Maxence Wilmet. Élaboration de revêtements transparents à base de clusters de métaux de transition pour le blocage des rayonnements proche-infrarouge. Polymères. Université de Rennes, 2018. Français. NNT : 2018REN1S108 . tel-02454962

HAL Id: tel-02454962

<https://theses.hal.science/tel-02454962>

Submitted on 25 Jan 2020

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

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

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière Molécules et Matériaux
Spécialité : Sciences des matériaux

Par

Maxence WILMET

Elaboration de revêtements transparents à base de clusters de métaux de transition pour le blocage des rayonnements proche-infrarouge

Thèse présentée et soutenue à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, le 24 Octobre 2018
Unité de recherche : UMR CNRS 6226

Rapporteurs avant soutenance :

Valérie Vallet
Directeur de recherche CNRS – PhLAM, Lille
Philippe Belleville
Directeur de recherche – CEA/Le Ripault, Monts

Composition du Jury :

Valérie Vallet
Directeur de recherche CNRS – PhLAM, Lille / Rapporteur
Philippe Belleville
Directeur de recherche – CEA/Le Ripault, Monts / Rapporteur
Philippe Dugourd
Directeur de recherche CNRS – ILM, Lyon / Examineur
Fabienne Gauffre
Directeur de recherche CNRS – ISCR, Rennes / Examineur
Maryline Guilloux-Viry
Professeur de l'Université de Rennes 1 – ISCR, Rennes / Examineur
Karine Costuas
Directeur de recherche CNRS – ISCR, Rennes / Encadrant de thèse
Stéphane Cordier
Directeur de recherche CNRS – ISCR, Rennes / Directeur de thèse
Fabien Grasset
Directeur de recherche CNRS – LINK, Tsukuba (Japon) / Co-directeur de thèse

Invités

François Compoint
Ingénieur de recherche – Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers / Encadrant de thèse
Jérémie Teisseire
Chef de groupe – Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers / Encadrant de thèse

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les membres du jury qui ont accepté d'examiner dans le détail ce travail de thèse et d'être venu assister à la soutenance orale qui a eu lieu le 24 octobre 2018, dans l'amphithéâtre Daniel Grandjean de l'UMR 6226 ISCR.

Toute ma gratitude est destinée aux acteurs principaux qui ont soutenu cette thèse CIFRE. L'UMI 3629 LINK, qui a permis l'initialisation de ce projet, l'équipe CSM de l'ISCR, unité miroir du LINK, et enfin Saint-Gobain Research Paris. J'étends bien évidemment ces remerciements aux tutelles, qui ont rendu possible cette collaboration ; le CNRS, le NIMS, Saint-Gobain et l'Université de Rennes 1. Dans cet élan, je remercie pour leur accueil, le docteur Fabien Grasset, le docteur Marc Fourmigué et Gérard Fafet.

Ce fut un plaisir d'être sous la direction de Stéphane Cordier et Fabien Grasset. Au-delà de m'avoir transmis votre savoir scientifique, vous m'avez offert une confiance sans limite. Peu importe les bons et mauvais moments, j'ai trouvé auprès de vous une oreille attentive et une bienveillance à mon égard qui s'est révélée être à toute épreuve. Le savoir scientifique est une chose systématique, propre au travail d'un chercheur, cependant grâce à vous, j'ai compris toute la complexité du savoir-être. Mon travail de recherche n'aurait pas pu être ce qu'il est sans cette leçon et je vous en remercie.

Un grand merci à François Compoint et Jérémie Teisseire pour m'avoir soutenu et aidé dans ce projet pluridisciplinaire. J'ai beaucoup appris à vos côtés et c'est avec beaucoup d'enthousiasme que j'envisage nos futurs projets communs. J'aimerais aussi remercier les personnes de SGR Paris qui m'ont encadré au début de ce projet et lors de mon stage de Master 2 : Sophie Vanpouille et Louis Garnier.

Je souhaite remercier aussi l'équipe Spectrobio de l'ILM de Lyon dirigée par Philippe Dugourd, Rodolphe Antoine. Plus particulièrement, je remercie Philippe Dugourd, Franck Bertorelle, Luke Mac-Aleese, Fabien Chirot et Clothilde Comby-Zerbino pour l'accueil et l'intérêt extraordinaire qui m'a été réservé, et sans qui mon travail de thèse n'aurait pas pu être abouti. C'est avec certitude que je travaillerai à nouveau avec vous.

Pour terminer cette séquence de remerciement des personnes qui ont contribué sans limite à mon travail de thèse, j'aimerais remercier Karine Costuas. Je ne trouve pas de mot suffisant pour exprimer toute la gratitude que j'ai à ton égard. Tu as été un modèle de travail, de rigueur, de conviction, d'écoute et j'en passe car la liste peut être longue. Merci !

J'étends ces remerciements à tous les membres de l'équipe CSM. Merci particulièrement à l'équipe clusters, Noée Dumait, Yann Molard, Serge Paofai, Marian Amela-Cortes. Un grand merci à Pierric Lemoine et Valérie Demange pour tout ; pour votre amitié surtout. Je veux aussi remercier Thierry Roisnel, Mathieu Pasturel, Valérie Le Cam, Bertrand Lefeuvre et les doctorants : Samuel Quéméré, Laura Paradis-Fortin, Barthélemy Aspe, Sylvain Le Tonquesse, Gilles Daigre, William Lafargue-Dit-Hauret, Thomas Groizard, Xiaoyang Che, Vincent Montigaud, Alicia Lecomte.

Merci aussi à l'équipe CTI, merci à chacun de vous de m'avoir fait me sentir dans une famille.

Enfin, je remercie les membres du groupe RFL de SGR Paris ainsi que Michele Schiavoni, Boris Jaffrenou, François Creuzet et Hélène Lannibois-Dréan pour avoir participé à de nombreuses discussions concernant ma thèse.

Eventually, I want to thank the LINK and NIMS fellows in Tsukuba (Japan). I thank very much the Professor Tetsuo Uchikoshi, PhD Wanghui Chen, PhD Thi Ngan Nguyen, Shiguemura san, David Lechevalier and many others.

Pour terminer, je pense inévitablement à ma famille, devant qui j'ai été fier de présenter mon travail et qui a été un réconfort de tous les instants lors de ma thèse. Je garderai pour toujours en mémoire la fierté que j'ai pu lire dans vos yeux, surtout dans les tiens Ma Pauline, merci pour tout.

Liste des abréviations

APTES : ((3-aminopropyl)triéthoxysilane)

ADF : Amsterdam Density Functional

CIE : Commissariat internationale de l'éclairage

CEA : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

CSM : Chimie du Solide et des Matériaux

DCM : Dichlorométhane

DFT : Density Functional Theory

DRX : Diffraction des Rayons X

EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopie

IEA : International Energy Agency

ILM : Institut Lumière-Matière

LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals.

LINK : Laboratory for Innovative Key materials and science

LDA : Local Density Approximation

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

ISCR : Institut des Sciences Chimiques de Rennes

GGA : Generalized Gradient Approximation

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

MEB : Microscopie Electronique à balayage

MET : Microscopie Electronique en transmission

NIMS : National Institute for Materials Science

NIR : Near infra Red

OM : Orbitale Moléculaire

PEG : Poly(éthylène glycol)

PhLAM : Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules

PMMA : Poly(méthacrylate de méthyle)

PVD : Plasma Vapor Deposition

PVP : Poly(vinyl pyrrolidone)

QZ4P : Quadruple-Zeta-Polarization

RevPBE : Revised Perdew-Burke-Ernzerhof functional

RMN ¹H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

TEOS : Tétraethoxysilane

THF : Tetrahydrofurane

TZP : Triple-Zeta-Potential

UMR : Unité mixte de Recherche

UMI : Unité Mixte de Recherche

UV : Ultraviolet

VEC : Valence Electron Count

XC : Exchange and Correlation functional

ZORA : Zeroth Order Regular Approximation

M₆ : Cluster

{M₆X₁₂ⁱ} : Cœur du cluster

{(M₆X₁₂ⁱ)L₆^a} : Motif à cluster

Table des illustrations

Figures

- Figure 1. Diagrammes de diffraction des rayons X d'un échantillon du composé $K_4Ta_6Br_{18}$ (bleu) et d'un échantillon dégradé par l'hydrolyse du $TaBr_5$ (rouge). 20
- Figure 2. Tubes de synthèse en silice (a) de petit diamètre, avant – après scellage et traitement thermique ; (b) de grand diamètre, avant – après scellage et traitement thermique. 21
- Figure 3. Traitement thermique ($T = f(t)$) appliqué pour la synthèse à l'état solide de la phase $K_4M_6X_{18}$ 22
- Figure 4. (Haut) Présentation des éléments de symétrie pour le groupe d'espace $C2/m$ d'après la table internationale de cristallographie et (bas) projection de la maille cristallographique du composé $K_4Nb_6Cl_{18}$ dans le plan (a,b) (bas, gauche) et dans le plan (a,c) (bas, droite). 23
- Figure 5. Représentation d'un motif à cluster octaédrique $[(Nb_6Cl_{12})Cl_6]^4-$ 24
- Figure 6. (Gauche) Représentation en bleu des sites vacants des ions potassiums intercalés entre les plans formés par les unités de clusters (Droite) Environnement du site vacant de l'ion potassium fait des quatre unités de clusters de la maille cristallographique. 25
- Figure 7. Représentation de la coordinence 12 de l'ion potassium. 26
- Figure 8. Diagramme de DRXP simulé pour le composé $K_4Nb_6Cl_{18}$. Encart : zoom sur les cinq raies les plus intenses aux bas angles correspondant aux réflexions des plans de diffraction de la phase d'indices (001), (020), (110) et (-111). 27
- Figure 9. Résultat de l'affinement du profil du diagramme de DRX d'un échantillon du composé $K_4Ta_6Br_{18}$ sous forme de poudre par la méthode de Le Bail. Encart : zoom sur les cinq raies les plus intenses aux bas angles correspondant aux réflexions des plans de diffraction de la phase d'indices (001), (020), (110) et (-111). 28
- Figure 10. Résultat de l'affinement du diagramme de DRX d'un échantillon du composé $K_4Ta_6Br_{18}$ sous forme de poudre par la méthode de Rietveld. Encart : les cinq raies caractéristiques aux bas angles correspondant aux indices des plans de diffraction de la phase à clusters (001), (020), (110) et (-111). 30
- Figure 11. Image obtenue par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM). Particule d'environ 10 nm observée dans un échantillon issu de l'incorporation de motifs à clusters $\{(Ta_6Cl_{12})L_6^a\}$ dans la silice par procédé sol-gel. 31
- Figure 12. Diagrammes de DRX d'échantillons de composition $K_4Ta_6Br_{18}$ en fonction de la température de palier pour des synthèses de 15 heures. Les cinq raies caractéristiques aux bas angles correspondant aux indices des plans de diffraction de la phase à clusters (001), (020),

(110) et (-111) (zoom à droite). Les pics de phases secondaires sont indiqués par les sigles suivants : phases inconnues (× et ▲), Ta ₆ Br ₁₅ (*), KBr (●) et Ta (⊙).	32
Figure 13. Résultats du suivi par DRX de l'optimisation de la température de palier pour les quatre composés étudiés.....	33
Figure 14. Diagrammes de DRXP d'échantillons de composition K ₄ Ta ₆ Br ₁₈ en fonction de la quantité de métal en excès pour des synthèses de 15 heures. Les cinq raies caractéristiques aux bas angles correspondant aux indices des plans de diffraction de la phase à clusters (001), (020), (110) et (-111) sont présentées à droite de la figure. Les pics de phases secondaires sont indiqués par (▲ et ★) pour les phases inconnues, (●) pour KBr et (⊙) pour Ta.	34
Figure 15. Spectres FIR des échantillons à l'état solide (poudre) des phases à clusters de la série K ₄ M ₆ X ₁₈ (avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br).	37
Figure 16. Comparaison entre les spectres FIR (haut) et Raman (bas) d'un échantillon du composé K ₄ Ta ₆ Cl ₁₈ dans le même domaine de nombre d'ondes.	40
Figure 17. Spectres Raman des composés K ₄ M ₆ X ₁₈ (avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br).	42
Figure 18. Spectres d'absorption des clusters de la série K ₄ M ₆ X ₁₈ (M = Nb, Ta et X = Cl, Br) en solution aqueuse. Les spectres sont normalisés par rapport à la bande d'absorption la plus intense dans les UV.	62
Figure 19. Spectres d'absorption normalisés par rapport à la bande d'absorption entre 300 nm et 450 nm des clusters après mise en solution des composés K ₄ M ₆ X ₁₈ (M = Nb, Ta et X = Cl, Br) dans l'eau, le méthanol, l'éthanol et l'acétone.....	66
Figure 20. (Gauche) Spectres d'absorption normalisés du composé K ₄ Ta ₆ Cl ₁₈ solubilisé dans différents solvants. (Droite) Copie des spectres d'absorption du composé (MeEtim) ₂ Ta ₆ Cl ₁₈ solubilisé dans l'acétonitrile avant et après réduction par électrochimie [Ta ₆ Cl ₁₈] ⁴⁺ (- - -), [Ta ₆ Cl ₁₈] ³⁺ (. . .), [Ta ₆ Cl ₁₈] ²⁺ (—) obtenus par C. L. Hussey <i>et al.</i> . [22].	67
Figure 21. (Gauche) Spectres d'absorption normalisés du composé K ₄ Nb ₆ Cl ₁₈ solubilisé dans différents solvants. (Droite) Copies des spectres d'absorption du composé (MeEtim) ₃ Nb ₆ Cl ₁₈ solubilisé dans l'acétonitrile après réduction et deux oxydations par électrochimie. [Nb ₆ Cl ₁₈] ⁴⁺ (—), [Nb ₆ Cl ₁₈] ³⁺ (- - -), [Nb ₆ Cl ₁₈] ²⁺ (. . .) obtenus par R. Quigley <i>et al.</i> [20].	68
Figure 22. Spectres d'absorption des solutions contenant les motifs à clusters présentant les meilleures propriétés optiques au regard des applications ciblées.	69
Figure 23. Illustration des phénomènes d'oxydation ou de substitutions (L = eau, solvant) pouvant avoir lieu en solution après solubilisation d'un composé de la série K ₄ M ₆ X ₁₈ (M = Nb, Ta et X = Cl, Br).	71

Figure 24. Spectre de masse de la solution de $K_4Nb_6Br_{18}$ dissous dans l'acétone enregistré avec une source nanospray en mode négatif.	72
Figure 25. Spectre de masse de la solution de $K_4Nb_6Br_{18}$ dissous dans le méthanol enregistré avec une source ESI est en mode négatif et positif.	73
Figure 26. Compilation des spectres d'absorption mesurés lors de l'ajout d'une quantité suffisante de potasse (pH = 14) dans une solution aqueuse acide (pH = 1) contenant des motifs $\{Ta_6Cl_{18}\}$. Les positions des bandes sont indiquées par des tirets et les points isobestiques par des flèches.	77
Figure 27. Courbe de dosage (bleu) et sa dérivée (rouge) de la solution aqueuse du composé $K_4Ta_6Cl_{18}$	78
Figure 28. (Haut) Spectres d'absorption des extraits de la solution à titrer. (Bas) Photographie des différentes solutions.	80
Figure 29. Photographie du montage d'une source NSI ou Nanospray Ionisation.	88
Figure 30. Simulation des spectres infrarouges des motifs de formule $[(M_6X^i_{12})X^a_6]^{4-}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$ calculé à partir des géométries optimisées. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.	104
Figure 31. Simulation des spectres infrarouge des motifs de formule $[(Ta_6Br^i_{12})Br^a_6]^{n-}$ avec $n = 2, 3, 4$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.	108
Figure 32. Simulation des spectres infrarouge des motifs de formule $[(M_6X^i_{12})X^a_6]^{4-}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux. Les spectres de motifs en symétrie O_h sont représentés par une ligne continue (-) tandis que les spectres simulés à partir des coordonnées RX sont représentés par une ligne discontinue (- -).	111
Figure 33. Simulation des spectres Raman des motifs de formule $[(M_6X^i_{12})X^a_6]^{4-}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$. La fréquence du laser utilisée pour le calcul est $\omega = 1,959\text{ eV}$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.	113
Figure 34. Simulation des spectres Raman des motifs de formule $[(M_6X^i_{12})X^a_6]^{4-}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$. La fréquence du laser utilisée pour le calcul est $\omega = 1,959\text{ eV}$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux. Les spectres de motifs en symétrie O_h sont représentés par une ligne continue (-) tandis que les spectres « RX » sont représentés par une ligne discontinue (- -).	116

Figure 35. Simulation des spectres d'excitations électroniques des motifs de formule $[(M_6X_{12}^i)X_6^a]^{4+}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.	118
Figure 36. Simulation des spectres électroniques de $[Ta_6Br_{18}]^{4+}$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux. Les lettres de A à E représentent des transitions électroniques décrites plus loin.....	119
Figure 37. Diagramme des niveaux d'énergie orbitale du motif $[Ta_6Br_{18}]^{4+}$ à l'état fondamental. Les transitions électroniques décrivant les excitations électroniques principales d'une bande sont représentées par des flèches allant des OM occupées aux OM vacantes. La symétrie des orbitales correspondantes est précisée. Chaque couleur de flèche correspond à la description d'une excitation ou deux excitations proches en énergie pour les bandes A = noire, orange = B, bleue = C, verte = D, grise = E, jaune = F.....	120
Figure 38. Isosurfaces des OM (contours $\pm 0,02$ (e.bohr ³) ^{1/2}) impliquées dans les transitions orbitales décrivant des excitations électroniques engendrant la bande d'absorption notée A.	122
Figure 39. Isosurfaces des OM (contours 0,02 (e.bohr ³) ^{1/2}) impliquées dans les transitions orbitales décrivant des excitations électroniques engendrant la bande d'absorption notée B.	123
Figure 40. Isosurfaces des OM (contours 0,02 (e.bohr ³) ^{1/2}) impliquées dans les transitions orbitales décrivant des excitations électroniques engendrant la bande d'absorption notée C.	124
Figure 41. Isosurfaces des OM (contours 0,02 (e.bohr ³) ^{1/2}) impliquées dans les transitions orbitales décrivant des excitations électroniques engendrant la bande d'absorption notée D.	125
Figure 42. . Isosurfaces des OM (contours 0,02 (e.bohr ³) ^{1/2}) impliquées dans les transitions orbitales décrivant des excitations électroniques engendrant la bande d'absorption notée E.	126
Figure 43. Simulation des spectres d'excitations électroniques des motifs de formule $[(M_6X_{12}^i)X_6^a]^{n-}$ avec $M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$ et $n = 2, 3, 4$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.	127
Figure 44. Simulation des spectres d'absorption UV-VIS des motifs de formule $[M_6X_{18}]^{4+}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$ pour les géométries optimisées de symétrie O_h et les structures	

expérimentales obtenues par DRX sur monocristal. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.....	129
Figure 45. Simulation des spectres infrarouges des motifs de formule $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_{6-x}(OH)^a_x]^n$ avec $0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux. Les modes de vibration impliquant les molécules d'eau sont illustrés à droite du spectre et les fréquences de vibrations correspondantes sont notées sur le spectre par les symboles \times , $*$ et $\#$	132
Figure 46. Simulation des spectres infrarouges des motifs de formule $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_{6-x}(OH)^a_x]^n$ avec $0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux. Les modes de vibration impliquant les molécules d'eau sont illustrés à droite du spectre et les fréquences de vibrations correspondantes sont notés sur le spectre par les symboles $+$ et \square	133
Figure 47. Simulation des spectres infrarouges des motifs de formule $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_{6-x}(OH)^a_x]^n$ avec $0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux. La fréquence de vibration impliquant les molécules d'eau est notée sur le spectre par le symbole $*$	133
Figure 48. Simulation des spectres infrarouge des motifs de formule $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_4(OH)^a_2]^{n+}$ avec $n = 2, 3, 4$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.....	136
Figure 49. Simulation des spectres infrarouge des motifs de formule $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_4(OH)^a_2]^n$ avec $n = 2, 3, 4$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.....	136
Figure 50. Simulation des spectres Raman des motifs de formule $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_6]^{2+}$ et $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_4(OH)^a_2]^0$ (<i>cis/trans</i>). La fréquence du laser utilisée pour le calcul $\omega = 1,959\text{ eV}$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.....	138
Figure 51. Simulation des spectres Raman des motifs de formule $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_6]^{2+}$ et $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_4(OH)^a_2]^0$ (<i>cis/trans</i>). La fréquence du laser utilisée pour le calcul $\omega = 1,959\text{ eV}$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.....	139
Figure 52. Simulation des spectres d'absorption UV-vis des motifs de formule $[(Ta_6Cl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4+}$ et $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_6]^{2+}$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.....	140

Figure 53. Simulation des spectres d'absorption UV-VIS des motifs de formule $[(Ta_6Cl_{12}^i)(H_2O)^a_{6-x}(OH)^a_x]^n$ avec $x = 0, 1, 2$ et respectivement $n = 2, 1, 0$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.	141
Figure 54. (Gauche) Spectre d'absorption UV-VIS expérimental de la solution issue de la dissolution du composé $K_4Ta_6Cl_{18}$ dans l'eau. (Droite) Simulation du spectre d'absorption UV-vis du motif de formule $[(Ta_6Cl_{12}^i)(H_2O)^a_4(OH)^a_2]^0$ (<i>trans</i>). Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.	142
Figure 55. Simulation des spectres d'absorption UV-VIS des motifs de formule $[(Ta_6Cl_{12}^i)(H_2O)^a_4(OH)^a_2]^{n+}$ avec $n = 0, 1, 2$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.	144
Figure 56. (Gauche) Simulation des spectres d'absorption des motifs de formule $[(Ta_6Cl_{12}^i)(H_2O)^a_4(OH)^a_2]^{n+}$ avec $n = 0, 1, 2$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux. (Droite) Spectres d'absorption expérimentaux normalisés sur la bande la plus intense dans l'UV des solutions issus de la dissolution du composé $K_4Ta_6Cl_{18}$ dans différents solvants.	144
Figure 57. Simulation des spectres d'absorption UV-visible des motifs de formule $[(Ta_6Cl_{12}^i)(H_2O)^a_{6-x}(OH)^a_x]^n$ avec $0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.	146
Figure 58. (a) Schéma du procédé de dépôt de films par enduction par trempage. (b) Photo des films après l'étape de séchage.	179
Figure 59. Spectres UV-VIS en transmission des films de PVP déposés par procédé enduction par trempage et contenant les clusters décrits dans la légende.	180
Figure 60. Couleur des films décrite dans l'espace colorimétrique défini par la CIE en 1931.	180
Figure 61. (a) Photographie des films secs. (b) Spectres UV-VIS en transmission des films contenant des motifs à clusters présentant un cœur $[Ta_6Br_{12}]^{n+}$ avec $n = 3$ ou 4 . La modulation de la couleur est permise par la réduction progressive des motifs à clusters en solution par différentes quantités (p) de $SnBr_2$	181
Figure 62. Couleur des films décrite dans l'espace colorimétrique défini par la CIE en 1931. L'évolution de la couleur des films au cours de la réduction des motifs à clusters par $SnBr_2$ est représentée par la flèche noire (\rightarrow).	182
Figure 63. Spectres UV-VIS en transmission des solutions 1 (bleue) et 2 (orange).	183

Figure 64. Représentation asymétrique de la structure cristallographique obtenue sur le logiciel Platon. Cette structure comprend le motif $[\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}\text{Br}^a_6]^{2-}$ environné par deux cations tetrabutylammonium (TBA^+). Le second cation (TBA^+) est généré par un centre de symétrie.	188
Figure 65. Photographie des films obtenus par copolymérisation en masse entre le monomère méthacrylate de méthyle (MMA) et le composé à cluster fonctionnalisé $(\text{KAT})_2\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$. Trois échantillons avec des pourcentages massiques différents ont été préparés.....	191
Figure 66. Photographie des films obtenus par copolymérisation en masse entre le monomère méthacrylate de méthyle (MMA) et le composé à cluster fonctionnalisé $(\text{KAT})_2\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$ avant (a) et après (b) réduction par l'ajout de 2 équivalents molaires de DMAP. Sont présentés les échantillons pour les différents pourcentages massiques et les deux comptes électroniques (VEC = 14 et 16).	192
Figure 67. Spectre en transmission des films obtenus par copolymérisation en masse entre le monomère méthacrylate de méthyle (MMA) et le composé à cluster fonctionnalisé $(\text{KAT})_2\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$ avant et après réduction par l'ajout de 2 équivalents molaires de DMAP. Sont présentés les échantillons pour les différents pourcentages massiques (a) = 1 % _{wt} , (b) = 2 % _{wt} et (c) = 3 % _{wt} et les deux comptes électroniques (VEC = 14 et 16).	192
Figure 68. Couleurs des films décrites dans l'espace colorimétrique défini par la CIE en 1931. L'évolution de la couleur des films en fonction du pourcentage massique de motifs à cluster incorporé dans la matrice est représentée par la flèche noire (\rightarrow).	193
Figure 69. Relation entre le pourcentage massique et le maximum du pic d'absorption pour les motifs à clusters suivant leur état d'oxydation. VEC = 16, maximum d'absorption pris à 660 nm et VEC = 14, maximum d'absorption pris à 940 nm.	193
Figure 70. Clichés obtenus par microscopie optique avec un grossissement $\times 500$	194
Figure 71. Clichés de microscopie optique des films contenant 3 %wt de motifs à clusters de VEC = 14 (à gauche) et 16 (à droite). Les flèches rouges (\rightarrow) indiquent la position des bulles, les flèches bleues (\rightarrow) indiquent la position des particules brunes et les flèches noires (\rightarrow) indiquent la position des particules transparentes en forme d'aiguilles.	195
Figure 72. Clichés de diffraction des rayons X par les films. Pic de la graisse utilisée pour la préparation des échantillons (#) et de phase(s) non identifiée(s) (*).	196
Figure 73. Spectre UV-VIS en réflectance diffuse et photographie de l'échantillon obtenu par la méthode d'Osborn III <i>et al.</i>	203
Figure 74. Spectres UV-VIS en réflectance diffuse des échantillons obtenus par les synthèses reportées dans la littérature.	204

Figure 75. Photographie des gels pour apprécier l'effet du pH au regard des conditions données dans le tableau précédent.	206
Figure 76. Photographie des gels pour apprécier l'effet de la quantité d'eau au regard des conditions données dans le tableau précédent.	206
Figure 77. Photographies des gels pour apprécier l'effet du solvant et de la poudre issue du séchage à l'air de la synthèse J au regard des conditions données dans le tableau précédent.	207
Figure 78. Evolution des spectres UV-VIS en réflectances lors du recuit des échantillons contenant des motifs à clusters $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{4+}$ incorporés dans la silice.	210
Figure 79. Spectres UV-VIS en réflectance des échantillons contenant des motifs à clusters $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{4+}$ incorporés dans la silice lors du recuit à 300°C pour différentes durées entre 0 et 3 min.	211
Figure 80. Echantillon massif de silice-PDMS (40 % _{wt} de PDMS) de 7 mm d'épaisseur.	216
Figure 81. (Gauche) Gel d'ormosil silice-PDMS contenant des motifs à clusters oxydés $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{n-}$ (n = 3 ou 4). Le cercle rouge met en évidence le dépôt au fond du pilulier. (Centre) Photographie du substrat et du film obtenu par spin coating. (Droite) Image du profil du film (47 μm) obtenue par microscopie électronique à balayage.	216
Figure 82. (a) Spectre UV-VIS en transmission d'un film de silice-PEG (600 g.mol ⁻¹) à 10 % _{mol} (épaisseur ≈ 150 μm)	218
Figure 83. Photographie des films de matrice hybride silice-PEG juste après dépôts.	221
Figure 84. (Gauche) Spectres UV-VIS en transmission des films contenant des motifs à clusters, dont la composition du cœur, est $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$. Les cercles noirs indiquent les zones analysées. (Droite) Les photographies des couches ont été prises trois semaines après les mesures en transmission.	222
Figure 85. (Gauche) Spectres UV-VIS en transmission des films contenant des motifs à clusters, dont la composition du cœur, est $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{n+}$ (n = 2, 3). Les cercles noirs indiquent les zones analysées. (Droite) Les photographies des couches ont été prises trois semaines après les mesures en transmission.	223
Figure 86. (Gauche) Spectres UV-VIS en transmission des films contenant des motifs à clusters, dont la composition du cœur, est $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{n+}$ (n = 2, 3, 4). Les cercles noirs indiquent les zones analysées. (Droite) Les photographies des couches ont été prises trois semaines après les mesures en transmission.	224

Figure 87. Comparaison entre les spectres Raman obtenus pour les composés à clusters $K_4M_6X_{18}$ (avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$) et pour les films de silice-PEG contenant les motifs à clusters $[M_6X_{12}]^{2+}$	225
Figure 88. Spectres expérimentaux d'absorption des clusters de la série $K_4M_6X_{18}$ ($M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$) en solution aqueuse. Les spectres sont normalisés par rapport à la bande d'absorption la plus intense dans les UV.	244
Figure 89. Simulation des spectres électroniques des clusters de formule $[(Nb_{6-x}Ta_xCl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4-}$ avec $0 < x < 6$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV déterminée dans le chapitre 4 en lien avec les spectres expérimentaux a été choisie.	246
Figure 90. Simulation des spectres électroniques des clusters de formule $[(V_{6-x}Ta_xCl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4-}$ avec $0 < x < 6$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV déterminée dans le chapitre 4 en lien avec les spectres expérimentaux a été choisie.	248
Figure 91. Traitement thermique type pour les synthèses.....	249
Figure 92. Diagrammes de DRXP des échantillons issus des différentes méthodes de synthèse. Le symbole « * » indique la position de la réflexion du plan (200) de la phase KCl.	250
Figure 93. Diagrammes de DRXP des échantillons issus de la méthode de synthèse décrite par l'équation 5 pour différentes températures. « # » et « ♦ » indiquent la présence de phases secondaires. « ● » indique la présence de métal réducteur issu des précurseurs.	251
Figure 94. Diagrammes de DRXP des échantillons issus de la méthode de synthèse décrite par l'équation 5 pour différents temps de palier à 700°C. « ■ » et « ♦ » indiquent la présence de phases secondaires. « ● » indique la présence de métal réducteur issu des précurseurs.	252
Figure 95. Superposition des spectres Raman mesurés sur les échantillons sous forme de poudre des composés à clusters mixtes de compositions supposées $[(Nb_{6-x}Ta_xCl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4-}$ (gauche) et $[(Nb_{6-x}Ta_xCl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4-}$ (droite).	253
Figure 96. Spectres UV-VIS en absorption obtenus sur les solutions contenant des motifs à clusters de compositions supposées $[(Nb_{6-x}Ta_xCl^{i}_{12})L^a_6]^{4-}$ avec $X = Cl, Br, L = H_2O, OH$ et $0 \leq x \leq 6$ dissous dans l'eau.....	254
Figure 97. Spectres UV-VIS en absorption obtenus sur les solutions contenant les motifs à clusters de composition $[(Nb_{6-x}Ta_xCl^{i}_{12})L^a_6]^{4-}$ avec $0 \leq x \leq 6$ et $L = H_2O, OH$ dissous dans l'eau centrés sur les UV.	255
Figure 98. Spectres d'absorption UV-VIS de solutions contenant des motifs à clusters de composition supposées $[(Nb_6Br^{i}_{12})L^a_6]^{4-}$ et $[(Ta_6Br^{i}_{12})L^a_6]^{4-}$ avec $0 \leq x \leq 6$ et $L = H_2O, OH$	

dissous dans l'éthanol d'une part et les deux solutions de $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i)\text{L}^a_6]^{4-}$ et $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^i)\text{L}^a_6]^{3-}$ avec $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, OH dissous dans l'éthanol d'autre part.	255
Figure 99. Spectres d'absorption UV-VIS obtenus sur les solutions contenant des motifs à clusters mixtes de composition supposée $[(\text{Ta}_2\text{Nb}_4\text{Br}_{12}^i)\text{L}^a_6]^{4-}$ avec $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, OH dissous dans l'éthanol d'une part et la solution contenant le mélange des motifs $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i)\text{L}^a_6]^{4-}$ et $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^i)\text{L}^a_6]^{3-}$ avec $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, OH dissous dans l'éthanol d'autre part.	256
Figure 100. Couleur des solutions décrite dans l'espace colorimétrique défini par la CIE en 1931. (a) $[(\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{X}_{12}^i)\text{L}^a_6]^{4-}$ avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{OH}$ et $0 \leq x \leq 6$ dans l'eau ; (b) $[(\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{X}_{12}^i)\text{L}^a_6]^{4-}$ avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{etOH}$ et $0 \leq x \leq 6$ dans l'éthanol ; $[(\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{X}_{12}^i)\text{L}^a_6]^{4-}$ avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, $\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}$ et $0 \leq x \leq 6$ dans l'acétone.	257
Figure 101. Photographie des films juste après dépôt.	260
Figure 102. Photographie des films juste après séchage. (a) Séchage à l'air à température ambiante et (b) Séchage à 50°C sur plaque chauffante à l'air. Les films les plus épais ont craquelé lors du séchage.	261

Schémas

Schéma 1. Représentation des clusters de différente nucléarité. Les clusters métalliques sont représentés en bleu et les ligands non-métalliques en vert, jaune ou rouge.	17
Schéma 2. Représentation des motifs à clusters octaédriques $M_6X^i_{12}L^a_6$ et $M_6X^i_{12}L^a_6$	17
Schéma 3. Notation de Schäfer. a) Connexion de type apicale-apicale : La-a. b) Connexion de type inner-inner : Li-i. Connexion de type inner-apicale : Li-a et La-i. d) Doubles-ponts apical-inner, inner-apical.....	18
Schéma 4. Géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion [64]	50
Schéma 5. Schéma d'un diffractomètre [64].....	50
Schéma 6. Énergie de liaison interatomique d'une molécule diatomique dans un modèle qualitatif de type Morse. Les niveaux vibrationnels sont représentés par les traits horizontaux	56
Schéma 7. Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle.....	57
Schéma 8. Source ESI ou d'électronébulisation [54].....	88
Schéma 9. Le filtre de masse quadripolaire	89
Schéma 10. Piège à ions de type « piège de Paul ».....	90
Schéma 11. Appareil Q-TOF	91
Schéma 12. Illustration de la troisième stratégie. Le rôle de pont joué par le cation organique est mis en évidence par les flèches sur le schéma, symbolisant les interactions covalentes avec la matrice polymère d'un côté, les interactions électrostatiques avec le cluster de l'autre côté.	177
Schéma 13. Illustration de la cristallisation du composé $(TBA)_2Ta_6Br_{18}$ par la méthode de diffusion de solvant.	188
Schéma 14. Cation organique fonctionnel portant un groupement silanetriol, le N,N,N-triethyl-3-(triethoxysilyl) propan-1-aminium iodure.	197
Schéma 15. Illustration descriptive des processus hydrolytique et non-hydrolytique.	200
Schéma 16. Illustration descriptive des catalyses. Etat de transition = état hypervalent.	201
Schéma 17. Illustration de la réaction entre le TEOS et le PDMS (avec n le nombre de motifs de répétition). Illustration des liaisons covalentes (Si – O) et liaisons hydrogènes (·····).	213
Schéma 18. Illustration de la structure (a) d'un réseau de silice polymérique et (b) d'une matrice ormosil « dur » (< 15 %wt de PDMS dans la silice) [44]	213

Schéma 19. Illustration de la structure (a) d'un réseau de silice polymérique et (b) d'une matrice ormosil « caoutchouteux » ($15 \%_{wt} < x < 50 \%_{wt}$ de PDMS dans la silice) [44]	214
Schéma 20. Procédé de synthèse des ormosils de silice-PDMS	215
Schéma 21. Illustration de la mise en forme des films par le procédé spin coating.	216
Schéma 22. Structure du PEG avec $n > 4$	217
Schéma 23. Illustration de la mise en forme des films par procédé mayer rod coating et flow coating.	219

Tableaux

Tableau 1. Données cristallographiques des phases à clusters caractérisées par DRX sur monocristal issues de la littérature.	23
Tableau 2. Paramètres de position atomique de $K_4Nb_6Cl_{18}$. [13]	24
Tableau 3. Récapitulatif des distances Nb – Nb et Nb – Cl.	25
Tableau 4. Distances K – Cl.....	26
Tableau 5. Quantité de métal (x) proposées par Koknat <i>et al.</i> [30]	33
Tableau 6. Quantité de métal (x) proposées par Koknat <i>et al.</i> [30] ainsi que la quantité optimisée pour les synthèses.	34
Tableau 7. Fréquences des modes de vibration observés sur les spectres FIR pour les composés $K_4M_6X_{18}$ (avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br). s = strong/fort, m = medium/moyen, w = weak/faible, sh = shoulder/épaulement.	39
Tableau 8. Fréquences des modes de vibration observés sur les spectres FIR pour les composés $KLuM_6X_{18}$ et $[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_4X_2^a].8H_2O$ (avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br) publiés dans la littérature. [53,55] s = strong/fort, vs = very strong/très fort, m = medium/moyen, w = weak/faible, sh = shoulder/épaulement.	39
Tableau 9. Maxima observés sur les spectres Raman dans le FIR pour les composés $K_4M_6X_{18}$ (avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br). s = strong/fort, m = medium/moyen, w = weak/faible, sh = shoulder/épaulement.....	43
Tableau 10. Maxima observés sur les spectres Raman dans le FIR pour les composés $[M_6X_{12}^i(H_2O)_4X_2^a].8H_2O$ (avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br) publiés dans la littérature. [53] s = strong/fort, m = medium/moyen, w = weak/faible, sh = shoulder/épaulement.....	43
Tableau 11. Indexation du diagramme de diffraction X de Ta	54
Tableau 12. Indexation du diagramme de diffraction X de KBr.....	54
Tableau 13. Ions détectés par spectrométrie de masse avec une source ESI en mode positif et négatif ($0 \leq x \leq 6$) de solution de $K_4M_6X_{18}$ (M = Nb, Ta et X = Cl, Br) dans l'eau, le méthanol, l'éthanol et l'acétone.	70
Tableau 14. Détails des complexes aquo-hydroxo hypothétiques dans notre système en solution aqueuse	75
Tableau 15. Distances de liaison optimisées (en Å) au sein des motifs à clusters $[M_6X_{12}^iX_6^a]^{4-}$ avec M = Nb, Ta ; X = Cl, Br en symétrie O_h	103
Tableau 16. Maxima de l'intensité d'absorption des fréquences de vibration pour chacun des motifs de formule $[M_6X_{18}]^{4-}$ avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br. Pour chaque motif sont notés le	

nombre d'ondes (en cm^{-1}), l'intensité d'absorption (en m/mol) en italique et la symétrie de la vibration.	105
Tableau 17. Illustration des déplacements atomiques associés aux vibrations actives en infrarouge pour les motifs de formule $[\text{M}_6\text{X}_{18}]^{4+}$ avec $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$	106
Tableau 18. Distances interatomiques (en Å) au sein des motifs $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i\text{Br}_6^a]^{n-}$ avec $n = 2, 3, 4$	107
Tableau 19. Maxima de l'intensité d'absorption des fréquences de vibrations pour chacun des motifs de formule $[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{n-}$ avec $n = 2, 3, 4$. Pour chaque motif sont notés le nombre d'ondes (en cm^{-1}), l'intensité d'absorption (en m/mole) en italique et la symétrie de la vibration.	109
Tableau 20. Illustration des déplacements atomiques associés aux vibrations particulières actives en infrarouge pour les motifs de formule $[\text{M}_6\text{X}_{18}]^{4+}$ avec $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$	110
Tableau 21. Maxima de l'intensité Raman calculé de chacune des fréquences de vibration pour les motifs de formule $[(\text{M}_6\text{X}_{12}^i)\text{X}_6^a]^{4+}$ avec $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. Pour chaque motif sont notés le Raman shift (en cm^{-1}), l'intensité Raman (en Ang^4/amu) en italique et la symétrie de la vibration. Illustration des déplacements atomiques associés aux vibrations actives en Raman pour le motif $[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{4+}$	114
Tableau 22. Illustration des déplacements atomiques associés aux vibrations actives en Raman pour les motifs $[(\text{M}_6\text{X}_{12}^i)\text{X}_6^a]^{4+}$ avec $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$	115
Tableau 23. Description des excitations électroniques les plus intenses pour le motif $[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{4+}$ ($f > 0,01$).	121
Tableau 24. Distances interatomiques principales (en Å) pour les motifs à clusters $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^i)(\text{H}_2\text{O})_{6-x}^a(\text{OH})_x^a]^{n+}$ avec respectivement $x = 0, 1, 2$ et $n = 2, 1, 0$. Les distances mettant en jeu un atome portant un groupement hydroxyle sont mises en évidence par la mention « (OH) ».	131
Tableau 25. Distances interatomiques (en Å) au sein des motifs de formule $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^i)(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^a]^{n+}$ avec $n = 0, 1, 2$ en configuration <i>trans</i>	134
Tableau 26. Récapitulatif de la nature des transitions remarquables, de leur énergie, de leur longueur d'onde maximum et de la force d'oscillateur pour les motifs $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^i)(\text{H}_2\text{O})_{6-x}^a(\text{OH})_x^a]^{n+}$ avec $0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$ ($f > 0,01$).	147
Tableau 27. Distances interatomiques au sein du motif $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^i)(\text{H}_2\text{O})_{6-x}^a(\text{OH})_x^a]^{n+}$ avec respectivement $x = 0, 1, 2$ et $n = 2, 1, 0$	157
Tableau 28. Distances interatomiques au sein du motif $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^i)(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^a]^{n+}$ avec $n = 0, 1, 2$	158

Tableau 29. Conditions d'enregistrement des données et d'affinement de structure du composé $(TBA)_2[Ta_6Br^i_{12}Br^a_6]$	189
Tableau 30. Pourcentage massique de précurseurs ajoutés pour la préparation des échantillons	190
Tableau 31. Potentiels standard d'oxydation des couples rédox étudiés	191
Tableau 32. Récapitulatif des rapports molaires reportés dans la littérature pour la synthèse de silice par procédé sol-gel et l'incorporation par voie directe de motifs à clusters.	202
Tableau 33. Récapitulatif des rapports molaires reportés dans la littérature pour la synthèse de silice par procédé sol-gel par un processus hydrolytique <i>via</i> un alcoxyde de silicium en catalyse acide.....	204
Tableau 34. Récapitulatif des rapports molaires utilisés pour apprécier l'effet du pH.....	205
Tableau 35. Récapitulatif des rapports molaires utilisés pour apprécier l'effet de la quantité d'eau.....	206
Tableau 36. Récapitulatif des rapports molaires utilisés pour apprécier l'effet du solvant et de la nature des alcoxydes de silicium.....	207
Tableau 37. Photographies des échantillons de silice contenant des motifs à clusters $[Ta_6Cl_{18}]^{4-}$ recuits sous air à différentes températures.	209
Tableau 38. Récapitulatif des durées nécessaires avant l'hydrolyse (homogénéisation de la solution) et la condensation (gélification de la solution).	220
Tableau 39. Epaisseurs des films mesurés par un profilomètre.	221
Tableau 40. Epaisseurs des films mesurés par un profilomètre.	222
Tableau 41. Epaisseurs des films mesurés par un profilomètre.	223
Tableau 42. Données cristallographiques des phases à clusters caractérisés par DRX sur monocristal.....	253
Tableau 43. Récapitulatif des résultats obtenus suite aux mesures par spectrométrie de masse faites sur les solutions issues de la dissolution dans l'eau des composés à clusters de composition $K_4[(Nb_{6-x}Ta_xBr^i_{12})Br^a_6]$ et $K_4[(Nb_{6-x}Ta_xCl^i_{12})Cl^a_6]$. \times = ions présents ; - = ions absents ; \blacksquare = ions majoritaires ; \blacksquare = deuxième ions majoritaires ; * = ion du type $[(Nb_{(6-x)}Ta_x)X^i_{12}(H_2O)^a_5(OH)_1]^+$ présent avec $X = Cl, Br$; # = les deux ions majoritaires sont très proches en intensité et l'ion avec = 2 en troisième position ; \square = pollution au niobium ayant mené à la présence de l'ion avec $x = 5$	258

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 – Synthèses en tubes scellés de composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)	11
I. Introduction	15
1. Découverte et synthèses des clusters de métaux de transition.....	15
2. Naissance du terme « cluster » et définition.....	16
II. Description de la méthode.....	19
III. Méthode expérimentale	21
IV. Description structurale des phases à clusters de type $K_4M_6X_{18}$	22
1. Structure cristallographique de la phase à clusters $K_4Nb_6Cl_{18}$	22
2. Diagramme de DRX sur poudre des phases à clusters de structure-type $K_4Nb_6Cl_{18}$	26
3. Méthodes d'affinement des diagrammes de DRXP – Exemple de l'affinement du diagramme de DRXP d'un échantillon du composé $K_4Ta_6Br_{18}$	27
i. Méthode de Le Bail	28
ii. Méthode de Rietveld.....	29
V. Optimisation des conditions de synthèse	30
1. La température de synthèse	31
2. L'excès en précurseur métallique	33
3. Recherche et caractérisation des phases secondaires formées lors des synthèses en tubes scellés.....	35
VI. Analyses spectroscopiques de la série $K_4M_6X_{18}$ (M = Nb, Ta et X = Cl, Br).....	35
1. Spectroscopie IR.....	36
2. Spectroscopie Raman	40

VII.	Conclusion.....	44
VIII.	Références	45
IX.	Annexes.....	49
1.	Annexe 1 : La diffraction X.....	49
2.	Annexe 2 : Indexation de diagrammes X	54
3.	Annexe 3 : MEB-EDS	55
4.	Annexe 4 : Spectrométries infrarouge et Raman.....	55

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br).....

I.	Introduction	61
II.	Effet des solvants	62
1.	Spectroscopie UV-VIS-NIR.....	64
2.	Spectrométrie de masse	69
III.	Effet du pH.....	74
IV.	Conclusion.....	81
V.	Références	83
VI.	Annexe	87
1.	Annexe 1 : Spectrométrie de masse.....	87

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT.....

I.	Introduction.....	99
II.	Rapport bibliographique.....	99
III.	Les motifs à motifs octaédriques à arêtes pontées $[(M_6X_{12})X_6]^n$ avec M = Nb, Ta ; X = Cl, Br et n = 2, 3, 4.....	102
1.	Simulation des spectres vibrationnels.....	102

i.	Calculs des fréquences de vibration	103
ii.	Calculs des fréquences de vibration actives en spectroscopie Raman.....	112
2.	Calculs des excitations électroniques et simulation des propriétés d'absorption UV-visible des motifs à clusters réduits.....	117
i.	Effet de la composition chimique.....	117
ii.	Effet de l'oxydation	127
iii.	Effet de l'environnement cristallin	128
IV.	Les motifs à motifs octaédriques à arêtes pontées $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_{6-x}(OH)_x]^n$ avec M = Nb, Ta ; X = Cl, Br ; $0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$	130
1.	Simulation des spectres vibrationnels.....	130
i.	Calculs des fréquences de vibration	130
ii.	Calculs des fréquences de vibrations actives en spectroscopie Raman	137
2.	Calculs des excitations électroniques et simulation des propriétés d'absorption UV-visible des motifs à clusters.....	139
i.	Effet des changements de la géométrie des motifs à clusters par substitution des ligands apicaux.....	140
ii.	Effet de l'oxydation sur le motif à motif $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_4(OH)_2]^0$	143
iii.	Effet de la composition chimique	145
V.	Conclusion.....	148
VI.	Références	151
VIII.	Annexes.....	153
1.	Annexe 1 : Diagrammes d'OM issus de la littérature	153
2.	Annexe 2 : Spectres infrarouge des motifs $[M_6X_{18}]^{4+}$ avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br en fonction de l'oxydation.....	156
3.	Annexe 3 : Tableaux complets des distances interatomiques au sein des motifs....	157
4.	Annexe 4 : Coordonnées cartésiennes de la position des atomes dans les motifs étudiés au cours de cette étude	159

Chapitre 4 – Incorporation des clusters dans des matrices et applications.....	171
I. Introduction.....	175
II. Tests préliminaires – Incorporation des motifs à clusters dans des matrices polymères identifiées dans la littérature	176
1. Incorporation dans le poly(vinyl pyrrolidone) (PVP).....	178
i. Mise en œuvre du protocole expérimental et comparaison avec les propriétés optiques en solution.....	178
ii. Modulation des propriétés optiques en couche via l'utilisation d'un réducteur ..	181
iii. Modulation des propriétés optiques en couche via le protocole de dissolution...	182
2. Incorporation de motifs $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i\text{Br}_6^a]^{n-}$ dans le poly(métacrylate de méthyle) (PMMA).....	184
i. Synthèse du cation organique (KAT^+), N-(11-(methacryloyloxy)undecyl)-N, N-dimethyldodecan-1-amonium bromide	184
ii. Réaction de métathèse entre le cation organique fonctionnel (N-(11(methacryloyloxy) undecyl)-N, N-dimethyldodecan-1-amonium bromide) et le composé à cluster $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$	186
iii. Copolymérisation entre le monomère méthacrylate de méthyle (MMA) et le composé à cluster fonctionnalisé $(\text{KAT})_2\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$	189
iv. Réduction des motifs à clusters $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i\text{Br}_6^a]^{2-}$ incorporés dans la matrice PMMA et caractérisations par spectroscopie UV-visible en transmission	191
v. Synthèse du cation organique fonctionnel N,N,N-triethyl-3-(triethoxysilyl) propan-1-aminium iodure.....	196
III. Matrices de silice hybride par procédé sol-gel.....	198
1. Silice	199
i. Principe et bibliographie.....	199
ii. Suivi des propriétés optiques sur les poudres de silice en fonction de différents paramètres de synthèse.....	205
iii. Suivi des propriétés thermiques des clusters dans la silice [37]	208

2.	Les ormosils silice-poly(diméthylesiloxane) (PDMS)	212
i.	Synthèse des ormosils.....	214
ii.	Dépôts en couches par voie liquide	216
3.	Les matrices hybrides de silice-poly(éthylène glycol) (PEG).....	217
i.	Synthèse : principe et optimisation des conditions expérimentales	218
ii.	Incorporation des motifs à clusters dans la matrice hybride de silice-PEG.....	220
iii.	Caractérisation spectroscopique des films	220
IV.	Conclusion.....	225
V.	Références	229
VI.	Annexes.....	235
1.	Annexe 1 : CIE 1931	235

Chapitre 5 – Recherche et incorporation de nouvelles compositions de motifs à clusters assistées par une approche quantique

I.	Introduction	243
II.	Recherche bibliographique.....	244
III.	Recherche d'une nouvelle composition de motifs à clusters – simulation des propriétés d'absorption UV-VIS par DFT des compositions mixtes $\{V_{6-x}Ta_x\}$ et $\{Nb_{6-x}Ta_x\}$	246
IV.	Synthèse des composés à clusters mixtes $K_4[(Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12})X^a_6]$ ($0 \leq x \leq 6$, $X = Cl, Br$) et optimisation des conditions expérimentales.....	248
1.	Optimisation de la méthode de synthèse	249
2.	Influence de la température	250
3.	Influence du temps de palier à haute température	251
4.	Caractérisation par spectroscopie Raman.....	252
V.	Etude des motifs à clusters $K_4[(Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12})X^a_6]$ ($0 \leq x \leq 6$, $X = Cl, Br$) en solution .	254
VI.	Incorporation des motifs à clusters mixtes $K_4[(Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12})X^a_6]$ ($0 \leq x \leq 6$, $X = Cl, Br$) dans une matrice silice-PEG	259

1.	Synthèse de la matrice et incorporation des motifs	259
2.	Séchage des films	260
VII.	Conclusion.....	261
VIII.	Références	263
IX.	Annexes.....	265
	Conclusion générale.....	273

Introduction générale

Introduction générale

L'agence internationale de l'énergie (International Energy Agency ou IEA) a publié en 2013 un rapport sur les perspectives énergétiques mondiales (World Energy Outlook) [1] dans lequel il est prévu que la consommation mondiale en énergie croisse de 56 % entre 2010 et 2040.

Malheureusement à l'heure actuelle, la production d'énergie nécessaire pour couvrir ces besoins apparait comme une problématique majeure pour l'environnement puisqu'elle génère une quantité importante de gaz à effet de serre notamment *via* l'utilisation de source d'énergie fossile. Une partie importante de cette énergie produite est à destination des secteurs de l'habitat, de l'automobile ou encore de l'agriculture pour lesquels les besoins en confort thermique sont en croissance perpétuelle. Dans ce cadre, les enjeux majeurs de la recherche ces dernières années se concentrent sur les sources d'énergie renouvelable d'une part, et la réalisation d'importantes économies d'énergie d'autre part.

Les travaux réalisés dans cette thèse s'inscrivent dans le second volet que sont les défis de la recherche actuelle en termes d'économie d'énergie. Ces études s'inscrivent dans le cadre d'une convention CIFRE entre Saint-Gobain Recherche et l'Université de Rennes 1. Cette thèse est aussi soutenue par un contrat de recherche entre Saint-Gobain Recherche et le CNRS impliquant l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) et l'Unité Mixte Internationale 3629 (Laboratory for Innovative Key Materials and Structures (LINK)) CNRS/Saint-Gobain basée au Japon.

Parmi les solutions possibles d'économie d'énergie dans le secteur de l'habitat mais aussi de l'automobile ou de l'agriculture, l'utilisation de vitrages transparents sélectifs permettant une meilleure isolation thermique est l'une des voies couramment utilisée et aussi en innovation constante. En effet, les pertes thermiques à travers le vitrage représentent environ 15 % des pertes totales d'une habitation. L'énergie du spectre solaire est distribuée de l'ultraviolet (UV ; 300 nm – 380 nm) au visible (380 nm – 780 nm) et au proche infrarouge (NIR ; 780 nm – 2500 nm). Les rayonnements NIR représentent à eux seuls 52 % de l'ensemble. L'objectif des travaux qui ont été réalisés lors de cette thèse consiste à conférer au vitrage la capacité de bloquer les rayonnements solaires responsables de la sensation de chaleur, c'est-à-dire les rayonnements dont l'énergie correspond au domaine du proche infrarouge ($780 \text{ nm} < \text{NIR} < 2500 \text{ nm}$), en même temps que les rayonnements UV, mais tout en conservant une haute transmission optique dans le visible.

Plusieurs familles de matériaux avec les propriétés visées ont été étudiées ces dernières années. [2-10] Ces familles sont globalement divisées en deux types en fonction du

Introduction générale

mécanisme de sélectivité du matériau. Globalement, deux technologies sont possibles ; soit en réfléchissant les rayonnements NIR, soit en les absorbant. Les matériaux réfléchissants sont principalement obtenus grâce aux dépôts en couches minces de matériaux inorganiques par procédé par voie physique de type Plasma Vapor Deposition (PVD), et plus particulièrement par Magnetron Sputtering Deposition. Par exemple, des couches métalliques de taille nanométriques à base d'argent ou bien des oxydes dopés par des éléments de transition (transparent conductive oxide ou TCO). [6,7,11,12] Les matériaux absorbants sont généralement des molécules organiques avec à un système π -conjugué comme les polyméthines ou encore des complexes métalliques comme les dithiolènes. Il existe un grand nombre de molécules organiques absorbantes qui peuvent être mises en œuvre par voie liquide, mais leur faible durabilité est un problème pour les applications. [6-8,11,12] Il existe aussi des matériaux inorganiques absorbants déposés par PVD, comme les oxydes métalliques (oxydes de tungstène par exemple) qui sont plus intéressants en terme de durabilité mais plus coûteux à mettre en œuvre. [7,11] La stratégie qui a été développée lors de cette thèse consiste à travailler avec un autre type de système chimique, des composés inorganiques basés sur des clusters de métaux de transition, pouvant être mis en forme par des procédés en voie liquide permettant le développement de matériaux composites hybrides.

Parmi les clusters de métaux de transition de composés inorganiques capables d'absorber les rayonnements NIR, les clusters de tantale et de niobium ont été identifiés et étudiés de façon approfondies puis des modifications chimiques ont été mises en œuvre. Il est à noter que la réalisation de matériaux aux propriétés de blocage des UV et des NIR requiert généralement la superposition d'au moins deux matériaux aux propriétés optiques complémentaires, auxquels sont ajoutés d'autres matériaux pour contrôler la couleur du produit final. Les clusters de métaux de transition présentent la faculté d'absorber les rayonnements UV et NIR, tout en offrant la possibilité de contrôler la couleur du matériau final ce qui simplifierait les processus industriels en évitant l'empilement de couches. De telles propriétés optiques ne sont obtenues que grâce à la possible modulation des propriétés optiques des clusters. Cette modulation est permise grâce à la modification de la composition chimique du cœur du motif à cluster, de la nature des ligands apicaux qui composent le motif à clusters et du degré d'oxydation final de ce motif. Il est donc théoriquement possible de déterminer la composition du motif à cluster idéal pour l'application visée. En pratique, la détermination du motif idéal nécessite une parfaite compréhension des relations entre la structure et les propriétés des motifs. Les travaux de cette thèse ont donc été orientés dans ce sens en

Introduction générale

couplant à la fois différentes études expérimentales avec des simulations quantiques utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT).

Cinq chapitres composent cette thèse au cours desquels des résultats expérimentaux et des résultats de simulations (DFT) seront présentés. Dans un premier temps, la méthode de synthèse des composés à clusters, l'optimisation des conditions expérimentales et la caractérisation du composé à l'état solide seront décrites (chapitre 1). Dans le chapitre 2, ces composés seront ensuite dissous dans différents solvants de manière à être caractérisés en solution. Les propriétés optiques des motifs à clusters et les différents moyens expérimentaux qui permettront de les moduler seront alors présentés. Dans le chapitre 3, les simulations quantiques qui ont été effectuées durant la thèse seront décrites et les avancées concernant la compréhension des relations entre la structure des motifs à cluster et leur propriété optiques seront discutées. Le chapitre 4 présentera les différentes stratégies possibles pour incorporer les motifs à clusters dans différentes matrices polymères ou sol-gel. Les matériaux seront déposés sur des substrats en verre et les propriétés optiques des matériaux finaux pour les différentes matrices seront présentées. Le dernier chapitre (chapitre 5) est une mise en application des conclusions énoncées dans les chapitres précédents dans le but de présenter de nouveaux motifs à clusters qui s'inscrivent dans les perspectives. Lors de ce chapitre, la méthodologie déterminée pour orienter la synthèse de nouvelles compositions de motifs à clusters prometteuses sera présentée et mise en application grâce à deux compositions qui seront alors discutées.

Références

- [1] International Energy Agency, World Energy Outlook, 2013
- [2] G. B. Smith, C. A. Deller, P. D. Swift, A. Gentle, P. D. Garrett and W. K. Fisher, *J. Nanopart. Res.*, 4, 157 (2002)
- [3] S. Schelm, G. B. Smith, P. D. Garrett and W. K. Fisher, *J. Appl. Phys.*, 97, 124314 (2005)
- [4] N. L. Stokes, J. A. Edgar, A. M. McDonagh and M. B. Cortie, *J. Nanopart. Res.*, 12, 2821 (2010)
- [5] J. Fabian, *Dyes Pigm.*, 84, 36(2010)
- [6] A. Llordes, G. Garcia, J. Gazquez and D. J. Milliron, *Nature*, 500, 323 (2013)
- [7] I. Trenque, S. Mornet, E. Duguet, J. Majimel, A. Bruñl, K. Teinz, E. Kemnitz and M. Gaudon, *Opt. Mater.*, 35, 661 (2013)
- [8] C. G. Granqvist, *Thin Solid Films*, 564, 1 (2014)
- [9] E. Lichtfouse, *Sustainable Agriculture Reviews*, Springer, p. 18 (2015)
- [10] F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, L. Cabeza and C. G. Granqvist, *Eco-efficient Materials for Mitigating Building Cooling Needs: Design, Properties and Applications*, Woodhead Publishin, p. 56 (2015)
- [11] G. B. Smith, C. A. Deller, P. D. Swift, A. Gentle, P. D. Garrett and W. K. Fisher, *J. Nanopart. Res.*, 2002, 4, 157
- [12] J. Fabian, *Dyes Pigm.*, 84, 36 (2010)

Chapitre 1 – Synthèses en tubes scellés
de composés à clusters de formule
générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal
alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

Table des matières

I.	Introduction	15
1.	Découverte et synthèses des clusters de métaux de transition.....	15
2.	Naissance du terme « cluster » et définition.....	16
II.	Description de la méthode.....	19
III.	Méthode expérimentale	21
IV.	Description structurale des phases à clusters de type $K_4M_6X_{18}$	22
1.	Structure cristallographique de la phase à clusters $K_4Nb_6Cl_{18}$	22
2.	Diagramme de DRX sur poudre des phases à clusters de structure-type $K_4Nb_6Cl_{18}$	26
3.	Méthodes d'affinement des diagrammes de DRXP – Exemple de l'affinement du diagramme de DRXP d'un échantillon du composé $K_4Ta_6Br_{18}$	27
i.	Méthode de Le Bail	28
ii.	Méthode de Rietveld	29
V.	Optimisation des conditions de synthèse	30
1.	La température de synthèse	31
2.	L'excès en précurseur métallique	33
3.	Recherche et caractérisation des phases secondaires formées lors des synthèses en tubes scellés.....	35
VI.	Analyses spectroscopiques de la série $K_4M_6X_{18}$ (M = Nb, Ta et X = Cl, Br).....	35
1.	Spectroscopie IR.....	36
2.	Spectroscopie Raman	40
VII.	Conclusion.....	44
VIII.	Références	45
IX.	Annexes.....	49
1.	Annexe 1 : La diffraction X.....	49
2.	Annexe 2 : Indexation de digrammes X	54

3.	Annexe 3 : MEB-EDS	55
4.	Annexe 4 : Spectrométries infrarouge et Raman	55

I. Introduction

1. Découverte et synthèses des clusters de métaux de transition

Les clusters de métaux de transition furent pour la première fois évoqués dans la littérature par Bloomstrandt dans les années 1857-1861 au travers de la synthèse des composés MoX_2 ($X = Cl, Br$). [1-3] C'est au début des années 1900 que des scientifiques décrivent les composés à clusters de tantale et de niobium.

Chabrié, en 1907, rapporta avoir synthétisé un composé hydraté au tantale, le $TaCl_2 \cdot 2H_2O$ par chimie du solide. [4] Sa méthode consiste à réduire un précurseur de tantale pentahalogéné, le $TaCl_5$, par un amalgame de sodium. La réaction a lieu dans un tube en verre, scellé à l'une des extrémités, et relié à une pompe à vide à l'autre.

Van Haagen ensuite, en 1908 [5], qui s'intéressait alors à la synthèse d'halogénures de tantale et aux produits de leur réduction, s'appuya sur les recherches de Chabrié afin de mettre au point une synthèse légèrement différente dans le but d'obtenir un bromure de tantale. La synthèse consistait en la réduction du tantale pentabromé par un flux d'hydrogène contenu dans un tube alors chauffé jusqu'au rouge. Il rapporta alors avoir synthétisé une substance vert-émeraude qualifiée de bien soluble dans l'eau. Bien qu'ayant réalisé de nombreux essais, l'espèce ne put être synthétisée en quantités suffisantes pour effectuer des analyses chimiques ou cristallographiques.

Chapin continua les recherches de son prédécesseur de 1908 à 1909. [6] Cependant, il décida d'abandonner la méthode de réduction décrite par Van Haagen au profit de celle présentée par Chabrié. Le produit obtenu après réduction est mis en solution dans de l'eau légèrement acidifiée par de l'acide hydrobromique. Une solution vert émeraude, identique à celle décrite par Van Haagen est observée. Suite à l'évaporation complète du solvant, des cristaux noirs sont formés. Cette méthode permit d'obtenir le produit en quantité suffisante pour effectuer différentes analyses. Chapin démontra que le composé a pour formule $(Ta_6Br_{12})Br_2 \cdot H_2O$. Il suppose aussi que le tantale semble être présent en tant que complexe cationique et que seulement un-septième des bromures agissent comme des ions. Il prépara ensuite de nombreux dérivés halogénés dont le chlorure de Tantale décrit par Chabrié, qui s'avérait être en réalité le composé $(Ta_6Cl_{12})Cl_2 \cdot 7H_2O$.

En 1913, Harned [7], étendit un peu plus cette famille de composés homologues au niobium $(Nb_6Cl_{12})Cl_2 \cdot 7H_2O$. Pour cette synthèse il reproduisit le mode opératoire décrit par Chabrié.

2. Naissance du terme « cluster » et définition

C'est en 1964 que Cotton introduit le terme « cluster » en chimie inorganique. [8] Il utilisa le terme « Cluster » pour qualifier un groupe fini d'atomes métalliques qui sont reliés ensemble principalement, ou au moins de façon significative, par des liaisons directes entre les atomes métalliques même si des atomes non métalliques peuvent aussi être intimement associés au cluster. [9]

Certaines conditions sont nécessaires à la formation des clusters. Dans le cas des métaux de transition :

- le nombre d'atomes non métalliques est très inférieur à celui de la coordination préférentielle du métal,
- les métaux de transition mis en jeu présentent des orbitales atomiques suffisamment étendues,
- des électrons de valence du métal restent disponibles pour former les liaisons métal-métal

Les électrons sont mis en commun au sein de la structure permettant des échanges d'électrons entre les éléments constituant celle-ci. Dans le cas où aucun recouvrement d'orbitales n'existe entre les atomes métalliques, le terme « cluster » est inapproprié. En effet, la molécule ou l'ion auquel appartiendrait ce « cluster » serait plus proche d'un complexe de Werner contenant plusieurs centres métalliques. [9,10]

Il est à noter qu'il existe deux types de composés à clusters :

- Les composés à clusters associés à des halogènes ou des chalcogènes. Les atomes métalliques sont présents dans un degré d'oxydation bas ou moyen.
- Les composés à clusters pour lesquels les atomes métalliques sont présents dans un degré d'oxydation très bas : ceci est caractéristique de clusters associés à des ligands CO, mais aussi ceux liés à des groupements phosphines, alkoxides, ou thiolates. Leurs synthèses font intervenir des méthodes de synthèse de chimie de coordination et organométallique. Des règles empiriques sont aussi à prendre en compte entre la géométrie du cluster et le nombre d'électrons impliqués dans les liaisons métal-métal. Ces règles ont été établies notamment par Wales et Mingos (1978-1983). [11]

Les clusters de métaux de transition peuvent présenter différentes géométries en fonction du nombre d'atomes métalliques les constituant (schéma 1).

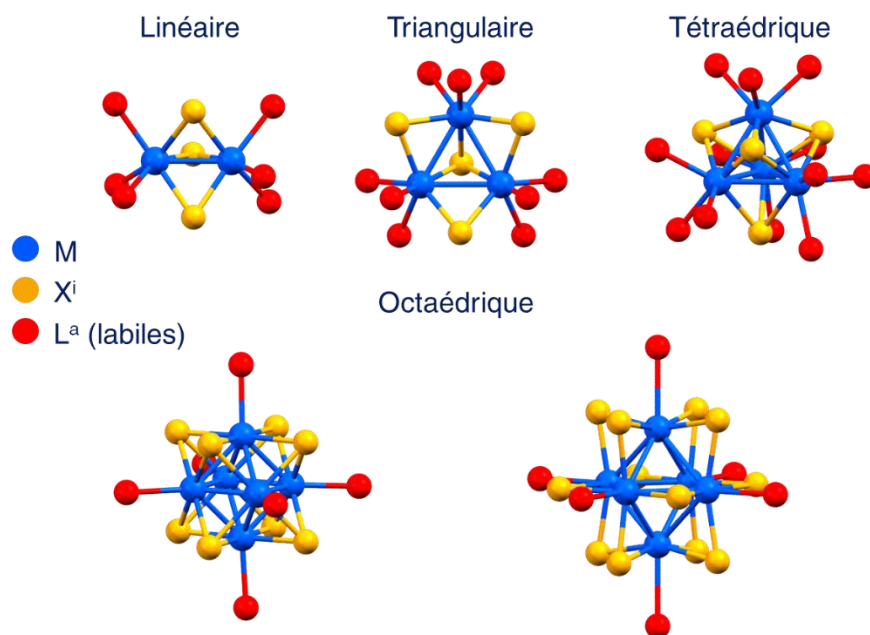


Schéma 1. Représentation des clusters de différente nucléarité. Les clusters métalliques sont représentés en bleu et les ligands non-métalliques en vert, jaune ou rouge.

La structure cristallographique des composés à clusters octaédriques de métaux de transition consiste en un empilement d'atomes de métal connectés entre eux par des liaisons métal-métal, formant ainsi des agrégats métalliques octaédriques M_6 appelés clusters. Ces clusters sont liés à des ligands dits « inner » (L^i), qui pontent une arête ou coiffent une face de l'octaèdre pour former le cœur. En plus, les clusters sont liés à des ligands dits « apicaux » (L^a) qui sont en position terminale. L'ensemble formé porte le nom de motif et à la particularité d'être une entité anionique, cationique ou neutre suivant la nature des ligands liés au cluster. Il existe deux types de motifs octaédriques principaux ; $[M_6L_8^iL_6^a]^{n-}$ (avec $M = Mo, Re, W, etc...$) et $[M_6L_{12}^iL_6^a]^{n-}$ (avec $M = Nb, Ta, Zr, etc...$) (schéma 2) :

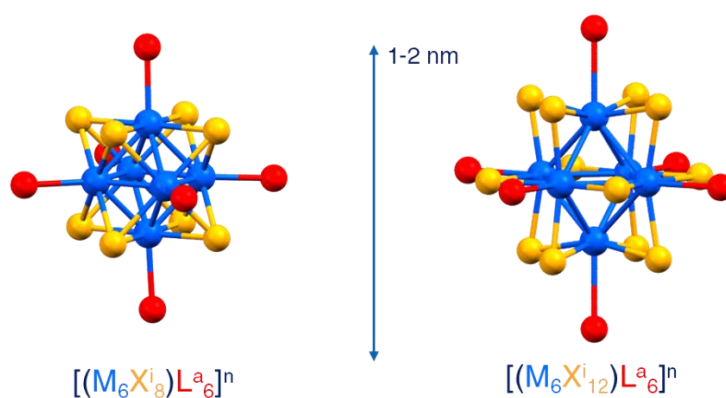


Schéma 2. Représentation des motifs à clusters octaédriques $M_6X_{12}^iL_6^a$ et $M_6X_8^iL_6^a$

Les motifs sont soit isolés, soit en interaction avec d'autres motifs s'ils partagent des ligands ce qui permet de former des architectures mono, bi ou tridimensionnelles. Dans ce cas, les ligands pontants peuvent être identifiés par la notation de Schäfer et Von Schnering [12]. Suivant les positions mises en jeu, le ligand s'écrit L^{a-a} s'il ponte les clusters par les positions apicales, L^{i-i} s'il ponte les clusters par les positions inner, et L^{i-a} ou L^{a-i} si le pont se forme entre une position apicales et une position inner (schéma 3).

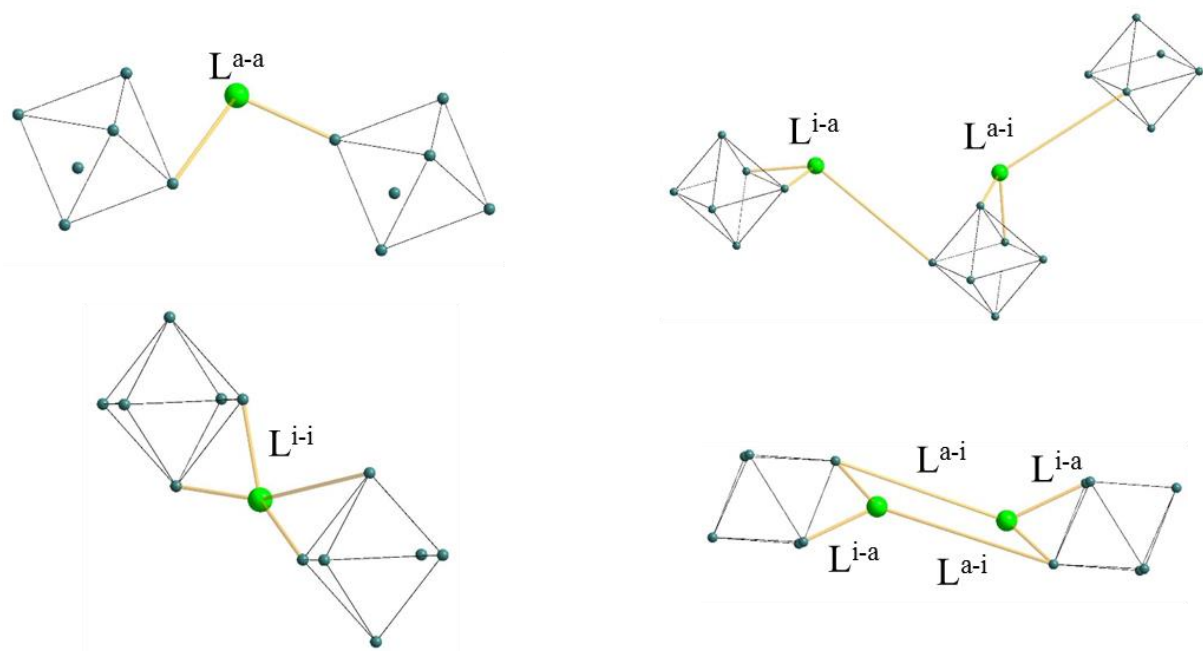


Schéma 3. Notation de Schäfer. a) Connexion de type apicale-apicale : L^{a-a} . b) Connexion de type inner-inner : L^{i-i} . c) Connexion de type inner-apicale : L^{i-a} et L^{a-i} . d) Doubles-ponts apical-inner, inner-apical

Le réseau particulier des motifs qui caractérise les composés à clusters, étant anionique, cationique ou neutre, il doit être associé à un réseau cationique ou anionique pour maintenir une charge globale neutre. Selon ce principe, plusieurs moyens de compilations de réseaux sont possibles :

- par des interactions coulombiennes entre motifs isolés et des contre-cations. (Ex : $(K^+)_4(Nb_6Cl^{i}_{12}Cl^a_6)$) [13]
- par la mise en commun de ligands entre motifs. (Ex : $Ta_6Cl^{i}_{12}Cl^{a-a}_{6/2}$) [14] ;
- par un mélange des deux précédents moyens. (Ex : $(Cs^+)(Nb_6I^i_8I^{a-a}_{6/2})^-$) [15] ;
- par des contacts de type Van der Waals entre les ligands de motifs adjacents. (Ex : $Mo_6Br^i_8Br^{a-a}_{4/2}Br^a_2$). [16]

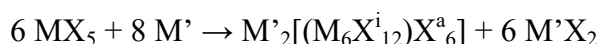
II. Description de la méthode

Les phases à clusters octaédriques sont généralement synthétisées par réaction de précurseurs à l'état solide à haute température. La méthode de synthèse usuelle des composés de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br) s'appuie sur les travaux réalisés par McCarley *et al.* [17-29] et ceux de Koknat *et al.* [30]

Koknat *et al.* [30] dressent un bref état de l'art expliquant leur méthode de synthèse en présentant notamment les trois variantes existantes pour lesquelles A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br :

- 1) La méthode de Chabrié (équation 1) [31,32], consiste en la réduction d'un pentahalogénure métallique (MX_5) par un élément métallique M' ($M' = Cd$).

Équation 1



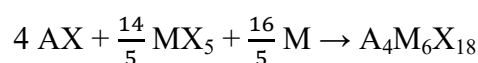
- 2) La première méthode de McCarley *et al.* (équation 2) [18], implique la réaction à haute température du précurseur M_3X_8 en présence d'un halogénure alcalin (AX).

Équation 2



- 3) La seconde méthode de McCarley *et al.* (équation 3) [18,19], consiste en la réaction du pentahalogénure métallique (MX_5) avec le métal de même nature (M), en présence de l'halogénure alcalin (AX).

Équation 3



Koknat *et al.* [30] montrent que la seconde méthode de McCarley (équation 3) est la plus pertinente car elle présente un avantage théorique majeur : le composé à cluster est l'unique produit de la réaction. Dans les faits, comme cela sera détaillé ultérieurement, plusieurs sous-produits de réactions peuvent être formés.

Le précurseur MX_5 s'hydrolyse facilement au contact de l'humidité, conduisant à la formation d'oxychlorures MOX_3 puis d'oxydes M_2O_5 . Le stockage et la manipulation des précurseurs sont donc réalisés sous atmosphère contrôlée de gaz neutre (argon) et les synthèses sont faites en tubes de quartz scellés sous vide. Le précurseur pentahalogéné (MX_5) se révèle être, selon sa composition (M = Nb, Ta et X = Cl, Br), plus ou moins difficile à réduire par l'élément métallique (M). Par conséquent, si l'avancement de la synthèse n'est pas total et que des

traces de MX_5 sont présentes dans le produit final à l'ouverture du tube, l'hydrolyse de ces traces de MX_5 conduit à la formation de sous-produits déliquescents qui réagissent avec la phase $K_4M_6X_{18}$ comme l'illustre la figure 1.

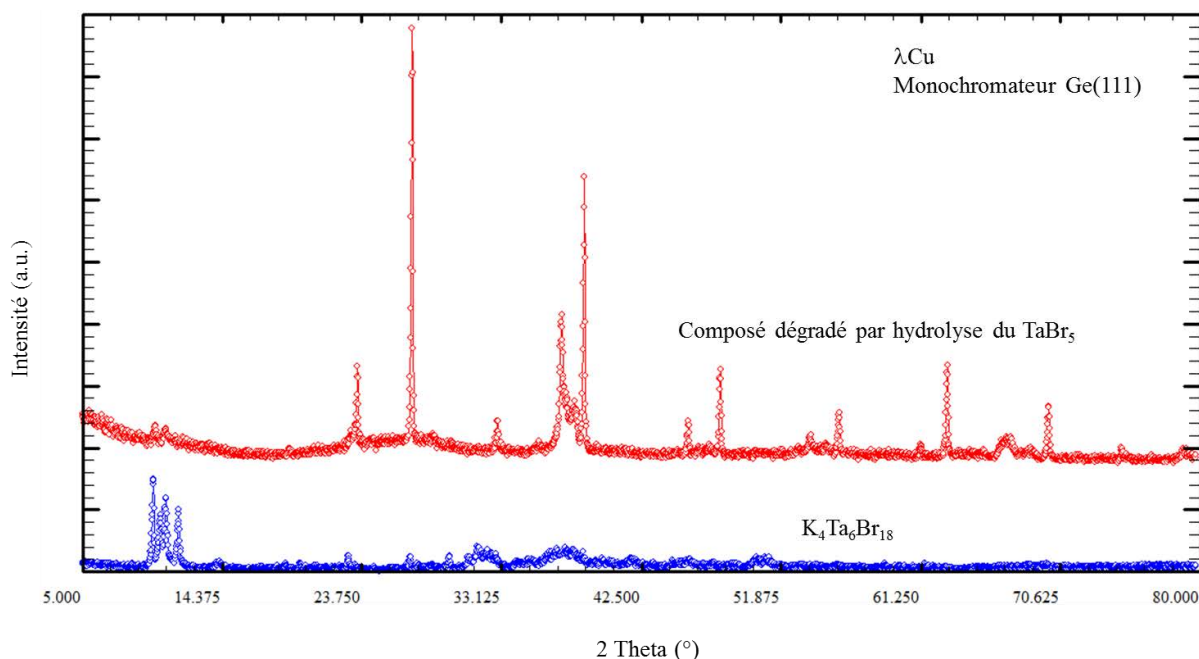
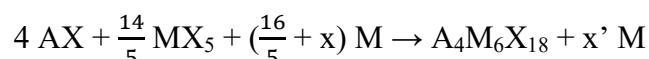


Figure 1. Diagrammes de diffraction des rayons X d'un échantillon du composé $K_4Ta_6Br_{18}$ (bleu) et d'un échantillon dégradé par l'hydrolyse du $TaBr_5$ (rouge).

Le moyen le plus simple pour s'assurer de la réduction de la totalité du MX_5 consiste à ajouter le métal réducteur en excès (x) :

Équation 4



Cette synthèse donne alors théoriquement deux produits : le composé à cluster $A_4M_6X_{18}$ et une quantité x' ($x' < x$) de métal M. L'excès de métal permet d'obtenir une atmosphère réductrice dans le tube de silice où la réaction a lieu. Cependant, le métal peut aussi réagir avec les parois du tube, créant ainsi une couche de passivation. Dans les cas où l'excès de métal est trop important et pour de hautes températures de synthèse, il est possible d'observer la formation d'oxydes ou de phases du type M_nSi_y . *In fine*, comme ces phases secondaires ne sont pas solubles, elles pourront être séparées par simple dissolution dans un solvant suivi de filtration.

Différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre dans le but d'étudier les propriétés physico-chimiques des échantillons :

- La diffraction des rayons X (DRX) : étude de la pureté des échantillons. (Annexe 1)

- La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à des mesures de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) : analyse de la surface de l'échantillon et de sa composition chimique. (Annexe 3)
- Les spectroscopies Raman et infrarouge (IR) : étude des vibrations moléculaires (Annexe 4)

III. Méthode expérimentale

Les manipulations suivantes ont été réalisées sous atmosphère contrôlée d'argon, en boîte à gants. Les poudres de précurseurs y sont pesées puis mélangées dans un mortier en agate jusqu'à obtenir un mélange homogène. Ce dernier est ensuite inséré dans un tube de synthèse en silice, dont le volume dépend de la masse totale des réactifs comme illustré (voir figure 2). Un tube de 15 cm pour 9 mm de diamètre est utilisé pour les synthèses d'échantillons de 250 mg à 500 mg et un tube plus large de longueur 15 cm pour un diamètre 9 mm/30 mm est utilisé pour les synthèses de 3 g.

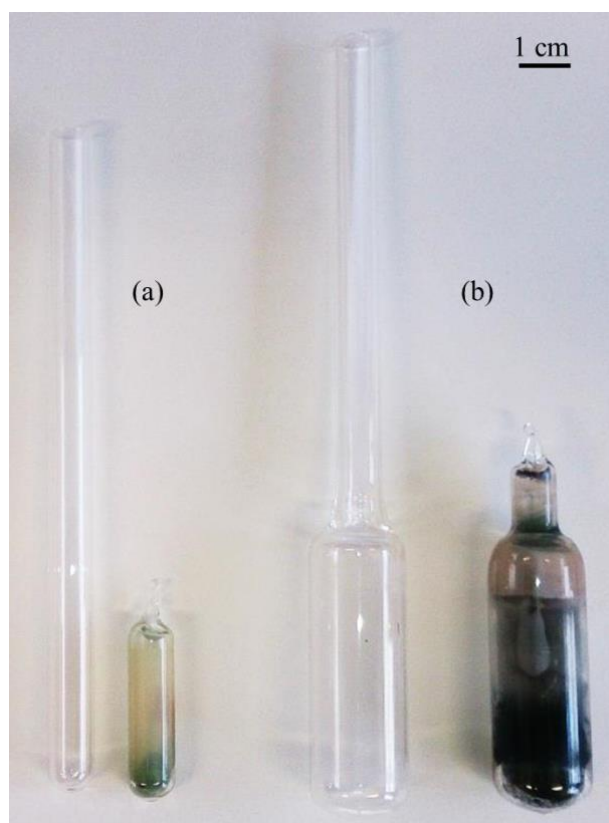


Figure 2. Tubes de synthèse en silice (a) de petit diamètre, avant – après scellage et traitement thermique ; (b) de grand diamètre, avant – après scellage et traitement thermique.

Le tube est ensuite scellé sous vide et introduit dans un four de synthèse tubulaire pour y subir le traitement thermique approprié illustré en figure 3.

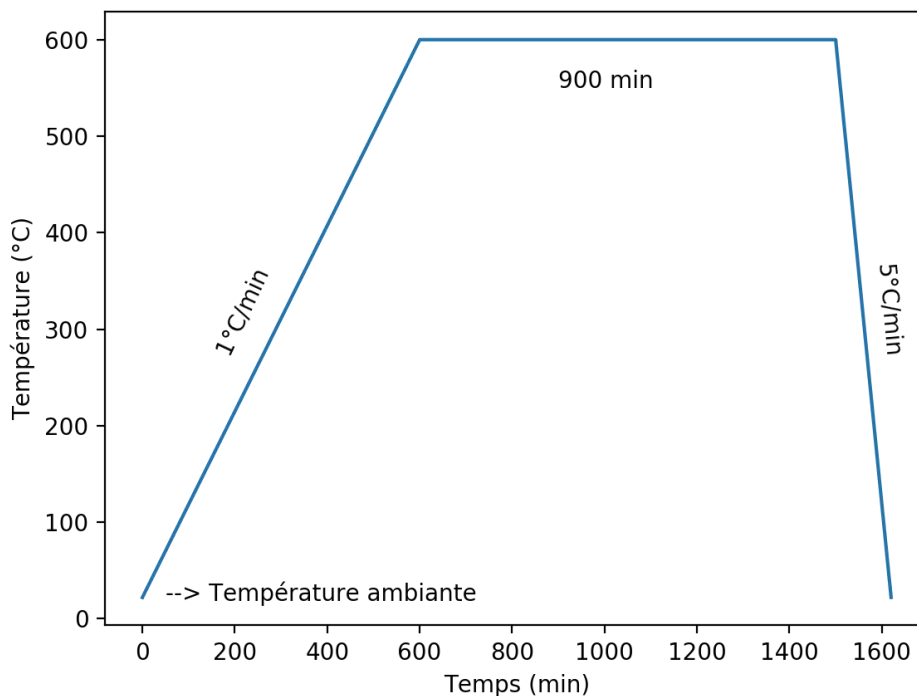


Figure 3. Traitement thermique ($T = f(t)$) appliqué pour la synthèse à l'état solide de la phase $K_4M_6X_{18}$.

L'échantillon obtenu est constitué des poudres dites « brutes de synthèse » formé d'un mélange de composé à clusters $A_4M_6X_{18}$ et de métal M, d'après l'équation 4 de la réaction citée précédemment. La caractérisation des poudres par DRX nécessite de connaître la structure cristallographique des phases $K_4M_6X_{18}$ (monocristal) pour (i) identifier les phases présentes dans l'échantillon grâce à la mesure du diagramme de diffraction des rayons X (DRX), (ii) identifier la pureté de la phase à cluster, et (iii) avoir des informations du degré de cristallinité de l'échantillon.

IV. Description structurale des phases à clusters de type $K_4M_6X_{18}$

1. Structure cristallographique de la phase à clusters $K_4Nb_6Cl_{18}$

Les composés à clusters de formule générale $K_4M_6X_{18}$ ($M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$) cristallisent dans la structure-type $K_4Nb_6Cl_{18}$. Celle-ci présente une maille monoclinique de groupe d'espace centrosymétrique, $C2/m$ (no.12). Les données cristallographiques reportées dans la littérature pour les composés étudiés sont présentées dans le tableau 1 :

Tableau 1. Données cristallographiques des phases à clusters caractérisées par DRX sur monocristal issues de la littérature.

Composé	$K_4[(Nb_6Cl_{12})Cl_6]$ [13]	$K_4[(Nb_6Br_{12})Br_6]$ [33]	$K_4[(Ta_6Cl_{12})Cl_6]$ [34]
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1351,96 g/mol	2152,10 g/mol	1880,20 g/mol
Système,	Monoclinique,	Monoclinique,	Monoclinique,
Groupe d'espace	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$
<i>a</i>	9,97 (3) Å	10,427 (1) Å	9,9900 (12) Å
<i>b</i>	16,51 (5) Å	17,222 (3) Å	16,5228 (18) Å
<i>c</i>	9,47 (3) Å	10,996 (1) Å	9,4745 (10) Å
β	115,0 (1) °	124,84 °	115,005 (8) °
<i>V</i>	1412,76 Å ³	1620,8 (5) Å ³	1417,3 (3) Å ³
<i>Z</i>	2	2	2

La maille possède un axe de symétrie 2 selon la direction principale du système cristallin monoclinique [010] (i.e. axe *b*). Elle possède aussi un plan miroir *m* dans le plan (101), perpendiculaire à l'axe 2. Les éléments de symétrie du groupe d'espace $C2/m$ et la maille cristalline du composé $K_4Nb_6Cl_{18}$ sont reportés sur la figure 4.

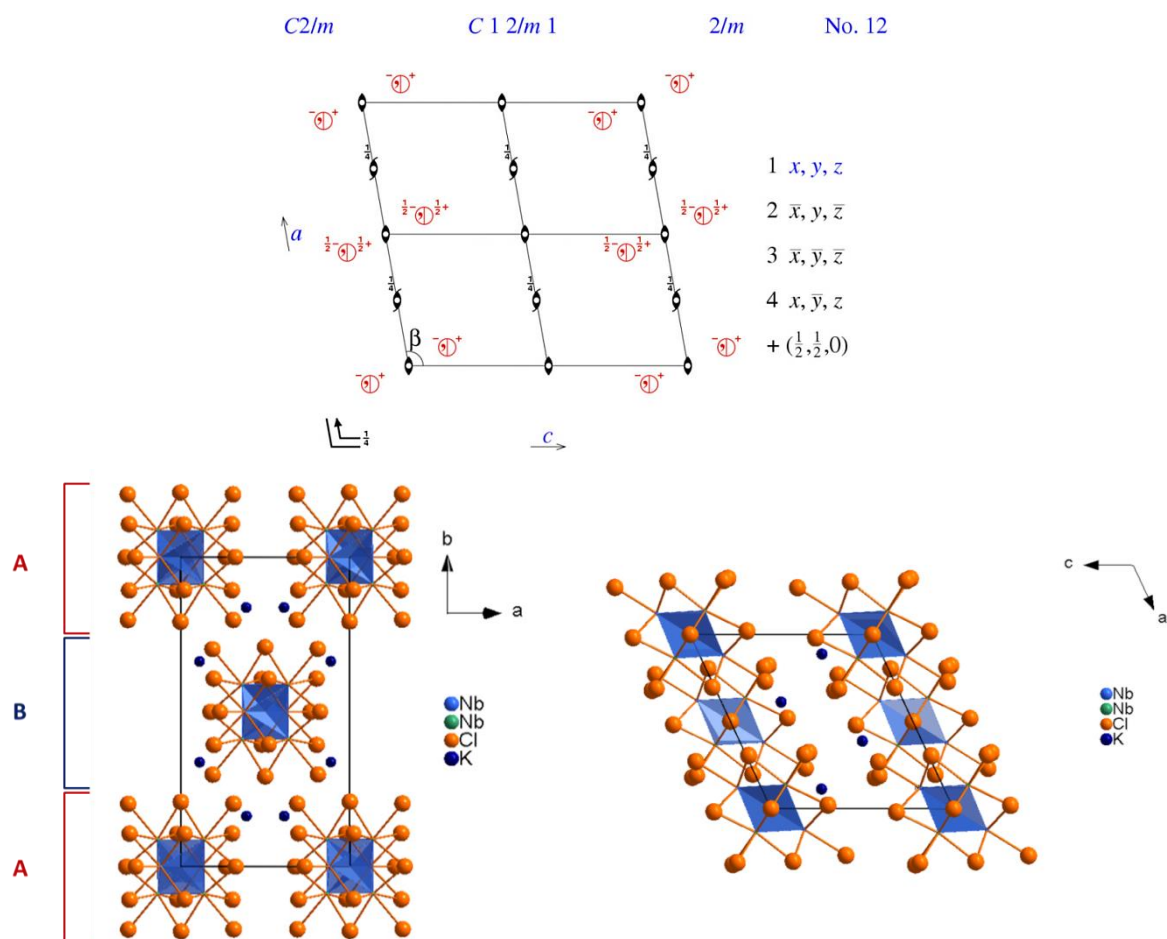


Figure 4. (Haut) Présentation des éléments de symétrie pour le groupe d'espace $C2/m$ d'après la table internationale de cristallographie et (bas) projection de la maille cristallographique du composé $K_4Nb_6Cl_{18}$ dans le plan (a,b) (bas, gauche) et dans le plan (a,c) (bas, droite).

Le composé étudié est un solide ionique, par définition il présente donc un arrangement particulier entre les anions $[(Nb_6Cl^{i}_{12})Cl_6]^{4-}$ et les cations K^+ . La maille cristallographique présente 2 motifs par maille ($Z = 2$) dont la position des atomes est donnée dans le tableau 2.

Tableau 2. Paramètres de position atomique de $K_4Nb_6Cl_{18}$. [13]

Atome	Position de Wyckoff	Symétrie du site	x/a	y/b	z/c
Nb1	4i	m	0.1210(5)	0	0.8700(5)
Nb2	8j	1	0.1370(5)	0.0880(3)	0.1430(5)
Cl1	4i	m	0.323(2)	0	0.351(2)
Cl2	4g	2	0	0.209(1)	0
Cl3	8j	1	0.304(2)	0.107(1)	0.013(2)
Cl4	8j	1	0.020(2)	0.106(1)	0.321(2)
Cl5	4i	m	0.269(2)	0	0.708(2)
Cl6	8j	1	0.311(2)	0.203(1)	0.323(2)
K1	8j	1	0.388(2)	0.163(1)	0.673(2)

Les motifs à clusters $[(Nb_6Cl^{i}_{12})Cl_6]^{4-}$ sont centrés sur la position $(0 ; 0 ; 0)$, et sur la position $(\frac{1}{2} ; \frac{1}{2} ; 0)$, du fait de la translation selon le mode de réseau C du groupe d'espace. Chaque motif se compose d'un cluster octaédrique Nb_6 dans lequel les atomes de niobium sont liés par des liaisons métal-métal. Cet octaèdre est environné par dix-huit ligands avec lequel il partage des liaisons métal-ligands. Les ligands sont divisés en deux types : (i) les ligands inners, au nombre de douze (Cl1, Cl2, Cl3 et Cl4), qui pontent les arêtes de l'octaèdre pour former le cœur $[M_6X^{i}_{12}]^{2+}$ et (ii) les ligands apicaux, au nombre de six (Cl5 et Cl6), qui se situent en position terminale pour former le motif $[(M_6X^{i}_{12})X_6]^{4-}$ comme représenté sur la figure 5.

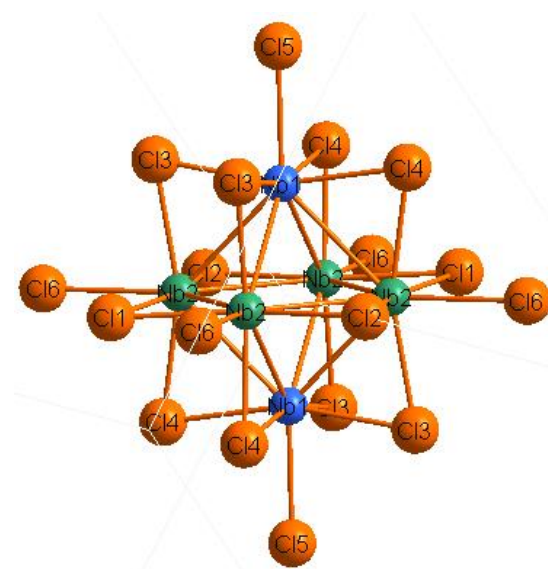


Figure 5. Représentation d'un motif à cluster octaédrique $[(Nb_6Cl^{i}_{12})Cl_6]^{4-}$.

Les distances Nb – Nb et Nb – Cl sont reportées dans le tableau 3.

Tableau 3. Récapitulatif des distances Nb – Nb et Nb – Cl.

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Multiplicité
Nb1	Cl4	2,4822	× 4
	Cl3	2,4890	× 4
	Cl5	2,5386	× 2
	Nb2	2,9106	× 4
	Nb2	2,9112	× 8
Nb2	Cl4	2,4398	× 4
	Cl3	2,4736	× 4
	Cl2	2,4753	× 4
	Cl1	2,5184	× 4
	Cl6	2,6496	× 4
	Nb2	2,9058	× 2
	Nb1	2,9106	× 4
	Nb1	2,9112	× 8
	Nb2	2,9231	× 2

Les ions K^+ , en coordination douze d'atomes d'halogènes, se situent entre les plans A et B, formés par l'arrangement des motifs de clusters. Ils se positionnent dans des sites formés par les ligands apicaux et les ligands inners représentés sur la figure 6, provenant des quatre motifs à clusters environnants.

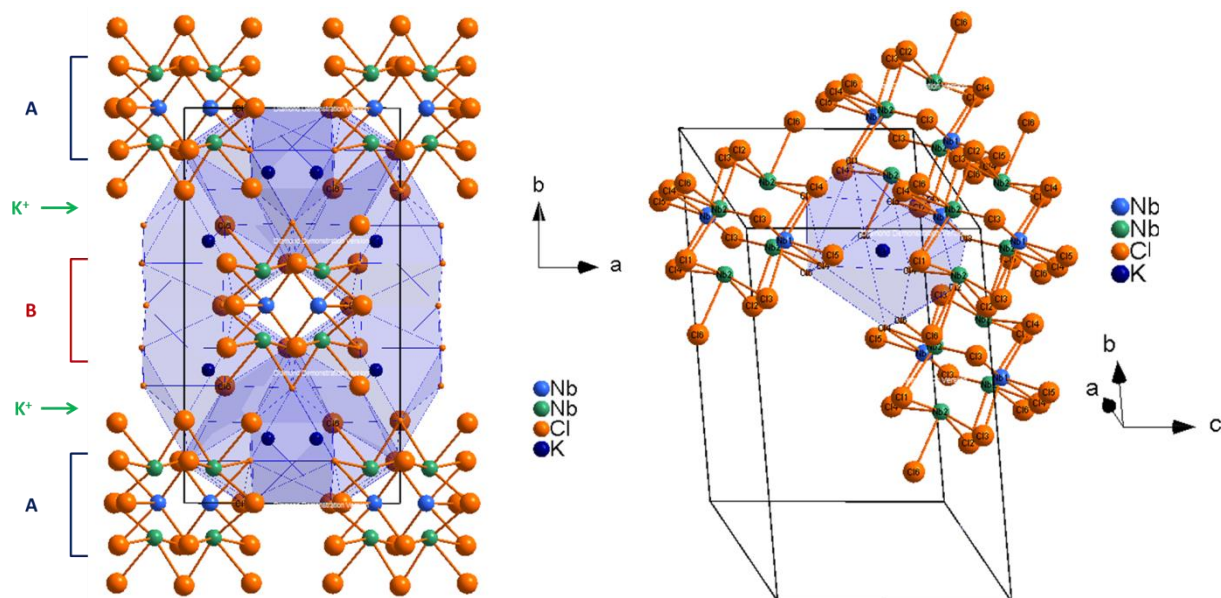


Figure 6. (Gauche) Représentation en bleu des sites vacants des ions potassium intercalés entre les plans formés par les unités de clusters (Droite) Environnement du site vacant de l'ion potassium fait des quatre unités de clusters de la maille cristallographique.

La représentation du polyèdre de ce site permet de remarquer qu'il possède soit des faces triangulaires, soit des faces carrées ; formées grâce à la participation des ligands $Cl^i - Cl^a - Cl^i$ d'une des faces de chacun des quatre motifs à clusters. Les distances K – Cl sont données dans le tableau 4.

Tableau 4. Distances K – Cl

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
K1	C16	2,9826
	C15	3,0153
	C16	3,0573
	C16	3,1402
	C13	3,3777
	C12	3,5185
	C13	3,7686
	C14	3,8886
	C11	3,9103

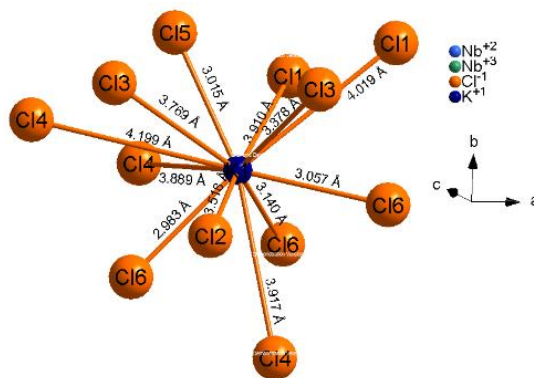


Figure 7. Représentation de la coordination 12 de l'ion potassium

Il est intéressant de noter que les distances K – Cl5 ($d(K-Cl5) = 3,0153 \text{ \AA}$) et K – Cl6 ($d(K-Cl6) = 2,9826 \text{ \AA} / 3,0573 \text{ \AA} / 3,1402 \text{ \AA}$), mettant en jeu les ligands apicaux, sont en moyenne plus courtes que la distance K – Cl de référence reportée pour le composé binaire KCl correspondant à la somme des rayons ioniques ($d(K-Cl) = 3,2 \text{ \AA}$). Au contraire, les distances K – Cl mettant en jeu les ligands inners (Cl1, Cl2, Cl3 et Cl4) sont allongées au regard de la distance K – Cl de référence.

2. Diagramme de DRX sur poudre des phases à clusters de structure-type $K_4Nb_6Cl_{18}$

Dans le cadre de cette étude, les analyses cristallographiques des échantillons ont été réalisées par un diffractomètre D8 Advance à focalisation Bragg-Brentano θ - 2θ . La source de rayons X est une anticathode de Cuivre (λ_{Cu}) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur de germanium (plan (111)) ce qui permet de sélectionner la raie $K_{\alpha 1}$. Le détecteur Lynx-Eye offre un domaine d'acquisition des raies larges (quelques degrés) ce qui permet d'augmenter la statistique de comptage et donc d'acquérir une intensité diffractée plus importante.

Les échantillons sont ici sous forme de poudre (assemblage de microcristallites). L'analyse par DRX des échantillons consiste à mesurer les intensités diffractées de toutes les réflexions permises par le groupe d'espaces des cristallites grâce à la distribution statistique de leur orientation sur notre porte-échantillon. L'analyse correcte d'un diagramme de DRXP (P = poudre) permet *in fine* d'identifier les phases en présence dans l'échantillon, de déterminer les paramètres de maille, la proportion de chacune des phases en présence, *etc.* La technique est décrite en Annexe 1.

Le diagramme de DRXP théorique d'un échantillon polycristallin peut être simulé à partir des données cristallographiques obtenues par DRX sur monocristal. Les caractéristiques du diffractomètre sont prises en compte grâce à des mesures sur un échantillon « standard ». Cela permet de visualiser l'élargissement des pics dû à la contribution instrumentale. La simulation et la visualisation des diagrammes simulés sont effectuées à l'aide des programmes EdPCR et WinPlotR, développés par Juan Rodrigez-Carvajal [35] et Thierry Roisnel. [36]

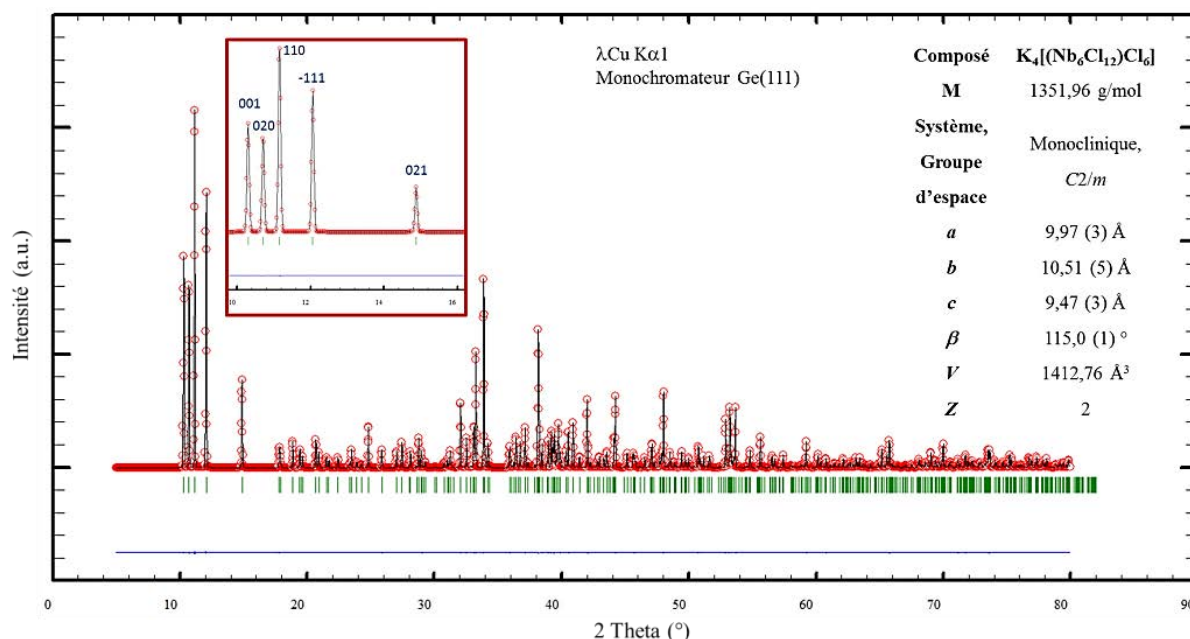


Figure 8. Diagramme de DRXP simulé pour le composé $K_4Nb_6Cl_{18}$. Encart : zoom sur les cinq raies les plus intenses aux bas angles correspondant aux réflexions des plans de diffraction de la phase d'indices (001), (020), (110) et (-111).

Cinq pics de forte à très forte intensité sont présents aux bas angles sur le diagramme de DRXP du composé $K_4Nb_6Cl_{18}$. Ces raies sont caractéristiques des réflexions générées par les plans (001), (020), (110) et (-111) de la structure cristallographique.

3. Méthodes d'affinement des diagrammes de DRXP – Exemple de l'affinement du diagramme de DRXP d'un échantillon du composé $K_4Ta_6Br_{18}$

L'analyse des diagrammes de DRXP permet d'affiner un ensemble de paramètres au moyen d'algorithmes mathématiques. Ci-après seront présentées deux méthodes d'affinement qui ont été utilisées pour caractériser les échantillons.

i. Méthode de Le Bail

La première méthode d'affinement des paramètres structuraux sur les poudres est appelée « Profile Matching », autrement dit affinement de profil. Cette méthode a été développée par Le Bail. [37] Elle est usuellement mise en pratique en premier lieu, car elle ne nécessite aucune information structurale, excepté une approximation des paramètres de la maille élémentaire ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), le groupe d'espace dans lequel a cristallisé le composé, le bruit de fond et les paramètres de résolution des pics propres au diffractomètre. En outre, avant chaque affinement de type Rietveld, un affinement des paramètres de la structure est réalisé par la méthode de Le Bail, ce qui permet de fixer les paramètres cités précédemment. Cela est d'ailleurs recommandé pour le système $K_4Ta_6Br_{18}$ car la structure cristallographique du composé n'a toujours pas été résolue.

Cette méthode repose sur un algorithme mathématique qui permet d'affiner les paramètres de manière à générer une fonction $f(x)$ qui doit correspondre au mieux aux profils des pics obtenus expérimentalement, d'où le nom d'affinement de profil. Les paramètres vont être affinés en fonction des phases identifiées dans l'échantillon.

Le diffractogramme présenté sur la figure 9 représente l'affinement du profil du diagramme de DRX d'un échantillon du composé $K_4Ta_6Br_{18}$.

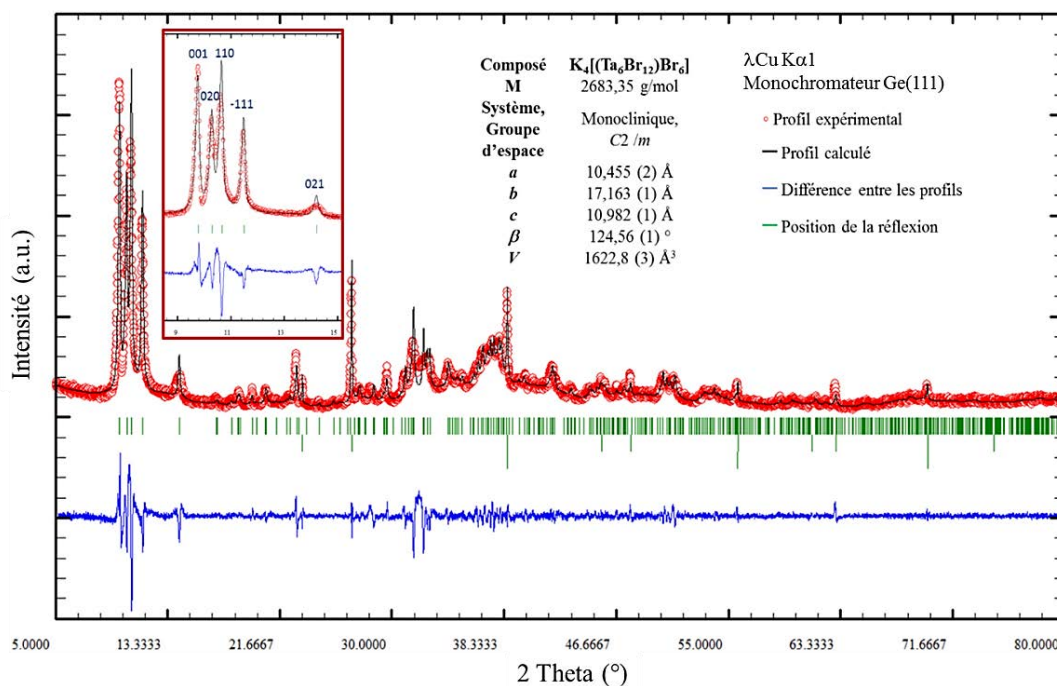


Figure 9. Résultat de l'affinement du profil du diagramme de DRX d'un échantillon du composé $K_4Ta_6Br_{18}$ sous forme de poudre par la méthode de Le Bail. Encart : zoom sur les cinq raies les plus intenses aux bas angles correspondant aux réflexions des plans de diffraction de la phase d'indices (001), (020), (110) et (-111).

La présence des phases $K_4Ta_6Br_{18}$, KBr et Ta a été identifiée dans le produit final en amont. Il est possible que d'autres phases coexistent dans cet échantillon sans que nous ayons pu les identifier, soit parce qu'elles sont en trop faible quantité, soit parce qu'elles sont amorphes, soit parce que les pics de diffraction des impuretés sont confondus avec ceux d'autres phases.

L'affinement réalisé ci-dessus paraît tout à fait convenable car le profil calculé reproduit correctement le profil mesuré avec facteur de confiance $\chi^2 = 4,33$ (minimum = 1).

Cette méthode permet de simplifier les données et d'élargir considérablement le champ d'applications des affinements des diagrammes de poudres. Cependant, les contraintes appliquées sur l'affinement sont bien moins restrictives que pour un affinement par la méthode Rietveld.

ii. Méthode de Rietveld

Le principe de la méthode décrite par Rietveld *et al.* [38-42] repose sur une approche mathématique de minimisation par les moindres carrés des affinements afin de reproduire au mieux les données expérimentales. Cela a pour conséquence de potentiellement obtenir des convergences sur des minima locaux. Une certaine expertise de la méthode et un minimum de connaissances sur l'échantillon sont donc nécessaires. Il est généralement préférable de débiter l'analyse avec des données cristallographiques (au moins pour les positions des atomes dans la maille et les facteurs de déplacement atomique) obtenues grâce à des mesures de DRX sur monocristaux. Ceci est particulièrement le cas lorsque le diagramme de DRXP est complexe (présence de nombreuses phases dans l'échantillon). L'affinement réalisé par la méthode Rietveld sur le composé $K_4Ta_6Br_{18}$ est présenté sur la figure 10.

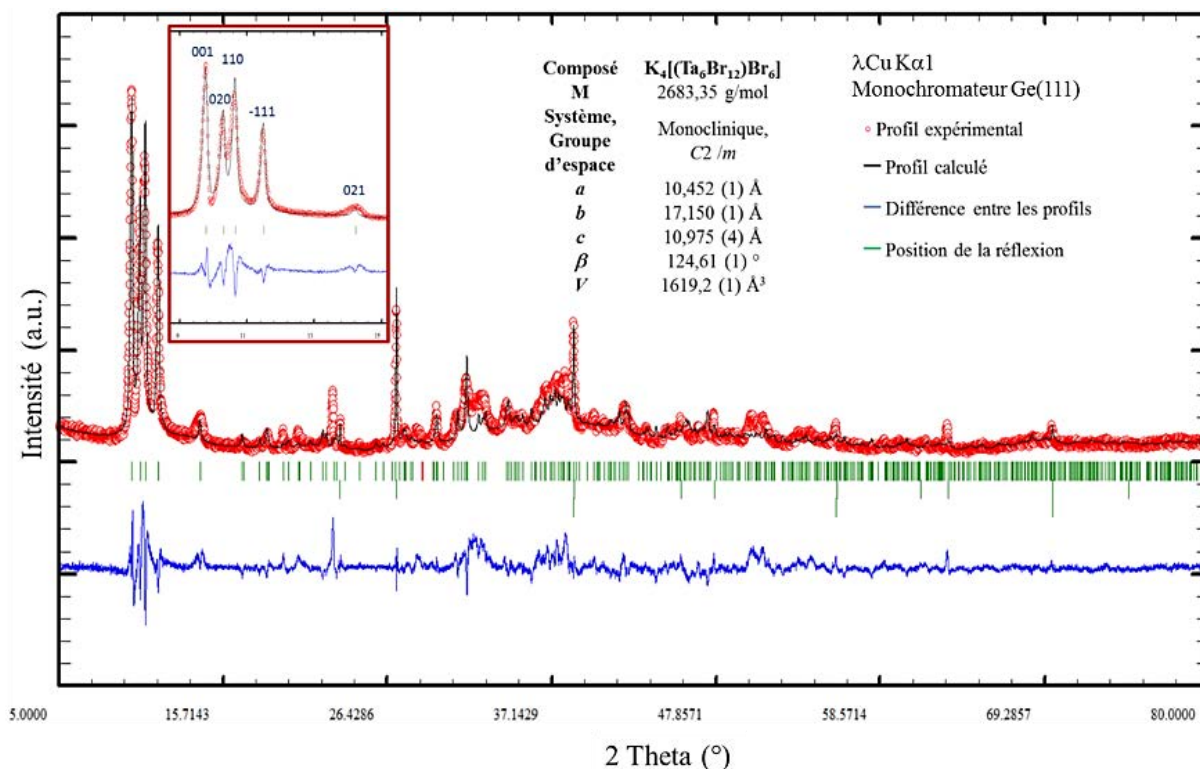


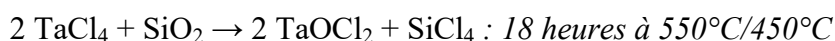
Figure 10. Résultat de l'affinement du diagramme de DRX d'un échantillon du composé $K_4Ta_6Br_{18}$ sous forme de poudre par la méthode de Rietveld. Encart : les cinq raies caractéristiques aux bas angles correspondant aux indices des plans de diffraction de la phase à clusters (001), (020), (110) et (-111).

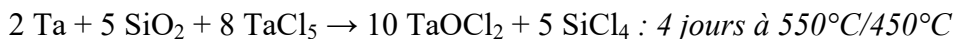
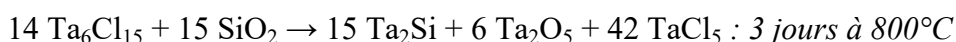
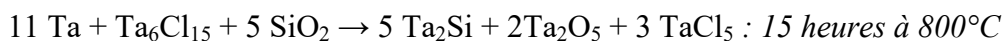
Contrairement au traitement par « profile matching », tous les pics ne sont pas pris en compte. Cela signifie que certaines phases présentes dans l'échantillon n'ont peut-être pas été prises en compte dans le programme d'affinement. Dans le but d'identifier la nature de ces phases, une recherche de cristaux ayant germé dans le tube de synthèse a été entreprise. Une telle identification de ces composés secondaires permettrait de proposer un meilleur affinement et de mettre en place une stratégie appropriée de purification des échantillons.

V. Optimisation des conditions de synthèse

L'optimisation des conditions de synthèse à l'état solide est essentielle afin d'obtenir les produits avec le minimum d'impuretés.

Schäfer [43-45] rend compte d'une réactivité non négligeable entre le tube de silice et les précurseurs. Il a observé que la réactivité est d'autant plus importante que la température de palier à haute température est élevée. Les produits secondaires obtenus sont généralement des oxydes et des siliciures de métaux de transition comme indiqué par les équations de réactions suivantes :





Bien qu'un excès de métal soit nécessaire pour garantir la transformation totale du précurseur pentahalogéné (MX_5), il est nécessaire d'en optimiser la quantité pour éviter que les phases d'oxydes et de siliciures ne soient retrouvées en trop grande quantité dans les matériaux finaux. Certains grains de taille sous-micrométrique sont difficilement séparables par filtration, et se retrouvent dans les matériaux finaux au risque de provoquer des effets optiques additionnels menant à l'absorption ou à la diffusion d'une partie de la lumière. En guise d'exemple, la figure 11 représente une image obtenue par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) par le Dr. Yoshio Matsui au NIMS (National Institute for Materials Sciences, Tsukuba, Japon) dans le cadre de l'UMI LINK. L'échantillon caractérisé est issu de l'étude menée lors d'un stage de master 2 [46] concernant l'incorporation de motifs à clusters $\{(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{L}_6^a\}$ dans la silice par procédé sol-gel. L'échantillon étudié contient plusieurs particules comme présenté ci-dessous.

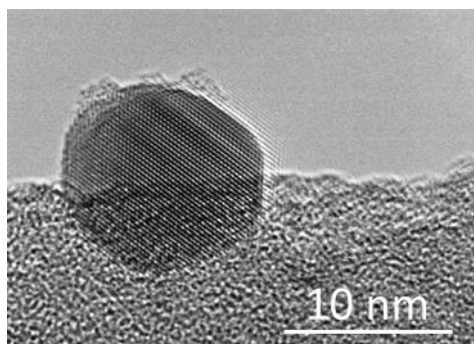
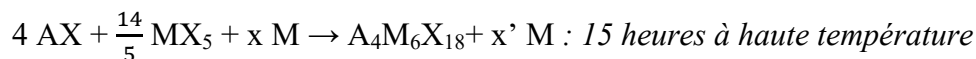


Figure 11. Image obtenue par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM). Particule d'environ 10 nm observée dans un échantillon issu de l'incorporation de motifs à clusters $\{(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{L}_6^a\}$ dans la silice par procédé sol-gel.

Afin de présenter consciencieusement la démarche suivie, le déroulement de l'optimisation des conditions de synthèse du composé $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$ est exposé ci-après. Cette méthode a été bien évidemment appliquée aux autres composés de la série.

1. La température de synthèse

Comme point de départ, les conditions de synthèse proposées par Koknat *et al.* [30] ont été simplement transposées à de nouvelles synthèses. L'équation de la synthèse est la suivante :



Les températures de synthèse de $K_4Ta_6Br_{18}$ et $K_4Nb_6Br_{18}$ reportées sont respectivement de 700°C et 720°C. Les composés $Na_4Ta_6Cl_{18}$ et $Na_4Nb_6Cl_{18}$ ont été obtenus par les auteurs pour les températures de 700°C et 850°C. Par soucis de continuité, les méthodes des synthèses optimisées ci-après ne concernent que la série des composés contenant des contre-cations potassium, $K_4M_6X_{18}$. La figure 12 représente les diagrammes de DRXP obtenus pour les différentes températures considérées. Ils ont été obtenus sur des temps d'enregistrement courts (14 min) et un domaine angulaire en 2θ restreint de 5° à 80°.

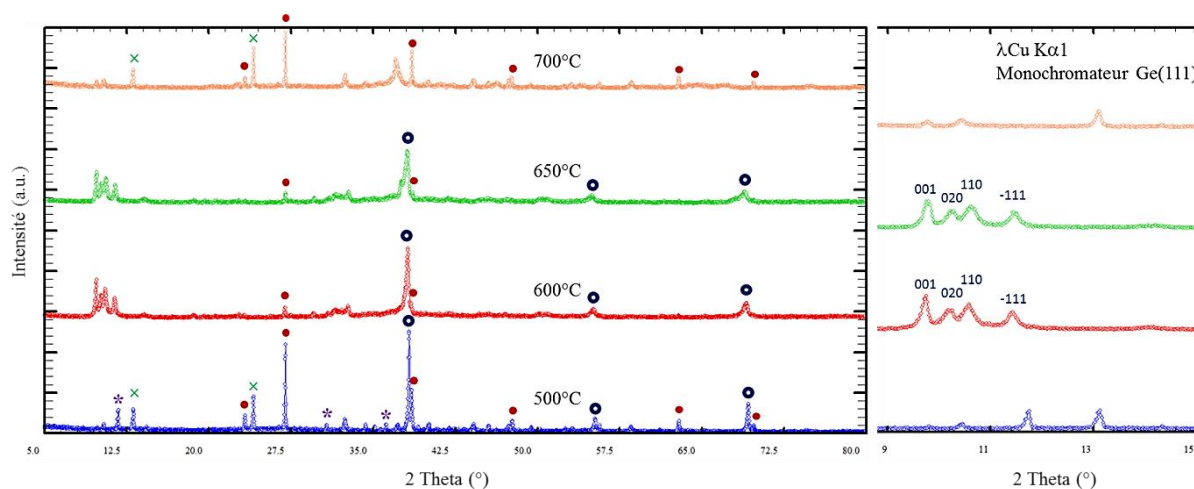


Figure 12. Diagrammes de DRX d'échantillons de composition $K_4Ta_6Br_{18}$ en fonction de la température de palier pour des synthèses de 15 heures. Les cinq raies caractéristiques aux bas angles correspondant aux indices des plans de diffraction de la phase à clusters (001), (020), (110) et (-111) (zoom à droite). Les pics de phases secondaires sont indiqués par les sigles suivants : phases inconnues (\times et \blacktriangle), Ta_6Br_{15} ($*$), KBr (\bullet) et Ta (\odot).

Les diagrammes de DRXP ci-dessus mettent en évidence la coexistence de plusieurs phases ayant des domaines de stabilité différents suivant la température de palier. La connaissance de la structure des précurseurs de la synthèse KBr (\bullet), Ta (\odot) et $K_4Ta_6Br_{18}$ (zoom) (isotype de $K_4Nb_6Cl_{18}$ comme présenté dans la partie IV) permet d'identifier rapidement les pics de diffraction qui leur sont associés. Le tantale métallique (\odot) et le bromure de potassium (\bullet) sont présents dans tous les échantillons. Cependant, il est à noter que la quantité relative de KBr (\bullet) est largement réduite lorsque la phase à clusters se forme, i.e. à 600°C et 650°C. A 500°C, la phase à clusters condensés Ta_6Br_{15} est identifiée préférentiellement à la phase à clusters recherchée. Celle-ci est une phase préliminaire à la formation de la phase $K_4Ta_6Br_{18}$. Notons aussi la présence de plusieurs phases non identifiées (\times et \blacktriangle), qui présentent deux pics de diffraction à 13,1°, 24° et 32,4°. Les tableaux regroupant la position des raies de diffraction et leurs intensités sont donnés en Annexe 2.

Il apparait que le domaine de formation de la phase à clusters se situe entre 600°C et 650°C. La cristallinité de la phase à clusters ne semble pas améliorée par une température plus élevée, au contraire de phases oxyde qui ont été identifiées dans certains échantillons. Par conséquent, la température choisie dans le cadre de cette optimisation est 600°C (figure 13).

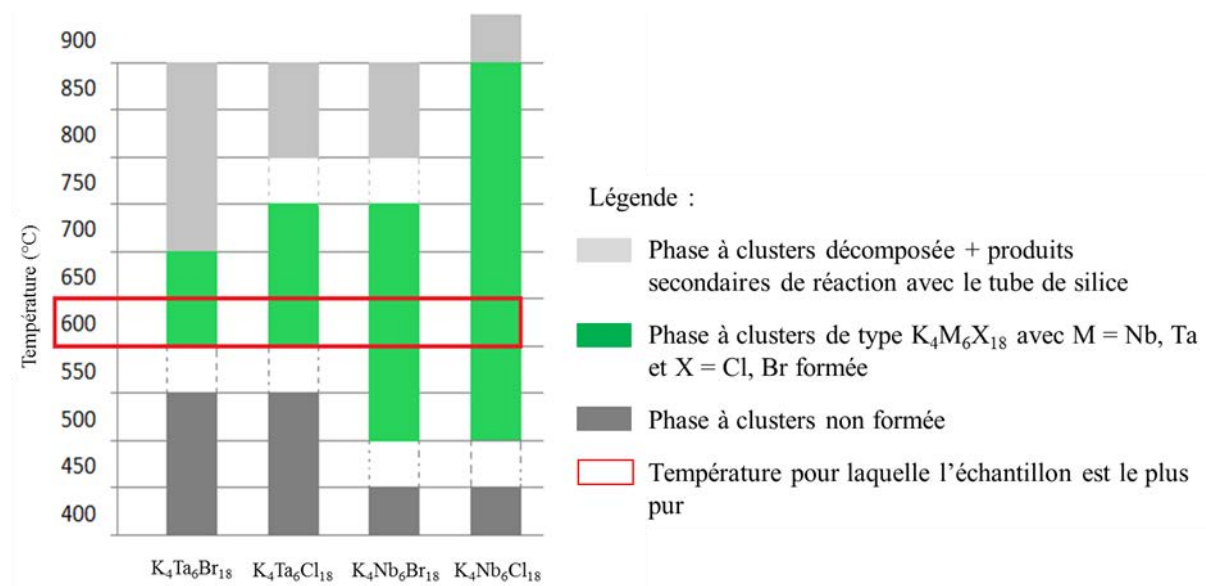
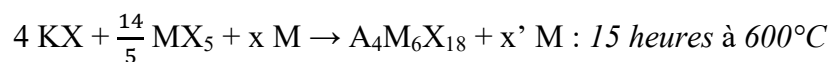


Figure 13. Résultats du suivi par DRX de l'optimisation de la température de palier pour les quatre composés étudiés.

La phase à clusters recherchée se forme, pour les composés au niobium, dans des domaines de température plus larges que pour les composés au tantale. En outre, les composés chlorés se forment dans un domaine de température plus large que les composés bromés.

2. L'excès en précurseur métallique

La démarche d'optimisation suivie est sensiblement la même que pour l'optimisation de la température des paliers. La température de synthèse utilisée est de 600°C en accord avec l'étude précédente. La quantité de métal en excès considérée dans un premier temps est celle proposée par Koknat *et al.* [30], puis elle a été réduite progressivement. (Tableau 5)



Avec $X = Br, Cl$ et $M = Ta, Nb$ et où x correspond à l'excès de métal ajouté

Tableau 5. Quantité de métal (x) proposées par Koknat *et al.* [30]

Composé à cluster	$K_4Ta_6Br_{18}$	$Na_4Ta_6Cl_{18}$	$K_4Nb_6Br_{18}$	$Na_4Nb_6Cl_{18}$
Quantité de métal en excès proposé par Koknat (x)	10	6,1	16,1	17

Le diffractogramme suivant représente les diagrammes de DRXP obtenus pour les différentes quantités de métal (x) considérées (figure 14).

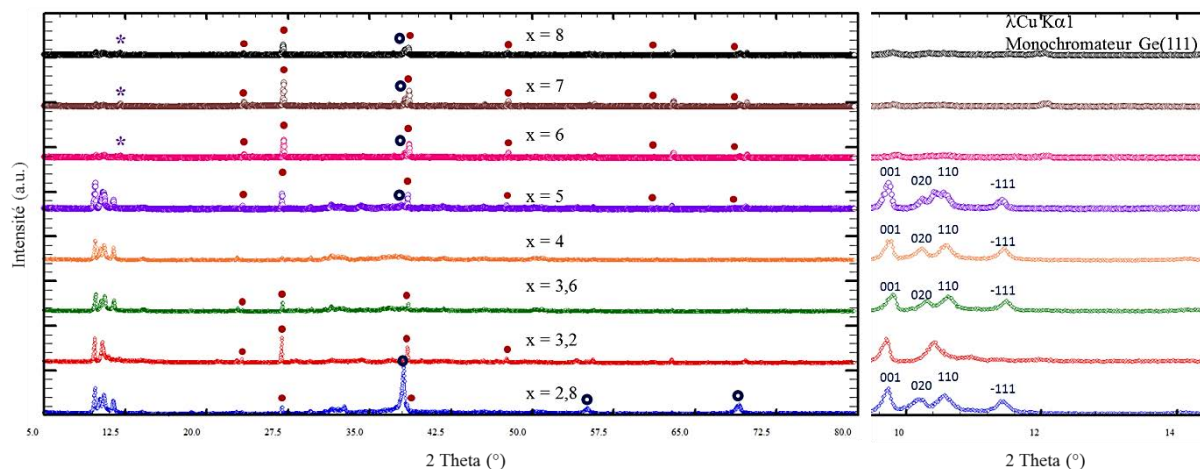


Figure 14. Diagrammes de DRXP d'échantillons de composition $K_4Ta_6Br_{18}$ en fonction de la quantité de métal en excès pour des synthèses de 15 heures. Les cinq raies caractéristiques aux bas angles correspondant aux indices des plans de diffraction de la phase à clusters (001), (020), (110) et (-111) sont présentées à droite de la figure. Les pics de phases secondaires sont indiqués par (▲ et ★) pour les phases inconnues, (●) pour KBr et (◐) pour Ta.

Les diagrammes de DRXP ci-dessus mettent en évidence la présence de plusieurs phases identifiées en partie dans le paragraphe précédent, i.e. $K_4Ta_6Br_{18}$, KBr (●) et Ta (◐) ainsi que deux phases inconnues (▲ et ★). Le composé à clusters ne se forme pas si la quantité de métal est trop faible ($x = 2,8$ et $x = 3,2$). Les réactifs KBr (●) et Ta (◐) n'ont alors pas réagi et le réactif $TaBr_5$ restant semble s'être hydrolysé au contact de l'humidité à l'ouverture du tube, ce qui a mené à la formation de deux phases non identifiées (▲ et ★). Il est intéressant de noter que la phase ▲ a déjà été observée précédemment. Au-delà de $x = 3,6$, ces phases disparaissent progressivement au profit de la phase $K_4Ta_6Br_{18}$. La quantité optimisée d'excès de métal déduite de cette étude est obtenue pour $x = 4$. Cette valeur conduit à une bonne cristallinité de la phase $K_4Ta_6Br_{18}$, et à un minimum de phases secondaires KBr (●) et Ta (◐).

Tableau 6. Quantité de métal (x) proposées par Koknat *et al.* [30] ainsi que la quantité optimisée pour les synthèses.

Composé à cluster (A=Na, K)	$A_4Ta_6Br_{18}$	$A_4Ta_6Cl_{18}$	$A_4Nb_6Br_{18}$	$A_4Nb_6Cl_{18}$
Quantité de métal proposée par Koknat <i>et al.</i> (x)	10	6,1	16,1	17
Quantité de métal optimisée (x)	4	4	7,5	7,5

En moyenne, la quantité optimisée de métal nécessaire pour la synthèse des composés de la série $K_4M_6X_{18}$ a été divisée par deux par rapport aux quantités proposées par Koknat *et al.* [30]

3. Recherche et caractérisation des phases secondaires formées lors des synthèses en tubes scellés

De nombreux produits secondaires peuvent être formés durant la synthèse des phases à clusters du type $K_4M_6X_{18}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$. Un certain nombre ont été identifiés par DRX selon les échantillons (KBr, Ta, Ta_6Br_{15}), mais l'affinement par la méthode de Rietveld a permis de mettre en évidence la présence de phases qui jusque-là n'ont jamais été identifiées.

Des synthèses complémentaires ont donc été réalisées dans le but d'obtenir l'ensemble des phases secondaires possibles ; ceci en faisant varier la température, le temps ou encore la composition de départ. Dans un premier temps, les précurseurs ont été soumis à des températures allant jusqu'à $900^\circ C$. Dans un second temps, ces synthèses ont été reproduites en ajoutant de la silice (SiO_2) broyée finement. Deux familles de composés ont été mises en évidence par analyse MEB-EDS (description en Annexe 3) et caractérisation par DRX sur monocristal : $A_2M_3O_5X_7$ et MOX_2 avec $A = \text{alcalin}$, $M = Nb, Ta$, $X = Cl, Br$. Les résultats de l'analyse de ces deux composés ne seront pas présentés car les données structurales ont déjà été reportées dans la littérature [12,47-49]. De plus, il semble que ces phases ne se forment pas dans les conditions de synthèses optimisées.

VI. Analyses spectroscopiques de la série $K_4M_6X_{18}$ ($M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$)

Les composés à clusters de métaux de transition sont des solides ioniques présentant un caractère moléculaire très fort, de telle manière que les propriétés physico-chimiques, en particulier spectroscopiques, peuvent être décrites par une étude moléculaire et non par une étude de la structure de bandes de l'état solide. Une première approximation est faite selon laquelle seuls les motifs à clusters $[(M_6X_{12})X_6]^4-$ sont à l'origine des propriétés physiques.

Dans cette partie, l'investigation sera focalisée sur les spectres moléculaires (infrarouges et Raman) dans les domaines du moyen (MIR) et du lointain infrarouge (FIR). Notre objectif est de déterminer la signature spectroscopique des composés, ce qui servira de base pour la suite du travail.

Du fait de la complexité des processus théoriques attachés à ces méthodes de caractérisation, les informations nécessaires à l'apprentissage ou la compréhension de ces méthodes ne seront

pas décrites dans le détail mais quelques bases seront rappelées afin de présenter les spectres mesurés sur les échantillons. Un rayonnement électromagnétique de fréquence ν , comportant un champ magnétique sinusoïdal et un champ électrique de même fréquence, peut se coupler avec tout mouvement moléculaire faisant intervenir une variation de l'état de polarisation électrique de cette molécule. Les différents processus mis en jeu sont (i) l'émission, (ii) l'absorption, (iii) la fluorescence et (iv) la diffusion. Ne seront développés ici que les processus d'absorption (infrarouge) et de diffusion (Raman) du rayonnement électromagnétique par les échantillons qui jouent un rôle capital dans la connaissance des caractéristiques vibrationnelles des motifs de clusters de la série $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br). En effet, une molécule présentant N atomes ($N \geq 2$) est un système oscillatoire à n degrés de liberté (trois degrés de mouvement de translation et trois de rotation ou deux si la molécule est linéaire) qui présente différentes formes spatiales ($3N-6$, ou $3N-5$ si la molécule est linéaire) selon lesquelles elle peut osciller. Ces formes sont appelées modes de vibration en spectroscopie vibrationnelle et à chacune est associée une fréquence de vibration caractéristique. L'expérience et les calculs montrent que les propriétés vibrationnelles d'une molécule peuvent souvent être décrites par celles des groupements vibrationnels qui la composent. La présence dans un spectre de certaines fréquences est donc caractéristique de la présence d'un groupe chimique donné. L'existence de ces fréquences caractéristiques de groupements chimiques repose sur le fait que la nature d'une liaison chimique particulière semble transférable d'une molécule à une autre et donc aussi, les constantes de force des « ressorts » représentant cette liaison.

1. Spectroscopie IR

Les spectres FIR mesurés sur certains composés des séries $K_4[M_6X_{12}^i]X_6^a$ et $[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_4X_2^a].8H_2O$ avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br ont déjà été reportés [50-60]. Les composés $[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_4X_2^a].8H_2O$ sont très intéressants, car ils sont issus de l'hydrolyse en solution aqueuse acide des composés $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br). Or, comme les incorporations des motifs à clusters dans des matrices par procédé sol-gel sont justement réalisées en solution aqueuse acide, une comparaison directe des spectres des échantillons avec les spectres des motifs hydrolysés devrait permettre rapidement de déterminer si les motifs ont subi ou non une hydrolyse. En outre, cela donnera un point de comparaison supplémentaire pour valider le modèle des calculs quantiques, notamment en

termes d'évolution de la symétrie locale des motifs à clusters et de son impact sur les propriétés d'absorption UV-VIS.

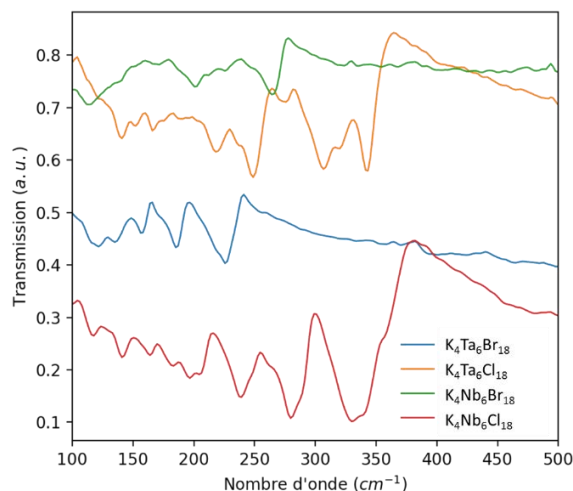


Figure 15. Spectres FIR des échantillons à l'état solide (poudre) des phases à clusters de la série $K_4M_6X_{18}$ (avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$).

Contrairement à la spectroscopie MIR (entre 650 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}), il n'existe pas de table regroupant les fréquences des vibrations associées à chaque type de liaison des groupements chimiques dans le FIR. De plus, bien que plus sensibles que les spectroscopies d'absorption UV-VIS, les coefficients d'absorption molaires rencontrés dans les spectroscopies IR sont 10 à 100 fois plus faibles. L'observation des spectres ci-dessus ne permet pas pour le moment d'attribuer directement les maxima d'absorption à des vibrations spécifiques bien que des propositions aient pu être faites dans la littérature. [53,55] Ce travail consiste simplement à relever les maxima d'absorption en indiquant leur fréquence de vibration et celles retrouvées dans la littérature dans le tableau 7 et le tableau 8. Les spectres IR mesurés sur les échantillons sont en accord avec ceux déjà reportés dans la littérature. Cependant, certaines bandes semblent présenter un décalage important ($> 10\text{ cm}^{-1}$). L'origine de ce décalage peut être liée à la nature des contre-cations (ex : $K_4Nb_6Cl_{18}$ versus $KLuNb_6Cl_{18}$). Remarquons tout de même que les spectres présentent des similitudes au regard des maxima d'absorption en fonction de la nature de l'halogène. Le spectre du composé $K_4Ta_6Cl_{18}$ ressemble au spectre du composé $K_4Nb_6Cl_{18}$ et celui du composé $K_4Ta_6Br_{18}$ ressemble à celui du composé $K_4Nb_6Br_{18}$. En outre, l'analyse des spectres permet de dégager quelques tendances :

- i. Les composés au chlore présentent plus de vibrations que les composés au brome, notamment des bandes vibrationnelles à plus haute fréquence ;
- ii. Les composés au tantale présentent des spectres légèrement déplacés vers les plus basses fréquences en comparaison avec les spectres des composés au niobium du fait de leur masse plus importante. Idem pour les composés au chlore face aux composés au brome.

Chapitre 1 – Elaboration par chimie du solide des phases à clusters $K_4M_6X_{18}$

Les spectres dans le MIR (650 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}) ne révèlent la présence d'aucun pic d'absorption

Tableau 7. Fréquences des modes de vibration observés sur les spectres FIR pour les composés $K_4M_6X_{18}$ (avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$). s = strong/fort, m = medium/moyen, w = weak/faible, sh = shoulder/épaulement.

$K_4Ta_6Br_{18}$	59 s	80 w	101 w	118 m	134 m	157 s	171 sh	184 s	205 sh	222 sh	251 s						
$K_4Ta_6Cl_{18}$	60 m	71 s	99 w	111 w	121 w	139 m	151 m	166 m	174 w	190 w	217 s	237 sh	249 s	274 m	306 s	320 sh	342 s
$K_4Nb_6Br_{18}$	54 m	60 m	73 m	99 w	113 s	139 w	168 w	201 m	211 w	225 w	247 sh	264 s					
$K_4Nb_6Cl_{18}$	63 sh	75 s	100 m	117 m	139 m	162 m	181 m	195 m	204 sh	238 s	247 sh	262 sh	280 s	288 sh	330 s	340 sh	357 sh

Tableau 8. Fréquences des modes de vibration observés sur les spectres FIR pour les composés $KLuM_6X_{18}$ et $[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_4X_2^a].8H_2O$ (avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$) publiés dans la littérature. [53,55] s = strong/fort, vs = very strong/très fort, m = medium/moyen, w = weak/faible, sh = shoulder/épaulement.

$[(Ta_6Br_{12}^i)(H_2O)_4Br_2^a].8H_2O$	179 s	226 vs															
$KLuTa_6Cl_{18}$	66 vs	79 vs	87 sh	124 m	138 m	145 m	164 m	196 s	236 vs	248 sh	278 vs	296 vs	323 vs	337 sh			
$[(Ta_6Cl_{12}^i)(H_2O)_4Cl_2^a].8H_2O$	142 m	238 m	263 sh	282 w	326 s	400 w											
$[(Nb_6Br_{12}^i)(H_2O)_4Br_2^a].8H_2O$	204 m	219 m	247 m	267 s													
$KLuNb_6Cl_{18}$	71 vs	82 vs	89 s	116 vs	128 m	142 m	161 m	173 m	196 sh	220 vs	232 s	246 vs	258 vs	282 vs	325 sh	348 vs	367 vs
$[(Nb_6Cl_{12}^i)(H_2O)_4Cl_2^a].8H_2O$	146 m	198 sh	207 m	231 sh	245 m	256 sh	279 m	342 s									

2. Spectroscopie Raman

L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 par Raman (prix Nobel 1930) et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg et Mandelstam dans des travaux sur les solides.

La spectrométrie de diffusion Raman, à l'instar de l'absorption infrarouge, est une technique permettant l'observation des états vibrationnels (et également rotationnels dans le cas des gaz) d'une molécule.

Comme le spectre infrarouge d'une molécule, le spectre Raman présente des vibrations caractéristiques de cette même molécule. Ces deux spectroscopies sont comparables en ce sens, mais s'utilisent de manière complémentaire. En effet, seules les règles de sélection des modes de vibration sont différentes et des modes de vibration de la molécule peuvent être inactifs en Raman, mais actifs en infrarouge et inversement. La molécule a donc deux empreintes spectrales dans ce domaine de fréquence. La figure 16 illustre la différence entre le spectre FIR et le spectre Raman associés à un même composé à clusters.

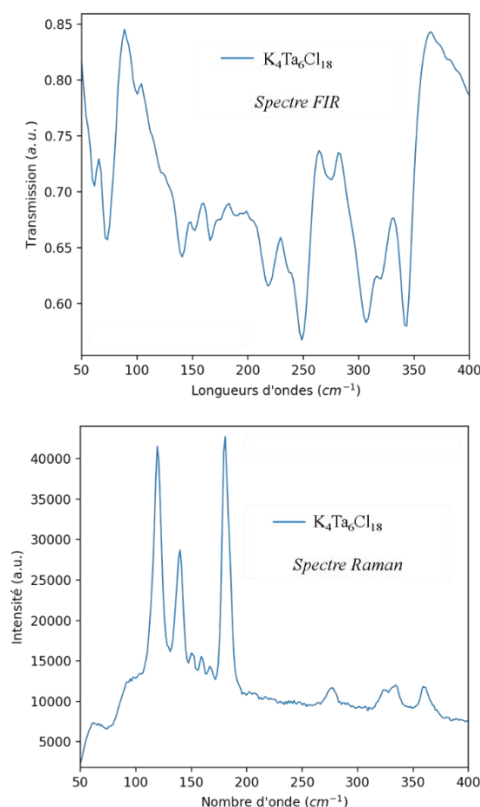


Figure 16. Comparaison entre les spectres FIR (haut) et Raman (bas) d'un échantillon du composé $K_4Ta_6Cl_{18}$ dans le même domaine de nombre d'ondes.

Les spectres sont complémentaires, car ils présentent différents modes de vibration, ce qui va naturellement simplifier l'analyse des spectres. De la même manière que pour les spectres

FIR, les données obtenues sur les échantillons qui ont été mesurés par Bertrand Lefeuve (ISCR) seront comparées avec celles qui sont accessibles dans la littérature. [53,61-63] Les données rapportées dans la littérature concernent les phases à clusters hydrolysées $[M_6X_{12}^i(H_2O)_4X_{a2}].8H_2O$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$. Cependant, la nature de la technique rend intéressante la comparaison des spectres Raman des aqua-complexes avec ceux de la série $K_4M_6X_{18}$, car l'hydrolyse du motif ne modifie pas le cœur du cluster. Le cœur est le même pour les échantillons recherchés comme pour les échantillons hydrolysés (i.e. $\{M_6X_{12}^i\}$). Par conséquent, l'effet Raman doit permettre de mettre particulièrement en évidence les vibrations associées au cœur $\{M_6X_{12}^i\}$. Au moins trois bandes sont mises en évidence dans le spectre (tableau 9) de chacun des composés, car associées aux vibrations des liaisons $M - M$ au sein du cluster $\{M_6\}$ (194 cm^{-1} pour $Ta - Ta$ et 239 cm^{-1} pour $Nb - Nb$) et des liaisons $M - X^i$ du cœur $\{M_6X_{12}^i\}$ (125 et 144 cm^{-1} pour $Ta - Cl^i$ et 152 et 161 cm^{-1} pour $Nb - Cl^i$). Ces données permettent de noter que les vibrations associées aux liaisons mettant en jeu les atomes de niobium ont lieu à plus haute fréquence que pour les atomes de tantale. Cela est valable pour les liaisons $M - M$ ainsi que pour les liaisons $M - Cl^i$. Au regard des données des spectres des composés bromés $[M_6Br_{12}^i(H_2O)_4Br_{a2}].8H_2O$ (tableau 10), un décalage vers les plus basses fréquences est observé ; ce qui peut être expliqué par la masse plus importante des atomes de brome que celle des atomes de chlore modifiant les énergies des fréquences de vibration du même type. En revanche, il est délicat de déterminer avec précision l'origine des vibrations, car les composés bromés présentent un nombre de vibrations plus important. Cette caractéristique avait aussi été notée lors de l'analyse des spectres FIR. Les spectres des échantillons illustrés dans la figure 17 sont en accord avec les remarques faites ci-dessus bien que de nombreuses vibrations de liaisons avec des intensités faibles soient présentes dans les spectres des composés.

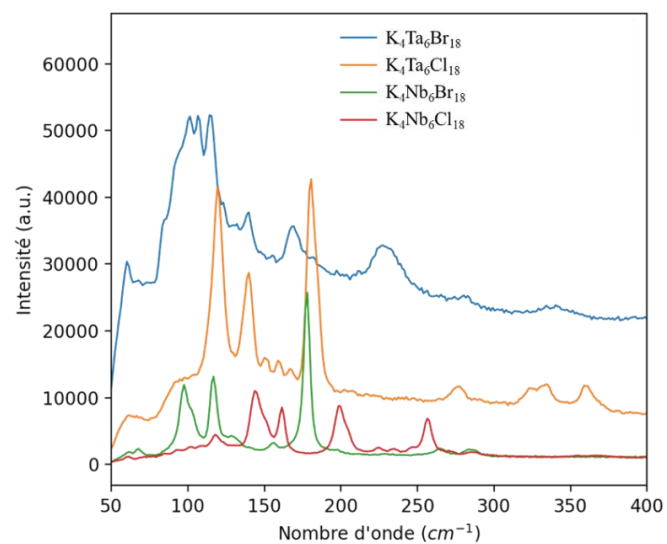


Figure 17. Spectres Raman des composés $K_4M_6X_{18}$ (avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$).

Tableau 9. Maxima observés sur les spectres Raman dans le FIR pour les composés $K_4M_6X_{18}$ (avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$). s = strong/fort, m = medium/moyen, w = weak/faible, sh = shoulder/épaulement.

$K_4Ta_6Br_{18}$	93 sh	100 s	106 s	114 s	122 sh	130 w	139 m	168 s	228 m	279 w	339 w
$K_4Ta_6Cl_{18}$	119 s	130 w	139 s	150 m	159 m	166 m	180 s	277 m	323 m	334 m	360 m
$K_4Nb_6Br_{18}$	97 s	102 sh	116 s	128 w	155 w	177 s	265 w	285 w			
$K_4Nb_6Cl_{18}$	118 m	144 s	150 sh	161 s	199 s	203 sh	224 w	234 w	245 w	256 s	285 w

Tableau 10. Maxima observés sur les spectres Raman dans le FIR pour les composés $[M_6X_{12}(H_2O)_4Xa_2].8H_2O$ (avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$) publiés dans la littérature. [53] s = strong/fort, m = medium/moyen, w = weak/faible, sh = shoulder/épaulement.

$(Ta_6Br_{12}^i)Br_2^a.8H_2O$	108 m	125 m	178 s	230 w	
$(Ta_6Cl_{12}^i)Cl_2^a.8H_2O$	125 m	144 m	194 s		
$(Nb_6Br_{12}^i)Br_2^a.8H_2O$	97 m	127 m	138 sh	187 s	298 w
$(Nb_6Cl_{12}^i)Cl_2^a.8H_2O$	152 s	161 s	239 s		

VII. Conclusion

Ce chapitre porte sur l'optimisation des synthèses et la caractérisation des structures des composés de la série $K_4M_6X_{18}$ ($M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$).

La méthode de synthèse en tube scellé des composés à clusters, proposée par McCarley *et al.* [17-29] puis Koknat *et al.* [30] a été optimisée. Cette méthode de synthèse a la particularité de permettre en théorie l'obtention du composé à cluster comme seul produit de synthèse. Pour améliorer les synthèses, un excès de précurseur métallique est nécessaire. Il a pour rôle de réduire le précurseur pentahalogéné (MX_5) afin de former les clusters. La température de synthèse, l'excès en précurseur métallique et le temps de synthèse ont été optimisés en fonction de la masse de l'échantillon.

La structure cristalline des composés est isotype à la structure du composé $K_4Nb_6Cl_{18}$ résolue par DRX sur monocristal. [13] Ce composé cristallise dans le système cristallin monoclinique, suivant le groupe d'espace $C_{2/m}$ avec les paramètres de maille $a = 9,97 (3) \text{ \AA}$, $b = 16,51 (5) \text{ \AA}$, $c = 9,47 (3) \text{ \AA}$ et $\beta = 115,0 (1)^\circ$.

Enfin, les propriétés spectroscopiques vibrationnelles des composés ont été étudiées. Une comparaison entre les mesures faites sur les échantillons et les mesures reportées dans la littérature ont permis de déterminer l'évolution de la structure cristalline en fonction de la composition du cluster. Les informations obtenues serviront de référence pour la caractérisation des clusters dans les échantillons à chacune des étapes menant à l'incorporation des clusters dans des matrices sol-gel de silice.

VIII. Références

- [1] C. W Bloomstrandt, *J. Prakt Chem.*, 71, 449-471 (1857)
- [2] C. W Bloomstrandt, *J. Prakt Chem.*, 77, 88-119 (1859)
- [3] C. W Bloomstrandt, *J. Prakt Chem.*, 82, 433-439 (1861)
- [4] M. C. Chabrié, *Compt. Rend.* 144, 804-806 (1907)
- [5] H. E. Van Haagen, Thèse de doctorat, University of Pennsylvania, 1908
- [6] W. A. Chapin, *J. Am. Chem. Soc.*, 32, 323-330 (1910)
- [7] H. S. Harned, Contribution from the John Harrison Laboratory, Halide bases of columbium, 1078-1086 (1913)
- [8] F. A. Cotton, 'Metal Clusters in Chemistry' Ed. P. Braunstein, L. A. Oro et P. R. Raithby, Wiley-VCH 1999, Vol. 1,3
- [9] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3, 1217-1220 (1964)
- [10] A. Werner, 'Neutre Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie' Braunschweig, 1905
- [11] Introduction to Cluster Chemistry, D. M. P. Mingos, D. J. Wales, Prentice-Hall International Editions, Englewoods Cliffs, New Jersey, 1990
- [12] H. Schäfer, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 76, 833-868 (1964)
- [13] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 361, 235-246 (1968)
- [14] R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *J. Solid State Chem.*, 3, 515-519 (1971)
- [15] H. Imoto, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, 19, 1241-1245 (1980)
- [16] H. Schäfer, H. G. von Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 353, 281-310 (1967)
- [17] P. J. Kuhn and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 4, 1482-1486 (1965)
- [18] P. B. Fleming, L. A. Mueller, and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 6, 1-4 (1967)
- [19] B. G. Hughes, J. L. Meyer, P. B. Fleming, and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 9, 1343-1346 (1970)
- [20] P. B. Fleming and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 9, 1347-1354 (1970)

- [21] R. D. Hogue and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 9, 1354-1360 (1970)
- [22] G. Converse and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 9, 1361-1366 (1970)
- [23] J. G. Converse, J. B. Hamilton, and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 9, 1366-1372 (1970)
- [24] P. B. Fleming, J. L. Meyer, W. K. Grindstaff, and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 9, 1769-1771 (1970)
- [25] F. W. Koknat and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 11, 812-816 (1972)
- [26] P. A. Edwards, R. E. McCarley, and D. R. Torgeson, *Inorg. Chem.*, 11, 1185-1187 (1972)
- [27] W. C. Dorman and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 13, 491-493 (1974)
- [28] F. W. Koknat, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 13, 295-300 (1974)
- [29] J. L. Meyer and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 17, 1867-1872 (1978)
- [30] F. W. Koknat, J. A. Parsons and A. Vongvusharintra, *Inorg. Chem.*, 13, 1699-1702 (1974)
- [31] M. C. Chabrié, *Compt. Rend.*, 144, 804-806 (1907)
- [32] H. S. Harned, C. Pauling, and R. B. Corey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 4815-4817 (1960)
- [33] F. Ueno and A. Simon, *Acta Cryst. C*, 41, 308-310 (1985)
- [34] L. Jongen and G. Meyer, *Acta Cryst. E*, 60, i100-i101 (2004)
- [35] Institut Laue Langevin, Grenoble
- [36] Centre de Diffractométrie X, UMR 6226, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, CNRS-Université de Rennes 1
- [37] A. LeBail, H. Duroy and J. L. Fourquet, *Mat. Res. Bull.* 23, 447-452 (1988)
- [38] H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* 22, 151-152 (1967)
- [39] H. M. Rietveld, *J. Applied Cryst.* 2, 65-71 (1969)
- [40] A. W. Hewat, Harwell Report No. 73/239, ILL Report No. 74/H62S
- [41] G. Malmros & J. O. Thomas, *J. Applied Cryst.* 10, 7-11 (1977)
- [42] C. P. Khattak & D. E. Cox, *J. Applied Cryst.* 10, 405-411 (1977)

- [43] H. Schäfer, E. Schibilla, R. Gerken, and H. Sholz, *J. Less-Common Metals*, 6, 239-243 (1964)
- [44] H. Schäfer, E. Sibbing, and R. Gerken, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 307, 163-173 (1961)
- [45] H. Schäfer, H. Sholz, R. Gerken, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 331, 154-168 (1964)
- [46] V. Waltz, Thermal stability of inorganic nanocomposites of transition metal clusters, stage de master 2, LINK (2017)
- [47] U. Reusch, E. Schweda, *Z. anorg. allg. Chem.*, 623, 805-809 (1997)
- [48] J. Beck, J. Bordinhão and C. Kusterer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 633, 757-762 (2007)
- [49] J. Beck, C. Kusterer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 632, 2193-2194 (2006)
- [50] P. B. Fleming, J. L. Meyer, W. K. Grindstaff, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 9, 1769-1771 (1970)
- [51] B. Spreckelmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368, 18-24 (1969)
- [52] N. Brničević, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 441, 230-236 (1978)
- [53] K. Harder, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 591, 32-40 (1990)
- [54] W. Preetz, K. Harder, *Z. anorg. allg. Chem.* 597, 163-172 (1991)
- [55] P. Caillet, S. Ihmaine, C. Perrin, *J. Mol. Struct.*, 216, 27-40 (1990)
- [56] N. Brničević, B. Kojić-Prodić, M. Luić, A. Kashta, P. Planinić, R. E. McCarley, *Croat. Chem. Acta*, 68, 861-875 (1995)
- [57] P. M. Boorman, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc (A)*, 1514-1518 (1966)
- [58] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.*, 6, 549-552 (1967)
- [59] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.*, 7, 455-459 (1968)
- [60] B. Perić, D. Jozić, P. Planinić, N. Brničević, G. Giester, *Journal of Solid State Chemistry* 182, 2443-2450 (2009)
- [61] S. Kamiguchi, M. Noda, Y. Miyagishi, S. Nishida, M. Kodomari, T. Chihara, *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical* 195, 159-171 (2003)
- [62] S. Kamiguchi, S. Takaku, M. Kodomari, T. Chihara, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 260, 43-48 (2006)

- [63] S. Kamiguchi, T. Mori, M. Watanabe, A. Suzuki, M. Kodomari, M. Nomurac, Y. Iwasawa
- [64] N. Broll, « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X », techniques de l'ingénieur, P1080 V2 (1996)
- [65] B. Humbert, J.-Y. Mevellec, J. Graussem, M. Dossot, C. Carteret, « Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge », Techniques de l'Ingénieur, 2850 (2012)
- [66] J. Barbillat, D. Bougeard, Guy Buntix, M. Delhayé, P. Dhamelin court, F. Fillaux, « Spectrométrie Raman », techniques de l'ingénieur, P2865 (1999)

IX. Annexes

1. Annexe 1 : La diffraction X

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive d'échantillons cristallisés permettant de résoudre de nombreux problèmes concernant la caractérisation de matériaux monocristallins ou polycristallins.

Les rayons X ont été découverts dès 1895 par Röntgen. Cependant, c'est Max von Laue qui, dès 1912, eu l'idée d'utiliser un cristal comme réseau de diffraction car la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances entre atomes dans la matière (de l'ordre de l'Angström). Il parvint ainsi à observer des figures ou taches de diffraction, confirmant la structure périodique des milieux cristallisés.

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière provoque un phénomène de diffusion qui conduit à la formation d'ondes, dites diffractées, qui dépendent de la structure atomique de la matière. Celles-ci sont d'amplitude très faible si l'on considère qu'un électron ou un atome, mais deviennent suffisamment importantes dès lors que l'on prend en compte l'ensemble des atomes. Les directions pour lesquelles les ondes émises sont en phase sont régies par les conditions de Laue.

Dans le cas d'échantillons en poudres formés de très petits cristaux orientés aléatoirement, la direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg (schéma 4).

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

- d distance interréticulaires séparant deux plans de même famille (h, k, l),
- l longueur d'onde du rayonnement diffracté,
- n l'ordre de diffraction (nombre entier)

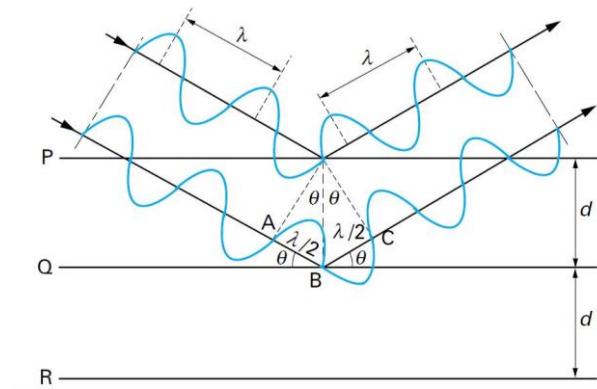


Schéma 4. Géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion [64]

Un appareillage de diffraction X est composé de trois parties principales : la source de rayons X (tube à rayons X), l'échantillon et le détecteur. L'échantillon est fixé dans une chambre photographique ou bien disposé sur un goniomètre. La détection est effectuée soit instantanément sur un grand domaine angulaire 2θ par un film photographique ou par un compteur de photons localisant les impacts des rayons X diffractés, soit en balayant le domaine angulaire 2θ avec un compteur.

L'appareil actuellement le plus utilisé est le diffractomètre de poudres à focalisation Bragg-Brentano. Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffractée importante. Il est composé d'un tube à rayons X, d'un goniomètre, d'un système de fentes, d'un détecteur et de l'échantillon (figure).

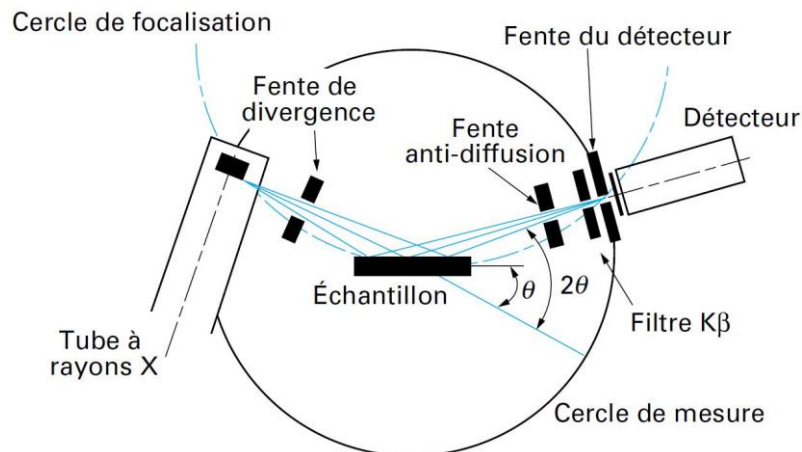


Schéma 5. Schéma d'un diffractomètre [64]

Le faisceau divergent, issu du tube à rayons X, est focalisé par l'échantillon en un point situé sur le cercle de focalisation s'il existe des plans interréticulaires d'espacement « d », correspondant à l'angle θ formé par le faisceau incident et l'échantillon.

Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre nommé θ - 2θ où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse 2θ . Le domaine angulaire 2θ exploitable est généralement compris entre -100° et $+170^\circ$. Ce type de diffractomètre θ - 2θ où le tube à rayons X est fixe, est le plus répandu.

Le tube scellé à anode fixe est la source de rayons X la plus utilisée. La distribution spectrale du rayonnement émis est composée d'un spectre de freinage polychromatique sur lequel se superposent des radiations monochromatiques, raies K_α et K_β , caractéristiques de l'anode. Parmi les différentes anodes disponibles (Cu, Mo, Cr, Co, Fe, Ag, W), celle de cuivre est considéré comme étant la mieux adapté à la plupart des analyses diffractométriques au vu de la puissance qu'elle délivre, des dimensions des foyers apparents et de la fenêtre de sortie.

Le principe de monochromatisation consiste à sélectionner une radiation de longueur d'onde discrète du rayonnement émis par le tube à rayons X. Les méthodes utilisées permettent en général d'isoler une raie intense, soit le doublet K_α composé de $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$, soit la raie $K_{\alpha 1}$ seule pour d'obtenir une monochromatisation parfaite.

Les données brutes des profils de raies sont collectées dans un diffractogramme pour être ensuite exploitées. Pour cela, il faut prendre en compte les trois grandeurs les plus importantes : la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction.

L'application la plus importante en diffractométrie des poudres est l'identification des phases présentes dans un échantillon. Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique, car les positions des raies dépendent des dimensions de la maille élémentaire et les intensités des raies dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal.

Il est difficile, voire impossible, d'identifier les phases dans les cas suivants :

- Substances non cristallisées ou amorphes ;
- Composants présents à moins de 5 % les raies de diffraction sont d'intensité trop faible pour être mesurées et exploitées ;
- Phase non répertoriée dans le fichier JCPDS ;
- Echantillon présentant des orientations préférentielles trop prononcées ;
- Apparition de structures en désordre, transformant la maille élémentaire ;
- Déformation du réseau cristallin par des contaminants ;

- Présence de composés non stœchiométriques, présentant des déplacements des positions de raies.

Le diffractogramme d'un matériau polycristallin permet de déterminer les paramètres de la maille élémentaire, souvent avec une précision très élevée. En revanche, l'analyse structurale est possible mais difficilement accessible.

Les positions des raies d'un diffractogramme sont déterminées à partir des dimensions de la maille élémentaire du cristal. Cette propriété permet d'utiliser les données recueillies dans les tables cristallographiques obtenues sur monocristal dans le but de simuler les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres.

- Les intensités des raies diffractées peuvent être calculées pour une structure cristalline connue. Elles sont données par le produit des contributions suivantes :
- L'intensité diffusée par un électron, comprenant le facteur de polarisation P ;
- Le facteur de Lorentz L, fonction de la géométrie du montage expérimental ;
- Le facteur de structure F, calculé à partir de la position des atomes ;
- Le facteur de température ou de Debye D, dû à l'agitation thermique des électrons autour de leur position d'équilibre ;
- Le facteur de multiplicité p, dû aux symétries présentes dans un cristal ;
- Le facteur d'absorption des faisceaux incident et émergent lors de leur traversée dans le cristal.

Sous l'hypothèse de validité de la théorie cinématique, les intensités relatives correspondant aux raies apparaissant sur les diagrammes de diffraction sont calculées à l'aide de la formule suivante, rassemblant toutes les contributions citées précédemment :

Équation 5. Equation théorique permettant de calculer les intensités relatives correspondant aux raies apparaissant sur les diagrammes de diffraction

$$I \propto \frac{1}{R} LP|F|^2 Dp \frac{1}{m^*} \frac{V}{v^2}$$

R, rayon du diffractomètre,

V, volume irradié de l'échantillon,

v, volume de la maille élémentaire,

m^* , coefficient d'absorption linéaire.

Une des difficultés des techniques de diffraction des poudres est d'obtenir la reproductibilité des valeurs d'intensités. Celle-ci dépend de l'instrumentation, dont principalement la statistique de comptage, mais encore plus de la préparation des échantillons. En effet, et

contrairement aux positions des raies, les intensités enregistrées dans les diffractogrammes peuvent montrer, même pour une substance pure, des différences importantes par rapport aux intensités relatives obtenues grâce à l'équation théorique. Les plus grandes différences sont essentiellement dues à une finesse insuffisante de la taille des particules et aux effets de texture lorsque les grains ou cristallites ne sont pas orientés au hasard, mais possèdent des orientations préférentielles. Il faut également, lors de la préparation des échantillons, éviter d'introduire des contraintes ou des déformations et s'assurer de leur planéité.

La détermination précise des paramètres d'un réseau cristallin permet de nombreuses applications dont :

- La détermination des rayons ioniques, atomiques ou covalents dans la structure d'un cristal ;
- L'analyse quantitative d'une solution solide ;
- La détermination des coefficients d'expansion thermique linéaire ;
- L'étude des caractéristiques physiques de solutions solides interstitielles ou substitutionnelles ;
- La mesure de contraintes résiduelles.

En pratique, la mesure des distances interréticulaires, servant à la détermination des paramètres cristallographiques, est d'autant plus précise qu'elle s'effectue aux angles de diffraction élevés.

Les applications générales de la technique utilisent les avantages suivants :

- Caractère non destructif (soudage, mise en forme, traitements thermiques...) ;
- Etude des couches superficielles (usinage, traitements thermiques et mécaniques...) ;
- Mesures locales (soudage par faisceau d'électrons...) ;
- Analyse de contraintes à l'échelle microscopique (largeur de pics).

Les limites qui subsistent sont liées :

- A la nécessité d'un matériau cristallin ;
- A la mesure superficielle, bien que l'évolution soit accessible par attaque chimique ou électrolytique, mais la méthode devient destructive ;
- Au caractère mécanique et microstructural des matériaux : problèmes liés à une texture, à la taille des grains, au nombre de phases... ;

- A la géométrie des pièces : impossibilité d'atteindre certains points de mesure (intérieur de tube par exemple)

Certaines règles doivent être respectées pour la préparation des échantillons :

- i. Broyer la poudre finement pour éliminer les agrégats,
- ii. Répartir la poudre de manière homogène sur le porte-échantillon en PMMA (i.e. poly(méthacrylate de méthyle)), éventuellement au moyen de cyclohexane qui permet une bonne dispersion des grains,
- iii. Faire correspondre le plan du porte-échantillon avec le plan de la poudre.

2. Annexe 2 : Indexation de diagrammes X

**Tableau 11. Indexation du diagramme de diffraction X de Ta
Tantale (IM-3M)**

No.	d-spacing [nm]	2theta [deg.]	Int.	h k l	Multiplicité
No.	0.2301	39.100	1000.0	1 1 0	12
No.	0.1627	56.500	172.0	2 0 0	6
No.	0.1329	70.860	347.6	2 1 1	24

**Tableau 12. Indexation du diagramme de diffraction X de KBr
Bromure de potassium (FM-3M)**

No.	d-spacing [nm]	2theta [deg.]	Intensité	h k l	Multiplicité
1	0.3783	23.500	178.5	1 1 1	8
2	0.3276	27.200	1000.0	2 0 0	6
3	0.2317	38.840	736.0	2 2 0	12
4	0.1976	45.900	94.8	3 1 1	24
5	0.1892	48.060	256.0	2 2 2	8
6	0.1638	56.100	117.7	4 0 0	6
7	0.1503	61.660	42.5	3 3 1	24
8	0.1465	63.440	318.8	4 2 0	24
9	0.1338	70.320	232.4	4 2 2	24
10	0.1261	75.300	24.8	5 1 1	24
11	0.1261	75.300	8.3	3 3 3	8

3. Annexe 3 : MEB-EDS

Le Microscope Electronique à Balayage est une technique qui utilise le principe d'interaction électron-matière afin d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Les électrons émis sont de différents types et donnent différentes informations sur la matière :

- Les électrons secondaires, permettent d'analyser la topographie de l'échantillon car ils proviennent de la partie superficielle de la couche
- Les électrons rétrodiffusés (back-scattered electrons) proviennent d'une couche plus profonde de l'échantillon ; ce qui permet une analyse qualitative et une mesure de l'homogénéité de l'échantillon. Cela repose sur le fait que ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase.
- Les électrons Auger (non étudiés sur le MEB présent car nécessite un vide de 10^{-10} Torr)
- Les rayons X permettent d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome

4. Annexe 4 : Spectrométries infrarouge et Raman

L'intérêt de décrire un peu plus en détail ces deux techniques n'est en aucun cas de proposer au lecteur une explication complète, mais d'apporter quelques informations complémentaires à celles qui sont données dans le texte et qui sont tirés de documents publiés dans Techniques de l'Ingénieur. [65,66]

Un rayonnement électromagnétique de fréquence ν , comportant outre un champ magnétique sinusoïdal un champ électrique de même fréquence, peut se coupler avec tout mouvement moléculaire faisant intervenir une variation de l'état de polarisation électrique de cette molécule. Ainsi, certains mouvements du nuage électronique peuvent être mis en résonance par une onde électromagnétique de même fréquence (domaine UV-visible) donnant lieu à un phénomène d'absorption de ce rayonnement. De la même manière, un mouvement de vibration des noyaux de la molécule peut donner lieu à une absorption dans le domaine de l'infrarouge, si ce mouvement modifie le moment dipolaire de la molécule.

Infrarouge

Une molécule est caractérisée par les atomes qui la composent ainsi que par les liaisons entre ces atomes. Prenons une molécule diatomique ; les deux atomes sont liés par une liaison

chimique et celle-ci peut se contracter ou s'allonger si certaines limites de distances sont respectées sinon elle se rompt car son énergie potentielle est trop importante (schéma 6).

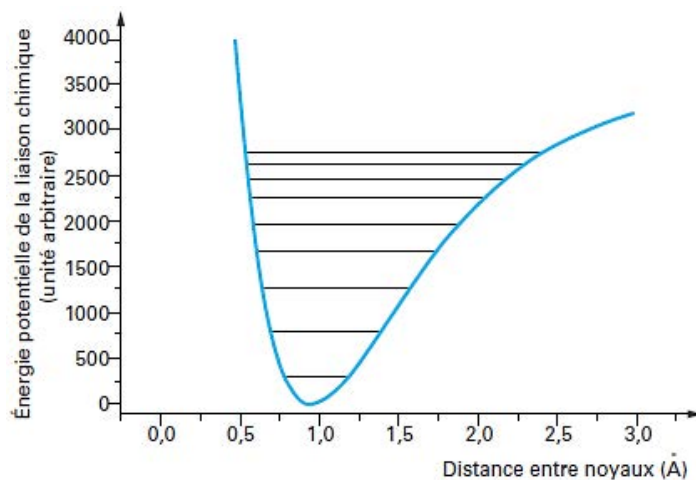


Schéma 6. Énergie de liaison interatomique d'une molécule diatomique dans un modèle qualitatif de type Morse. Les niveaux vibrationnels sont représentés par les traits horizontaux

Dans son état fondamental, la position de la liaison est au fond du puit d'énergie potentielle. Dès lors qu'un photon d'énergie suffisante est absorbé par la molécule, la position de la liaison se décale mais les atomes tendent à rétablir leur position. La molécule isolée de l'extérieur se met à osciller changeant alternativement l'excès d'énergie potentielle en énergie cinétique. Le premier terme du développement limité de la position d'équilibre est égal à $\left(\frac{1}{2}\right) \times kl^2$, où l est l'allongement de la liaison par rapport à la position d'équilibre et k la constante de raideur de la liaison chimique. En première approximation le système vibrationnel peut être défini comme un oscillateur harmonique. Chacun des niveaux représentés par les traits horizontaux correspondent à différents niveaux vibrationnels. La première harmonique correspond alors à une transition du premier niveau vibrationnel vers le second, la deuxième harmonique du premier niveau vibrationnel au troisième niveau, *etc.* Une molécule présentant N atomes ($N \geq 2$) étant un système oscillatoire à n degrés de liberté (trois degrés de mouvement de translation et trois de rotation ou deux si la molécule est linéaire) présente différentes formes spatiales ($3N-6$, ou $3N-5$ si la molécule est linéaire) selon lesquelles elle peut osciller. Ces formes sont appelées modes de vibration en spectroscopie vibrationnelle et à chacune est associée une fréquence de vibration caractéristique. L'expérience et les calculs montrent qu'une molécule peut être fragmentée en groupements vibrationnels. La présence dans un spectre de certaines fréquences est donc significative de la présence d'un groupe chimique donné. L'existence de ces fréquences caractéristiques de groupements chimiques repose sur le fait que la nature d'une liaison chimique particulière

semble transférable d'une molécule à une autre et donc aussi les constantes de force des ressorts représentant cette liaison.

Raman

Une fraction des photons constituant cette radiation est réfléchié ou absorbée, et une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence ν_0 que le rayonnement excitateur. Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence est la diffusion Rayleigh. Pour moins d'un millièrme des photons diffusés, un changement de fréquence est observé et cela correspond à l'effet Raman.

Soit ν_d la fréquence des photons ainsi diffusés, deux cas peuvent se présenter :

Si $\nu_d < \nu_0$ alors $\nu_d = \nu_0 - \nu_v$ c'est la **diffusion Raman Stokes** ;

Si $\nu_d > \nu_0$ alors $\nu_d = \nu_0 + \nu_v$ c'est la **diffusion Raman anti-Stokes**.

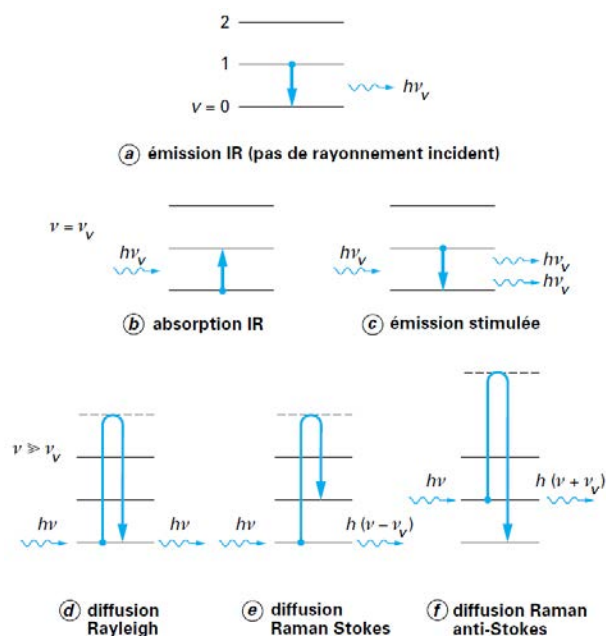


Schéma 7. Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle
 Dans les deux cas, les écarts de fréquence ν_v sont égaux aux fréquences de vibration, actives en Raman, de la molécule considérée.

Le spectre Raman contient diverses informations qu'il est souhaitable de présenter de la manière la plus commode pour l'utilisateur. Chaque raie ou bande peut être caractérisée par :

- sa position dans le spectre, que l'on peut relier à la fréquence d'un mode de vibration ;

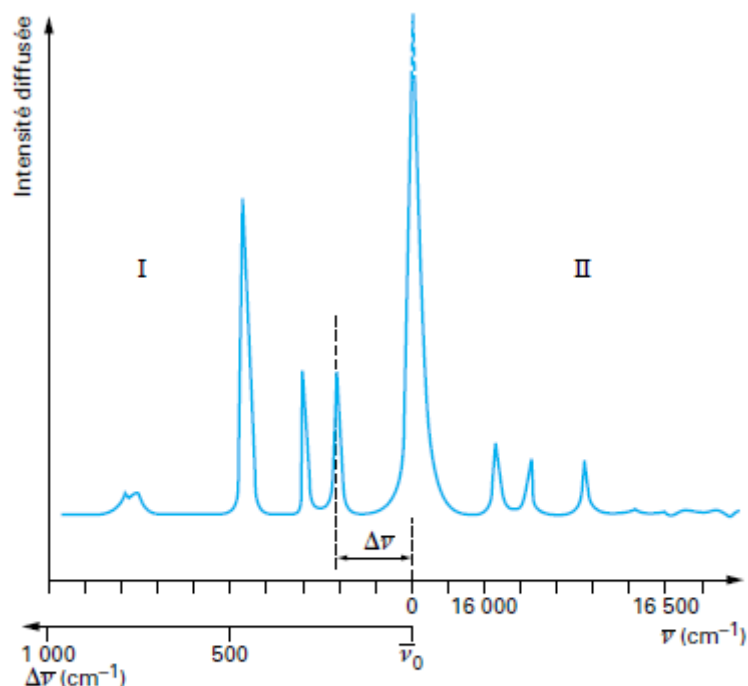
- son intensité, liée au nombre de molécules diffusantes ainsi qu'au mode de vibration considéré ;
- son état de polarisation, qui renseigne sur la symétrie du mode correspondant ;
- son profil, qui permet l'étude de mouvements ou d'interactions en phases condensées ou certaines déterminations de température en phase gazeuse.

Il est d'usage d'utiliser non pas la fréquence du rayonnement, mais une grandeur qui lui est proportionnelle, le nombre d'ondes :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Avec c vitesse de la lumière (3.10^8 m.s^{-1}) et λ longueur d'onde du rayonnement

Remarque : Dans la quasi-totalité des tables et des livres ou publications traitant de spectroscopie de vibration, l'unité de nombre d'ondes est le cm^{-1} (parfois dénommé Kayser). De plus, plutôt que de repérer les raies Raman par leur nombre d'ondes absolu, on préfère mettre en évidence la grandeur, caractéristique de la molécule, et indépendante du choix de la radiation excitatrice. C'est donc cette grandeur, qui est égale à l'écart de nombres d'ondes (exprimé en cm^{-1}) entre la raie Raman et la raie Rayleigh, et appelée nombre d'ondes relatif, que l'on fait apparaître sur les spectres pour les raies Stokes.



- $\bar{\nu}$ nombre d'ondes absolu
- $\Delta\bar{\nu}$ nombre d'ondes relatif
- $\bar{\nu}_0$ radiation excitatrice
- I raies Stokes
- II raies anti-Stokes

Cet effet consiste donc en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer à côté de la lumière diffusée sans changement de fréquence. Il est caractéristique de l'échantillon étudié et lié aux vibrations des édifices atomiques constituant l'échantillon observé. Ces applications sont basées sur quelques caractéristiques importantes de la spectrométrie Raman qu'il est utile de résumer :

- Le spectre caractéristique de l'échantillon peut en général être obtenu à partir de n'importe quel état de l'échantillon : gazeux (flamme ou plasma), liquide (pur ou en solution) ou solide (cristallin ou amorphe). En particulier, la très faible diffusion de la molécule d'eau fait de l'effet Raman un outil de choix pour l'étude des solutions aqueuses, par opposition à la spectroscopie infrarouge pour laquelle les bandes d'absorption de l'eau rendent les mesures impossibles ou très difficiles.
- Il s'agit d'une technique optique non destructive qui se satisfait d'échantillons de très petite taille (de l'ordre du micromètre cube) et qui en outre peut être utilisée à distance par l'intermédiaire de fibres optiques.
- Par ailleurs, la gamme actuelle des rayonnements d'excitation permet le plus souvent de s'affranchir du problème de la fluorescence et il est souvent possible de travailler sans préparation particulière de l'échantillon.
- Cette technique est donc susceptible d'applications nombreuses, même dans des milieux peu accessibles (haute pression, température extrême, environnement toxique ou radioactif).

En pratique, l'absorption du rayonnement infrarouge n'a lieu que si le mouvement de vibration du mode considéré induit une variation du moment dipolaire électrique de la molécule, alors que la diffusion Raman n'est observée que si une variation de la polarisabilité moléculaire est générée par le mode. Pour résumer, les liaisons pourvues d'un fort moment dipolaire, généreront des absorptions infrarouges importantes, alors que les liaisons covalentes, plus polarisables, participeront à des modes de vibration avec une activité Raman significative.

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

Table des matières

I.	Introduction	61
II.	Effet des solvants	62
1.	Spectroscopie UV-VIS-NIR	64
2.	Spectrométrie de masse	69
III.	Effet du pH	74
IV.	Conclusion.....	81
V.	Références	83
VI.	Annexe	87
1.	Annexe 1 : Spectrométrie de masse.....	87

I. Introduction

Lors du chapitre précédent, les conditions de synthèse des composés à clusters de la série $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br) ont été optimisées à partir des conditions reportées par McCarley *et al.* puis Koknat *et al.* Cela a permis d'obtenir des échantillons présentant une meilleure pureté avec des temps de synthèse réduits. La spécificité cristallographique de ces composés à clusters a été mise en évidence dans le chapitre précédent, ainsi que la difficulté de caractériser les composés à clusters à l'état solide au vu du peu de données spectroscopiques publiées dans la littérature. Plusieurs facteurs permettent de l'expliquer :

- i. Il n'existe pas de tables de données spectroscopiques dans le FIR comme cela existe dans le MIR pour les groupements organiques et peu de données ont été publiées ;
- ii. La compréhension de l'origine des propriétés d'absorption UV-VIS présente de nombreuses inconnues notamment du fait de la réactivité chimique des motifs à clusters face à la substitution et à l'oxydation. L'exacte composition des motifs à clusters n'est donc pas toujours connue notamment en solution. A ce propos, Schneider *et al.* [1] avaient émis des doutes quant à la composition des motifs à clusters (nature des ligands) en solution dont ils étudiaient les propriétés optiques.

Paradoxalement, depuis les années 60, les motifs à clusters octaédriques présentant un cœur $\{M_6X_{12}^i\}$ (avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br) ont été largement étudiés en solution au regard de leurs propriétés redox et de leurs propriétés d'absorption. Tout comme pour les études à l'état solide, ces études ont été menées très probablement sur des motifs à clusters dont les ligands apicaux (halogènes) sont partiellement substitués, au profit de molécules d'eau en particulier. L'objectif de ce chapitre est de rationaliser les conclusions reportées dans ces études en fonction des compositions et des conditions. Ces connaissances permettront d'appliquer *in fine* le bon protocole expérimental permettant de stabiliser et/ou de moduler les propriétés optiques des motifs à clusters dans le matériau final visé. Les conditions expérimentales en solution qui seront étudiées dans ce chapitre, sont en effet communes aux protocoles d'incorporation des motifs à clusters dans des matrices polymères ou sol-gel (i.e. nature du solvant, pH).

II. Effet des solvants

Dans les premiers temps après la découverte des composés à clusters de tantale par Chabrié en 1907 [2], Harned (en 1913) [3] observe que la dissolution dans l'eau du composé $Ta_6Br_{14} \cdot 8H_2O$ donne une couleur vert-émeraude très intense. Il rapporte aussi que dans certaines conditions, la solution change de couleur rapidement pour devenir vert-olive. Les études menées, à partir des années 60, ont alors démontré que le changement de couleur de la solution est une conséquence de l'oxydation des motifs à clusters. Logiquement, il fut démontré par la suite que ces clusters oxydés pouvaient être réduits, permettant ainsi de moduler les propriétés optiques des clusters par des dosages en solution (acide-base ou redox) et des dosages électrochimiques. [4-6]

L'analyse par spectroscopie UV-VIS en absorption des composés $K_4M_6X_{18}$ (avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br) dissous dans l'eau permet de comparer les propriétés optiques des motifs à clusters illustrés sur la figure 18. La solubilisation des poudres brutes de synthèses, contenant les composés à clusters dans l'eau, varie pour chaque échantillon, ce qui rend très délicat le contrôle de la concentration en motifs à clusters en solution. Par conséquent, les spectres présentés ont été normalisés par rapport à la bande d'absorption la plus intense entre 200 nm et 450 nm.

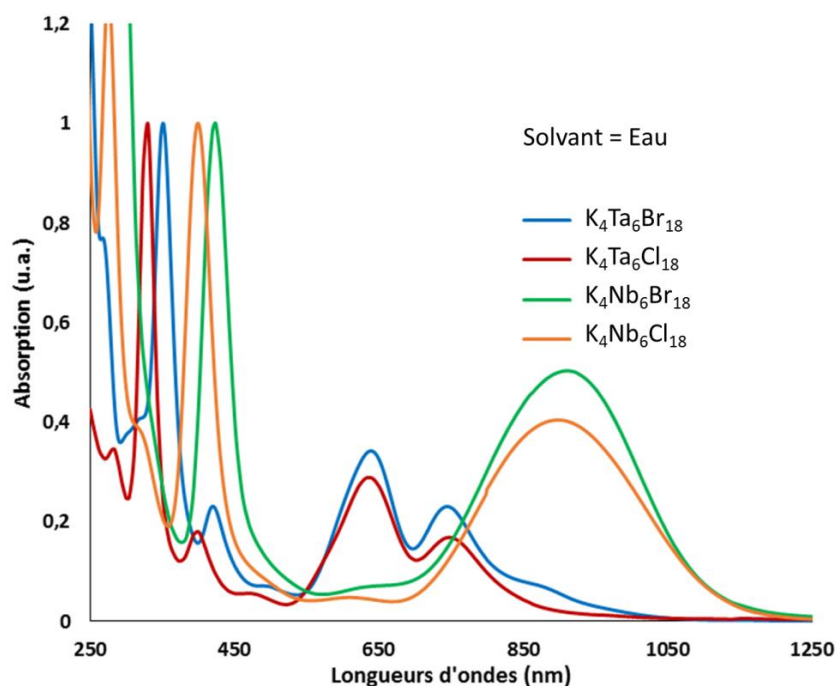


Figure 18. Spectres d'absorption des clusters de la série $K_4M_6X_{18}$ (M = Nb, Ta et X = Cl, Br) en solution aqueuse. Les spectres sont normalisés par rapport à la bande d'absorption la plus intense dans les UV.

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

Les motifs à clusters en solution présentent une bande d'absorption fine et très intense dans le domaine des UV, une grande transparence (transmission) dans le visible et quelques bandes d'absorption larges dans la partie du spectre d'absorption entre le visible et le NIR qui les définissent. Plusieurs remarques générales peuvent être faites au regard de ces spectres expérimentaux :

1. Le profil du spectre dépend majoritairement de la nature du métal ;
2. Les ligands modifient l'intensité de certaines bandes d'absorption. En revanche, la différence de concentration et la normalisation des spectres ne permet pas de déterminer si l'intensité augmente ou diminue quand les atomes de chlore sont substitués par des atomes de brome ;
3. Les ligands imposent un déplacement bathochrome (vers les plus grandes longueurs d'onde) des bandes d'absorption dans les UV et très légèrement dans la partie du spectre d'absorption entre le visible et le NIR.

De nombreuses études expérimentales et théoriques ont tenté de comprendre l'origine de chacune des bandes d'absorption qui caractérisent ces composés à clusters. Bien qu'elles ne soient pas toutes en accord sur le fond, ces études s'accordent à valider l'approximation qui consiste à ne considérer que le cœur de motif du cluster noté $\{M_6X_{12}^i\}$ en symétrie octaédrique (O_h). [7-10] Les propriétés des clusters sont alors presque toujours discutées en fonction de l'ion fictif $[M_6X_{12}^i]^{n+}$ où n = 2, 3 ou 4. Cinq excitations électroniques permises dans les domaines UV-VIS-NIR seraient à l'origine des propriétés d'absorption. Les transitions calculées sont de type métal \rightarrow métal dans les domaines VIS-NIR et ligands \rightarrow métal dans les UV.

Cette approximation, bien que très utile, ne rend pas compte du rôle des ligands apicaux ; soit ils ne sont pas pris en compte, soit ils ne sont pas énoncés clairement dans la formule chimique. Or, les spectres expérimentaux montrent des variations qu'il est important de comprendre lorsque l'on souhaite comprendre les relations entre la structure des clusters, leur comportement chimique et leurs propriétés optiques comme le soulignent quelques études :

- i. R. Quigley *et al.* [11] démontrent que le fait de substituer les ions chlorures Cl^- en positions apicales par des ligands $[AlCl_4]^{4-}$ permet d'observer un important déplacement positif de la valeur du potentiel standard d'oxydation dans le système $\{(Nb_6Cl_{12})Cl_x(AlCl_4)_{6-x}\}$ avec $x = 1-6$ ainsi que dans le système $\{(Ta_6Cl_{12})Cl_x(AlCl_4)_{6-x}\}$.

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

En solution à pH neutre, les potentiels standards d'oxydation sont significativement différents suivant la composition des clusters. Concernant les composés $M_6X_{14}.8H_2O$ en solution, la littérature [5] fait état des valeurs suivantes : $E_0 = 0,49$ V pour $[Ta_6Cl_{12}]^{2+/3+}$, $E_0 = 0,59$ V pour $[Ta_6Br_{12}]^{2+/3+}$ et $E_0 = 1,12$ V pour $[Nb_6Cl_{12}]^{2+/3+}$, sachant qu'il n'y a pas à notre connaissance de données publiées pour le cluster de cœur $\{Nb_6Br_{12}\}$. Depuis la première étude des motifs à clusters par électrochimie menée par R.E. McCarley *et al.*, [12] de nombreuses autres études ont été publiées dont celle citée précédemment :

- $[Ta_6Cl_{12}]^{n+/m+}$ [12-14]
- $[Ta_6Br_{12}]^{n+/m+}$ [1,12,15]
- $[Nb_6Cl_{12}]^{n+/m+}$ [12,16-20]

- ii. R. F. Schneider *et al.* [1] affirment, dans un premier temps, n'avoir aucune certitude quant à la nature des ligands apicaux sur les motifs à clusters des composés $(Et_4N)_n[(Nb_6Cl_{12}^i)Cl^a_6]$ (n = 2, 3 ou 4) dissous à chaud dans l'eau et l'éthanol. En revanche, ils démontrent que les ligands apicaux ne sont pas substitués dans le nitrométhane. Dans un second temps, ils notent que les bandes d'absorption dans l'eau, l'éthanol ou le nitrométhane ne sont pas aux mêmes positions. Leur hypothèse est alors que ces différences ne sont pas dues à un effet direct du solvant, mais plutôt des ligands apicaux. Ils rapportent aussi que les propriétés d'absorption du composé $(Et_4N)_2[(Nb_6Cl_{12}^i)Cl^a_6]$ dissous dans l'eau et dans l'éthanol sont sensiblement les mêmes que celles du composé $Nb_6Cl_{14}.7H_2O$ dans ces deux solvants.

Dans le cadre de cette étude, le rôle des ligands apicaux et leur niveau d'implication dans les propriétés d'absorption ainsi que le rôle du solvant seront analysés. Les résultats de ces recherches devraient aider à contrôler les propriétés d'absorption des clusters en solution.

1. Spectroscopie UV-VIS-NIR

Les motifs à clusters présentent des propriétés d'absorption qui évoluent en fonction de la composition ou de l'état d'oxydation du cœur $\{M_6X_{12}^i\}$, mais la nature des ligands apicaux n'est pas connue avec certitude selon les solvants utilisés ; ainsi, l'ion fictif $[M_6X_{12}^i]^{n+}$ avec n = 2, 3 ou 4 est généralement discuté. Cependant, dans certains cas, plusieurs motifs à clusters existent dans le même état d'oxydation mais pas la même charge, notamment dans le cas des complexes aquo-hydroxo $[(M_6X_{12}^i)(H_2O)^a_{6-x}(OH)^a_x]^{n+}$ avec M = Nb, Ta ; X = Cl, Br ; $0 \leq x \leq 6$

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

6 et $-4 \leq n \leq +2$. Aussi, l'utilisation du compte d'électrons de valence (VEC) effectif calculé, comme présenté ci-après par Crossman *et al.*, apparaît plus approprié pour discuter des propriétés [21].

Dans le cas de l'ion $[(Ta_6Br^{i}_{12})^{2+}]$, chacun des six atomes de tantale apportent cinq électrons de valence (Ta : $[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^3$). Les douze ligands halogènes X prennent chacun un électron de valence. Il reste alors 18 électrons de valence auxquels il faut retrancher deux, pour prendre en compte la charge (+2) du cœur, ce qui nous amène à avoir 16 électrons de valence. Ce calcul est aussi valable en prenant en considération les ligands apicaux comme le montrent les calculs ci-dessous :

$$VEC([(Ta_6Br^{i}_{12})Br^a_6]^{4-}) = 6 \times 5 + 18 \times (-1) + 4 = 16$$

$$VEC([(Ta_6Br^{i}_{12})(H_2O)^a_6]^{2+}) = 6 \times 5 + 12 \times (-1) + 6 \times 0 - 2 = 16$$

De plus, les clusters peuvent subir des oxydations ce qui donnera des VEC = 16, 15 ou 14 suivant que les motifs aient perdu zéro, un ou deux électrons.

Ce calcul simple illustre la possibilité que deux motifs de charges opposées (exemple $[(Ta_6Br^{i}_{12})Br^a_6]^{4-}$ et $[(Ta_6Br^{i}_{12})(H_2O)^a_6]^{2+}$) puissent présenter le même cœur de motif à cluster $[M_6X^{i}_{12}]^{2+}$, et donc à priori des propriétés optiques similaires d'après les études mentionnées précédemment. En revanche, ces motifs n'auront pas le même comportement en solution.

Dans un premier temps, les quatre composés que nous étudions ($K_4Ta_6Br_{18}$, $K_4Ta_6Cl_{18}$, $K_4Nb_6Br_{18}$, $K_4Nb_6Cl_{18}$) sont mis en solution dans différents solvants (eau, méthanol, éthanol et acétone). Il est à noter que les solvants utilisés (pureté supérieure à 99%) n'ont pas été distillés avant usage et les manipulations et le stockage ont été faits sans contrôle des conditions hygrométriques ou atmosphériques. La figure 19 illustre l'effet du solvant sur les propriétés d'absorption des clusters en solution.

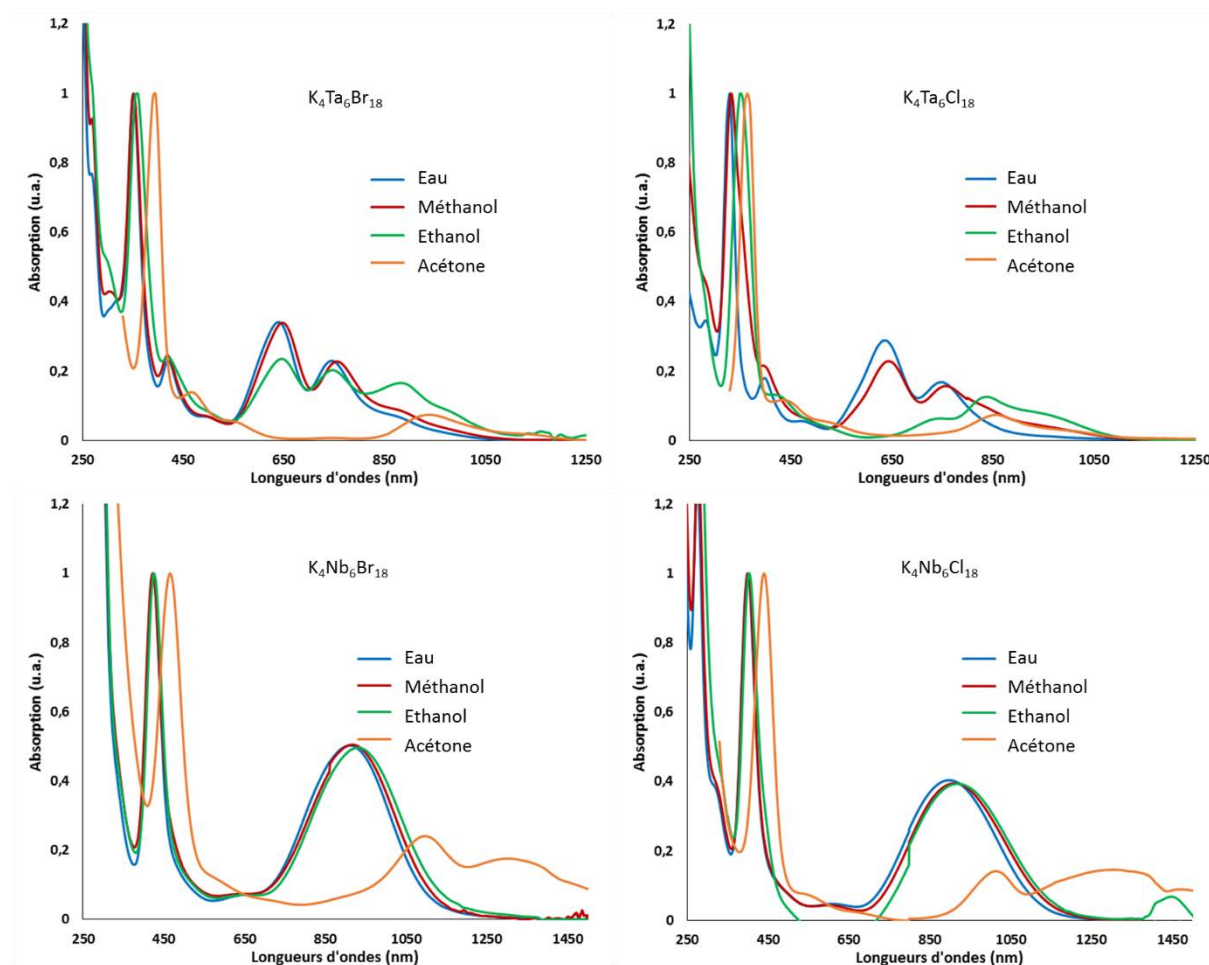


Figure 19. Spectres d'absorption normalisés par rapport à la bande d'absorption entre 300 nm et 450 nm des clusters après mise en solution des composés $K_4M_6X_{18}$ (M = Nb, Ta et X = Cl, Br) dans l'eau, le méthanol, l'éthanol et l'acétone.

L'analyse des spectres permet d'apprécier les différences de comportement des clusters suivant la composition. Dans l'eau, les motifs sont systématiquement des motifs de VEC = 16. Dans l'acétone, les motifs subissent visiblement une oxydation car les spectres d'absorption enregistrés sont caractéristiques de motifs de VEC = 15 ou 14 au regard des résultats issus de la littérature.

La comparaison des spectres mesurés et ceux présentés par C. L. Hussey *et al.* [22] et R. Quigley *et al.* [20] obtenus lors d'un suivi des propriétés spectroscopiques associé à une voltammétrie cyclique permet d'identifier les motifs en solution dans les solvants. Les spectres d'absorption des motifs $[Ta_6Cl_{18}]^{4-/3-/2-}$ obtenus par suivi spectroscopique UV-VIS-NIR sont présentés sur la figure 20.

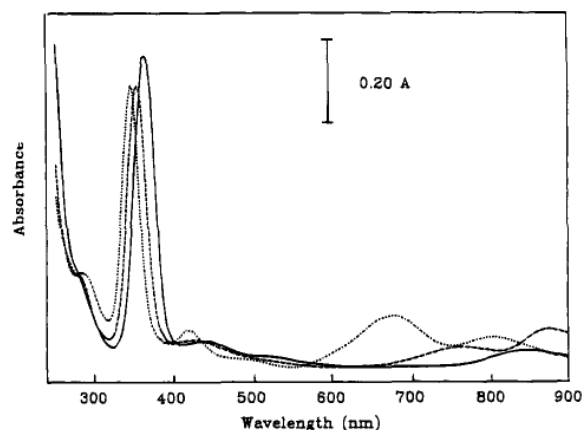
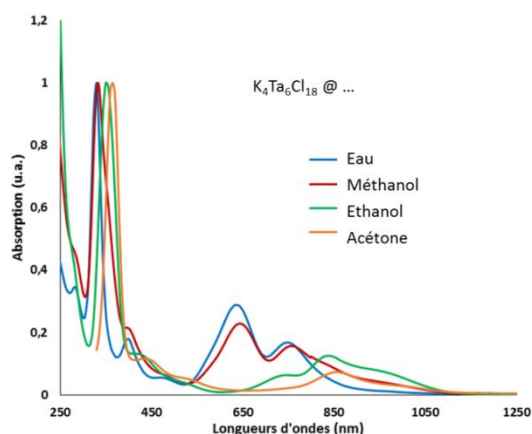


Figure 5. Electronic absorption spectra of a 2.58×10^{-4} M solution of $[\text{MeEtim}]_2[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_6]$ in $\text{CH}_3\text{CN}/0.20 \text{ M } [(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$ containing $0.33 \text{ M } [\text{MeEtim}]\text{Cl}$: (—) before reduction; (···) after exhaustive reduction at -0.50 V ; (- - -) after exhaustive reduction at -1.10 V . The cell path length was 1.00 mm .

Figure 20. (Gauche) Spectres d'absorption normalisés du composé $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$ solubilisé dans différents solvants. (Droite) Copie des spectres d'absorption du composé $(\text{MeEtim})_2\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$ solubilisé dans l'acétonitrile avant et après réduction par électrochimie $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ (- - -), $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{3-}$ (···), $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$ (—) obtenus par C. L. Hussey *et al.* [22].

Outre les modifications importantes des bandes d'absorption au-delà des longueurs d'onde de 500 nm , le déplacement de la bande d'absorption la plus intense dans l'UV semble caractéristique d'une oxydation. Un déplacement de $-0,294 \text{ eV}$ ($-0,107 \text{ eV}$ pour R. Quigley *et al.*) de celle-ci, lors de la première oxydation à un électron (éthanol), est relevable sur les spectres mesurés, puis un nouveau déplacement de $-0,065 \text{ eV}$ ($-0,14 \text{ eV}$ pour R. Quigley *et al.*) lors de la seconde oxydation (acétone). Cela permet ainsi l'identification des motifs de $\text{VEC} = 16$ dans l'eau, de $\text{VEC} = 15$ dans l'éthanol et de $\text{VEC} = 14$ dans l'acétone. Il semble qu'il y ait un mélange de motifs de $\text{VEC} = 16$ et 15 dans le méthanol, avec majoritairement des motifs de $\text{VEC} = 16$. Les déplacements des bandes d'absorption sur les spectres mesurés sont différents de ceux des spectres publiés par C. L. Hussey *et al.*. L'effet de la polarité du solvant (solvatochromie) pourrait être la cause. Concernant les motifs à clusters de niobium (figure 21), l'attribution est plus compliquée, car les solvants ne permettent d'obtenir que deux motifs sur les trois possibles. Il n'y a pas de doute concernant la présence de motifs de $\text{VEC} = 16$ dans l'eau, le méthanol et l'acétone. En revanche, dans l'acétone, des motifs de $\text{VEC} = 15$ ou 14 sont envisageables. L'absence de données spectroscopiques au-delà de 900 nm ne permet pas de trancher. En effet, une ou plusieurs bandes larges dans un spectre dans le NIR de composés à cluster indique que des excitations électroniques de très basses énergies, souvent nombreuses, sont caractéristiques des systèmes dits « à couche ouverte » (i.e. configuration électronique avec un électron célibataire). Cela tend à conclure que dans ce cas, le motif en solution dans l'éthanol doit être de $\text{VEC} = 15$. Les expériences n'ont pas permis de

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

mettre en évidence un troisième motif qui, par conséquent, correspondrait au motif de VEC = 14, mais les calculs présentés dans le chapitre suivant vont dans ce sens.

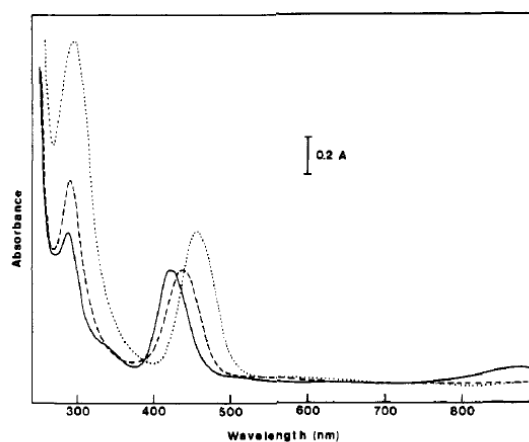
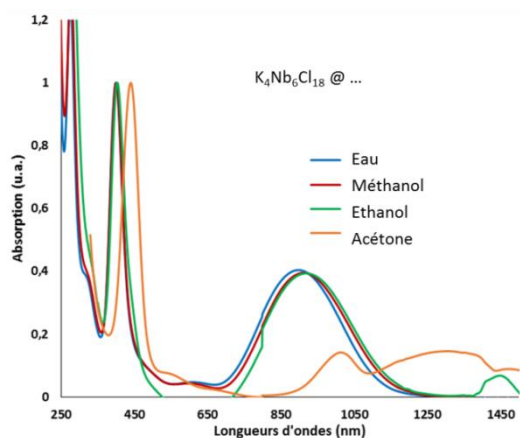


Figure 2. Absorption spectra of niobium chloride clusters in the 44.4/55.6 mol % melt at room temperature: (—) 0.480 mM solution of $[\text{MeEtim}]_3[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_6]$ after reduction at -0.40 V; (---) foregoing solution after oxidation at 0.25 V; (- - -) 0.573 mM solution of $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ after oxidation at 0.56 V. The cell path lengths were 1.00 mm.

Figure 21. (Gauche) Spectres d'absorption normalisés du composé $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$ solubilisé dans différents solvants. (Droite) Copies des spectres d'absorption du composé $(\text{MeEtim})_3\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$ solubilisé dans l'acétonitrile après réduction et deux oxydations par électrochimie. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4+}$ (—), $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3+}$ (- - -), $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{2+}$ (. . .) obtenus par R. Quigley *et al.* [20].

Pour les bromures (figure 19), l'identification de l'état d'oxydation des motifs est sensiblement le même que pour les analogues chlorés. On retrouve une différence notable néanmoins pour la solution de motifs à clusters de tantale dans le méthanol, dans lequel il semble qu'il y ait un mélange de motifs de VEC = 16 et 15 avec majoritairement des motifs de VEC = 16.

Il est intéressant de noter que le ratio de motifs VEC = 15/VEC = 16 n'est pas équivalent dans le méthanol à celui rencontré dans l'éthanol. De plus, suivant la composition, le comportement chimique des clusters est différent, les composés chlorés étant plus sensibles à l'oxydation que les bromés. Cette observation confirme les mesures des potentiels standards d'oxydation mentionnées en début de chapitre.

Ainsi, lors de l'oxydation du motif de VEC = 16, l'ensemble du spectre subit un déplacement bathochrome (vers les plus grandes longueurs d'onde). Lors de l'oxydation du motif de VEC = 15 vers le motif VEC = 14, seulement quelques bandes dans l'UV subissent un déplacement bathochrome. Les bandes d'absorption dans le NIR se superposent (convolution) car seule leur intensité semble modifiée. Les observations faites grâce à la simple mise en solution des composés à clusters dans différents solvants permettent de confirmer que :

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

1. connaître le VEC et la composition du cœur de motif à cluster $\{M_6X_{12}^i\}$ permet de donner une indication hypothétique quant aux propriétés d'absorption des clusters ;
2. l'effet de la composition permet d'observer des différences de comportement pour les motifs à clusters ;
3. l'effet principal du solvant ne semble pas être simplement du solvatochromisme, mais qu'il a un effet sur le comportement chimique des clusters (oxydation voire substitution de ligands).

Au regard des propriétés optiques des clusters dans les différents solvants, il peut être établi que les motifs à clusters présentant un cœur $\{Ta_6Cl_{12}^i\}$ sont les plus intéressants de la série pour l'application visée, en ce qui concerne leur couleur et leur propriété d'absorption dans l'UV. Tandis que ceux présentant un cœur $\{Nb_6X_{12}^i\}$ avec X = Cl ou Br sont les plus intéressants pour l'absorption dans le NIR (figure 22).

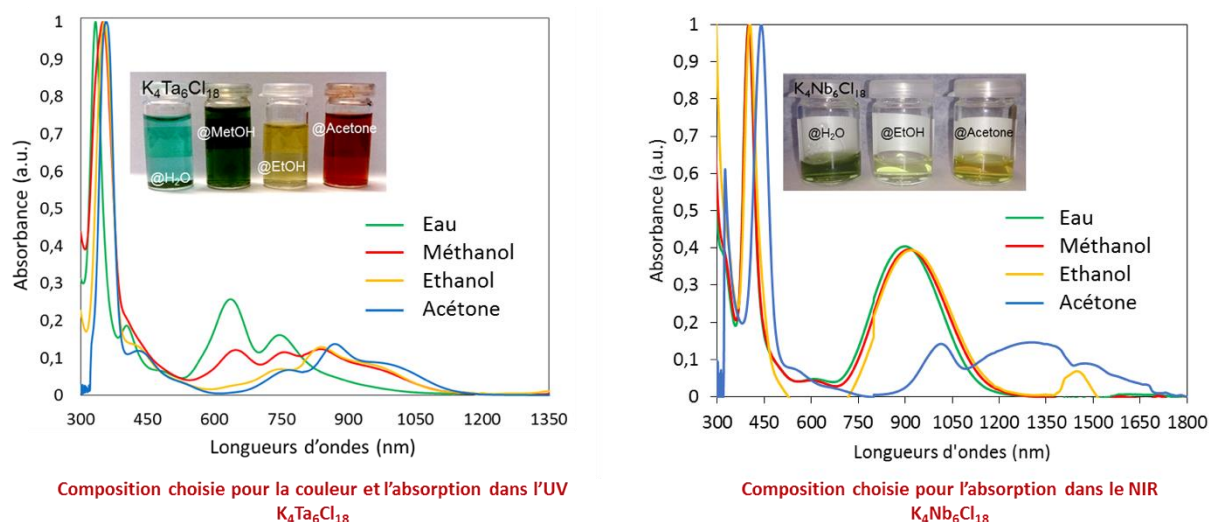


Figure 22. Spectres d'absorption des solutions contenant les motifs à clusters présentant les meilleures propriétés optiques au regard des applications ciblées.

2. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (Annexe 1) est une technique expérimentale permettant de déterminer la masse et la charge d'ions présents dans la solution. Ainsi, il est possible de déterminer si les spectres d'absorption sont le fruit d'un ou de plusieurs motifs de charge non nulle et si le motif à cluster a subi des oxydations et/ou des substitutions lors de sa solubilisation. Une incertitude demeure sur les espèces neutres qui ne peuvent pas être détectées.

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

Les mesures et les analyses des données ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut Lumière-Matière de l'université de Lyon 1. Les mesures ont été effectuées sur deux instruments commerciaux avec une source ESI (ionisation par électronébuliseur) ou nanospray pour l'acétone ; un appareil de type « linear trap » (LTQ Velos) et l'autre de type « QTOF ». Le QTOF permet, entre autres, de travailler dans des conditions plus douces que le LTQ Velos et de vérifier l'effet de la technique de mesure sur les résultats. Dans le LTQ Velos, les entités moléculaires chargées sont retenues dans une chambre au moyen d'un quadripôle, ce qui permet de sélectionner un ion précis dans la solution et de réaliser sur celui-ci différentes expériences. En particulier, il est possible de mesurer des énergies de liaisons ou encore de mesurer le spectre d'absorption de cet ion, grâce à un laser à longueur d'onde modulable couplé à l'appareil.

Les échantillons ont été préparés de manière à atteindre une concentration en clusters d'environ $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans leur solvant d'origine (i.e. eau, méthanol, éthanol et acétone). Pour chacune des solutions, les mesures ont été faites avec la source en mode positif puis en mode négatif, afin de détecter respectivement les motifs à cluster négatifs et les motifs positifs. Les principaux résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau 13.

Tableau 13. Ions détectés par spectrométrie de masse avec une source ESI en mode positif et négatif ($0 \leq x \leq 6$) de solution de $K_4M_6X_{18}$ (M = Nb, Ta et X = Cl, Br) dans l'eau, le méthanol, l'éthanol et l'acétone.

$K_4Ta_6Cl_{18}$	Eau	$[(Ta_6Cl_{12}^i)(H_2O)_6^a]^{2+}$	-
	Méthanol	$[(Ta_6Cl_{12}^i)(H_2O)_{6-x}^a(MeOH)_x^a]^{2+}$	$[(Ta_6Cl_{12}^i)Cl_6^a]^{2-}$
	Ethanol	$[(Ta_6Cl_{12}^i)(H_2O)_{6-x}^a(EtOH)_x^a]^{2+}$	$[(Ta_6Cl_{12}^i)Cl_6^a]^{2-}$
	Acétone	-	$[(Ta_6Cl_{12}^i)Cl_6^a]^{2-}$
$K_4Ta_6Br_{18}$	Eau	$[(Ta_6Br_{12}^i)(H_2O)_6^a]^{2+}$	-
	Méthanol	$[(Ta_6Br_{12}^i)(H_2O)_{6-x}^a(MeOH)_x^a]^{2+}$	Fragments
	Ethanol	$[(Ta_6Br_{12}^i)(H_2O)_{6-x}^a(EtOH)_x^a]^{2+}$	-
	Acétone	-	$[(Ta_6Br_{12}^i)Br_6^a]^{2-}$
$K_4Nb_6Cl_{18}$	Eau	$[(Nb_6Cl_{12}^i)(H_2O)_6^a]^{2+}$ $[(Nb_6Cl_{12}^i)(H_2O)_5^a(OH)_1^a]^{1+}$	-
	Méthanol	$[(Ta_6Br_{12}^i)(H_2O)_{6-x}^a(MeOH)_x^a]^{2+}$	$[(Nb_6Cl_{12}^i)Cl_6^a]^{2-}$ + Fragments
	Ethanol	$[(Nb_6Cl_{12}^i)(H_2O)_{6-x}^a(EtOH)_x^a]^{2+}$ $[(Nb_6Cl_{12}^i)(H_2O)_{5-x}^a(EtOH)_x^a(OH)_1^a]^{1+}$	-
	Acétone	-	$[(Nb_6Cl_{12}^i)Cl_6^a]^{2-}$ $[(Nb_6Cl_{12}^i)Cl_5^a]^{2-}$

$K_4Nb_6Br_{18}$	Eau	$[(Nb_6Br_{12}^i)(H_2O)_6]^a_{2+}$ $[(Nb_6Br_{12}^i)(H_2O)_5(OH)_1]^a_{1+}$	-
	Méthanol	Fragments	Fragments
	Ethanol	$[(Nb_6Br_{12}^i)(H_2O)^{a-x}(EtOH)_x]^a_{2+}$ $[(Nb_6Br_{12}^i)(H_2O)^{a-x}(EtOH)_x(OH)_1]^a_{1+}$	-
	Acétone	-	Polydispersité

Les mesures révèlent que les clusters mis en solution dans les solvants (eau, méthanol, éthanol, acétone) subissent des oxydations, mais aussi des substitutions. Deux types de motifs à clusters sont alors « majoritairement » présents en solution : $[(M_6X_{12}^i)(L)_6]^a_{2+}$ (L = eau, solvant) (VEC = 16) et $[(M_6X_{12}^i)X^a_6]^a_{2-}$ (VEC = 14). Les mécanismes sont illustrés sur la figure 23.

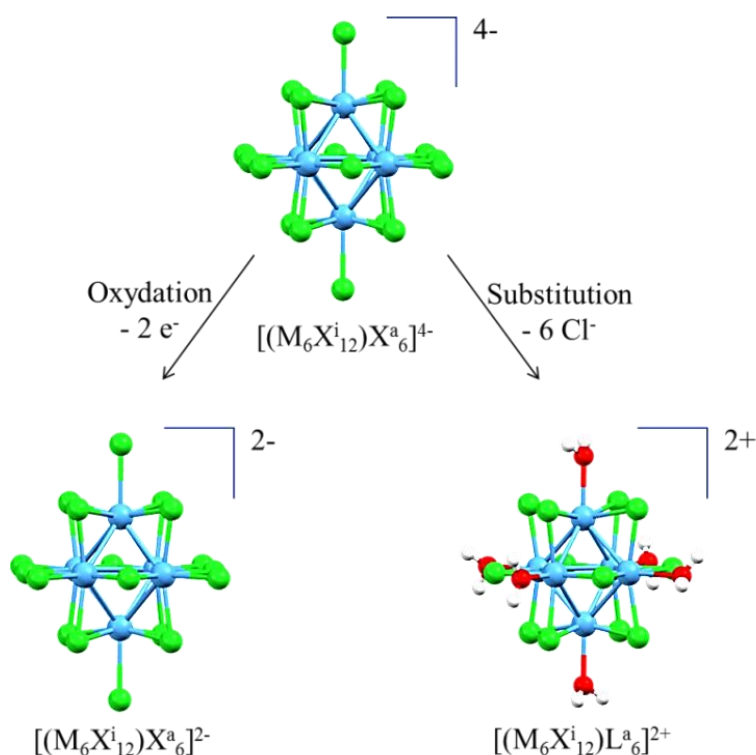


Figure 23. Illustration des phénomènes d'oxydation ou de substitutions (L = eau, solvant) pouvant avoir lieu en solution après solubilisation d'un composé de la série $K_4M_6X_{18}$ (M = Nb, Ta et X = Cl, Br).

Dans l'eau, seul le motif $[(Ta_6X_{12}^i)(H_2O)_6]^{2+}$ (VEC = 16) est mesuré ce qui indique que les motifs subissent spontanément des substitutions, mais pas d'oxydation. Les clusters de niobium ont tendance parallèlement aux substitutions, à perdre un proton, d'où la présence simultanée de deux motifs de charge non nulle : $[(Nb_6X_{12}^i)(H_2O)_6]^{2+}$ (VEC = 16) et $[(Nb_6X_{12}^i)(H_2O)_5(OH)_1]^{1+}$ (VEC = 16). Ce comportement permet de comprendre pourquoi les solutions aqueuses contenant des motifs à clusters sont légèrement acides (pH \approx 4,5-5 mesuré

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

pour $K_4Ta_6Cl_{18}$ dissous dans l'eau). Des expériences complémentaires montrent que les solutions contenant des motifs au niobium présentent une plus forte acidité.

Dans l'acétone, les motifs détectés de formule $[(Ta_6X^{i}_{12})X^a_6]^{2-}$ (VEC = 14) subissent des oxydations, mais pas de substitution. L'analyse est plus compliquée concernant les clusters de niobium, car le signal mesuré est de faible intensité. Les ions détectés sont des motifs à clusters de formule $[(Nb_6Cl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4-}$ (VEC = 16) qui peuvent perdre jusqu'à deux électrons, et une certaine fraction perd un atome de chlore. Les deux ions majoritaires mesurés sont alors $[(Nb_6Cl^{i}_{12})Cl^a_6]^{2-}$ (VEC = 14) et $[(Nb_6Cl^{i}_{12})Cl^a_5]^{2-}$ (VEC = 15). La solution contenant les motifs à clusters $[(Nb_6Br^{i}_{12})Br^a_6]^{2-}$ (VEC = 14) conduit à un signal mesuré encore plus faible. Des motifs cationiques sont mesurés sans montrer de pic d'ion majoritaire identifiable comme illustré sur la figure 24.

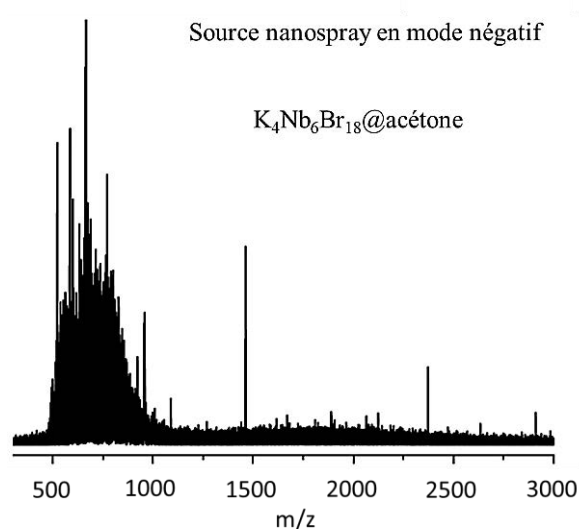


Figure 24. Spectre de masse de la solution de $K_4Nb_6Br_{18}$ dissous dans l'acétone enregistré avec une source nanospray en mode négatif.

Une polydispersité d'ions importante est détectée dans la solution ionisée. Cela pourrait être dû à la présence de nombreux agrégats, ce qui correspondrait à l'apparition de dépôts sur la paroi du tube de stockage.

Dans le méthanol et l'éthanol, les mesures indiquent la présence d'un mélange des motifs $[(Ta_6Br^{i}_{12})(H_2O)^{a}_{6-x}(solvant)^a_x]^{2+}$ et $[(Ta_6Br^{i}_{12})Br_6]^{2-}$ en accord avec l'analyse des spectres d'absorption. Dans le méthanol pour les composés chlorures (de type $K_4M_6Cl_{18}$), les deux motifs ioniques majoritaires sont $[(M_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^{a}_{6-x}(MeOH)^a_x]^{2+}$ ($0 \leq x \leq 6$) (VEC = 16) et $[(M_6Cl^{i}_{12})Cl^a_6]^{2-}$ (VEC = 14). Pour les clusters de formule générale $K_4M_6Br_{18}$, seul le motif $[(Ta_6Br^{i}_{12})(H_2O)^{a}_{6-x}(MeOH)^a_x]^{2+}$ ($0 \leq x \leq 6$) (VEC = 16) est mesuré. Pour M = Nb, aucune

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

espèce majoritaire n'est présente dans la solution mais seulement des fragments sont détectés. Aucun motif oxydé n'a été mesuré, contrairement à l'hypothèse faite lors de l'observation des spectres d'absorption UV-VIS expérimentaux. Concernant les composés au niobium, les ions détectés ne sont que des fragments de clusters (voir figure 25).

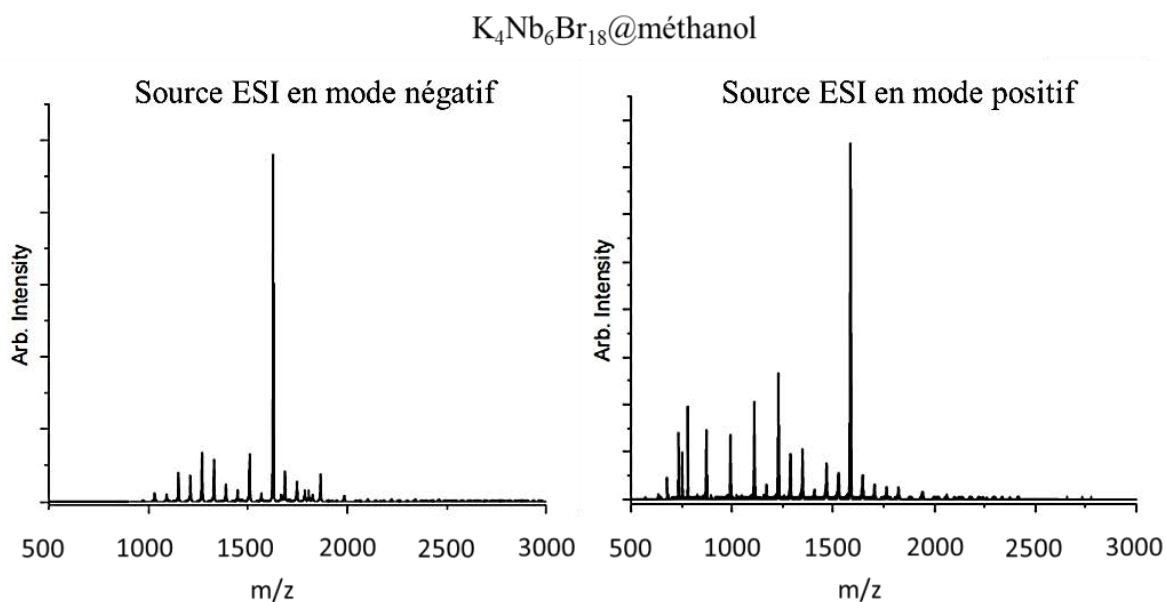


Figure 25. Spectre de masse de la solution de $K_4Nb_6Br_{18}$ dissous dans le méthanol enregistré avec une source ESI est en mode négatif et positif.

Dans l'éthanol, le cluster $K_4Ta_6Cl_{18}$ donne deux motifs ioniques majoritaires $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)^{a-x}(EtOH)_x]^{2+}$ ($0 \leq x \leq 6$) (VEC = 16) et $[(Ta_6Cl_{12})Cl_6]^{2-}$ (VEC = 14) tandis que $K_4Ta_6Br_{18}$ ne donne que $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)^{a-x}(EtOH)_x]^{2+}$ ($0 \leq x \leq 6$) (VEC = 16). Les clusters de niobium donnent deux types de motifs : $[(Nb_6X_{12})(H_2O)^{a-x}(EtOH)_x]^{2+}$ ($0 \leq x \leq 6$) (VEC = 16) et $[(Nb_6Cl_{12})(OH)_1(H_2O)^{a-x}(EtOH)_x]^{1+}$ ($0 \leq x \leq 6$) (VEC = 16).

Cette étude de spectrométrie de masse a permis de conduire à des résultats nouveaux qui mettent en évidence l'existence d'équilibres chimiques relativement complexes, dans lesquels sont impliqués des mécanismes d'oxydation ou de substitution, mais jamais de manière concomitante sur un couple motif/solvant. Elle confirme que les motifs à clusters sont des composés présentant une forte réactivité face à leur environnement, ici le solvant. Cette étude a aussi permis de mettre en évidence qu'il existe un équilibre entre plusieurs réactions ayant lieu sur les motifs à clusters en fonction du solvant. Ces réactions non totales conduisent à l'oxydation, la substitution des ligands apicaux ou encore la déprotonation des motifs à clusters. Enfin, les mécanismes sont propres à chaque composition chimique des motifs à cluster. Les composés chlorures présentent plus souvent des motifs oxydés que les bromures.

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

Les clusters de tantale semblent plus stables que les clusters de niobium. Les chlorures sont moins sensibles que les bromures vis-à-vis de la fragmentation.

La quantité de trace d'eau des solvants utilisés n'est pas connue, il n'est donc pas possible d'aller plus loin dans les conclusions. Le rôle du solvant dans le mécanisme d'oxydation n'a pas pu être déterminé. Cependant, une série d'expériences réalisées sous atmosphère inerte (technique de Schlenk sous argon) en utilisant à chaque fois un solvant sec dans lequel a été mis à buller de l'argon, a montré que les solutions (eau, éthanol, acétone) changent de couleur de la même manière.

Malgré le peu d'études sur les composés $K_4M_6X_{18}$ (avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br) en solution, de nombreuses études à l'état solide sur monocristaux confirment l'existence de composés avec des motifs à clusters présentant des substitutions. Cependant, les propriétés optiques n'ont pas été systématiquement mesurées. [23-45].

Bien qu'identifiés par spectroscopie d'absorption UV-VIS en solution dans l'éthanol, les ions $[Ta_6Cl_{18}]^{3-}$ n'ont pas été détectés par spectrométrie de masse. Aucun autre ion de VEC = 15 n'a par ailleurs été détecté par ESI-MS. Il est possible que ces ions soient instables dans les conditions rencontrées lors de l'analyse (spray, ionisation, migration, réactivité...). De la même façon, les espèces du type $[(M_6X_{12}^i(H_2O)_5(OH)_1)]^{1+}$ n'ont pas été détectées pour M = Ta. Afin d'apporter des éléments supplémentaires, quant à l'attribution des spectres d'absorption aux motifs mesurés par spectrométrie de masse, des mesures d'absorption *in situ* sur des motifs isolés dans l'appareil (LTQ Velos) seront menées prochainement.

III. Effet du pH

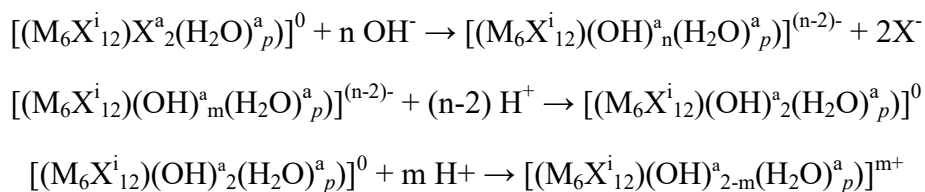
L'incorporation des clusters dans des matrices notamment par procédé sol-gel nécessite de comprendre le comportement général (changements de couleurs, précipitations) des motifs vis-à-vis du pH. Une étude de titrage pHmétrique en solution aqueuse de motifs à clusters a été menée en conséquence.

Sheldon [46-50] a apporté de nombreuses informations concernant la compréhension du comportement chimique des motifs à clusters de molybdène vis-à-vis du pH. Par la suite, Allen et *al.* [51] se sont intéressés au titrage acido-basique des clusters de la série $[(M_6X_{12}^i X^a_2 (H_2O)_4)].7H_2O$ (avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br) pour lesquels ils ont pu mettre en évidence une instabilité plus importante que les analogues au molybdène.

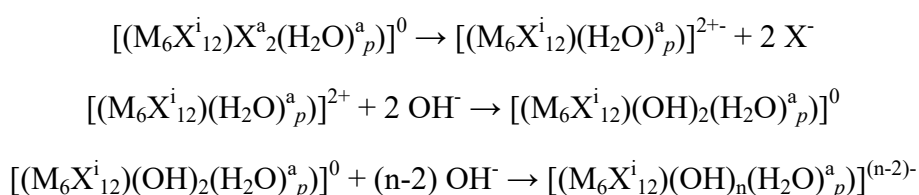
Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

Le système d'équilibre aquo-hydroxo rencontré dans les solutions aqueuses de composés $[(M_6X_{12}^i) X_2^a (H_2O)^a_4] \cdot 7H_2O$ serait le suivant :

Ajout d'acide à une solution basique



Ajout de base à une solution acide



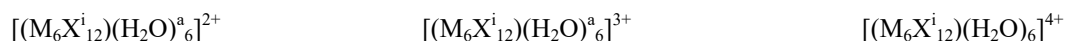
L'ajout d'acide et/ou de base permet d'obtenir la même famille de composés de la série des complexes aquo-hydroxo $[(M_6X_{12}^i)(OH)_n(H_2O)^a_p]^{(n-2)-}$ où p représente un degré d'hydratation inconnu, en sachant tout de même qu'il y a au minimum six ligands apicaux dans ces composés.

Brničević et *al.* [4] ont aussi publié une étude permettant de comparer le comportement chimique d'un composé semblable $M_6X_{14} \cdot 8H_2O$ lors d'un titrage acido-basique, mais cette fois dans différentes conditions de température, d'atmosphère et avec des mélanges de solvant. Leurs résultats confirment la possibilité de réactions acido-basique sur les motifs à clusters et ajoutent que le cœur de motif à cluster $\{M_6X_{12}^i\}$ peut subir des oxydations suivant le pH de la solution. Cette découverte nous conduit à devoir également considérer de tels motifs dans l'analyse. Initialement, la série comprend sept motifs $[(M_6X_{12}^i)(OH)_n(H_2O)^a_p]^{(n-2)-}$ de VEC = 16 avec $n = 0 - 6$ et p représente un degré d'hydratation inconnu. Or, prendre en compte les motifs oxydés revient à tripler le nombre de motifs possibles. Il y a donc vingt et un motifs hypothétiques que nous avons reportés dans le tableau 14.

Tableau 14. Détails des complexes aquo-hydroxo hypothétiques dans notre système en solution aqueuse

VEC = 16	VEC = 15	VEC = 14
$[(M_6X_{12}^i)(OH)_6]^{4-}$	$[(M_6X_{12}^i)(OH)_6]^{3-}$	$[(M_6X_{12}^i)(OH)_6]^{2-}$
$[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_1(OH)_5]^{3-}$	$[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_1(OH)_5]^{2-}$	$[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_1(OH)_5]^{1-}$
$[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_2(OH)_4]^{2-}$	$[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_2(OH)_4]^{1-}$	$[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_2(OH)_4]^0$
$[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_3(OH)_3]^{-}$	$[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_3(OH)_3]^0$	$[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_3(OH)_3]^{1+}$
$[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_4(OH)_2]^0$	$[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_4(OH)_2]^{1+}$	$[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_4(OH)_2]^{2+}$
$[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_5(OH)_1]^+$	$[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_5(OH)_1]^{2+}$	$[(M_6X_{12}^i)(H_2O)_5(OH)_1]^{3+}$

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

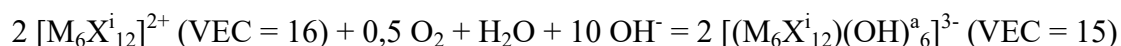


Il est intéressant de noter que les mécanismes substitutions/oxydations seraient réversibles d'après leurs expériences. L'oxydation des motifs en solution se ferait par le dioxygène de l'air comme proposé ensuite :

En condition suffisamment acide



En condition suffisamment basique



L'oxydation peut se poursuivre en condition basique, jusqu'à l'obtention de motifs $[M_6X_{12}^i]^{4+}$ (VEC = 14) en présence d'un flux d' O_2 , de H_2O_2 ou autre, donnant ainsi une solution rouge. Enfin, l'ajout d'hydroxyde en grande quantité ($> 10 OH^- / \{M_6X_{12}^i\}$) mène à la destruction du complexe, qui se transforme alors en un oxyde M_2O_5 possiblement hydraté dans certaines conditions comme le montrent aussi Hughes *et al.* [52]

L'objectif ici est de vérifier si les observations qui ont pu être faites sur les composés $[(M_6X_{12}^i) X^a_2 (H_2O)_4] \cdot 7H_2O$ sont aussi valables sur les composés $K_4[(M_6X_{12}^i)X^a_6]$ dissous dans l'eau. Les articles cités précédemment précisent que les quatre composés se comportent de la même manière. Les résultats présentés ici ne sont illustrés que par le composé $K_4Ta_6Cl_{18}$, car les changements de couleur sont les plus évidents.

Le suivi ultra rapide des propriétés d'absorption UV-VIS a été mené grâce à un spectrophotomètre pouvant enregistrer des spectres toutes les dix microsecondes. L'évolution du pH ne peut pas être suivie durant cette mesure.

Dans un premier temps, 100 mg de composé $K_4Ta_6Cl_{18}$ ont été dissous dans 5 mL d'eau et le pH a été ajusté à 1 par ajouts d'acide chlorhydrique. Une solution de potasse à $0,297 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ molaire de quelques millilitres a été préparée pour le dosage. Cette dernière est ajoutée le plus vite possible dans la solution à titrer sous agitation. Les mesures ont été déclenchées pendant que la solution de potasse est versée. La solution change instantanément de couleur en passant d'une couleur bleu-vert à une couleur marron-rouge. L'expérience a été reproduite deux fois pour se focaliser sur des domaines de longueurs d'onde différents ; une entre 250 nm et 650 nm, et l'autre plus large entre 350 nm et 1000 nm. La figure 26 est une compilation des spectres d'absorption UV-VIS enregistrés.

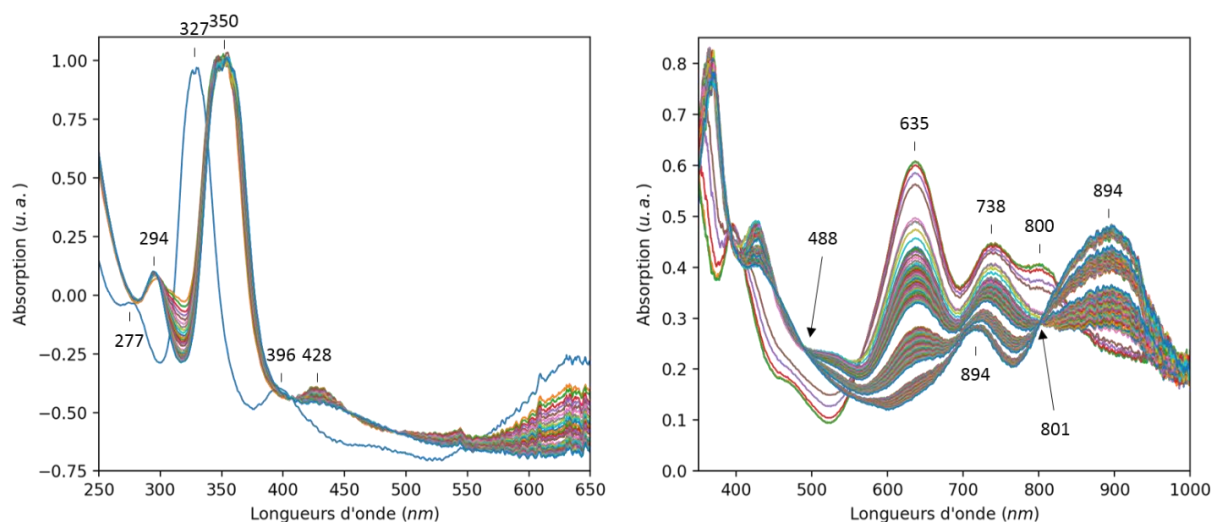


Figure 26. Compilation des spectres d'absorption mesurés lors de l'ajout d'une quantité suffisante de potasse (pH = 14) dans une solution aqueuse acide (pH = 1) contenant des motifs $\{Ta_6Cl_{18}\}$. Les positions des bandes sont indiquées par des tirets et les points isobestiques par des flèches.

Plusieurs points sont mis en évidence grâce à ce suivi. Par ordre chronologique :

1. Trois sauts des pics d'absorptions et donc quatre motifs sont identifiables.
2. Le premier motif en solution subit une oxydation (déplacement bathochrome).
3. Deux sauts de pH et trois motifs (VEC = 15) sont visiblement en équilibre du fait des deux points isobestiques identifiés à 488 nm et 801 nm.

Hormis le premier motif $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_6]^{2+}$, identifié par les mesures de spectrométrie de masse, il est nous est impossible de déterminer la composition des autres motifs. Nous savons cependant qu'il s'agit de motifs de VEC = 15, ce qui réduit les possibilités à sept. En outre, nous n'observons pas de perte d'absorption, hormis celle associée à la légère dissolution de la solution durant le titrage, ce qui signifie que le complexe de charge neutre $[(M_6X_{12})(H_2O)_3(OH)_3]^0$ ne se forme pas sur des temps courts. Afin de comparer l'expérience sur des temps plus longs, une seconde expérience de titrage standard a été réalisée.

Dans un bécher, 300 mg de clusters sont dissous dans 50 mL d'eau. La solution est laissée sous agitation (environ 350 tours/min) pendant une nuit, puis filtrée. La poudre non dissoute est pesée. La masse de clusters réellement dissous est d'environ 123 mg. La solution aqueuse à titrer de 50 mL d'eau contient environ $6,57 \cdot 10^{-5}$ mol de clusters, ce qui lui confère une couleur bleu-vert. En parallèle, une solution titrante contenant $0,297 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de potasse (KOH) et une autre contenant $0,295 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique (HCl) sont préparées. La solution à titrer est mise sous agitation et la cellule pHmétrique est positionnée dans la

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br) solution. Les ajouts d'acide et de base sont effectués par volume de 100 μL . La courbe de dosage est illustrée sur la figure 27.

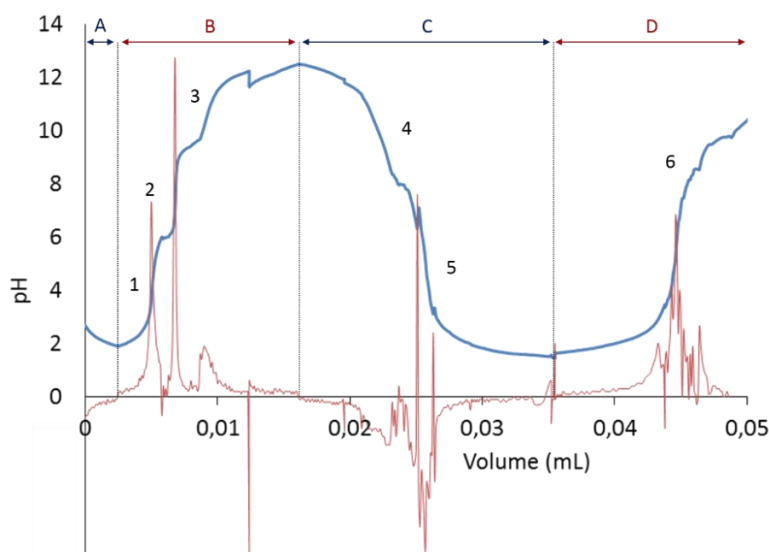


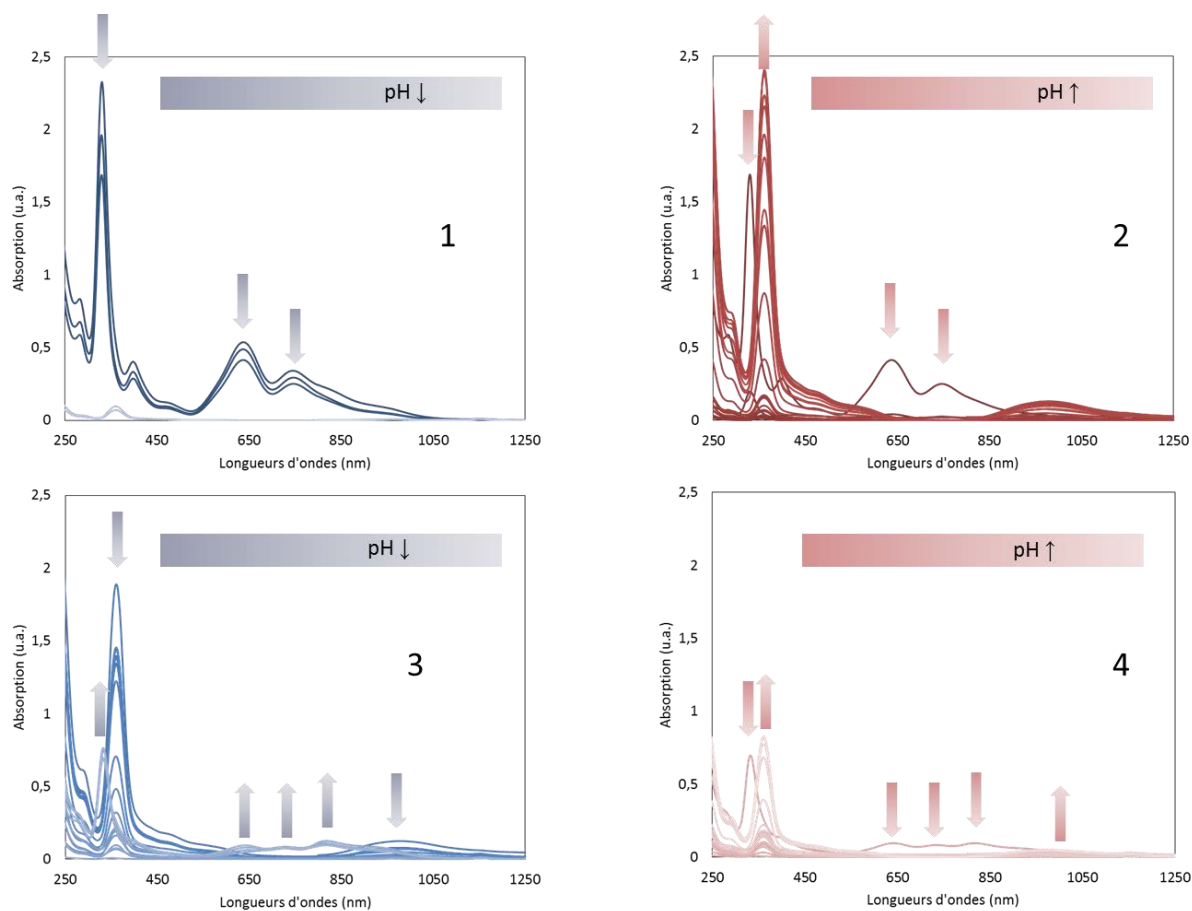
Figure 27. Courbe de dosage (bleu) et sa dérivée (rouge) de la solution aqueuse du composé $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$.

- La courbe bleue correspond à la courbe de dosage.
- La courbe en rouge correspond à la dérivée point par point de la courbe de dosage. Celle-ci permet de mettre en évidence les sauts de pH afin de déterminer les volumes équivalents (confère *méthode de la dérivée point par point*).
- « A » et « C » correspondent aux zones d'ajout d'acide chlorhydrique dans la solution à titrer.
- « B » et « D » correspondent aux zones d'ajout de potasse dans la solution à titrer.
- « 1 » correspond au premier saut de pH avec un volume équivalent $V_{\text{éq.1}} = 5.10^{-3}$ mL et un $\text{pH}_{\text{éq.1}} = 3,50$.
- « 2 » correspond au second saut de pH avec un volume équivalent $V_{\text{éq.2}} = 6,8.10^{-3}$ mL et un $\text{pH}_{\text{éq.2}} = 7,13$. Un précipité marron se forme.
- « 3 » correspond au troisième saut de pH avec un volume équivalent $V_{\text{éq.3}} = 9,10.10^{-3}$ mL et un $\text{pH}_{\text{éq.3}} = 10,34$. La chute de pH qui suit le « 3 » correspond à la précipitation de $[\text{M}_6\text{X}_{12}^i](\text{OH})_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ faiblement cristallin comme cela a été reporté par Brničević *et al.*. [4]
- « 4 » correspond au premier saut de pH lors de la réacidification de la solution à $V_{\text{éq.4}} = 2,30.10^{-2}$ mL et $\text{pH}_{\text{éq.4}} = 8,67$. Un précipité marron se forme à nouveau.
- « 5 » correspond au deuxième saut de pH à $V_{\text{éq.5}} = 2,57.10^{-2}$ mL et $\text{pH}_{\text{éq.5}} = 5,16$.

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

- « 6 » correspond au dernier saut de pH mesuré. Le précipité marron se forme à nouveau.

Pour chacun des sauts de pH observés, 100 μ L de solution sont prélevés et versés dans un pilulier. Cet extrait est ensuite dissous avec de l'eau distillée, jusqu'à obtenir un volume de 3 mL. Les spectres d'absorption de ces extraits de solution sont mesurés par spectroscopie UV-VIS-NIR. Les spectres ainsi que les photographies de certaines solutions sont illustrés sur la figure 28.



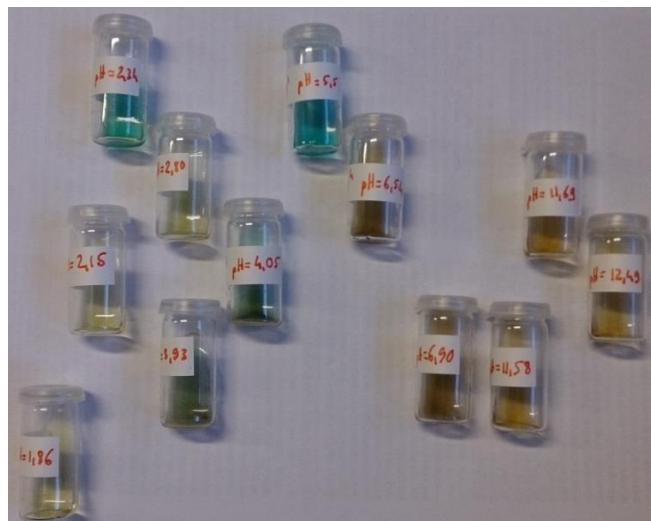


Figure 28. (Haut) Spectres d'absorption des extraits de la solution à titrer. (Bas) Photographie des différentes solutions.

Un précipité est observé lors du premier saut de pH ($pH_{\text{éq.1}} = 3,50$) et la solution devient incolore. Ce précipité est de couleur marron ce qui est caractéristique d'un motif contenant des clusters oxydés. Il se redissout de plus en plus difficilement à chaque cycle.

En condition basique, les bandes d'absorption subissent un déplacement bathochrome, signe d'une oxydation ($VEC = 16 \rightarrow 15$). Le retour en condition acide permet d'observer le déplacement inverse du spectre (hypsochrome). Cela indique la réduction de la majorité des motifs en solution. Le système présente une réversibilité redox incomplète. Trois motifs en solution sont mis en évidence par l'analyse des spectres d'absorption ; une de $VEC = 16$ et deux de $VEC = 15$ au regard de l'évolution et de la position de la bande intense dans l'UV. Les spectres marqués « 2 » et « 3 » montrent une augmentation de l'intensité de trois bandes d'absorption entre 650 nm et 850 nm. Ces trois bandes correspondent au mélange de motifs oxydés et de motifs réduits. La réduction totale des clusters pour un retour complet à la solution initiale n'a cependant pas été possible avec ce dosage. Au contraire, la multiplication des cycles conduit à une solution de couleur jaune, caractéristique des motifs de $VEC = 15$.

Le manque d'analyses complémentaires ne permet pas l'identification des motifs en solution. Cependant, les deux expériences de titrage du pH menées ci-dessus ont été complémentaires. La première expérience permet de mettre en évidence des motifs stables cinétiquement, tandis que la deuxième expérience permet d'observer les motifs les plus stables thermodynamiquement.

La première espèce présente en solution a été identifiée comme étant $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_6]^a$ ²⁺ qui est de $VEC = 16$. Ensuite, trois motifs différents sont présents par déduction en se basant sur

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

les deux points isobestiques observés. Cela est caractéristique de réactions ayant lieu de manière consécutive conduisant à des motifs présentant visiblement un VEC = 15 au regard des spectres d'absorption UV-VIS dont le précipité fait potentiellement partie. Enfin, en condition basique, le motif induisant la présence d'une bande très large dans le NIR conférant une couleur rouge à la solution n'est pas de VEC = 16 ou 15 et aucun spectre de référence n'a été trouvé dans la littérature permettant de l'identifier. Des analyses complémentaires sont nécessaires dans le but d'identifier les motifs en solution ou le précipité mis en évidence au cours du dosage.

Ces expériences de titrage du pH mettent en évidence la possibilité de moduler les propriétés optiques et structurales (ligands apicaux) des motifs à clusters en solution et confirment indirectement les substitutions des groupements aquo/hydroxo à des ligands apicaux. Cela devrait permettre d'anticiper et de prévenir la réactivité de ces motifs à clusters, lors de l'incorporation dans des matrices décrites dans le chapitre 4.

Le comportement des clusters lors du titrage acido-basique peut être mis en parallèle avec celui des complexes aquo-hydroxo qui peuvent subir des réactions d'olation ou d'oxolation. Il est intéressant de noter que le niobium (V) et le tantale (V) sont des éléments de charge formelle élevée qui sont susceptibles de subir une oxolation comme le rappelle Jean-Pierre Jolivet dans son livre intitulé « De la solution à l'oxyde » [53]. Si une telle analogie se vérifie, les motifs à clusters se comporteraient comme des « cations » exotiques $\{M_6X_{12}\}(VI)$ ce qui constitueraient une nouvelle classe de complexes. Cette hypothèse ouvre une nouvelle thématique de recherche que malheureusement il n'a pas été possible d'explorer de manière plus approfondie lors de cette thèse.

IV. Conclusion

L'étude des composés à clusters octaédriques de la série $K_4M_6X_{18}$ (avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br) en solution a permis de mettre en évidence des comportements chimiques différents selon les solvants et l'acidité du milieu.

La mise en solution dans des solvants induit les mécanismes d'oxydation et/ou de substitutions sur les motifs à clusters de tantale et de niobium. Cela a été démontré avec certitude pour la première fois par spectrométrie de masse. Des expériences de dosage pHmétrique des solutions aqueuses de motifs à clusters ont également été menées et montrent l'apparition de nouvelles espèces/précipités avec des couleurs modifiées. L'ensemble de ces

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)
résultats montrent qu'il est possible de moduler les propriétés optiques en induisant des modifications de la structure des clusters en solution, par des mécanismes d'oxydation et/ou de substitution.

V. Références

- [1] R. F. Schneider, R. A. Mackay, *J. Chem. Phys.*, 48, 843-851 (1968)
- [2] M. C. Chabrié, *Compt. Rend.*, 144, 804-806 (1907)
- [3] H. S. Harned, *J. Am. Chem. Soc.*, 35, 1078-1086 (1913)
- [4] N. Brničević et H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 441, 219-229 (1978)
- [5] R. Eisenbraun, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 530, 222-226 (1985)
- [6] J. H. Espenson, T. R. Webb, *Inorg. Chem.*, 11, 1909-1912 (1972)
- [7] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* 3, 10-17 (1964)
- [8] S. F. A. Kettle, *Theor. Chim. Acta (Berl.)*, 3, 211-212 (1965)
- [9] M. B. Robin, N. A. Kuebler, *Inorg. Chem.* 4, 978-985 (1965)
- [10] R. L. Johnston and D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.* 25, 1661-1667 (1985)
- [11] R. Quigley, P. A. Barnard, C. L. Hussey, K. R. Seddon, *Inorg. Chem.*, 31, 1255-1261 (1992)
- [12] R. E. McCarley, B. G. Hughes, F. A. Cotton, R. Zimmerman, *Inorg. Chem.*, 4, 1491-1492 (1965)
- [13] D. D. Klendworth, and R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, 20, 1151-1155 (1981)
- [14] C. L. Hussey, R. Quigley, and K. R. Seddon, *Inorg. Chem.*, 34, 370-377 (1995)
- [15] N. E. Cooke, T. Kuwana, and J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 10, 1081-1083 (1971)
- [16] R. Eisenbraun, and H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 530, 222-226 (1985)
- [17] R. A. Mackay, and R. F. Schneider, *Inorg. Chem.*, 6, 549-552 (1967)
- [18] H. Schäfer, B. Plautz, H. Plautz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 392, 10-22 (1972)
- [19] A. Pénicaud, and P. Batail, *Chem. Mater.*, 2, 123-132 (1990)
- [20] R. Quigley, P. A. Barnard, C. L. Hussey, and K. R. Seddon, *Inorg. Chem.*, 31, 1255-1261 (1992)
- [21] L. D. Crossman, D. P. Olsen, G. H. Duffey, *J. Chem. Phys.*, 38, 73-75 (1963)
- [22] C. L. Hussey, R. Quigley, *Inorg. Chem.*, 34, 370-377 (1995)

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

- [23] B. Perić, D. Jozić, P. Planinić, N. Brničević, G. Giester, *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 2443-2450 (2009)
- [24] I. Bašić, N. Brničević, U. Beck, A. Simon, and R. E. McCarley, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 624, 725-732 (1998)
- [25] A.V. Anyushin, M. N. Sokolov, V. Peresyphkina, and V.P. Fedin, *Journal of Structural Chemistry*, 54, 454-458 (2013)
- [26] U. Beck, A. Simon, S. Sirac, and N. Brničević, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 623, 59-64 (1997)
- [27] N. Brničević, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 441, 230-236 (1978)
- [28] N. Brničević, B. Kojić-Prodić, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 289, 236-239 (1982)
- [29] N. Brničević, B. Kojić-Prodić, M. Luić, A. Kashta, P. Planinić, R.E. McCarley, *Croat. Chem. Acta*, 68, 861-875 (1995)
- [30] U. Beck, H. Borrmann, and A. Simon, *Acta Cryst. C*, 50, 695-697 (1994)
- [31] N. Brničević, B. Kojić-Prodić, D. Plavšić, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 478, 200-204 (1981)
- [32] N. Brničević, R.E. McCarley, S. Hilsenbeck, and B. Kojić-Prodić, *Acta Cryst. C*, 47, 315-318 (1991)
- [33] N. Brničević, F. Muštović, and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 27, 4532-4535 (1988)
- [34] N. Brničević, D. Nöthig-Hus, B. Kojić-Prodić, Z. Ružić-Toroš, Ž. Danilović, and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 31, 3924-3928 (1992)
- [35] N. Brničević, P. Planinić, I. Bašić, R. E. McCarley, V. Rutar, and X. Xie, *Inorg. Chem.*, 32, 3786-3788 (1993)
- [36] N. Brničević, P. Planinić, R. E. McCarley, S. Antolić, M. Luić, B. Kojić-Prodić, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1441-1446 (1995)
- [37] R. A. Field, D. L. Kepert, and D. Taylor, *Inorg. Chim. Acta*, 113-117 (1970)
- [38] D. N. T. Hay and L. Messerle, *Journal of Structural Biology*, 139, 147-151 (2002)
- [39] A. Kashta, N. Brničević, R. E. McCarley, *Polyhedron*, 10, 2031-2036 (1991)
- [40] J. E. Land, H. H. Musgrove, J. E. Teggins, *Journal of the less-common metals*, 23, 307-312 (1971)
- [41] L. F. Piedra-Garza, M. Köckerling, *Inorg. Chem*, 45, 8829-8831 (2006)

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

- [42] H. Schäfer, B. Plautz, H. Plautz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 392, 10-20 (1972)
- [43] M. N. Sokolov, P. A. Abramov, M. A. Mikhailov, E. V. Peresykina, A. V. Virovets, V. P. Fedin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 636, 1543-1548 (2010)
- [44] M. Vojnović, N. Brničević, I. Bašić, P. Planinić, G. Giester, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, 401-408 (2002)
- [45] T. Xie and M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 641, 285-291 (2015)
- [46] J. C. Sheldon, *J. Chem. Soc.*, 3106-3109 (1960)
- [47] J. C. Sheldon, *J. Chem. Soc.*, 1007-1014 (1960)
- [48] J. C. Sheldon, *J. Chem. Soc.*, 410-415 (1962)
- [49] J. C. Sheldon, *J. Chem. Soc.*, 4183-4186 (1963)
- [50] J. C. Sheldon, *J. Chem. Soc.*, 1287-1291 (1964)
- [51] R. J. Allen and J. C. Sheldon, *Aust. J. Chem.*, 18, 277-283 (1965)
- [52] B. G. Hughes, J. L. Meyer, P. B. Fleming, R. E. Mc Carley, *Inorg. Chem.*, 9, 1343-1346 (1970)
- [53] J-P. Jolivet; M. Henry, J. LIVAGE, *De la solution à l'oxyde : condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes*. Paris : EDP Sciences, 1994. (Savoirs actuels). ISBN : 9782868833716
- [54] G. Bouchoux, M. Sablier, « Spectrométrie de masse – Principe et appareillage », *techniques de l'ingénieur*, P2645 (2005)

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

VI. Annexe

1. Annexe 1 : Spectrométrie de masse

Les informations données ci-après permettent de comprendre succinctement le principe de fonctionnement de spectromètres de masse. Elles sont issues du document rédigé par Guy BOUCHOUX et Michel SABLIER. [54]

La spectrométrie de masse est une technique qui permet d'identifier et de doser une substance ou un élément chimique grâce à l'analyse du spectre de masse obtenu. Aussi, des informations sur la composition, la structure et la masse moléculaire de l'échantillon peuvent être obtenues. Le spectre de masse est le relevé graphique des abondances de ces ions (généralement sous forme de pics normalisés au pic le plus intense) en fonction de leur rapport masse/charge ou m/z . Il est également un outil permettant d'étudier la chimie des ions en phase gazeuse sous divers aspects (cinétiques, énergétiques et mécanistiques) mais cette partie ne sera pas abordée ici.

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée. L'analyse par spectrométrie de masse nécessite par conséquent la formation initiale d'ions (ionisation), à l'état gazeux, à partir de l'échantillon. Il existe un large éventail de méthodes qui permettent d'ioniser des échantillons suivant leur nature (minéraux, organique ou bio-organique) et leur état physique : gazeux, liquide, solide. Une des méthodes d'ionisation utilisée pour les échantillons dans cette thèse : l'ESI ou ElectroSpray Ionisation (schéma 8) est associée à une technique de nébulisation qui permet de former des ions à partir de substances minérales, organiques ou bio-organiques dont la masse moléculaire peut atteindre plusieurs centaines de milliers d'unités de masse atomique.

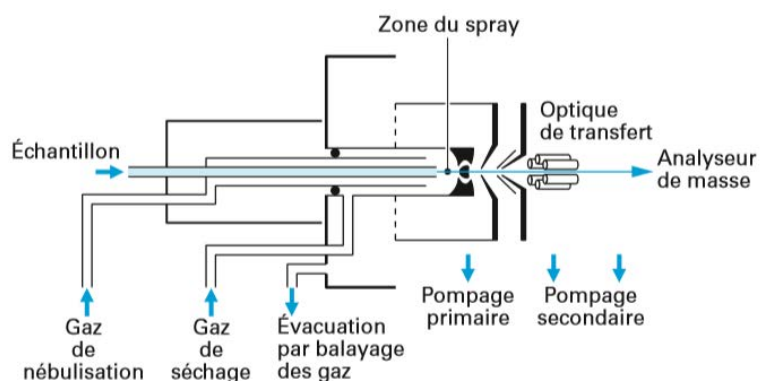


Schéma 8. Source ESI ou d'électronébulisation [54]

L'autre méthode utilisée : NSI ou NanoSpray Ionisation (figure 29), a été créée à l'université de Washington. Elle repose globalement sur le même principe que l'ESI mais présente plusieurs avantages notables :

- Le flux d'écoulement de l'échantillon est très faible et il n'est donc pas nécessaire d'utiliser de gaz séchant ou de séchage par chauffage
- La sensibilité est augmentée en comparaison avec les ESI
- La source accepte une plus grande variété de composition de liquide que les sources ESI

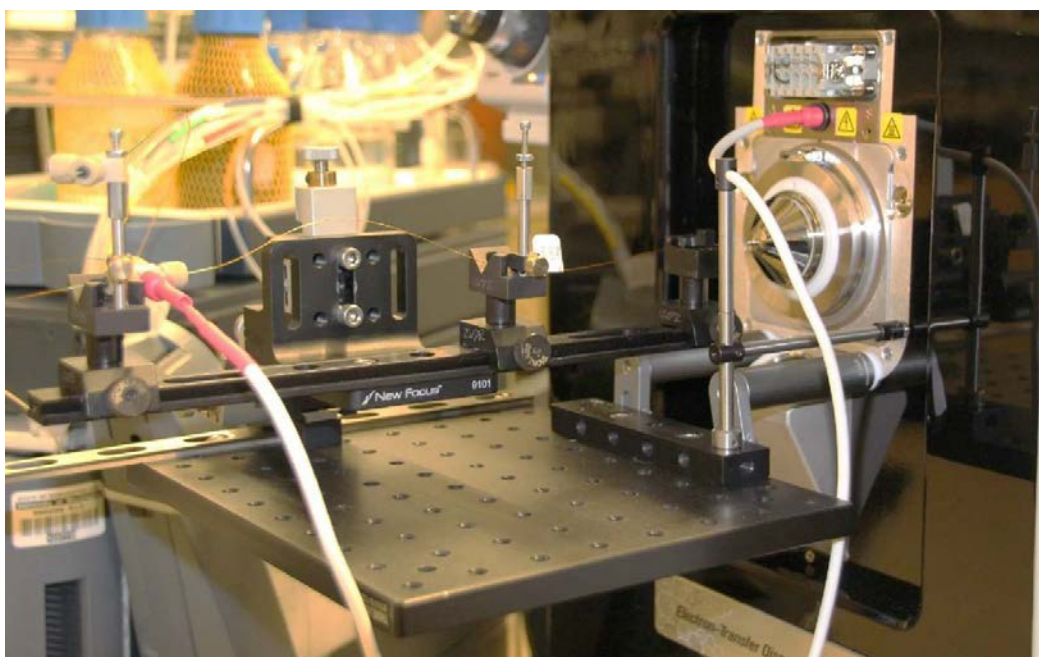


Figure 29. Photographie du montage d'une source NSI ou Nanospray Ionisation

La séparation des ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/z), est réalisée grâce à l'action, soit d'un champ magnétique, soit d'un champ électrique, soit d'une combinaison des deux, chacun de ces champs pouvant être fixe ou variable.

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

Dans cette thèse, d'un côté l'analyse est permise grâce à un spectromètre mettant en action des filtres quadripolaire et des pièges à ions qui font intervenir un champ électrique sinusoïdal radio-fréquence d'amplitude variable (linear trap). De l'autre côté, l'analyse est permise grâce à un spectromètre utilisant des analyseurs en temps de vol combiné à un filtre de masse quadripolaire (Q-TOF), qui combinent généralement plusieurs régions où règnent des champs électriques fixes, ou éventuellement pulsés.

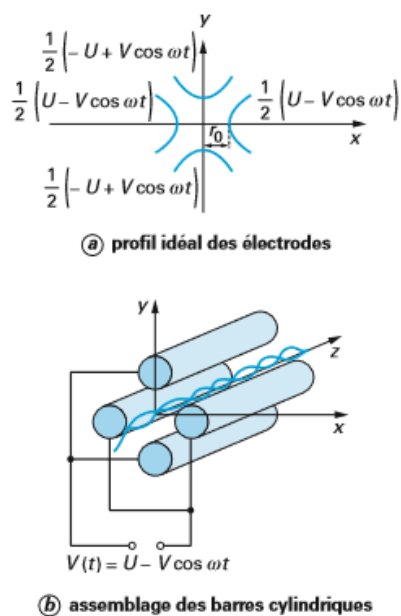


Schéma 9. Le filtre de masse quadripolaire

Le filtre de masse quadripolaire (schéma 9) est constitué de quatre barres parallèles, idéalement de section hyperbolique, entre lesquelles on applique un potentiel continu U et un potentiel alternatif radio-fréquence, $V \cos \omega t$. Très succinctement, selon les conditions, certains ions peuvent avoir une trajectoire oscillante leur permettant de passer entre les barres du filtre et d'arriver au détecteur, les autres sont éjectés.

Tout comme le filtre de masse quadripolaire, le fonctionnement d'un piège à ions est basé sur l'action d'un champ électrique radio-fréquence sur les ions provenant de l'échantillon. La fonction de filtre est remplacée par celle de confinement en raison de la différence de géométrie des deux dispositifs : le premier étant linéaire et le second cylindrique. Un piège à ions de type « piège de Paul » est constitué d'une électrode annulaire et de deux électrodes « couvercles » de sections hyperboliques (schéma 10). Ses caractéristiques physiques sont définies par les tensions appliquées (U , $V \cos \omega t$) sur les électrodes, la fréquence de la tension alternative $V \cos \omega t$ et les dimensions r_0 et z_0 définissant le volume interne du piège.

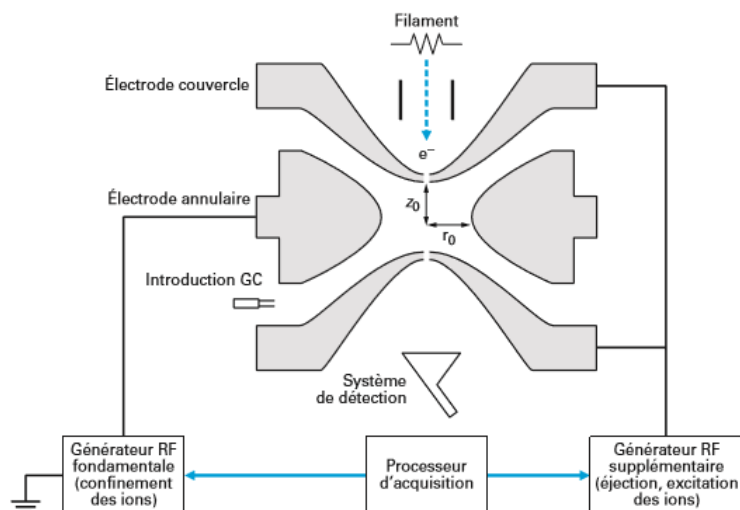


Schéma 10. Piège à ions de type « piège de Paul »

Plusieurs modes de fonctionnement sont possibles. Le plus simple consiste à confiner des ions dans une certaine gamme de masse puis à les éjecter sélectivement en direction d'un détecteur situé à la sortie d'un orifice ménagé dans l'une des électrodes couvercles.

Dans un spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS), des ions de même énergie cinétique, formés ou accélérés de manière pulsée, traversent une région sans champ durant un laps de temps proportionnel à la racine carrée de leur rapport m/z . Le détecteur recueille des ions qui arrivent à des temps différents permettant ainsi, après calibration, l'enregistrement d'un spectre de masse. Les premiers spectromètres de masse à temps de vol ont été décrits dans les années 1950 mais ils ont été rapidement supplantés par l'apparition des filtres quadripolaires.

La spectrométrie de masse tandem repose sur la détection d'ions provenant de réactions se produisant pendant le vol des ions, en identifiant le rapport m/z de l'ion précurseur m_1 et celui de l'ion produit m_2 . Ces réactions peuvent être tout simplement des dissociations, spontanées (l'ion qui se dissocie est « métastable ») ou induites par collision avec un gaz inerte (CA : Collisional Activation ou CID : Collision Induced Dissociation). Il peut s'agir d'échanges d'électrons ou de réactions chimiques de type ion/molécule. Les spectromètres de masse tandem exploitent les avantages des analyseurs à temps de vol ou des pièges ioniques. Les performances et la flexibilité d'utilisation des spectromètres à temps de vol et à accélération orthogonale ont incité les constructeurs à proposer des appareils de type Qq-TOF. (Schéma 11)

Chapitre 2 – Etude systématique en solution des composés à clusters de formule générale $A_4M_6X_{18}$ (avec A = métal alcalin, M = Nb, Ta et X = Cl, Br)

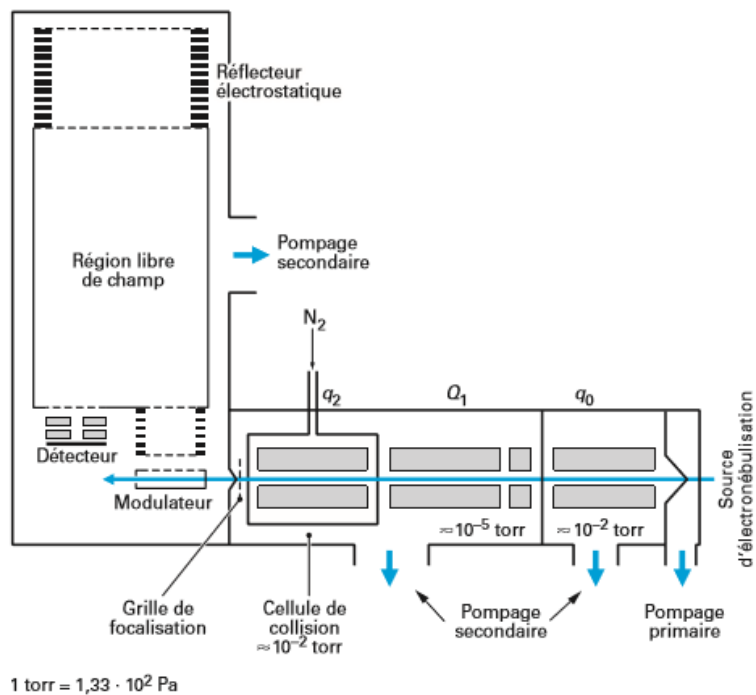


Schéma 11. Appareil Q-TOF

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

Table des matières

I.	Introduction	99
II.	Rapport bibliographique.....	99
III.	Les motifs à motifs octaédriques à arêtes pontées $[(M_6X^{i}_{12})X^a_6]^{n-}$ avec $M = Nb, Ta ; X = Cl, Br$ et $n = 2, 3, 4$	102
1.	Simulation des spectres vibrationnels.....	102
i.	Calculs des fréquences de vibration	103
a.	Effet de la composition	103
b.	Effet de l'oxydation.....	107
c.	Effet de l'environnement cristallin.....	111
ii.	Calculs des fréquences de vibration actives en spectroscopie Raman.....	112
a.	Effet de la composition	112
b.	Effet de l'environnement cristallin.....	116
2.	Calculs des excitations électroniques et simulation des propriétés d'absorption UV-visible des motifs à clusters réduits.....	117
i.	Effet de la composition chimique.....	117
ii.	Effet de l'oxydation	127
iii.	Effet de l'environnement cristallin	128
IV.	Les motifs à motifs octaédriques à arêtes pontées $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_{6-x}(OH)^a_x]^{n-}$ avec $M = Nb, Ta ; X = Cl, Br ; 0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$	130
1.	Simulation des spectres vibrationnels.....	130
i.	Calculs des fréquences de vibration	130
a.	Effet de la composition	130
b.	Effet de l'oxydation.....	134
ii.	Calculs des fréquences de vibrations actives en spectroscopie Raman	137

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

2.	Calculs des excitations électroniques et simulation des propriétés d'absorption UV-visible des motifs à clusters.....	139
i.	Effet des changements de la géométrie des motifs à clusters par substitution des ligands apicaux.....	140
ii.	Effet de l'oxydation sur le motif à motif $[(Ta_6Cl_{12}^i)(H_2O)^a_4(OH)^a_2]^0$	143
iii.	Effet de la composition chimique	145
V.	Conclusion.....	148
VI.	Références	151
VIII.	Annexes.....	153
1.	Annexe 1 : Diagrammes d'OM issus de la littérature	153
2.	Annexe 2 : Spectres infrarouge des motifs $[M_6X_{18}]^{4+}$ avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br en fonction de l'oxydation.....	156
3.	Annexe 3 : Tableaux complets des distances interatomiques au sein des motifs....	157
4.	Annexe 4 : Coordonnées cartésiennes de la position des atomes dans les motifs étudiés au cours de cette étude	159

I. Introduction

L'étude des propriétés physico-chimiques et l'analyse en composition des solutions issues de la dissolution des composés à motifs octaédriques de la série $K_4M_6X_{18}$ (avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$) dans différents solvants et à différents pH a permis de mettre à jour le comportement exotique des motifs à clusters. La structure de ces motifs à clusters et leurs propriétés optiques ont particulièrement été investiguées en combinant des mesures par spectroscopie d'absorption UV-VIS et par spectrométrie de masse. Des mécanismes d'oxydation et de substitutions ont ainsi pu être mis en évidence suivant la nature du solvant ou du pH, et des corrélations avec les propriétés d'absorption ont pu être établies.

Le but de ce chapitre est d'augmenter le niveau de compréhension des relations entre la structure des motifs à clusters et leurs propriétés optiques grâce à une étude de chimie quantique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le but étant notamment de simuler les fréquences de vibration et les transitions électroniques ayant lieu au sein des motifs en fonction de leur composition. Le calcul et la simulation des propriétés vibrationnelles et les excitations électroniques pour tous les motifs à clusters identifiés ou hypothétiques déduits du chapitre précédent seront commentés. *In fine*, la rationalisation des résultats calculatoires et expérimentaux permettra d'optimiser les conditions expérimentales afin de stabiliser et/ou de moduler les propriétés optiques des motifs incorporés dans des matrices sol-gel.

Cette étude computationnelle est divisée en deux parties dans ce chapitre ; la première partie concerne l'oxydation des motifs de formule $[(M_6X_{12}^i)X_6^a]^{4-}$ (avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$) et la seconde les complexes aquo-hydroxo de formule générale $[(M_6X_{12}^i)(OH)_n(H_2O)_p]^{(n-2)-}$ avec $n = 0 - 6$.

II. Rapport bibliographique

Les motifs à clusters présentant un cœur $\{M_6X_{12}^i\}$ ($M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$) avec différents degrés d'oxydation ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques depuis le début des années 1960. Il est admis que leurs propriétés spectroscopiques dans les domaines UV, VIS et NIR sont globalement comprises. Cependant, comme le révèlent Robbins et Thomson [1], l'attribution de transitions électroniques se révèle complexe, notamment parce que les investigations sont faites sur des échantillons ayant tendance à

s'oxyder partiellement durant la manipulation. De ce fait, le traitement théorique qui permet la détermination du nombre de composantes gaussiennes correspondant aux transitions électroniques pour de décrire les spectres d'absorption, est questionnable.

Comme l'expliquent Schneider et Mackay puis Robbins et Thomson [1,2], trois modèles théoriques étaient utilisés avant qu'ils proposent eux-mêmes leur propre modèle :

- Le modèle de Cotton et Haas : [3] c'est le premier modèle théorique publié. Les orbitales moléculaires (OMs) comprenant un caractère liant ou antiliant au sein du motif octaédrique $\{M_6\}$ sont décrites par des fonctions issues d'une méthode LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) en prenant en compte la symétrie O_h et en n'impliquant que les orbitales d des métaux.
- Le modèle de Kettle : [4] Kettle commente les modèles précédents en ouvrant la discussion aux nombreux motifs à clusters octaédriques précédemment étudiés par des modèles théoriques. Il conclut que le modèle de Cotton et Haas est acceptable pour décrire le motif $\{M_6\}$ si de faibles distances internucléaires sont considérées, mais qu'il est incorrect pour décrire le cœur $\{M_6X_{12}^i\}$.
- Le modèle de Robin et Kuebler : [5] ils ont pris soin de prendre en compte les interactions des orbitales d des métaux avec les orbitales p des halogènes en position inner afin de corriger les énergies des niveaux électroniques. De ce fait, l'ordre des niveaux d'énergie est différent de celui de Cotton et Haas cités précédemment. Il est intéressant de noter ici que Robin et Kuebler mettent en avant la possible levée de dégénérescence de l'OM la plus basse vacante (LUMO) de symétrie t_{2g} provoquée par une déformation de l'octaèdre. Cette levée de dégénérescence autoriserait des transitions électroniques au-delà de 600 nm permettant d'expliquer des deux bandes d'absorption observées pour le cœur $\{Ta_6X_{12}^i\}$ ainsi que la bande plus large pour le cœur $\{Nb_6X_{12}^i\}$. A ce propos, Robbins et Thomson [1] précisent qu'il y a effectivement une levée de dégénérescence des LUMO, mais que cela est dû à des couplages spin-orbites.

Dans le but de s'affranchir de la complexité des spectres d'absorption des échantillons analysés, Schneider et Mackay puis Robbins et Thomson mettent en relation leurs raisonnements théoriques avec des courbes expérimentales. Schneider et Mackay couplent des expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) issues d'un précédent article avec les spectres d'absorption des solutions correspondantes. [6] Robbins et Thomson

discutent les spectres d'absorption de leurs échantillons en fonction des courbes de dichroïsme circulaire magnétique correspondantes. Ils n'arrivent pas aux mêmes conclusions que les modèles précédents, bien qu'ils s'accordent sur le fait que l'OM la plus haute occupée (HOMO) est une orbitale de symétrie a_{2u} .

Une approche développée au début des années 80 propose une autre méthode, plus simple, pour construire la structure électronique théorique des motifs à clusters. [7,8] Le principe consiste à considérer qu'il est possible de construire théoriquement le diagramme d'OM des motifs $\{M_6X_{18}\}$ à partir d'un fragment simple, ici ML_5 . Pour cela, les interactions métal-métal sont décrites comme les combinaisons des orbitales frontières de six fragments ML_5 de symétrie pyramide à base carrée (C_{4v}). [9] La HOMO est retrouvée de symétrie a_{2u} comme précédemment décrit. La structure électronique qui en découle est en accord avec le fait que les motifs octaédriques se forment ou sont stables que pour certains comptes électroniques (VEC). Dans l'article sus-cité, les auteurs précisent que la HOMO est une OM métallique liante *via* la comparaison des distances M-M mesurées par diffraction des rayons sur monocristaux de composés à motifs dans différents états d'oxydation (i.e. différents VEC). Ce modèle est intéressant car il permet de faire un parallèle avec la méthode de synthèse à l'état solide des composés à motifs décrit dans le chapitre 1. Pour rappel, la synthèse des composés de formule $K_4M_6X_{18}$ est permise grâce à la réduction du précurseur MX_5 par un réducteur M en présence de sel alcalin KX.

Les modèles présentés ci-dessus ne permettent de comprendre que partiellement la structure électronique des motifs à clusters contenant un cœur $\{M_6X_{12}^i\}$ (avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$). Certains principes communément acceptés sont néanmoins à retenir comme la nature de la HOMO (a_{2u}), la dégénérescence des LUMO ou encore l'effet de l'oxydation sur les distances M-M (allongement des distances). Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur les trois dernières décennies permet maintenant de conduire des calculs quantiques sur les motifs $\{M_6X_{18}\}$ en prenant en compte plus de paramètres et donc de faire moins d'approximation. L'objectif de cette étude est de révéler les relations existantes entre la structure et les excitations électroniques à l'origine des propriétés d'absorption des motifs à clusters.

Les études les plus récentes [10-12], menées en DFT, mettent en évidence des diagrammes d'OM différents de ceux issus des modèles précédemment cités. La différence majeure est la prise en compte des ligands apicaux dans la description orbitalaire. Cette meilleure

description (moins de simplification du modèle chimique) ne modifie pas les conclusions précédentes sur la symétrie a_{2u} et la nature liante métal-métal de la HOMO. Cette dernière comporte en plus un caractère ligand non négligeable qui ne pouvait pas être décelé dans les modèles précédents et qui explique les variations redox et optiques observées selon la nature de l'halogène.

III. Les motifs à motifs octaédriques à arêtes pontées $[(M_6X_{12}^i)X_6^a]^{n-}$ avec $M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$ et $n = 2, 3, 4$

Cette première partie consiste à étudier les motifs à clusters de composition $[M_6X_{12}^iX_6^a]^{n-}$ avec $M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$ et $n = 2, 3, 4$. Les propriétés vibrationnelles et d'absorption UV-VIS pour chacune des motifs ont été calculées à partir des géométries optimisées des motifs. Cette étude permettra de révéler (i) l'effet de la composition, (ii) l'effet de l'oxydation et (iii) l'effet de l'environnement cristallin sur les spectres simulés infrarouge (IR), Raman et d'absorption UV-VIS.

1. Simulation des spectres vibrationnels

Le programme de chimie quantique Amsterdam Density Functional (ADF) a été utilisé pour réaliser ces simulations. [13-16] Les calculs s'appuient sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, avec comme implémentation une fonctionnelle d'échange et corrélation (XC) qui s'appuie sur l'approximation *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Cela signifie qu'en plus de considérer la densité de charge en chaque point de l'espace (LDA = Local Density Approximation) [17], des termes dépendants de la dérivé (gradient) de la densité de la charge sont ajoutés. Parmi les fonctionnelles GGA disponibles, la fonctionnelle revPBE [18] a donné des résultats en bon accord avec l'expérience dans le cas d'étude du motif apparenté $[Mo_6Br_8^iBr_6^a]^{2-}$ [19]. Les calculs ont été réalisés en utilisant le jeu de base d'orbitales atomiques dite ZORA/QZ4P pour lequel tous les électrons sont pris en compte. Les orbitales atomiques sont décrites par des combinaisons linéaires de quatre fonctions de Slater auxquelles s'ajoutent quatre fonctions de polarisation par atomes. Les effets relativistes sont simulés par une correction scalaire (formalisme ZORA). [20,21]

Les propriétés spectroscopiques ont été calculées soient en utilisant la géométrie des motifs optimisée de symétrie octaédrique (O_h). Des calculs d'excitations électroniques ont également

été menés en conservant les géométries extraites des structures cristallographiques. Les coordonnées cartésiennes des motifs sont disponibles en Annexe 4.

i. Calculs des fréquences de vibration

La littérature ne fait apparaître qu’une seule étude concernant le calcul des propriétés vibrationnelles des motifs étudiés. Cette étude porte sur les motifs de formule $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i]^{n+}$ et $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i)\text{L}^a_6]^{n-}$ en tant qu’unité de base pour la formation de structures plus larges. [22] Kuc *et al.* utilisent une méthodologie assez similaire à celle utilisée dans ce travail, mais la base d’orbitales atomiques est moins étendue (triple-zêta-potential, TZP) et la fonctionnelle PBE non révisée. L’augmentation de la base d’orbitales atomiques a peu d’effet sur les calculs de fréquences de vibration, mais améliore les distances interatomiques (comparaison avec les résultats obtenus par diffraction RX sur monocristaux).

a. Effet de la composition

Les distances intermétalliques et métal-halogène optimisées pour la série $[\text{M}_6\text{X}_{12}^i\text{X}_6^a]^{4-}$ sont reportées dans le tableau 15. L’arrangement de plus basse énergie est de symétrie O_h pour ces calculs dans le vide et à 0 K.

Tableau 15. Distances de liaison optimisées (en Å) au sein des motifs à clusters $[\text{M}_6\text{X}_{12}^i\text{X}_6^a]^{4-}$ avec M = Nb, Ta ; X = Cl, Br en symétrie O_h .

Motif	M – M	M – X ⁱ	M – X ^a
$[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i\text{Br}_6^a]^{4-}$	2,963	2,646	2,985
$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_6^a]^{4-}$	2,939	2,504	2,694
$[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}^i\text{Br}_6^a]^{4-}$	3,011	2,636	2,992
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_6^a]^{4-}$	2,986	2,496	2,707

Bien que les rayons covalents du niobium et du tantale soient très proches, il existe une corrélation claire entre l’évolution des distances et la composition du motif. Les distances M – M sont plus grandes quand la composition contient du niobium tandis que les distances M – Xⁱ sont plus courtes et les distances M – X^a sont plus longues. Les distances M – Xⁱ et M – X^a sont comme attendues plus longues quand la composition contient du brome. La présence de brome dans la composition tend à augmenter légèrement les distances M – M.

Les propriétés vibrationnelles ont ensuite été calculées en utilisant les structures optimisées précédemment décrites. Ces données permettent de simuler les spectres infrarouges illustrés dans la figure 30. Elles permettent aussi de confirmer que les géométries sont bien des

minima sur la surface d'énergie potentielle car les simulations ne rendent pas compte de fréquence de vibration imaginaire.

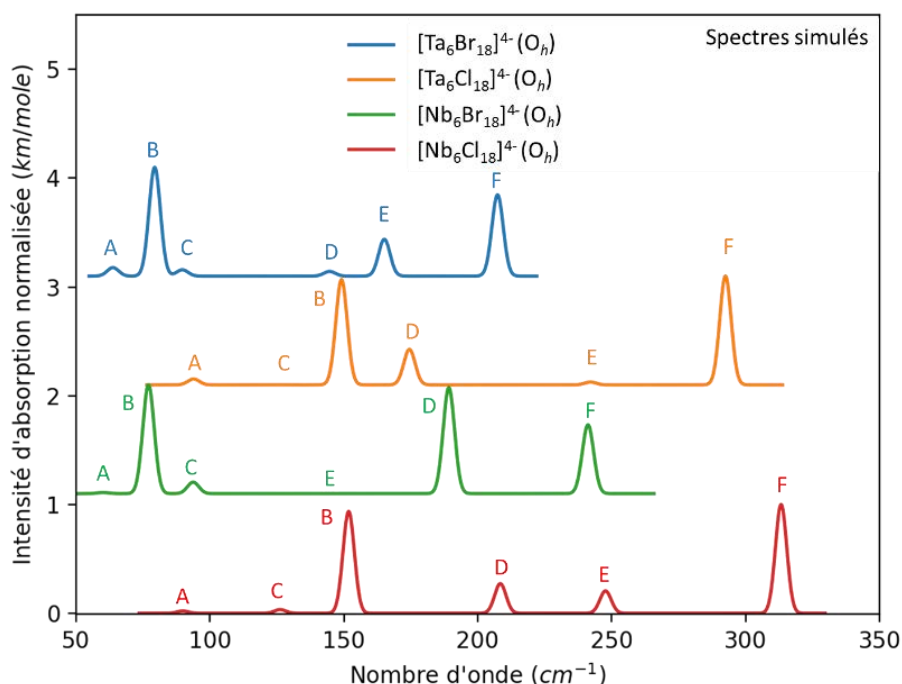


Figure 30. Simulation des spectres infrarouges des motifs de formule $[(M_6X_{12})X_6]^{4-}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$ calculé à partir des géométries optimisées. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.

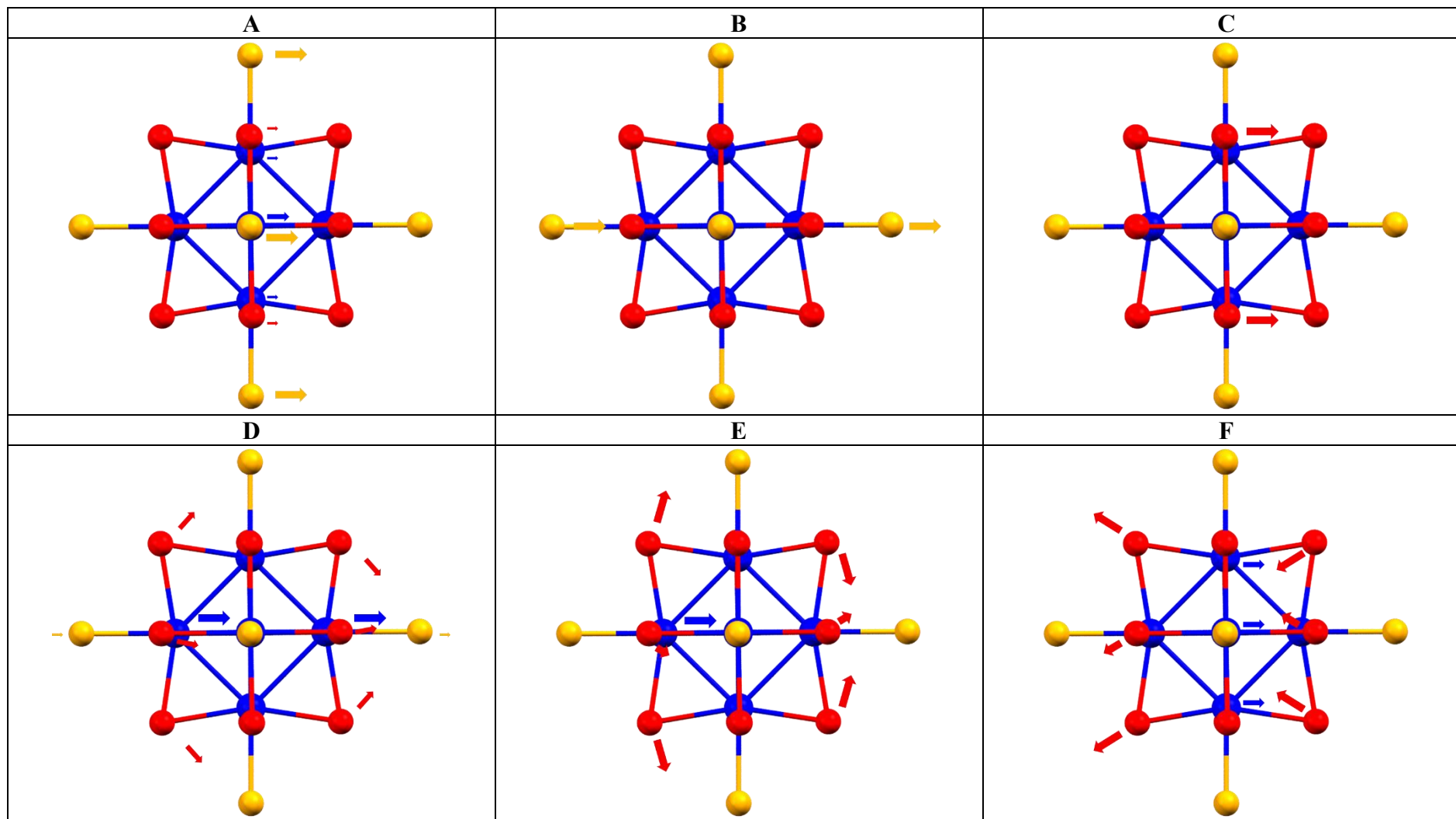
Les fréquences des vibrations calculées sont toutes dans l'infrarouge lointain (i.e. comprises entre 50 cm^{-1} et 400 cm^{-1}). Elles sont notées de A à F et décrites dans le tableau 16 et le tableau 17. Les vibrations y sont représentées par des flèches correspondant aux vecteurs de déplacement des atomes. La force de la vibration est définie par la taille de la flèche.

La forme du spectre obtenu pour le motif $[(Ta_6Br_{12})Br_6]^{4-}$ est assez similaire à celle obtenue pour le motif $[(Nb_6Br_{12})Br_6]^{4-}$. Il en est de même pour les composés parents aux chlorures. Les vibrations faisant participer les ligands apicaux sont retrouvées exclusivement pour des fréquences de moins de 150 cm^{-1} . En outre, les vibrations faisant participer les atomes métalliques sont au-dessus des 150 cm^{-1} . Enfin, les fréquences de vibration des motifs de niobium sont de plus hautes énergies lorsque les atomes de niobium sont impliqués dans la vibration (D, E, F).

Tableau 16. Maxima de l'intensité d'absorption des fréquences de vibration pour chacun des motifs de formule $[M_6X_{18}]^{4-}$ avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br. Pour chaque motif sont notés le nombre d'ondes (en cm^{-1}), l'intensité d'absorption (en m/mol) en italique et la symétrie de la vibration.

	A	B	C	D	E	F
$[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{4-}$	64 <i>4,75.10</i> t_{1u}	79 <i>60,93.10³</i> t_{1u}	90 <i>3,54.10³</i> t_{1u}	145 <i>2,61.10³</i> t_{1u}	165 <i>120,62.10³</i> t_{1u}	207 <i>45,50.10³</i> t_{1u}
$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$	94 <i>7,10.10³</i> t_{1u}	149 <i>126,71.10³</i> t_{1u}	128 <i>0,11.10³</i> t_{1u}	174 <i>42,77.10³</i> t_{1u}	242 <i>3,41.10³</i> t_{1u}	292 <i>130,95.10³</i> t_{1u}
$[\text{Nb}_6\text{Br}_{18}]^{4-}$	60 <i>0,62.10³</i> t_{1u}	77 <i>59,92.10³</i> t_{1u}	94 <i>6,32.10³</i> t_{1u}	189 <i>58,37.10³</i> t_{1u}	148 <i>0,01.10³</i> t_{1u}	241 <i>37,92.10³</i> t_{1u}
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$	90 <i>3,01.10³</i> t_{1u}	152 <i>131,27.10³</i> t_{1u}	126 <i>4,77.10³</i> t_{1u}	208 <i>38,24.10³</i> t_{1u}	248 <i>28,82.10³</i> t_{1u}	313 <i>140,22.10³</i> t_{1u}

Tableau 17. Illustration des déplacements atomiques associés aux vibrations actives en infrarouge pour les motifs de formule $[M_6X_{18}]^{4-}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$.



b. Effet de l'oxydation

D'un point de vue théorique, il est facile d'accéder à l'effet de la perte d'électrons (oxydation) sur les spectres infrarouge. La composition chimique ne changeant pas durant l'oxydation, l'évolution des vibrations actives en infrarouge illustrera donc directement les changements structuraux et électroniques.

Les géométries des motifs ont été optimisées pour chaque charge et en considérant une polarisation de spin pour la charge 3- ; les motifs ayant subi deux oxydations sont plus stables à l'état singulet qu'à l'état triplet. Les résultats sont reportés dans le tableau 18.

Tableau 18. Distances interatomiques (en Å) au sein des motifs $[\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}\text{Br}^a_6]^{n-}$ avec $n = 2, 3, 4$.

Motif	M – M	M – X ⁱ	M – X ^a
$[\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}\text{Br}^a_6]^{4-}$	2,963	2,646	2,985
$[\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}\text{Br}^a_6]^{3-}$	3,017 (+0,054)	2,628 (-0,018)	2,853 (-0,132)
$[\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}\text{Br}^a_6]^{2-}$	3,062 (+0,045)	2,610 (-0,018)	2,759 (-0,094)

L'oxydation génère des changements sur l'ensemble des liaisons. Les distances M – M s'allongent tandis que les distances M – X se raccourcissent. Cela est caractéristique de l'abaissement du caractère métallique liant du fait de la dépopulation de la HOMO, qui a un caractère M – M liant comme indiqué en introduction.

Il est aussi intéressant de noter que les distances M – Xⁱ évoluent dans une moindre mesure par rapport aux autres distances. Les distances M – X^a sont les plus impactées par l'oxydation. L'effet de l'oxydation sur les spectres infrarouge des motifs de formule $[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{n-}$ avec $n = 2, 3, 4$ est illustré sur la figure 2. Les spectres pour les autres motifs de la série sont disponibles en Annexe 2.

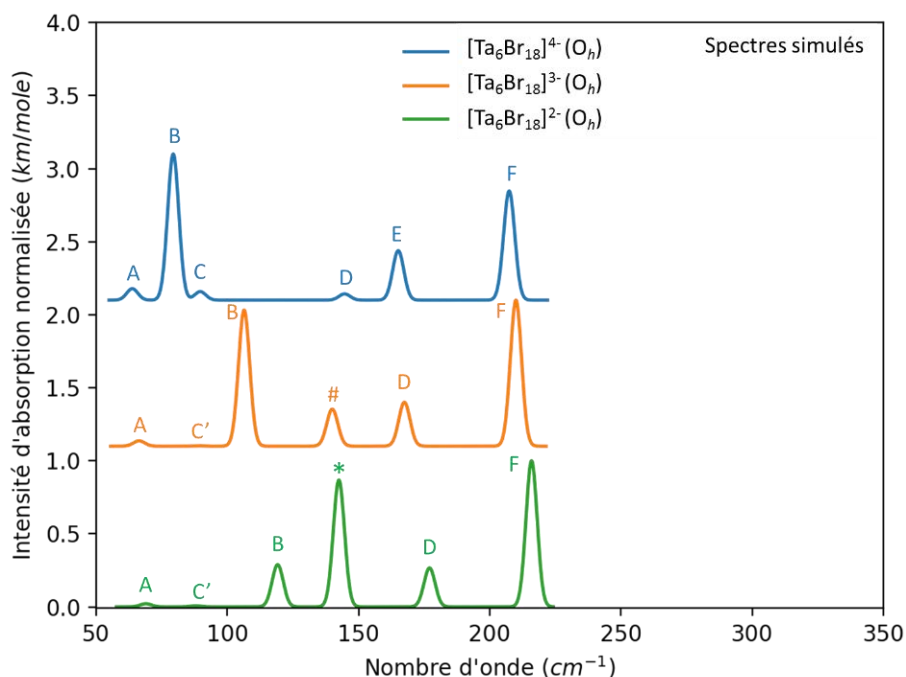


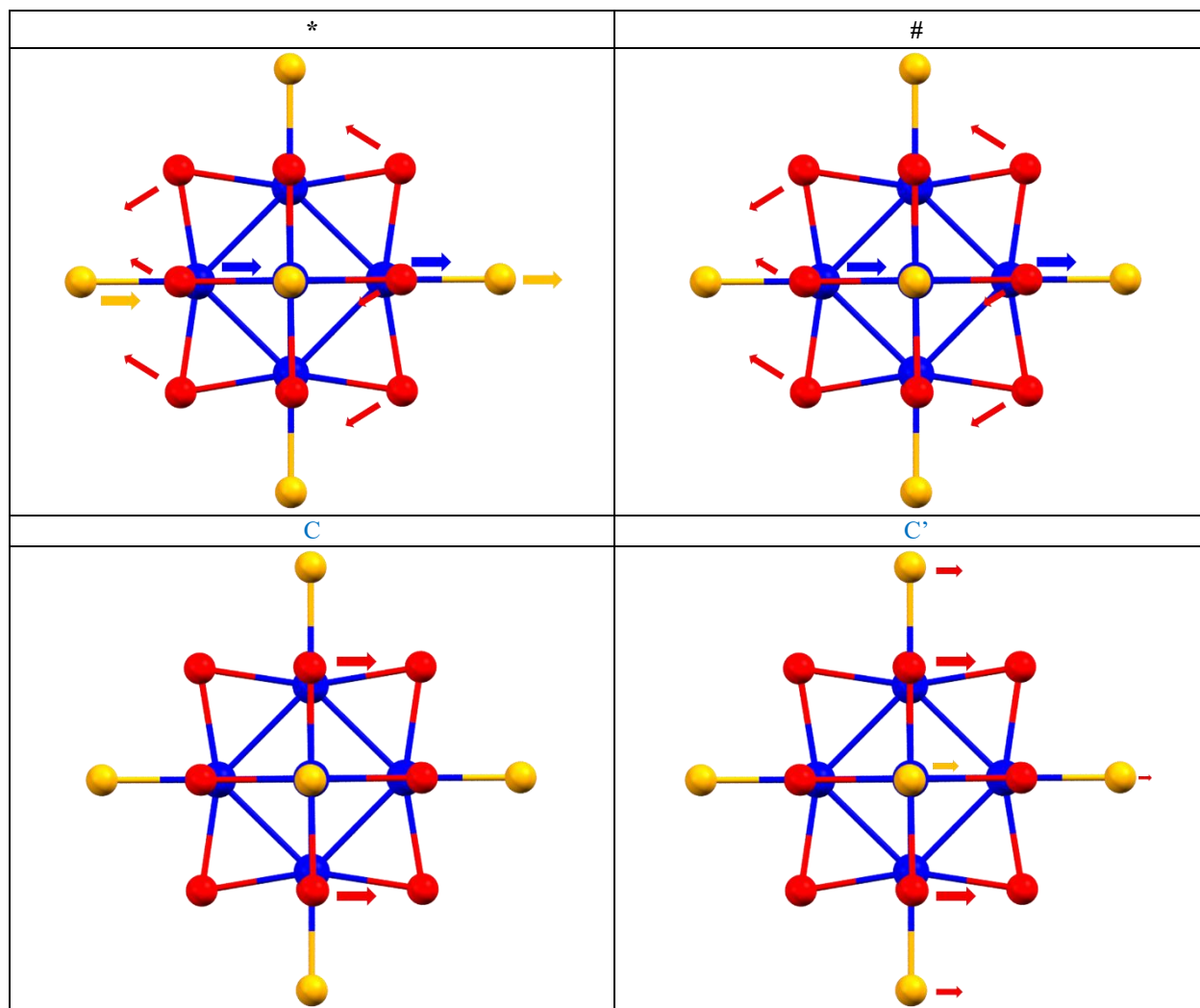
Figure 31. Simulation des spectres infrarouge des motifs de formule $[(Ta_6Br_{12})Br_6]^{n-}$ avec $n = 2, 3, 4$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.

Les vibrations sont de même nature après l'oxydation, excepté la vibration notée « E ». L'oxydation induit un déplacement des fréquences vers les plus grands nombres d'onde. La vibration C est de nature légèrement différente dans les motifs oxydés, c'est pourquoi elle est notée « C' ». La vibration « E » est totalement absente des spectres infrarouges des motifs oxydés et de nouvelles vibrations sont rencontrées suivant l'état d'oxydation du motif. Elles sont notées « # » pour $n = 3$ et « * » pour $n = 2$. Ces bandes propres aux motifs oxydés sont extrêmement intéressantes pour l'identification de l'état d'oxydation des motifs dans un échantillon. Les caractéristiques des vibrations notées dans la figure 31 sont détaillées dans le tableau 16 et le tableau 19 et illustrées dans le tableau 17 et le tableau 20.

Tableau 19. Maxima de l'intensité d'absorption des fréquences de vibrations pour chacun des motifs de formule $[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{n-}$ avec $n = 2, 3, 4$. Pour chaque motif sont notés le nombre d'ondes (en cm^{-1}), l'intensité d'absorption (en m/mole) en italique et la symétrie de la vibration.

	A	B	C	C'	D	E	F	*	#
$[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{4-}$	64 <i>$4,75.10^3$</i> t_{1u}	79 <i>$60,93.10^3$</i> t_{1u}	90 <i>$3,54.10^3$</i> t_{1u}	-	145 <i>$2,61.10^3$</i> t_{1u}	165 <i>$120,62.10^3$</i> t_{1u}	207 <i>$45,50.10^3$</i> t_{1u}	-	-
$[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{3-}$	66 cm^{-1} <i>$1,82.10^3 \text{ m}$</i> t_{1u}	106 <i>$46,14.10^3$</i> t_{1u}	-	88 <i>$0,13.10^3$</i> t_{1u}	167 <i>$14,88.10^3$</i> t_{1u}	-	210 <i>$49,52.10^3$</i> t_{1u}	-	88 <i>$0,13.10^3$</i> t_{1u}
$[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{2-}$	69 cm^{-1} <i>$0,96.10^3$</i> t_{1u}	119 <i>$12,75.10^3$</i> t_{1u}	-	88 <i>$0,31.10^3$</i> t_{1u}	177 cm^{-1} <i>$11,77.10^3$</i> <i>m/mole</i> t_{1u}	-	216 <i>$44,13.10^3$</i> t_{1u}	88 <i>$0,31.10^3$</i> t_{1u}	-

Tableau 20. Illustration des déplacements atomiques associés aux vibrations particulières actives en infrarouge pour les motifs de formule $[M_6X_{18}]^{4+}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$.



c. Effet de l'environnement cristallin

La symétrie O_h des motifs n'est pas retrouvée dans l'arrangement cristallin où une levée partielle de symétrie est observée. Il apparaît donc important d'évaluer même indirectement l'impact de l'environnement sur les propriétés vibrationnelles des motifs de façon indirecte en reprenant les coordonnées expérimentales obtenues par diffraction des rayons X (DRX) lorsqu'elles sont disponibles. Les géométries ne sont donc pas optimisées car en l'absence d'environnement cristallin anisotrope, la symétrie O_h serait réobtenue (figure 32).

Il n'existe pas de données cristallographiques pour le composé $K_4Ta_6Br_{18}$. Par conséquent, ce sont les coordonnées issues de la structure cristalline du composé $CsErTa_6Br_{18}$ qui ont été utilisées. [23]

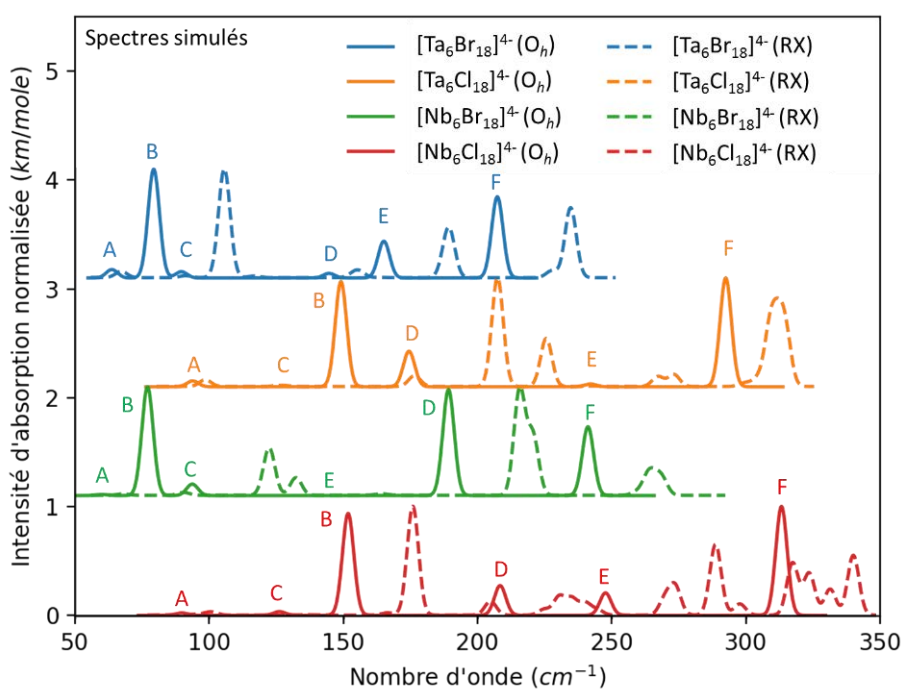


Figure 32. Simulation des spectres infrarouge des motifs de formule $[(M_6X_{12})X_6]^{4-}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux. Les spectres de motifs en symétrie O_h sont représentés par une ligne continue (-) tandis que les spectres simulés à partir des coordonnées RX sont représentés par une ligne discontinue (- -).

Ces simulations mettent en évidence un effet important de l'environnement cationique dans des structures cristallines car les spectres sont différents de ceux des motifs isolés (O_h). Les cations (K^+) impliqués dans la maille induisent de légers déplacements atomiques conduisant à une levée de symétrie qui engendre l'apparition et la disparition de nombreuses fréquences de vibration. Ces vibrations sont difficiles à représenter car la perte de symétrie engendre une multiplication des déplacements autorisés et des changements d'intensités. On note pour tous des fréquences de vibration à plus haute énergie qui peuvent être expliquées par le fait que les

distances expérimentales M – M et M – X sont plus courtes. L'effet de la déformation des motifs sera discuté dans la deuxième partie de ce chapitre.

ii. Calculs des fréquences de vibration actives en spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une autre technique permettant de sonder la structure des molécules en les faisant vibrer. Comme expliqué en Annexe 4 du chapitre 1, les vibrations actives en Raman ne sont pas les mêmes que les vibrations actives en infrarouge. Ce sont donc deux techniques très complémentaires.

Deux implémentations dans le programme ADF permettent de calculer les fréquences de vibration actives en Raman et de simuler les spectres associés. Une première série de calculs a été effectuée par la méthode « static Raman scattering » ($\omega = 0$, ω est la fréquence du rayonnement) et une seconde qui tient compte d'une fréquence de rayonnement ω du laser identique à l'expérimentale.

Le calcul de « static Raman scattering » est très similaire à un calcul de fréquence de vibration active en infrarouge. Toutes les géométries des vibrations sont générées et les intensités sont calculées en fonction du tenseur de polarisabilité du dipôle. Lorsque la fréquence du laser est introduite dans le calcul, les intensités des vibrations peuvent être différentes et les spectres simulés sont, en général, en meilleur accord avec les spectres expérimentaux. Ici, la comparaison entre les spectres calculés *via* ces deux méthodes a donné un meilleur accord des intensités avec l'expérience lorsque la fréquence du laser ($\omega = 1,959$ eV) est prise en compte. Les spectres « static Raman scattering » ne seront pas présentés.

a. Effet de la composition

Les calculs ont été faits en utilisant les mêmes coordonnées atomiques que pour les spectres infrarouges simulés décrits plus haut. Les spectres Raman simulés sont présentés sur la figure 4. Chacune des vibrations a été étudiée pour le motif $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i)\text{Br}_6^a]^{4+}$ et notées avec des lettres allant de A à H. Dans le but de visualiser l'évolution des vibrations en fonction de la composition, les vibrations équivalentes à celles trouvées pour le motif $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i)\text{Br}_6^a]^{4+}$ ont été notées par la même lettre dans les spectres des autres espèces de la série $[(\text{M}_6\text{X}_{12}^i)\text{X}_6^a]^{4+}$ avec M = Nb, Ta et X = Cl, Br. Une nouvelle lettre sera donnée à la vibration la plus intense des espèces de la série $[(\text{M}_6\text{X}_{12}^i)\text{X}_6^a]^{4+}$ si elle ne correspond à aucune autre appartenant au motif $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i)\text{Br}_6^a]^{4+}$.

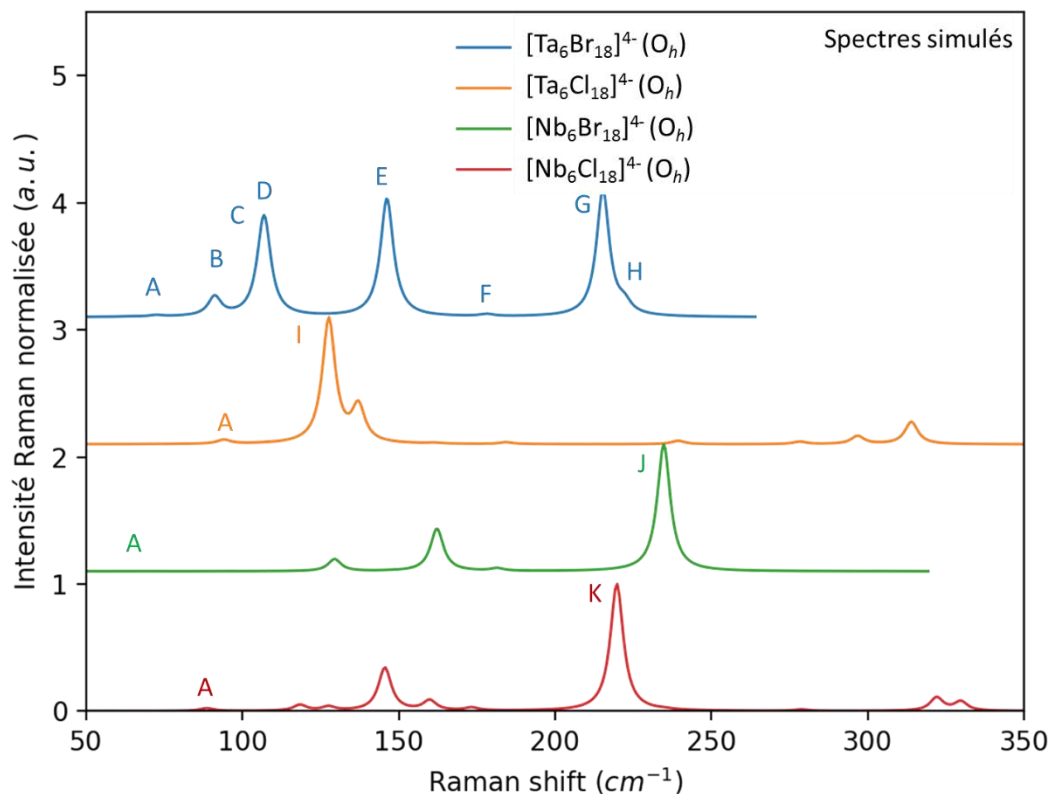


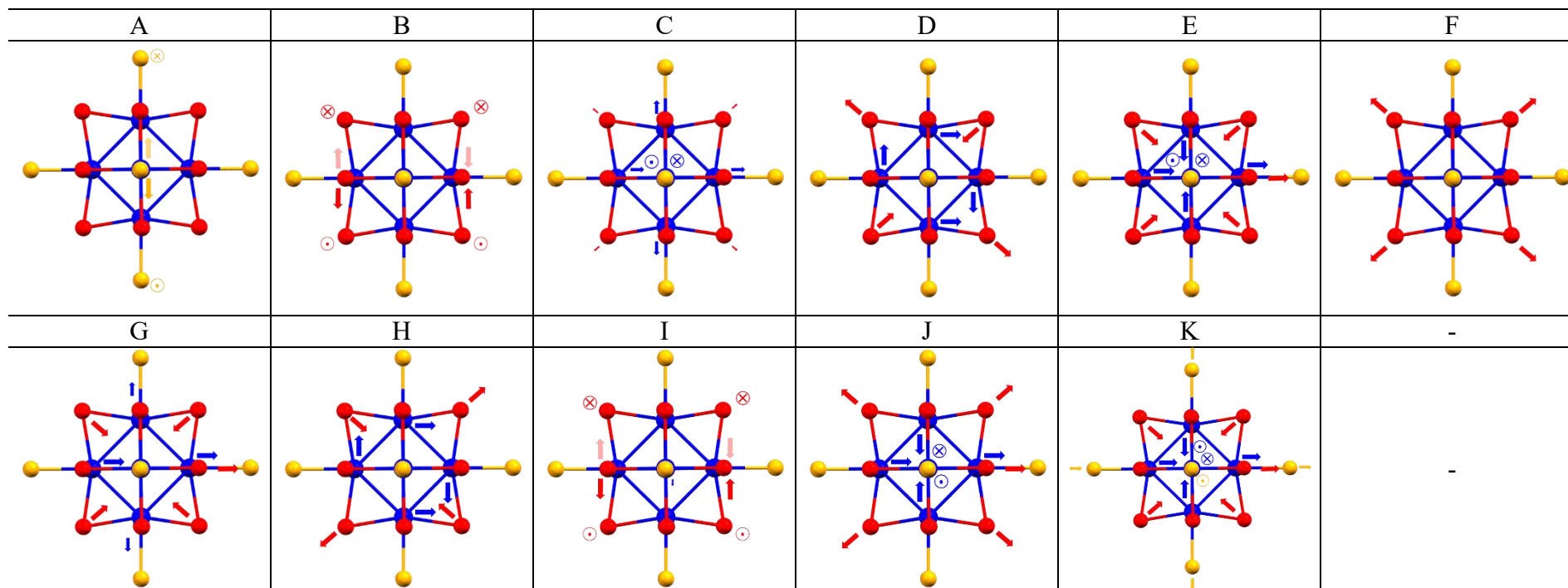
Figure 33. Simulation des spectres Raman des motifs de formule $[(M_6X_{12})X_6]^{4-}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$. La fréquence du laser utilisée pour le calcul est $\omega = 1,959$ eV. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.

Les maxima des vibrations obtenus ainsi que la représentation des vecteurs de déplacement des atomes ont été rapportés dans le tableau 21 et le tableau 22.

Tableau 21. Maxima de l'intensité Raman calculé de chacune des fréquences de vibration pour les motifs de formule $[(M_6X_{12})X_6]^4$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$. Pour chaque motif sont notés le Raman shift (en cm^{-1}), l'intensité Raman (en Ang^4/amu) en italique et la symétrie de la vibration. Illustration des déplacements atomiques associés aux vibrations actives en Raman pour le motif $[Ta_6Br_{18}]^4$.

	A	B	C	D	E	F
$[Ta_6Br_{18}]^4$	64 <i>3,04</i> t_{2g}	91 <i>203,55</i> t_{2g}	106 <i>506,23</i> e_g	107 <i>764,99</i> t_{2g}	146 <i>3754,98</i> a_{1g}	178 <i>33,97</i> e_g
$[Ta_6Cl_{18}]^4$	94 <i>24,64</i> t_{2g}	-	-	-		
$[Nb_6Br_{18}]^4$	58 <i>0,00</i> t_{2g}	-	-	-		
$[Nb_6Cl_{18}]^4$	89 <i>19,26</i> t_{2g}	-	-	-		
	G	H	I	J	K	-
$[Ta_6Br_{18}]^4$	215 <i>4021,90</i> a_{1g}	222 <i>104,54</i> t_{2g}	-	-	-	-
$[Ta_6Cl_{18}]^4$		-	128 <i>759,31</i> t_{2g}		-	-
$[Nb_6Br_{18}]^4$		-	-	235 <i>36443518,77</i> a_{1g}		-
$[Nb_6Cl_{18}]^4$		-		-	220 <i>2598,18</i> a_{1g}	-

Tableau 22. Illustration des déplacements atomiques associés aux vibrations actives en Raman pour les motifs $[(M_6X_{12})X_6]^4-$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$.



La vibration notée A, commune aux quatre motifs, est de faible intensité. Il est à noter que sa fréquence est déplacée vers les plus grandes fréquences en fonction de la composition. La fréquence subit un faible déplacement lorsque c'est le métal qui est substitué dans la composition (environ + 5 cm^{-1} du niobium vers le tantale). En revanche, la fréquence subit un fort déplacement lorsque ce sont les halogènes qui sont substitués (environ + 30 cm^{-1} des bromures vers les chlorures).

Aucune autre fréquence commune aux quatre motifs n'a été observée. Pour alléger la description des spectres, seules les fréquences possédant la plus forte intensité dans les spectres des motifs $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{4+}$, $[\text{Nb}_6\text{Br}_{18}]^{4+}$ et $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4+}$ ont été reportées. L'importante différence des spectres infrarouges entre les motifs présentés ici confère la possibilité pour l'expérimentateur d'identifier rapidement la composition des motifs en présence dans le matériau.

b. Effet de l'environnement cristallin

En suivant la même approche que pour les spectres infrarouges, il est intéressant de mettre en évidence l'évolution du spectre Raman en considérant les géométries issues des structures cristallines. Encore une fois, les géométries ne sont pas optimisées car en l'absence d'environnement cristallin anisotrope, la symétrie O_h serait réobtenue. Les spectres simulés sont présentés sur la figure 34.

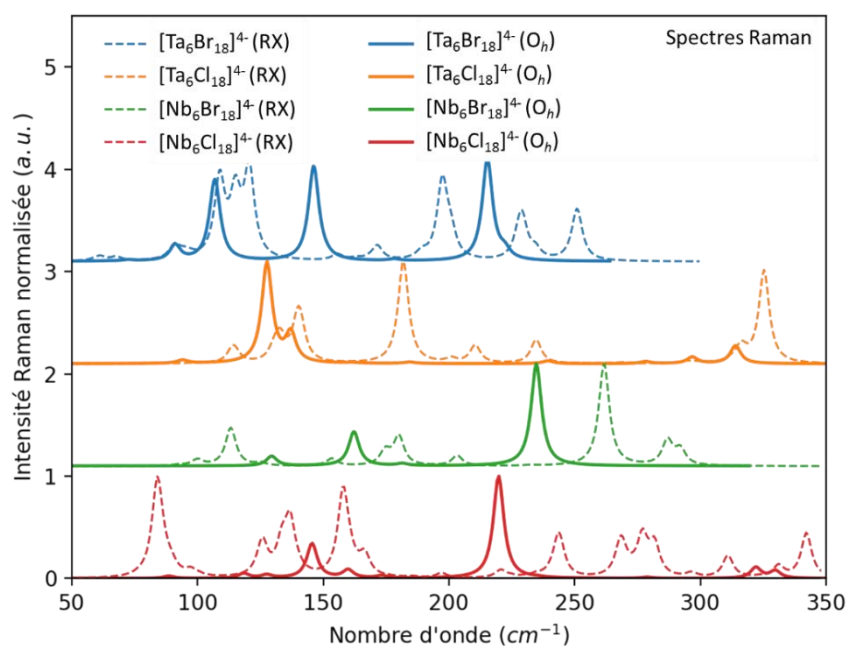


Figure 34. Simulation des spectres Raman des motifs de formule $[(\text{M}_6\text{X}_{12})\text{X}_6]^{4+}$ avec $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. La fréquence du laser utilisée pour le calcul est $\omega = 1,959 \text{ eV}$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux. Les spectres de motifs en symétrie

O_h sont représentés par une ligne continue (-) tandis que les spectres « RX » sont représentés par une ligne discontinue (- -).

Ces spectres illustrent une nouvelle fois les décalages, apparitions et disparitions de fréquences de vibrations du fait de l'environnement cristallin. Le nombre beaucoup plus important de fréquences de vibrations pour les spectres des motifs de géométrie « RX » est directement à relier à l'abaissement de symétrie. Le décalage vers les plus hautes énergies des spectres est imputable aux distances expérimentales plus courtes (env. 3% pour les distances M-M optimisées).

2. Calculs des excitations électroniques et simulation des propriétés d'absorption UV-visible des motifs à clusters réduits

L'intérêt ici est de corréler l'effet des changements de structures induits par un changement de composition chimique, d'oxydation ou de l'environnement cristallographique sur les excitations électroniques qui sont à l'origine des propriétés d'absorption UV-visible (VIS) des motifs.

i. Effet de la composition chimique

Les calculs d'excitations électroniques ont été effectués dans un premier temps sur les motifs dont les géométries ont été optimisées (voir partie III.1.). Par la suite, les géométries expérimentales issues des résultats de diffraction RX sur monocristal seront utilisées sans optimisation préalable. Ces calculs ont été effectués en utilisant l'implémentation dans ADF de la DFT dépendante du temps, en anglais « Time Dependent DFT » noté TD-DFT, qui calcule la réponse du système à une perturbation électromagnétique. [24,25] Les spectres d'absorption UV-VIS simulés sont présentés dans la figure 35 en fonction de la composition chimique des motifs avec un VEC = 16.

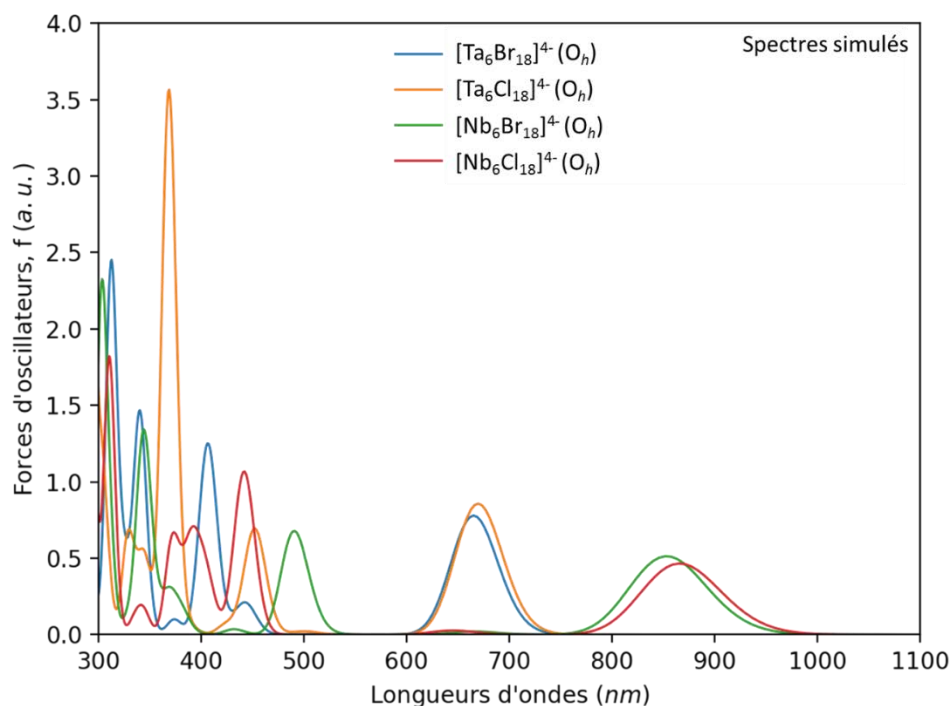


Figure 35. Simulation des spectres d'excitations électroniques des motifs de formule $[(M_6X_{12})X_6]^{4+}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.

Considérant les approximations de la méthode de calcul et la non prise en compte de l'environnement des clusters (solvant ou environnement solide), une comparaison quantitative avec les données expérimentales n'est pas appropriée (variations attendues de l'ordre de 0,3 eV). Néanmoins, la comparaison des résultats de calcul entre systèmes est très pertinente et rend compte des tendances expérimentales attendues. Deux niveaux d'analyse peuvent permettre de décrire les évolutions. Premièrement, les excitations sont un peu moins intenses dans le NIR. Il apparaît clairement que pour ces excitations la nature du métal est déterminante car leurs maxima sont proches que l'halogène soit le chlore ou le brome. Un léger déplacement vers le rouge est calculé entre les complexes chlorés et bromés. Deuxièmement, une large fenêtre de transparence (transmission) est calculée dans la zone des longueurs d'onde correspondant au visible. Les excitations électroniques les plus intenses sont calculées pour des énergies correspondant à la partie UV du spectre d'absorption. Les natures des excitations pour le complexe $[Ta_6Br_{18}]^{4-}$ en symétrie octaédrique (O_h) peuvent être décrites à partir de la structure électronique de l'état fondamental (figure 36).

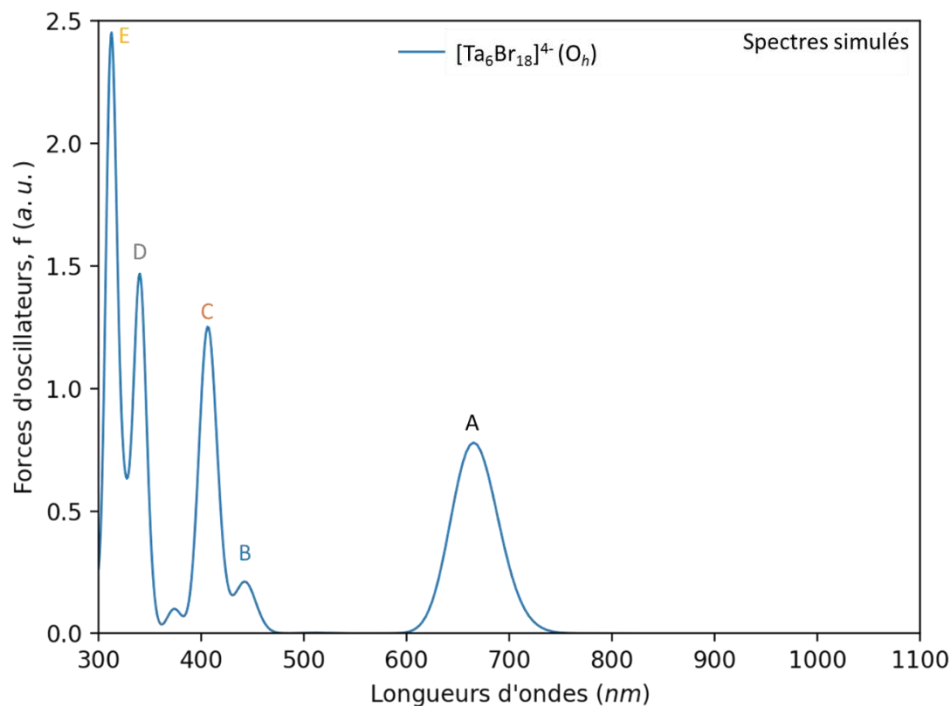


Figure 36. Simulation des spectres électroniques de $[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{4+}$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux. Les lettres de A à E représentent des transitions électroniques décrites plus loin.

Cinq bandes d'absorption principales sont repérées sur le spectre simulé de la figure 36 par les lettres de A à E. Chacune de ces bandes, correspondant à une ou plusieurs excitations singulet-singulet, sont illustrées dans la figure 37 contenant le diagramme des niveaux d'énergies de l'état fondamental.

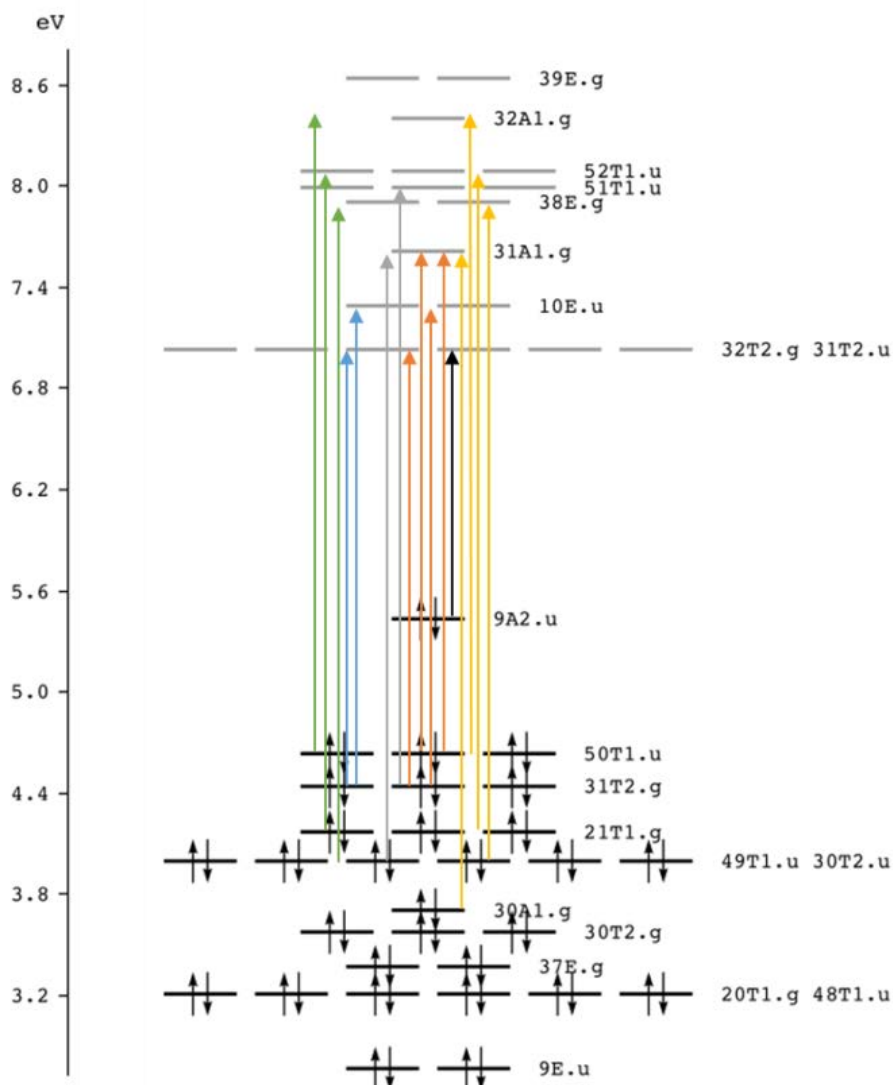


Figure 37. Diagramme des niveaux d'énergie orbitaire du motif $[Ta_6Br_{18}]^{4+}$ à l'état fondamental. Les transitions électroniques décrivant les excitations électroniques principales d'une bande sont représentées par des flèches allant des OM occupées aux OM vacantes. La symétrie des orbitales correspondantes est précisée. Chaque couleur de flèche correspond à la description d'une excitation ou deux excitations proches en énergie pour les bandes A = noire, orange = B, bleue = C, verte = D, grise = E, jaune = F.

La représentation de la figure 37 permet de rendre compte de la nature de chaque excitation ou bloc d'excitations décrites par la combinaison linéaire de plusieurs transitions électroniques. Pour chacune de ces excitations, son énergie, sa longueur d'onde maximum et la force d'oscillateur associée sont reportées dans le tableau 23. Pour les bandes qui seront le fruit de convolutions de plusieurs excitations, celles-ci sont libellées par la lettre correspondant à la bande et le symbolisme « prime » ou « seconde ».

Tableau 23. Description des excitations électroniques les plus intenses pour le motif $[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{4+}$ ($f > 0,01$).

Transition	Energie (eV)	λ_{max} (nm)	f (u.a.)
A	1,861	666	0,050
A'	1,867	664	0,025
B	2,796	443	0,013
C	3,052	406	0,036
C'	3,054	406	0,073
D	3,636	341	0,050
D'	3,640	341	0,033
D''	3,643	340	0,017
E	3,960	313	0,054
E'	3,963	313	0,117

Afin de déterminer la nature des excitations électroniques, les isocontours de chacune des OMs impliquées sont illustrés dans la figure 38, la figure 39, la figure 40, la figure 41 et la figure 42 pour chaque bande d'absorption.

Les isocontours sont présentés avec une isosurface de valeur $\pm 0,02$ (e.bohr³)^{1/2}. La symétrie de chaque géométrie ainsi que la contribution en pourcentage de chaque transition à l'excitation électronique sont indiquées sur les illustrations.

Ces illustrations permettent d'établir qu'à 0 K dans le vide (symétrie O_h) :

- La symétrie a_{2u} de la HOMO et le caractère triplement dégénéré (t_{2g}) de la LUMO déjà relatés dans la littérature.
- La densité électronique du cœur $\{\text{M}_6\text{X}_{12}^i\}$ est principalement impliquée dans l'excitation électronique à l'origine de l'absorption notée A. Il est important de noter que la densité électronique entourant les ligands apicaux n'est pas ou que peu impactée.

- De très nombreuses excitations électroniques sont à l'origine des pics d'absorption dans la partie énergétique correspondant aux UV. La densité électronique de tous les atomes y est impliquée, y compris celle des ligands apicaux.

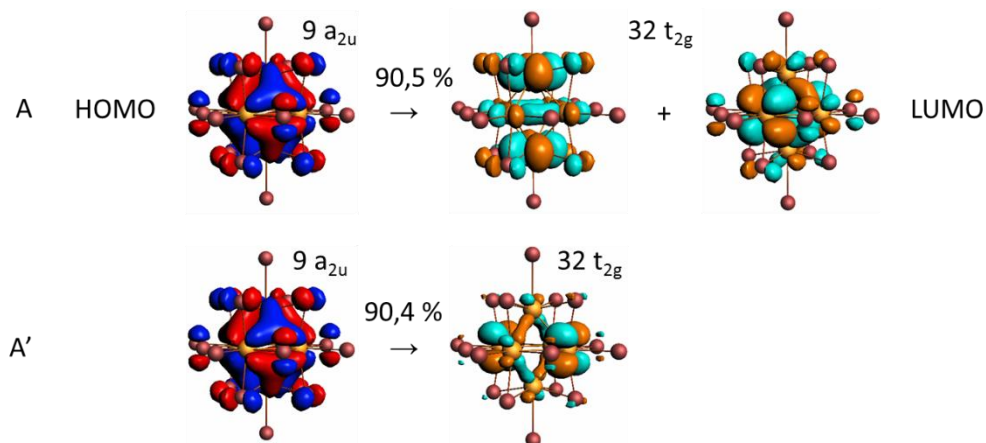


Figure 38. Isosurfaces des OMs (contours $\pm 0,02$ (e.bohr³)^{1/2}) impliquées dans les transitions orbitales décrivant des excitations électroniques engendrant la bande d'absorption notée A.

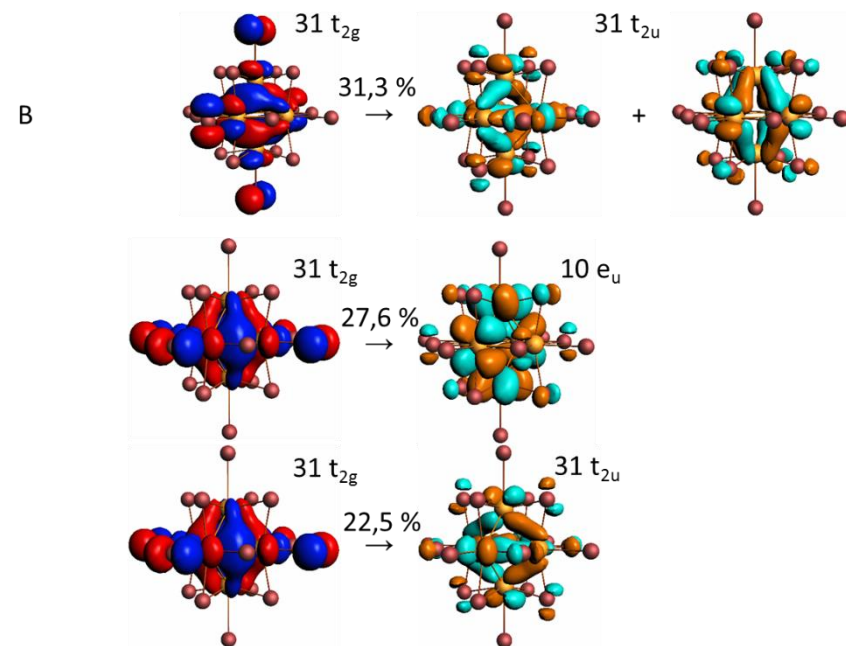


Figure 39. Isosurfaces des OMs (contours $0,02 \text{ (e.bohr}^3)^{1/2}$) impliquées dans les transitions orbitales décrivant des excitations électroniques engendrant la bande d'absorption notée B.

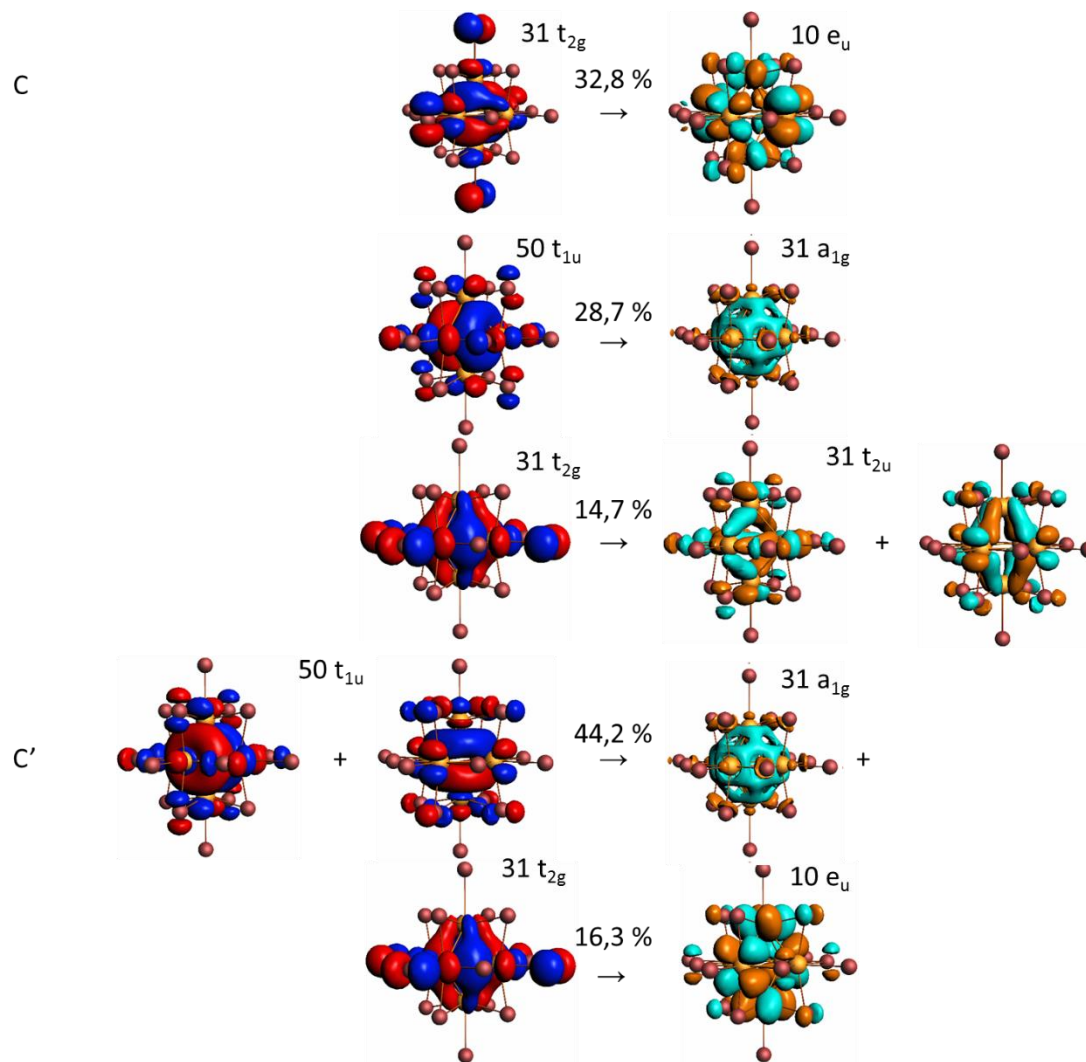


Figure 40. Isosurfaces des OMs (contours $0,02 \text{ (e.bohr}^3)^{1/2}$) impliquées dans les transitions orbitales décrivant des excitations électroniques engendrant la bande d'absorption notée C.

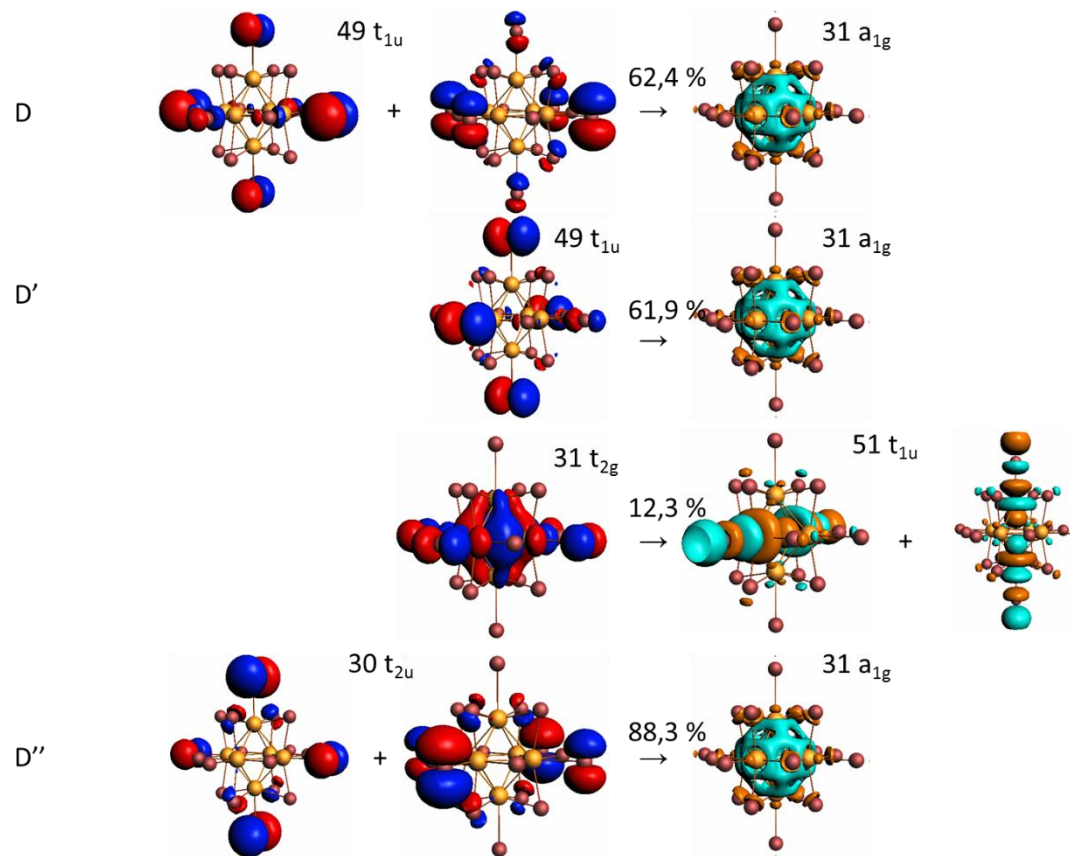


Figure 41. Isosurfaces des OMs (contours $0,02 \text{ (e.bohr}^3)^{1/2}$) impliquées dans les transitions orbitales décrivant des excitations électroniques engendrant la bande d'absorption notée D.

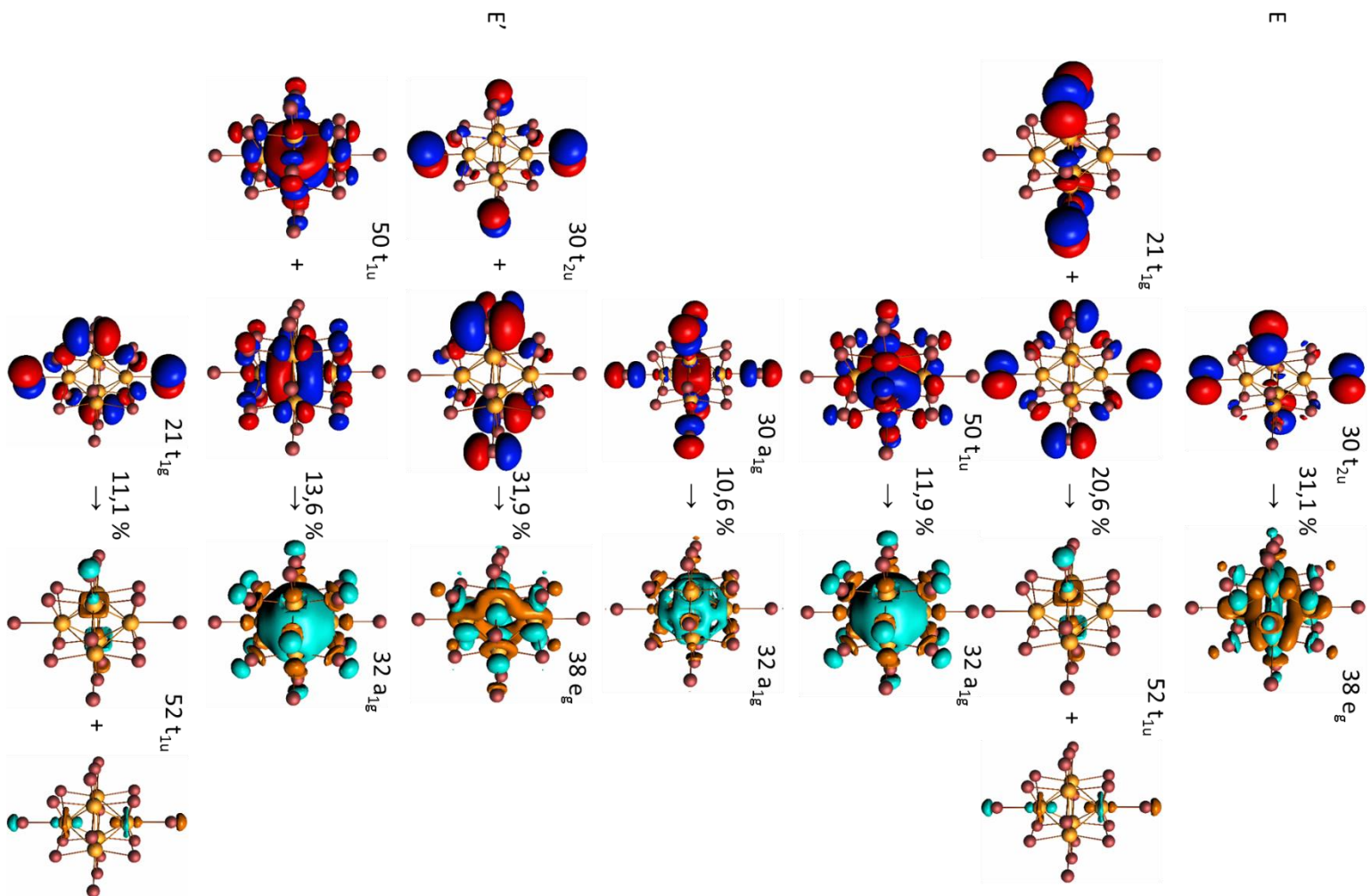


Figure 42. . Isosurfaces des OMs (contours $0,02 \text{ (e.bohr}^3)^{1/2}$) impliquées dans les transitions orbitales décrivant des excitations électroniques engendrant la bande d'absorption notée E.

ii. Effet de l'oxydation

Lors de l'étude de l'évolution des spectres infrarouges, l'effet de l'oxydation a été analysée (partie III.1.ii.b.). Il a ainsi été montré que l'oxydation génère des changements sur l'ensemble des liaisons. Les distances M – M s'allongent tandis que les distances M – X se raccourcissent du fait de l'abaissement du caractère métallique liant causé par la dépopulation de la HOMO. Les distances M – X^a se sont avérées être les plus impactées par l'oxydation.

Les modifications de l'arrangement structural induites par l'oxydation impliquent de façon concomitante une modification de la structure électronique des motifs. Par conséquent, des excitations électroniques différentes pour chaque état d'oxydation sont attendues. Les spectres d'absorption simulés des motifs $[(M_6X_{12}^i)X_6^a]^{n-}$ avec M = Nb, Ta ; X = Cl, Br et n = 2, 3, 4 sont illustrés dans la figure 43.

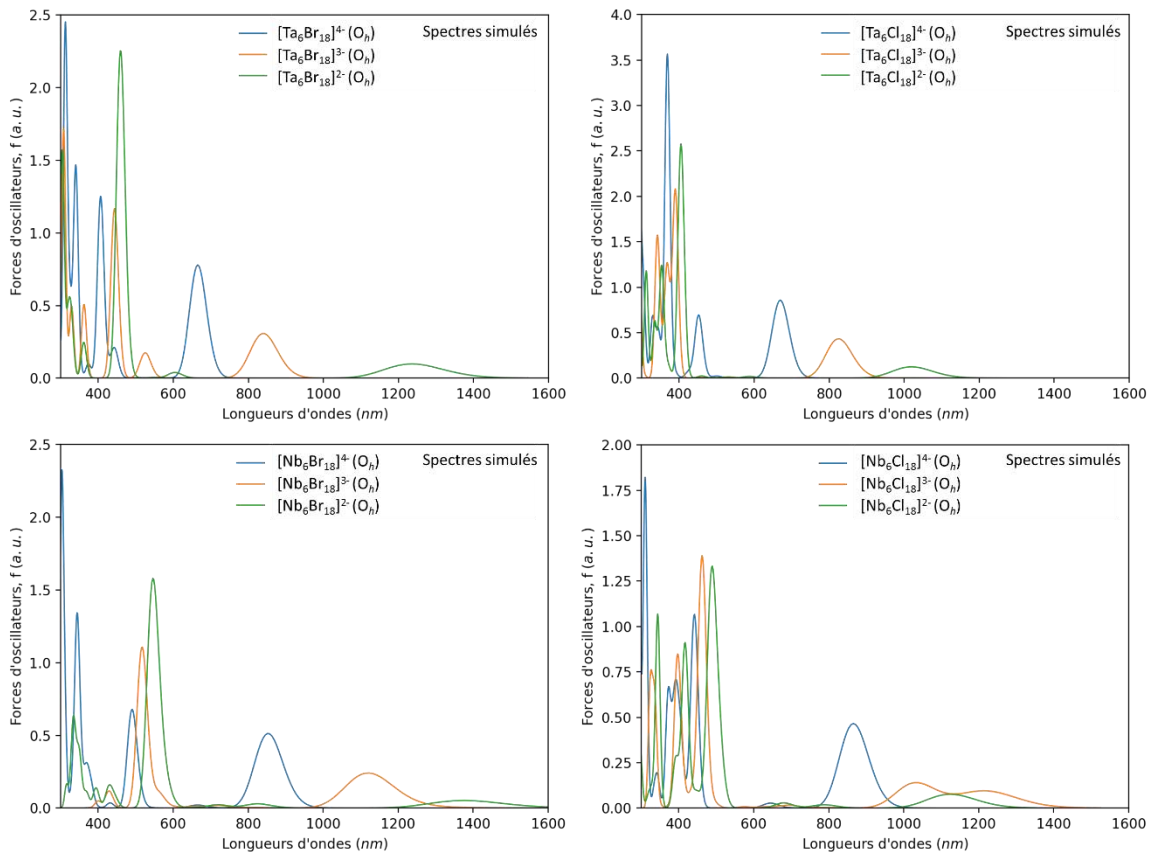


Figure 43. Simulation des spectres d'excitations électroniques des motifs de formule $[(M_6X_{12}^i)X_6^a]^{n-}$ avec M = Nb, Ta ; X = Cl, Br et n = 2, 3, 4. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.

De manière générale, les premières excitations électroniques (dans le NIR) des motifs oxydés sont plus faibles en énergie que pour l'espèce réduite du fait du dépeuplement formel de la HOMO après oxydation qui permet de nouvelles excitations des niveaux occupés vers l'OM

qui en résulte. Les pics d'absorption sont visuellement déplacés vers les grandes longueurs d'onde mais en fait ne sont pas de même nature que la bande notée A (HOMO → LUMO) pour les motifs de VEC = 16. Les premiers niveaux vacants pour les motifs avec un VEC = 15, dits « à couche ouverte », et ceux de VEC = 14, correspondent au dépeuplement de la HOMO du système VEC = 16. Malgré la réorganisation géométrique, ces niveaux sont proches en énergie des premiers niveaux occupés. Cela permet ainsi un grand nombre d'excitations électroniques peu intenses avec de faibles énergies (NIR).

Il est intéressant de noter que le motif $[\text{Nb}_6\text{Cl}^{i}_{12})\text{Cl}^a_6]^{3-}$ est le seul à proposer un spectre avec plusieurs maxima aux faibles énergies (NIR), car cela se vérifie expérimentalement. En effet, la forme particulière du spectre de la solution issue de la dissolution des composés $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$ dans l'acétone a d'ailleurs été mis en avant pour déterminer le VEC des motifs à l'origine du spectre d'absorption mesuré. (voir chapitre 2, partie II.1.)

iii. Effet de l'environnement cristallin

Les modifications géométriques (abaissement de symétrie dans les structures solides obtenues par diffraction des rayons X) avaient permis de quantifier partiellement l'effet de l'environnement cristallin sur les propriétés vibrationnelles des motifs. L'objectif ici est de la même façon de simuler cet effet sur les spectres d'absorption UV-VIS des motifs. Les spectres simulés sont illustrés dans la figure 44.

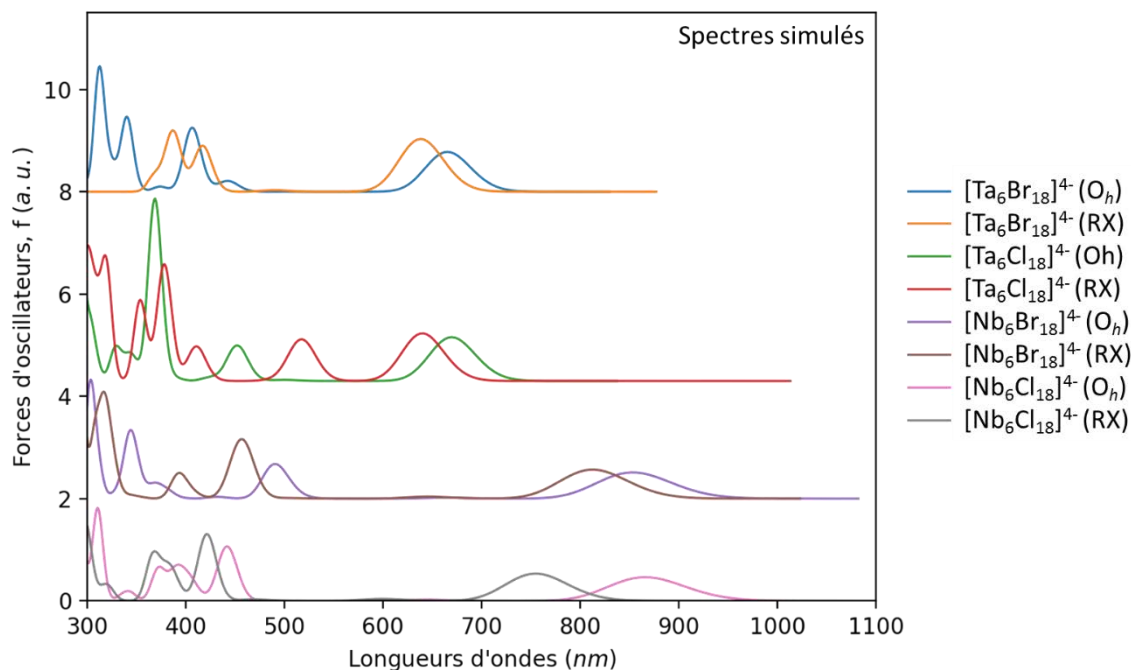


Figure 44. Simulation des spectres d'absorption UV-VIS des motifs de formule $[M_6X_{18}]^{4+}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$ pour les géométries optimisées de symétrie O_h et les structures expérimentales obtenues par DRX sur monocristal. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.

La déformation géométrique (distances et symétrie) induite par l'environnement cristallin conduit à des décalages, aussi bien bathochrome qu'hypsochrome, des bandes ainsi que des changements d'intensité. L'étude ne permet pas d'en déduire des tendances, chaque système présentant des variations différentes.

L'étude théorique des systèmes $[(M_6X^{i_{12}})X^a_6]^{n-}$ avec $M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$ et $n = 2, 3, 4$ permet de comprendre les relations entre la structure et les propriétés des motifs à clusters et de montrer un effet non négligeable des faibles distorsions géométriques dues à l'empilement cristallin sur les spectres d'absorption UV-vis et IR. Pour ce qui est des propriétés d'absorption en solution, la comparaison entre les spectres simulés des clusters isolés et les spectres expérimentaux en solution est assez satisfaisante pour certains solvants notamment l'acétone, mais ne rend pas compte des variations dans d'autres solvants. Des calculs complémentaires avec prise en compte des effets de solvants via COSMO ont été mis en œuvre à cette fin. De petites variations sont retrouvées mais l'apparente solvatochromie expérimentale n'est pas reproduite comme la multiplication des absorptions autour de 700 nm observée pour les clusters de tantale dans l'éthanol ou le méthanol. La spectrométrie de masse décrite dans le chapitre 2 (partie II.2.) permet d'élucider cette apparente contradiction. En

effet, les mesures montrent que les motifs peuvent subir des substitutions des ligands apicaux dont les effets induits sur la structure n'ont pas été présentés. La fin de ce chapitre sera donc consacrée à l'étude des motifs $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^i)(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x^a]^n$ avec $M = \text{Nb}, \text{Ta}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$; $0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$ pour lesquels on attend des propriétés d'excitation électronique propre conduisant à des spectres d'absorption simulés sûrement différents.

IV. Les motifs à motifs octaédriques à arêtes pontées $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^i)(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x^a]^n$ avec $M = \text{Nb}, \text{Ta}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$; $0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$

Dans la continuité de l'étude menée dans la partie précédente sur les motifs de formule $[(M_6X_{12}^i)X_6^a]^{n-}$ avec $M = \text{Nb}, \text{Ta}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$ et $n = 2, 3, 4$, l'objectif de la deuxième partie de ce chapitre est d'étudier des motifs dérivés (substitution de ligands) qui ont été caractérisés en solution. Comme il l'a été indiqué dans le chapitre introductif, la mise en solution des composés à motifs de type $K_4[(M_6X_{12}^i)X_6^a]$ engendre des modifications structurales par mécanismes de substitutions des ligands halogènes et/ou redox. En s'appuyant sur les évidences expérimentales (notamment en spectrométrie de masse), cette partie sera focalisée sur l'étude des excitations électroniques à la simulation des propriétés d'absorption UV-VIS des motifs de formule générale $[(M_6X_{12}^i)(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x^a]^n$ avec $M = \text{Nb}, \text{Ta}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$; $0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$.

Le but ici est de pouvoir suivre l'évolution des propriétés spectroscopiques en fonction des substitutions des ligands apicaux et de proposer une rationalisation des tendances observées expérimentalement. Afin de rendre lisible l'analyse des nombreux calculs menés, le motif contenant un cœur $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^i\}$ sera pris pour exemple type et les conclusions seront étendues à l'ensemble des systèmes.

1. Simulation des spectres vibrationnels

i. Calculs des fréquences de vibration

a. Effet de la composition

Dans un premier temps, les composés à clusters présentant un degré d'oxydation du cœur $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^i\}$ d'un VEC de 16 sont présentés. Comme pour la partie précédente, les géométries de chaque motif ont été optimisées sans contrainte de symétrie. Les principales distances

interatomiques des composés qui seront commentées sont présentées dans le tableau 24 (tableau complet en Annexe 3). Seule la composition pour $x = 5$ (*i.e.* $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_1(OH)^a_5]^{3-}$) n'a pas conduit au résultat escompté. En effet, l'optimisation de géométrie a conduit à la décoordination de la molécule d'eau en position apicale pour conduire au système $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(OH)^a_5]^{3-}$ et n'a pas non plus été mis en évidence expérimentalement (spectrométrie de masse).

Tableau 24. Distances interatomiques principales (en Å) pour les motifs à clusters $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_x(OH)^a_n]^{n+}$ avec respectivement $x = 0, 1, 2$ et $n = 2, 1, 0$. Les distances mettant en jeu un atome portant un groupement hydroxyle sont mises en évidence par la mention « (OH) ».

Liaisons	Distances $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_6]^{2+}$	Distances $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_5(OH)^a_1]^{1+}$	Distances $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_4(OH)^a_2]^{0}$
Ta - Ta	2,873	2,927 (OH ⁻)	2,929 (OH ⁻)
Ta - Ta	2,882	2,928 (OH ⁻)	2,916 (OH ⁻)
Ta - Ta	2,879	2,939 (OH ⁻)	2,934 (OH ⁻)
Ta - Ta	2,881	2,940 (OH ⁻)	2,918 (OH ⁻)
Ta - Ta	2,874	2,860	2,844
Ta - Ta	2,875	2,861	2,916 (OH ⁻)
Ta - Ta	2,882	2,861	2,842
Ta - Ta	2,880	2,860	2,844
Ta - Ta	2,871	2,864	2,929 (OH ⁻)
Ta - Ta	2,878	2,862	2,917 (OH ⁻)
Ta - Ta	2,879	2,869	2,835
Ta - Ta	2,870	-	2,936 (OH ⁻)
Ta - O	2,357	2,397	2,437
Ta - O	2,361	1,989 (OH ⁻)	2,015 (OH ⁻)
Ta - O	2,363	2,397	2,430
Ta - O	2,360	2,395	2,436
Ta - O	2,367	2,396	2,437
Ta - O	2,362	2,396	2,015 (OH ⁻)

Les distances Ta – Ta dans les motifs $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_6]^{2+}$ sont en moyenne plus courtes que les distances Ta – Ta dans les motifs $[(Ta_6Cl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4-}$ (cf. Tableau 15). Le raccourcissement des distances Ta – Ta mène donc à une contraction du cœur $\{Ta_6\}$. La substitution des molécules d'eau par des groupements hydroxyles induit à l'inverse un allongement des distances Ta – Ta. Les distances Ta – Ta concernées sont alors plus proches des distances Ta – Ta reportées pour les motifs $[(Ta_6Cl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4-}$. De la même manière, les distances Ta – O dans les motifs $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_6]^{2+}$ sont plus courtes que les distances Ta – Cl^a des motifs $[(Ta_6Cl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4-}$. En revanche cette fois, la substitution des molécules d'eau par les groupements hydroxyles induit un raccourcissement des distances Ta – O. Les motifs à clusters décrits dans cette partie présentent donc d'importants changements de géométries en

fonction de la nature des ligands. Les effets induits par les changements de ligands et de géométries sont notables sur les spectres infrarouges simulés représentés sur la figure 45.

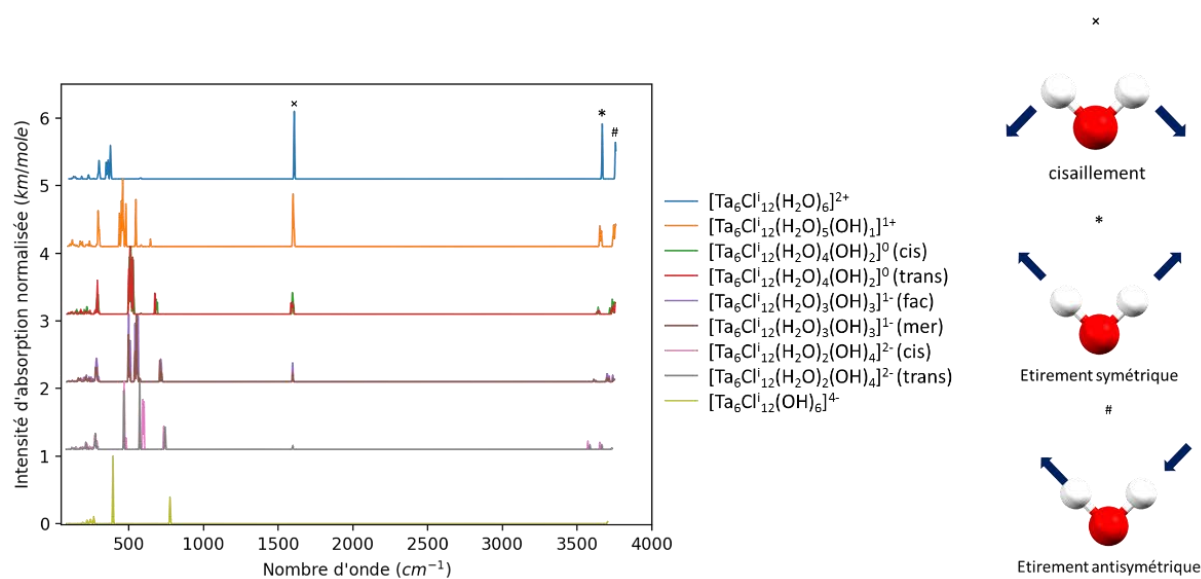


Figure 45. Simulation des spectres infrarouges des motifs de formule $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_{6-x}(\text{OH})^x]^n$ avec $0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux. Les modes de vibration impliquant les molécules d'eau sont illustrés à droite du spectre et les fréquences de vibrations correspondantes sont notées sur le spectre par les symboles \times , $*$ et $\#$.

Les fréquences des vibrations sont visibles sur une très large gamme de nombre d'ondes plus large que les composés tout-halogénés. Ceci est dû à la présence des molécules d'eau et groupements hydroxyles, pour lesquels les fréquences de vibrations sont relevées à 3730 cm^{-1} ($\#$), 3640 cm^{-1} ($*$) ou encore 1590 cm^{-1} (\times). Il apparaît clairement que les pics sont proportionnels au nombre de molécules d'eau présentes dans la composition. Sur la figure 46, les spectres sont focalisés entre 50 cm^{-1} et 800 cm^{-1} correspondant à l'infrarouge lointain (FIR).

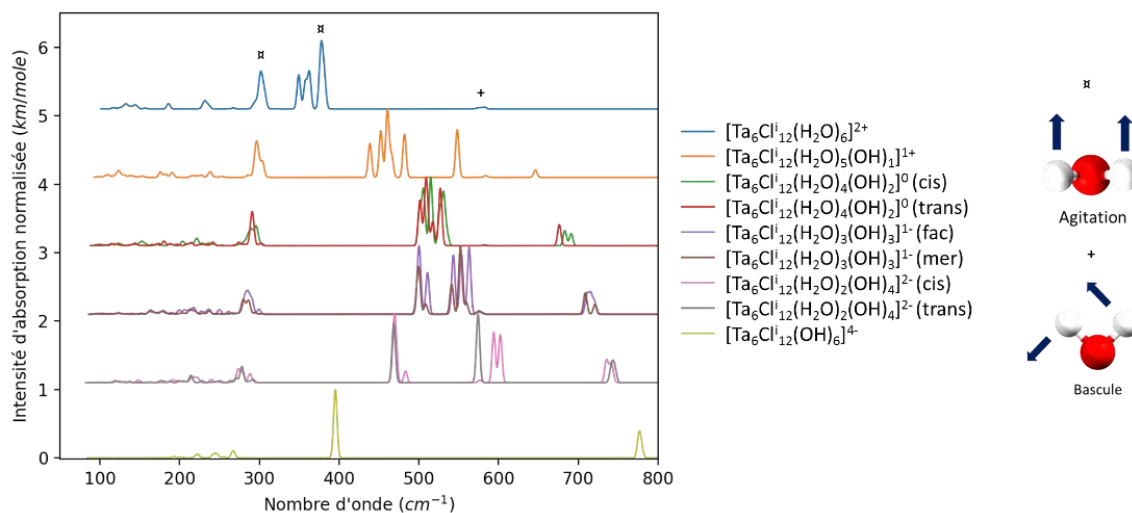


Figure 46. Simulation des spectres infrarouges des motifs de formule $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x]^n$ avec $0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux. Les modes de vibration impliquant les molécules d'eau sont illustrés à droite du spectre et les fréquences de vibrations correspondantes sont notés sur le spectre par les symboles + et x.

Encore une fois, les pics les plus intenses correspondent à des fréquences de vibrations associées aux molécules d'eau et aux groupements hydroxyles. Certaines fréquences se déplacent en fonction des substitutions sur les ligands apicaux. En particulier, la fréquence notée « + » se déplace d'autant plus vers les grands nombres d'ondes que les molécules d'eau sont substituées par des groupements hydroxyles. Sur la figure 47, les spectres sont focalisés entre 50 cm^{-1} et 350 cm^{-1} de manière à visualiser l'évolution des fréquences de vibrations du cœur $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}$.

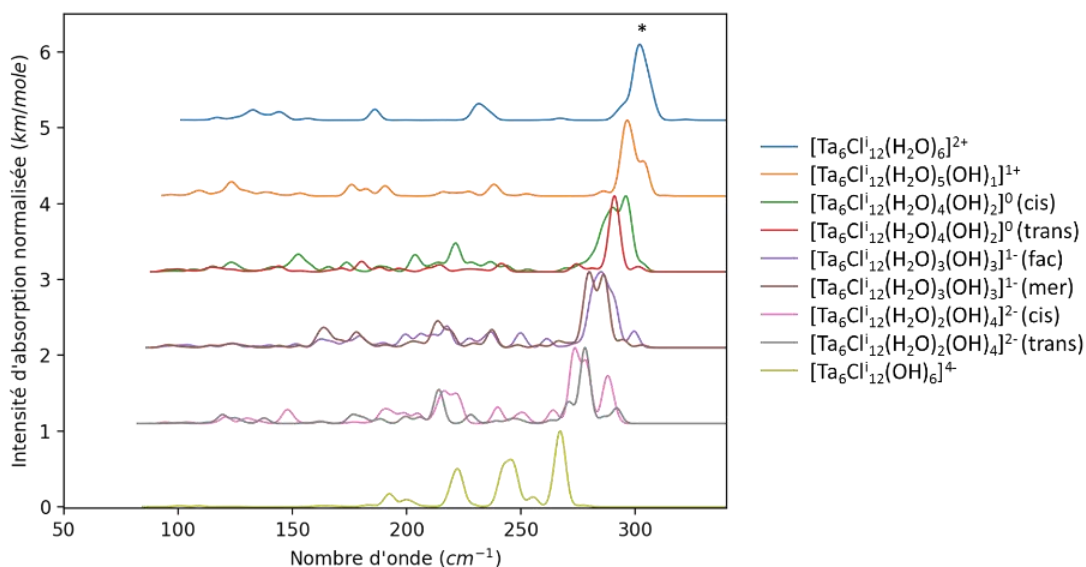


Figure 47. Simulation des spectres infrarouges des motifs de formule $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x]^n$ avec $0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux. La fréquence de vibration impliquant les molécules d'eau est notée sur le spectre par le symbole *.

Les fréquences de vibrations associées au cœur $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^i\}$ sont très nombreuses et peu intenses comparées à celles associées aux liaisons O-H. Cela est dû aux substitutions des ligands apicaux qui engendrent des déformations au sein du cœur causant ainsi l'abaissement de la symétrie du motif. La comparaison des spectres de deux isomères (*cis/trans* ou *fac/mer*) montre que les vibrations au sein du cœur sont complètement différentes illustrant l'importance des effets de la déformation du cœur sur les propriétés vibrationnelles.

b. Effet de l'oxydation

L'oxydation des motifs à motifs de VEC = 16 ou de VEC = 15 correspond à la perte d'un électron issu du motif $\{\text{Ta}_6\}$, situé sur un niveau d'énergie de nature métallique liant. Par conséquent, l'oxydation va conduire à une augmentation du caractère antiliant et donc une modification des distances des liaisons au sein du motif à clusters comme l'illustre le tableau 25.

Tableau 25. Distances interatomiques (en Å) au sein des motifs de formule $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^i)(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{n+}$ avec $n = 0, 1, 2$ en configuration *trans*.

Liaisons	Distances	Distances	$\Delta_{(\text{VEC} = 16 - \text{VEC} = 15)}$	Distances	$\Delta_{(\text{VEC} = 15 - \text{VEC} = 14)}$
	VEC = 16	VEC = 15		VEC = 16	
Ta - Ta	2,929	2,976	+0,047	3,026	+0,050
Ta - Ta	2,916	2,959	+0,043	3,009	+0,050
Ta - Ta	2,934	2,978	+0,043	3,026	+0,049
Ta - Ta	2,918	2,963	+0,045	3,014	+0,051
Ta - Ta	2,844	2,888	+0,044	2,933	+0,045
Ta - Ta	2,916	2,958	+0,042	3,008	+0,050
Ta - Ta	2,842	2,886	+0,044	2,927	+0,041
Ta - Ta	2,844	2,887	+0,043	2,932	+0,044
Ta - Ta	2,929	2,975	+0,046	3,026	+0,051
Ta - Ta	2,917	2,962	+0,045	3,009	+0,047
Ta - Ta	2,835	2,879	+0,044	2,926	+0,047
Ta - Ta	2,936	2,980	+0,044	3,034	+0,054
Ta - Cl	2,546	2,522	-0,024	2,500	-0,022
Ta - Cl	2,543	2,519	-0,024	2,503	-0,015
Ta - Cl	2,519	2,496	-0,023	2,464	-0,032
Ta - Cl	2,560	2,529	-0,032	2,504	-0,025
Ta - Cl	2,489	2,473	-0,016	2,459	-0,014
Ta - Cl	2,490	2,469	-0,021	2,453	-0,016
Ta - Cl	2,523	2,494	-0,029	2,470	-0,023
Ta - Cl	2,529	2,504	-0,025	2,490	-0,014
Cl - Ta	2,541	2,517	-0,024	2,498	-0,019
Cl - Ta	2,493	2,469	-0,023	2,452	-0,018
Cl - Ta	2,501	2,485	-0,016	2,468	-0,016

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

Cl - Ta	2,519	2,495	-0,023	2,475	-0,020
Ta - Cl	2,528	2,499	-0,029	2,476	-0,023
Ta - Cl	2,487	2,472	-0,015	2,458	-0,014
Ta - Cl	2,520	2,494	-0,026	2,471	-0,023
Ta - Cl	2,528	2,500	-0,028	2,491	-0,009
Ta - Cl	2,502	2,486	-0,016	2,469	-0,017
Ta - Cl	2,495	2,474	-0,021	2,457	-0,017
Cl - Ta	2,523	2,499	-0,024	2,479	-0,020
Cl - Ta	2,542	2,521	-0,020	2,503	-0,018
Ta - Cl	2,524	2,502	-0,022	2,483	-0,019
Ta - Cl	2,561	2,528	-0,033	2,489	-0,039
Cl - Ta	2,496	2,476	-0,020	2,461	-0,016
Cl - Ta	2,521	2,491	-0,030	2,467	-0,024
Ta - O	2,437	2,399	-0,038	2,358	-0,041
Ta - O	2,015 (OH ⁻)	1,989 (OH ⁻)	-0,026	1,961 (OH ⁻)	-0,028
Ta - O	2,430	2,394	-0,036	2,356	-0,038
Ta - O	2,436	2,395	-0,041	2,359	-0,036
Ta - O	2,437	2,397	-0,041	2,361	-0,035
Ta - O	2,015 (OH ⁻)	1,989 (OH ⁻)	-0,026	1,961 (OH ⁻)	-0,028
H - O	0,973	0,972	0,000	0,972	0,000
H - O	0,972	0,972	0,000	0,972	0,000
H - O	0,973	0,972	0,000	0,972	0,000
H - O	0,973	0,972	-0,001	0,972	0,000
H - O	0,967	0,967	0,000	0,968	0,001
O - H	0,973	0,973	-0,001	0,972	0,000
O - H	0,974	0,973	-0,001	0,972	-0,001
O - H	0,967	0,967	0,000	0,968	0,000
O - H	0,974	0,973	-0,001	0,972	0,000
O - H	0,974	0,973	-0,001	0,972	0,000

L'oxydation induit un allongement des distances Ta – Ta et un raccourcissement des distances Ta – Cl et Ta – O. Les distances O – H ne subissent pas de modification notable comme attendu. Les distances Ta – Ta sont en moyenne plus longues de 0,045 Å et les distances Ta – Cl plus courtes de 0,02 Å à chaque perte d'un électron. Les distances Ta – O s'allongent en moyenne de 0,04 Å à chaque perte d'électrons lorsqu'elles ne portent pas de groupement hydroxyle noté « (OH⁻) » dans le tableau. Sinon, elles ne sont allongées que de 0,02 Å.

L'effet de l'oxydation sur les spectres infrarouges est illustré par la figure 48. La composition $[(Ta_6Cl^{I}_{12})(H_2O)^a_4(OH)^a_2]^n$ avec $n = 2, 3, 4$ en configuration *trans* est mise en avant ici car elle est légèrement plus stable que la configuration *cis*.

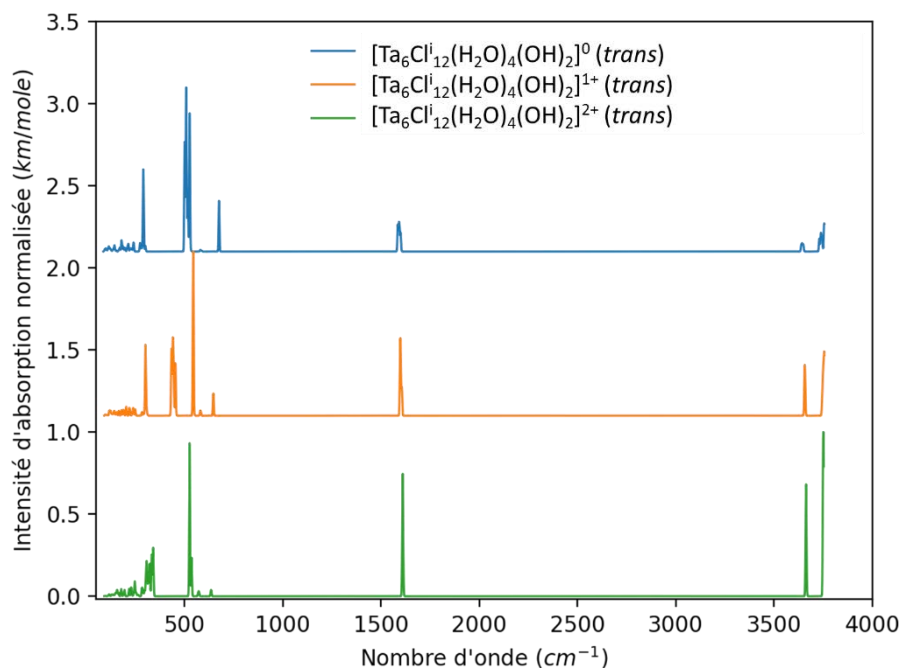


Figure 48. Simulation des spectres infrarouge des motifs de formule $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_4(OH)_2]^{n+}$ avec $n = 2, 3, 4$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.

L'oxydation des motifs à clusters n'induit quasiment aucune modification de l'intensité des fréquences de vibration au-delà de 1500 cm^{-1} impliquant les molécules d'eau en position apicale. Les spectres sont donc focalisés entre 50 cm^{-1} et 400 cm^{-1} sur la figure 49.

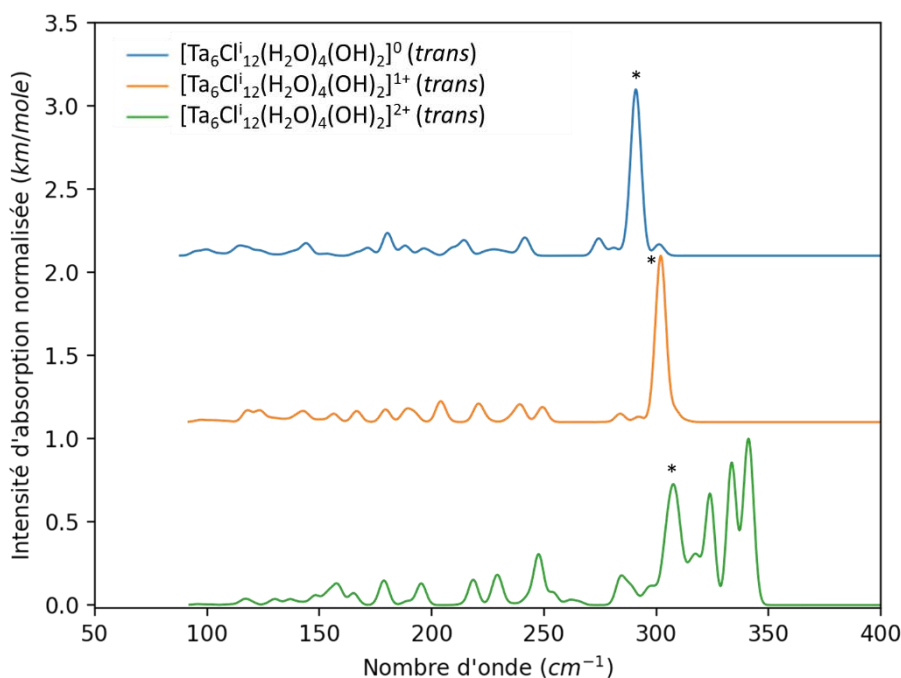


Figure 49. Simulation des spectres infrarouge des motifs de formule $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_4(OH)_2]^n$ avec $n = 2, 3, 4$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.

Les modifications des distances au sein du motif impliquent le déplacement en fréquence des vibrations dont celle illustrée par le symbole « * ». Il est une nouvelle fois très difficile de tirer une tendance claire de l'effet de l'oxydation les modes de vibration ne restant pas identiques. Ces derniers sont de plus très nombreux et associés à de faibles intensités. Les simulations des spectres Raman complémentaires à cette étude et présentées par la suite permettent d'obtenir plus d'informations concernant le système.

ii. Calculs des fréquences de vibrations actives en spectroscopie Raman

La comparaison des spectres infrarouge simulés aux spectres Raman simulés pour les motifs $[(Ta_6Cl_{12})Cl_6]^4-$ a montré que le nombre de vibrations actives en Raman étaient bien moins nombreuses qu'en infrarouge. Cette caractéristique est particulièrement intéressante pour l'étude des motifs à clusters substitués pour lesquels l'étude théorique des propriétés spectroscopiques IR n'a pas apporté d'information exploitable. De plus, les fréquences de vibrations étaient très différentes en fonction de la composition.

La méthode utilisée pour calculer les fréquences de vibrations actives en Raman ne permet pas les calculs sur les systèmes moléculaires ayant un électron célibataire dans le logiciel ADF. Les compositions avec une charge 3- ne sont donc pas traitées dans cette partie. Les calculs pour les motifs $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_6]^{2+}$ et $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_4(OH)_2]^0$ (*cis/trans*) réalisés pour un laser avec une fréquence $\omega = 1,959$ eV sont présentés dans la figure 50.

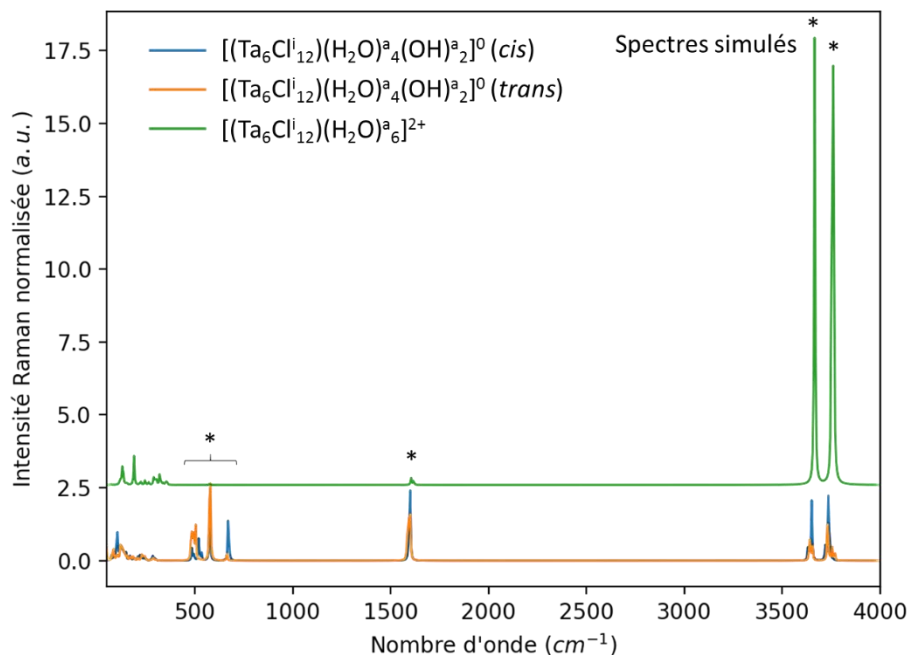


Figure 50. Simulation des spectres Raman des motifs de formule $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})(\text{H}_2\text{O})_a(\text{OH})_a_2]^0$ (*cis/trans*) et $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})(\text{H}_2\text{O})_a_6]^{2+}$. La fréquence du laser utilisée pour le calcul $\omega = 1,959$ eV. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.

Les fréquences de vibration mises en évidence par le symbole « * », correspondent aux fréquences de vibration impliquant les molécules d'eau et les groupements hydroxyles. L'abaissement de la symétrie causé par les substitutions des molécules d'eau par des groupements hydroxyles entraîne d'importants changements dans l'intensité de ces pics. Les spectres sont focalisés entre 50 cm^{-1} et 400 cm^{-1} sur la figure 51 afin de commenter les fréquences de vibrations associées aux cœurs des motifs.

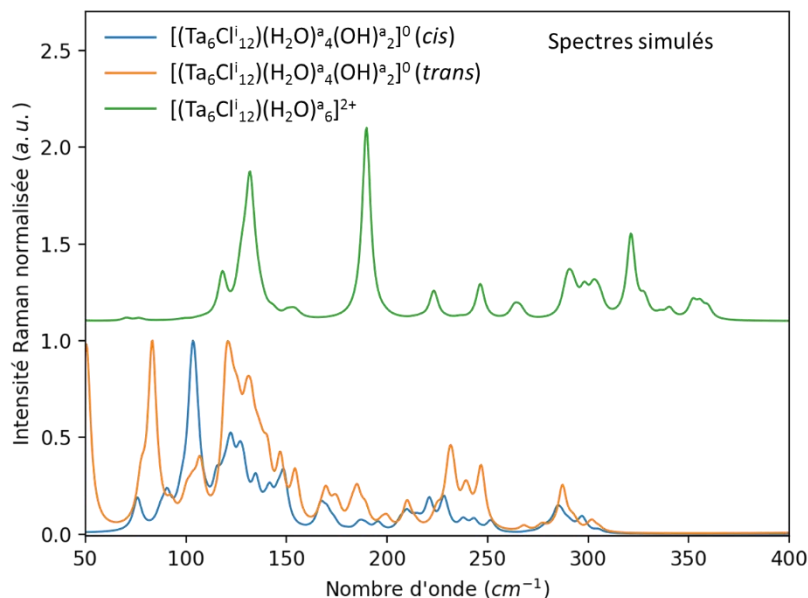


Figure 51. Simulation des spectres Raman des motifs de formule $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_a(OH)_a]^{2+}$ et $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_4(OH)_2]^0$ (*cis/trans*). La fréquence du laser utilisée pour le calcul $\omega = 1,959$ eV. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics de 5 cm^{-1} a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.

Contrairement aux spectres infrarouges, les spectres Raman simulés sont constitués d'un nombre limité de fréquences de vibration. La combinaison des effets associés aux substitutions des ligands apicaux et aux changements de géométries engendrés conduit à des spectres différents et différenciables pour chaque composition chimique. L'identification de la composition des motifs en présence dans nos échantillons est ainsi facilitée.

2. Calculs des excitations électroniques et simulation des propriétés d'absorption UV-visible des motifs à clusters

L'objectif de cette dernière partie est de mettre en évidence la manière dont sont modifiées les spectres d'absorption des motifs à clusters de composition $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_{6-x}(OH)_x]^n$ avec des charges allant de $-4 < n < +2$. Dans un premier temps, l'étude portera sur les effets des substitutions des ligands apicaux et des changements de géométries induits sur les motifs à motifs de VEC = 16. Le degré d'oxydation du cœur $\{Ta_6Cl_{12}\}$ est le même pour chacun des systèmes (+2) et les géométries des motifs utilisées sont les géométries optimisées. Dans un second temps, la nature des excitations électroniques à l'origine des propriétés d'absorption des différents motifs ainsi que les effets de l'oxydation des systèmes seront commentés.

i. Effet des changements de la géométrie des motifs à clusters par substitution des ligands apicaux.

Dans la continuité de l'étude des propriétés vibrationnelles, l'étude se concentre sur les motifs de composition $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_{6-x}(OH)^a_x]^n$ avec $x = 0, 1, 2$ et respectivement $n = 2, 1, 0$. Pour rappel, la comparaison des distances interatomiques au sein des clusters $[(Ta_6Cl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4-}$ et $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_6]^{2+}$ met en évidence un raccourcissement des distances Ta – Ta en moyenne de 0,06 Å lorsque les atomes de chlore en position apicale sont substitués par des molécules d'eau. La présence de molécules d'eau en position apicale induit des raccourcissements et des allongements de liaisons (abaissement de la symétrie) mais en moyenne les distances Ta – Cl (cf. tableau en Annexe 3) sont très proches de celle reportée pour le motif $[(Ta_6Cl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4-}$. Enfin, les distances Ta – O dans les motifs $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_6]^{2+}$ sont plus courtes que les distances Ta – Cl^a des motifs $[(Ta_6Cl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4-}$. Les spectres d'absorption UV-VIS simulés des deux motifs comparés ci-dessus sont illustrés dans la figure 52.

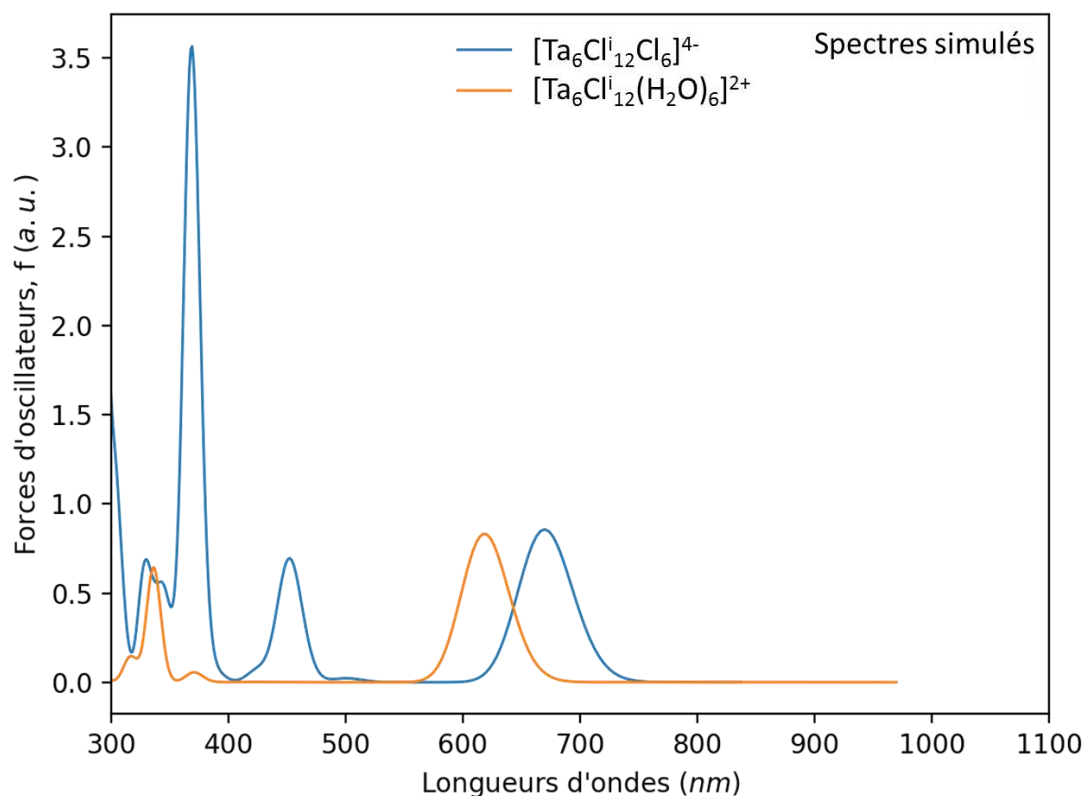


Figure 52. Simulation des spectres d'absorption UV-vis des motifs de formule $[(Ta_6Cl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4-}$ et $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_6]^{2+}$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.

Tout d'abord, la substitution des chlores en position apicale par des molécules d'eau induit un déplacement vers le bleu des excitations à l'origine de l'absorption dans le NIR. Ensuite, il apparaît que la fenêtre de transparence (transmission) calculée dans la zone des longueurs d'onde correspondant au visible est élargie. Enfin, les excitations électroniques calculées pour des énergies correspondant à la partie UV du spectre d'absorption sont beaucoup moins intenses.

L'analyse de l'évolution des distances interatomiques en fonction des substitutions des molécules d'eau par des groupements hydroxyles a montré que les substitutions induisent la modification des distances interatomiques, en particulier, les distances Ta – Ta et Ta – O. Les effets induits par les changements de ligands et de géométries sont visibles sur les spectres UV-VIS simulés, illustrés sur la figure 53.

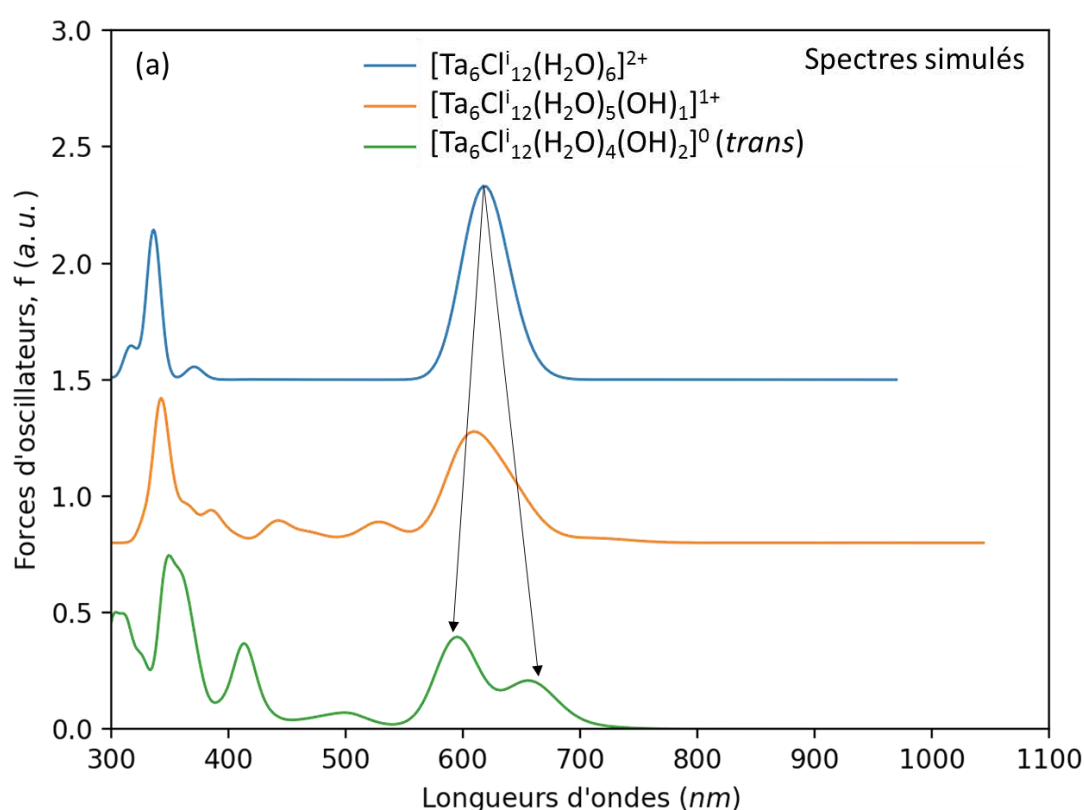


Figure 53. Simulation des spectres d'absorption UV-VIS des motifs de formule $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x]^n$ avec $x = 0, 1, 2$ et respectivement $n = 2, 1, 0$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.

De manière générale, les substitutions des molécules d'eau par les groupements hydroxyles induisent une réorganisation géométrique du cœur métallique menant à une levée de la dégénérescence des excitations électroniques, menant à l'éclatement des pics d'absorption

observables sur les spectres. Ce changement peut être directement relié avec le changement de structure électronique des systèmes à l'état fondamental, en considérant qu'il résulte de l'interaction orbitalaire et électrostatique entre les orbitales frontières des ligands et du cœur $\{\text{Ta}_6\text{Cl}^{i}_{12}\}$ et celles des ligands. Il est à noter que les molécules d'eau sont quasiment libres de tourner autour de l'axe M – O de façon dynamique à température ambiante ce qui engendre une brisure de symétrie et un élargissement de bandes. Les excitations électroniques à l'origine des pics d'absorption calculées pour des énergies correspondant à la partie UV du spectre d'absorption sont décalées vers le rouge et de nouvelles excitations électroniques sont observables dans la fenêtre de transparence.

La comparaison des spectres d'absorption UV-VIS des motifs de formule $[(\text{Ta}_6\text{Cl}^{i}_{12})(\text{H}_2\text{O})^a_x(\text{OH})^a_y]^n$ avec $x = 0, 1, 2$ et respectivement $n = 2, 1, 0$ dans la figure 54 permet de noter une bonne corrélation avec le spectre d'absorption expérimental obtenu sur la solution issue de la dissolution du composé $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$ dans l'eau.

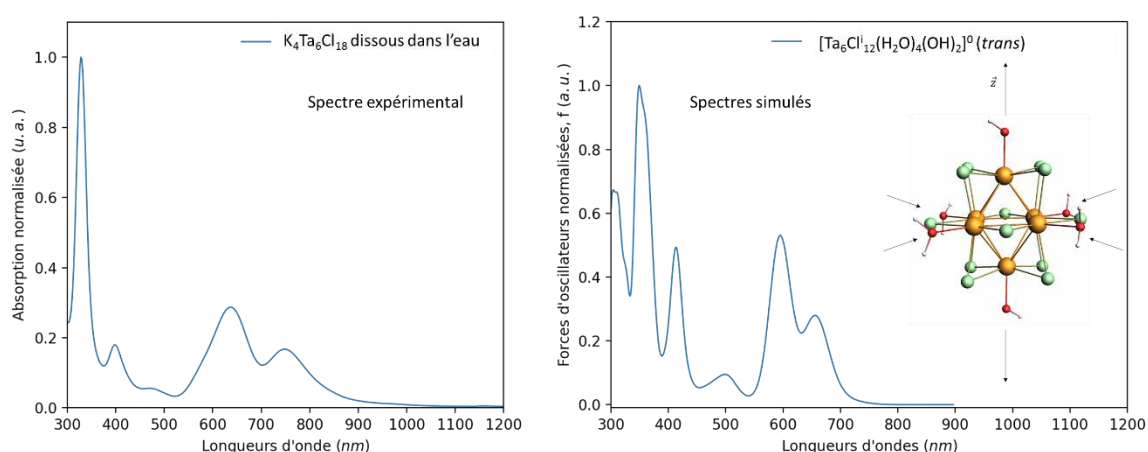


Figure 54. (Gauche) Spectre d'absorption UV-VIS expérimental de la solution issue de la dissolution du composé $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$ dans l'eau. (Droite) Simulation du spectre d'absorption UV-vis du motif de formule $[(\text{Ta}_6\text{Cl}^{i}_{12})(\text{H}_2\text{O})^a_4(\text{OH})^a_2]^0$ (*trans*). Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.

Le motif $[(\text{Ta}_6\text{Cl}^{i}_{12})(\text{H}_2\text{O})^a_4(\text{OH})^a_2]^0$ est clairement intéressant ici car il permet d'illustrer les effets des changements de géométries engendrés par les substitutions des molécules d'eau par les groupements hydroxyles. L'évolution des distances au sein du cœur $\{\text{Ta}_6\text{Cl}^{i}_{12}\}$ initialement de symétrie octaédrique (O_h) vers une symétrie bipyramide à base carrée (D_{4h}) permet une meilleure description des propriétés d'absorption expérimentales en solution aqueuse.

Il apparaît clairement que la description des spectres expérimentaux nécessite la prise en compte d'effets de changement de géométrie et d'effets électroniques induits par l'environnement et les changements de ligands éventuels. De plus, il y a une possibilité non négligeable que les spectres expérimentaux soient le fruit de la superposition des spectres d'absorption UV-VIS de plusieurs motifs, en particulier de charge neutre, que la spectrométrie de masse ne permet pas d'identifier. Il est également à noter que le pH d'une solution issue de la dissolution du composé $K_4Ta_6Cl_{18}$ dans l'eau est légèrement acide ($pH \approx 4,5-5$) (cf. chapitre 2) ce qui indique la présence de protons libres dans la solution.

ii. Effet de l'oxydation sur le motif à motif $[(Ta_6Cl_{12}^i)(H_2O)_4(OH)_2]^0$

Le spectre d'absorption simulé pour le motif $[(Ta_6Cl_{12}^i)(H_2O)_4(OH)_2]^0$ a montré un bon accord avec les spectres d'absorption expérimentaux de la solution issue de la dissolution du composé $K_4Ta_6Cl_{18}$ dans l'eau. Lors de l'étude des propriétés vibrationnelles des motifs $[(Ta_6Cl_{12}^i)(H_2O)_4(OH)_2]^{n+}$ avec $n = 0, 1, 2$, l'analyse des distances interatomiques (cf. Annexe 3) a montré des évolutions en fonction du degré d'oxydation formel du cœur $\{Ta_6Cl_{12}^i\}$. En particulier, à la suite de la perte d'un ou de deux électrons, les distances Ta – Ta s'allongent tandis que les distances Ta – O et Ta – Cl raccourcissent.

La figure 55 illustre les spectres UV-VIS simulés des motifs de la série $[(Ta_6Cl_{12}^i)(H_2O)_4(OH)_2]^{n+}$ avec $n = 0, 1, 2$.

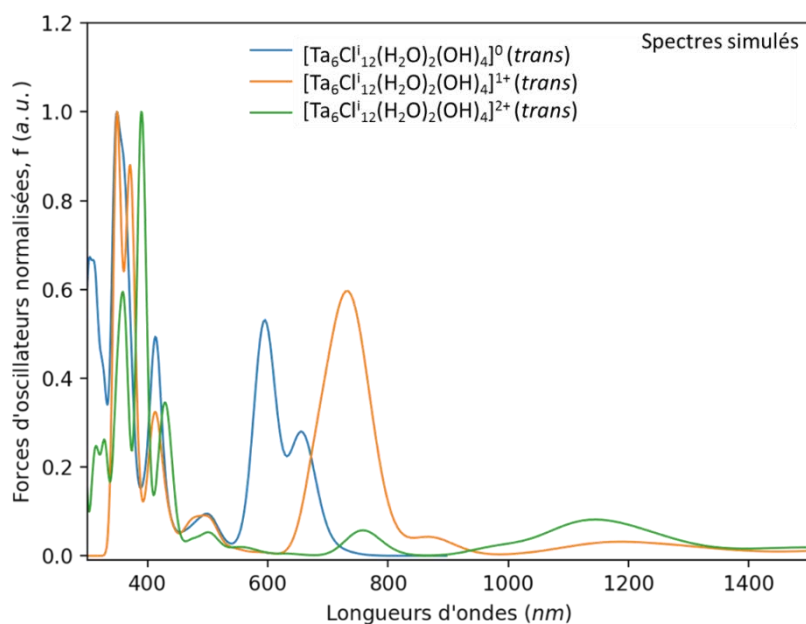


Figure 55. Simulation des spectres d'absorption UV-VIS des motifs de formule $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_2(OH)_4]^{n+}$ avec $n = 0, 1, 2$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.

L'effet de l'oxydation sur ces motifs est semblable à celui trouvé pour les motifs de la série $[M_6X_{18}]^{n-}$ avec $M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$ et $n = 2, 3, 4$ dans le sens où des excitations électroniques des motifs oxydés de plus faible énergie sont calculées. Les pics d'absorption sont visuellement déplacés vers les grandes longueurs d'onde mais correspondent à de nouvelles excitations permises par la dépopulation formelle de la HOMO du composé réduit.

La figure 56 met en parallèle les spectres expérimentaux et les spectres simulés ci-dessus.

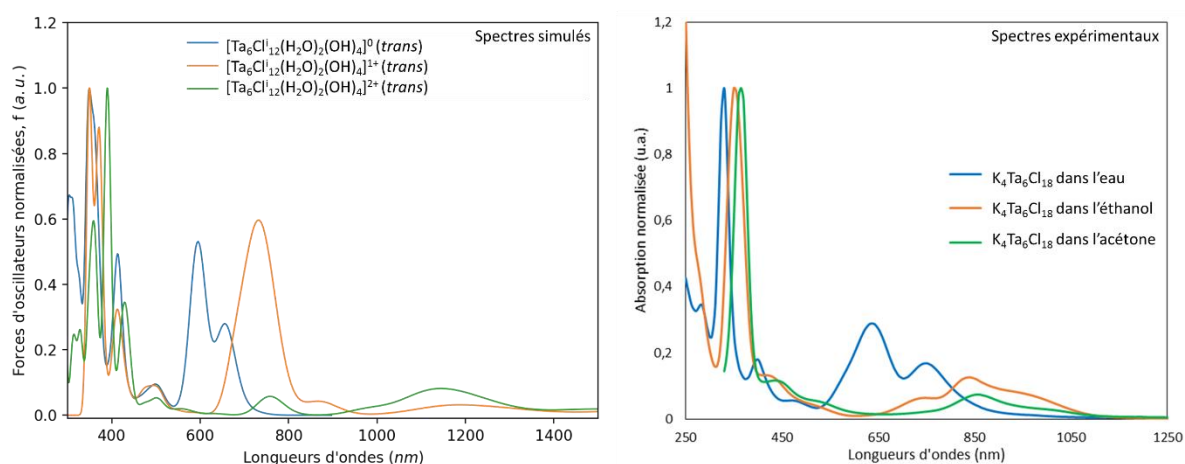


Figure 56. (Gauche) Simulation des spectres d'absorption des motifs de formule $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_2(OH)_4]^{n+}$ avec $n = 0, 1, 2$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux. (Droite) Spectres d'absorption expérimentaux normalisés sur la bande la plus intense dans l'UV des solutions issues de la dissolution du composé $K_4Ta_6Cl_{18}$ dans différents solvants.

La similarité de profils entre les spectres simulés et les spectres d'absorption expérimentaux est tout à fait encourageante au regard de cette étude. Bien qu'il ne soit pas évident que les motifs comparés présentent la même composition que les motifs en solution, les changements induits par les substitutions permettent de retrouver les allures des spectres expérimentaux ce qui est une claire amélioration au regard des résultats présentés dans la première partie de ce chapitre. Les substitutions sont de plus confirmées par les mesures de spectrométrie de masse à l'exception des espèces neutres.

iii. Effet de la composition chimique

L'ensemble des motifs de la série $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_{6-x}(OH)_x]^n$ avec $0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$ a été considéré pour la suite de l'étude des propriétés d'absorption UV-VIS. Cette étude porte plus particulièrement sur l'évolution des excitations électroniques calculées pour des énergies correspondant à la partie du visible et du NIR des spectres d'absorption. Les bandes principales sur la figure sont notées par les lettres A, B, C et D.

Les spectres électroniques obtenus sont représentés sur la figure 57.

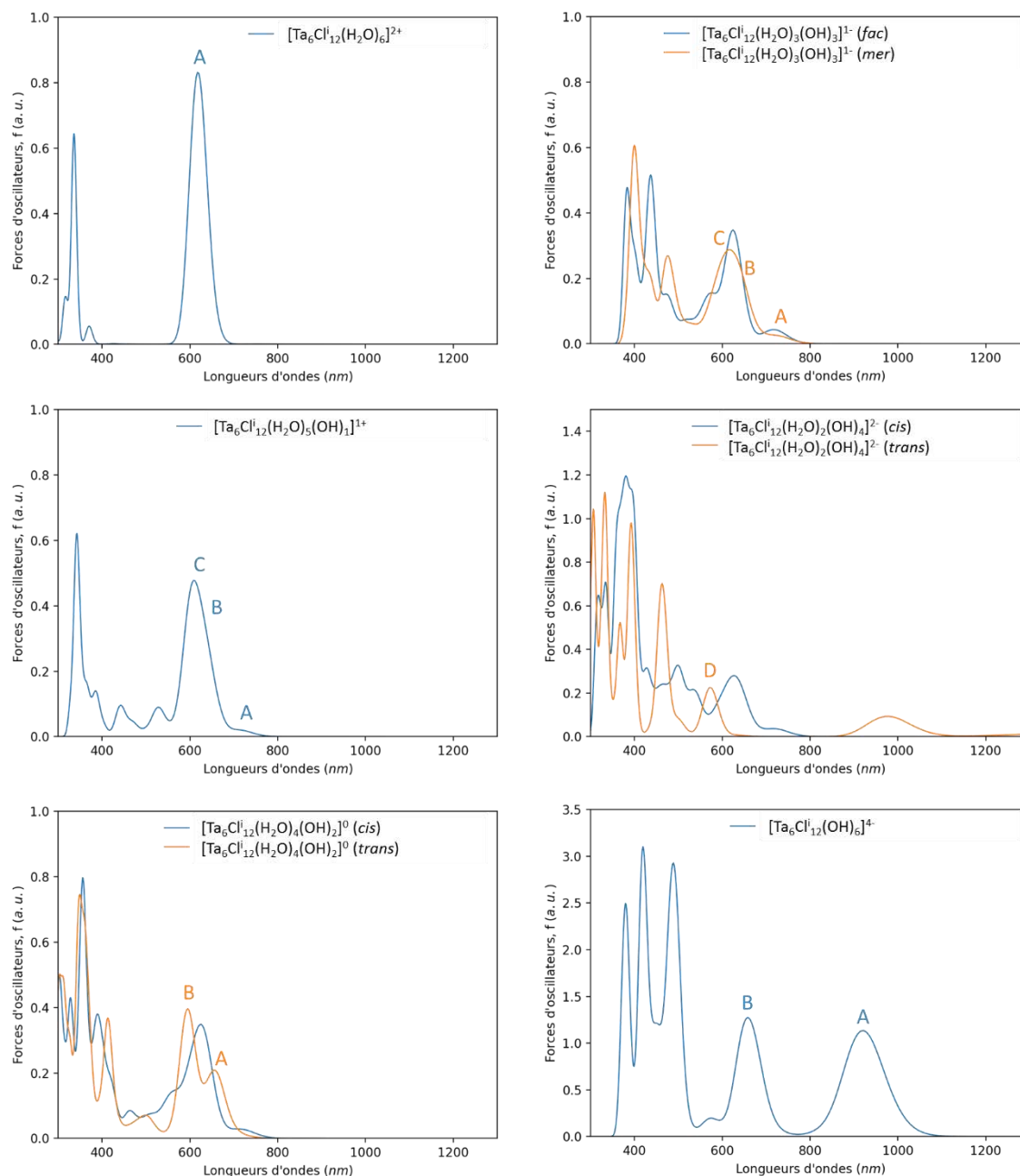


Figure 57. Simulation des spectres d'absorption UV-visible des motifs de formule $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)^a_x(OH)^a_x]^n$ avec $0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV a été choisie en lien avec les spectres expérimentaux.

L'étude de l'évolution des spectres d'absorption des motifs $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)^a_{6-x}(OH)^a_x]^n$ avec respectivement $x = 0, 1, 2$ et $n = 2, 1, 0$ sera discutée en fonction des effets de symétrie et des effets électroniques au regard des substitutions des ligands apicaux. Afin de rendre plus compréhensible l'analyse, un seul des isomères sera commenté en fonction de son énergie totale et de son adéquation avec le spectre expérimental. La nature des excitations électroniques, leur énergie, la correspondance en longueur d'onde ainsi que la force d'oscillateur sont présentées dans le tableau 26.

Tableau 26. Récapitulatif de la nature des transitions remarquables, de leur énergie, de leur longueur d'onde maximum et de la force d'oscillateur pour les motifs $[(Ta_6Cl^{I}_{12})(H_2O)_{6-x}(OH)_x]^n$ avec $0 \leq x \leq 6$ et $-4 \leq n \leq +2$ ($f > 0,01$).

Motif	Transition	Energie (eV)	λ_{max} (nm)	f (u.a.)
$[Ta_6Cl^{I}_{12}(H_2O)_6]^{2+}$	A : HOMO \rightarrow LUMO+1	1,985	625	0,022
		2,009	617	0,023
		2,020	614	0,023
$[Ta_6Cl^{I}_{12}(H_2O)_5(OH)_1]^{1+}$	A : HOMO \rightarrow LUMO	1,937	640	0,016
	B : HOMO \rightarrow LUMO+3	2,029	611	0,017
	C : HOMO \rightarrow LUMO+4	2,064	601	0,017
$[Ta_6Cl^{I}_{12}(H_2O)_4(OH)_2]^0$ (<i>trans</i>)	A : HOMO \rightarrow LUMO	1,887	657	0,016
	B : HOMO \rightarrow LUMO+1	2,082	595	0,015
		2,085	595	0,016
$[Ta_6Cl^{I}_{12}(H_2O)_3(OH)_3]^{1-}$ (<i>fac</i>)	A : HOMO \rightarrow LUMO	1,703	728	0,002
		1,739	713	0,001
		1,757	706	0,001
	B : HOMO \rightarrow LUMO+1/+2	1,971	629	0,010
		1,986	624	0,010
		1,994	622	0,009
	C : HOMO-1 \rightarrow LUMO/+7	2,108	588	0,001
	HOMO-2 LUMO	2,139	580	0,002
		2,143	579	0,002
	HOMO-1 LUMO	2,163	573	0,002
	HOMO-2 LUMO	2,172	571	0,001
	2,185	567	0,002	
$[Ta_6Cl^{I}_{12}(H_2O)_2(OH)_4]^{2-}$ (<i>trans</i>)	A : HOMO \rightarrow LUMO	0,408	3037	0,002
		0,410	3019	0,002
	B : HOMO \rightarrow LUMO+1	0,800	1548	0,004
		0,803	1544	0,005
	C : HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	1,269	977	0,007
	D : HOMO-n \rightarrow LUMO	2,148	577	0,009
	2,177	569	0,009	
$[Ta_6Cl^{I}_{12}(OH)_6]^{4+}$	A : HOMO-2 \rightarrow HOMO	1,315	943	0,028
	HOMO-3 \rightarrow HOMO	1,353	916	0,031
	HOMO-4 \rightarrow HOMO	1,363	909	0,036
	B : HOMO-n \rightarrow LUMO+n	1,858	667	0,011
		1,873	662	0,011
		1,922	645	0,013
		1,925	644	0,012
	1,935	641	0,017	

Pour chacun des motifs à clusters présentés dans le tableau ci-dessus, seules les natures des transitions orbitales majoritaires décrivant les excitations électroniques NIR sont reportées. Il est important de noter que toutes ces transitions sont principalement de la HOMO vers la

LUMO et les différents niveaux d'énergies de plus haute énergie que la LUMO. Dans ce sens, les excitations électroniques calculées ici sont très comparables à celles retrouvées pour la bande notée A dans le cas des motifs à clusters tout-halogénés en symétrie octaédrique décrits précédemment.

L'étude de l'évolution des spectres d'absorption des motifs $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a(OH)^a_x]^n$ avec respectivement $x = 0, 1, 2$ et $n = 2, 1, 0$ révèle que la déprotonation des molécules d'eau en position apicale sur le motif entraîne un raccourcissement des liaisons Ta – O ainsi qu'un allongement des liaisons Ta – Ta engageant l'atome de Ta impliqué dans la liaison Ta – O évoquée. Il est intéressant de rappeler que les OMs des ligands apicaux (halogènes) ne contribuent pas à l'excitation électronique notée A, comme cela avait été illustré dans la partie III.2.i (figure 38). Cela est aussi le cas concernant les compositions avec six molécules d'eau en position apicale. Aussi, les atomes d'oxygène portés par des molécules d'eau ne participent pas aux niveaux d'énergie impliqués dans les transitions décrivant les excitations électroniques UV-VIS. Cependant, cela n'est pas vrai pour les motifs contenant des groupements hydroxyles. Pour ces motifs, la bande d'absorption dans le NIR n'est plus décrite par une excitation électronique A mais par plusieurs ; deux (A et B) voire trois (A, B et C) pour lesquelles les OMs des atomes d'oxygène des groupements hydroxyles participent aux excitations électroniques.

L'évolution des propriétés d'absorption pour cette série de composition avec $x < 3$, est due à la symétrie des cœurs des motifs (cf. partie IV.2.i.) mais aussi à des effets électroniques du fait de la présence de groupements hydroxyles. Pour les spectres présentés avec $x \geq 3$, les excitations électroniques calculées sont beaucoup plus nombreuses et impliquent des niveaux d'énergie plus profonds, qui ont un fort caractère oxygène. Dans ce cas, le nombre de groupements hydroxyles est tel que l'effet électronique est prépondérant sur l'effet de la symétrie du cœur. La conséquence est l'apparition de nombreuses excitations électroniques aux basses énergies (grandes longueurs d'ondes), notamment pour les compositions $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(H_2O)^a_2(OH)^a_4]^{2-}$ (*trans*) ou bien $[(Ta_6Cl^{i}_{12})(OH)^a_6]^{4-}$.

V. Conclusion

Les propriétés spectroscopiques des motifs à clusters présentant un cœur $\{M_6X^{i}_{12}\}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$ ont été simulées par des calculs quantiques dans le but d'augmenter le

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

niveau de compréhension de la relation entre la structure des motifs à clusters et leurs propriétés spectroscopiques.

Les études reportées dans la bibliographie discutent les propriétés d'absorption des échantillons presque systématiquement au regard du cœur $\{M_6X_{12}^i\}$ et se concentrent sur le VEC = 16. Ce n'est que dans ces dernières années que les implémentations de la DFT et de la TD-DFT ont permis de mieux prendre en compte les ligands apicaux et les systèmes à couche ouverte. Les résultats de ce chapitre étoffent donc les données de la littérature sur les motifs de formule $\{M_6X_{12}^iX_6^a\}$. Les simulations des fréquences de vibration IR se sont révélées difficiles à utiliser compte tenu des nombreuses vibrations faiblement intenses calculées. Les simulations de spectroscopie Raman s'avèrent beaucoup plus intéressantes et permettent une différenciation entre espèces. Les comparaisons avec les données expérimentales devraient permettre notamment de montrer la présence de plusieurs espèces. Les simulations des spectres d'absorption UV-VIS ont permis de montrer les évolutions de ces spectres en fonction de la charge et des substitutions des ligands halogènes par des molécules d'eau ou des groupements hydroxyles. L'ensemble de ces résultats a permis de montrer, en accord avec les données expérimentales, que la mise en solution des composés à clusters pouvait engendrer des modifications comme la substitution des ligands apicaux ou une oxydation modifiant drastiquement les propriétés d'absorption. L'analyse de la nature des excitations permet de montrer que les absorptions dans le NIR sont dues au degré d'oxydation du cœur $\{M_6X_{12}^i\}$. Ainsi, les résultats de cette étude ont mené à obtenir un meilleur recouvrement entre les spectres simulés et les spectres expérimentaux et ont apporté des solutions visant à améliorer les propriétés optiques des motifs qui sont développés.

VI. Références

- [1] D. J. Robbins and A. J. Thomson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2350-2364 (1972)
- [2] R. F. Schneider and Mackay, *The Journal of Chemical Physics*, 48, 843-851 (1968)
- [3] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.*, 3, 10-17 (1964)
- [4] S. F. A. Kettle, *Theor. Chim. Acta (Berl.)*, 3, 211-212 (1965)
- [5] M. B. Robin, N. A. Kuebler, *Inorg. Chem.*, 4, 978-985 (1965)
- [6] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.*, 6, 549-552 (1967)
- [7] R. L. Johnston and D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.*, 25, 1661-1667 (1985)
- [8] D. M. P. Mingos and Z. Lin, *Z. Phys. D.*, 12, 53-59 (1989)
- [9] Z. Lin, I. D. Williams, *Polyhedron*, 15, 3277-3287 (1996)
- [10] F. Ogliaro, S. Cordier, J.-F. Halet, C. Perrin, J.-Y. Saillard, and M. Sergent, *Inorg. Chem.*, 37, 6199-6207 (1998)
- [11] A. Kuc, T. Heine, T. Mineva, *Struct. Chem.*, 23, 1357-1367 (2012)
- [12] E. Schott, X. Zarate & R. Arratia-Pérez, *Polyhedron* 36, 127-132 (2012)
- [13] C. F. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theoretical Chemistry Accounts*, 99, 391-403 (1998)
- [14] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Journal of Computational Chemistry*, 22, 931-967 (2001)
- [15] Amsterdam Density Functional (ADF), 2016.01-2017.
- [16] SCM, *Theoretical Chemistry*, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands (2016)
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58, 1200-1211 (1980)
- [18] Y. Zhang and W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* 80, 890 (1998)
- [19] K. Costuas, A. Garreau, A. Bulou, B. Fontaine, J. Cuny, R. Gautier, M. Mortier, Y. Molard, J. L. Duvail, E. Faulques, S. Cordier, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 28574-28585 (2015)

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

- [20] E. van Lenthe, A. Ehlers, E. J. Baerends, *Journal of Chemical Physics*, 110, 8943-8953 (1999)
- [21] E. van Lenthe, E. J. Baerends, *Journal of Computational Chemistry*, 24, 1142-1156 (2003)
- [22] A. Kuc, T. Heine, T. Mineva, *Struct. Chem.* 23, 1357-1367 (2012)
- [23] S. Cordier, C. Perrin, M. Sergent, *Journal of Solid State Chemistry*, 118, 274-279 (1995)
- [24] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, in *Density Functional Theory*, R. F. Nalewajski, Editor. 1996, Springer: Heidelberg
- [25] S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Computer Physics Communications*, 118, 119-138 (1999)

VIII. Annexes

1. Annexe 1 : Diagrammes d'OM issus de la littérature

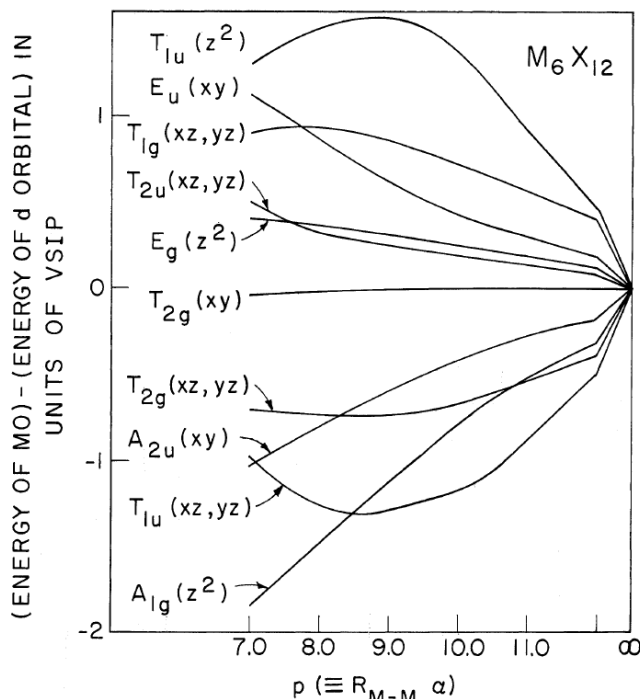


Fig. 2.—Molecular orbital energy level diagram for an M_6X_{12} system.

Issu des calculs de F. A. Cotton et T. E. Haas. [3]

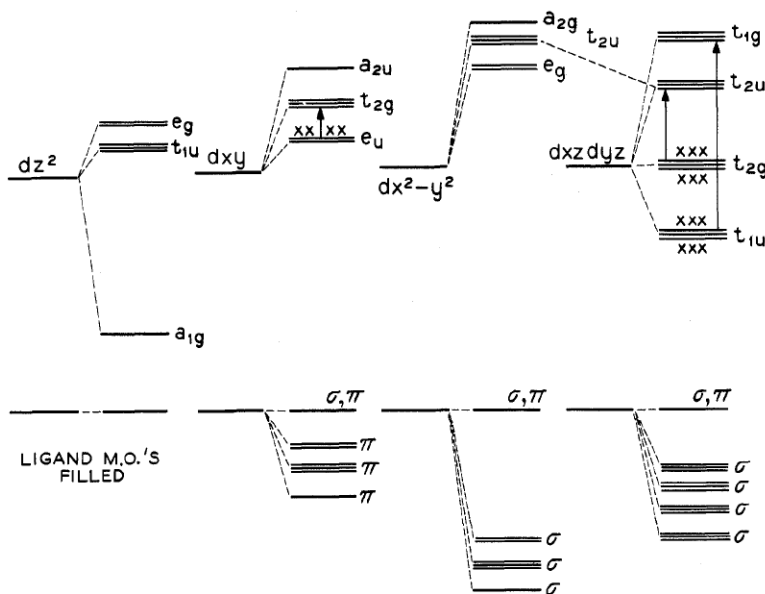


Figure 2.—The molecular orbital scheme deduced for the $M_6X_{12}^{2+}$ ion. The predominantly ligand m.o.'s denoted by π and σ are each doubly filled in the ground state.

Issu des calculs de M. B. Robin et N. A. Kuebler. [5]

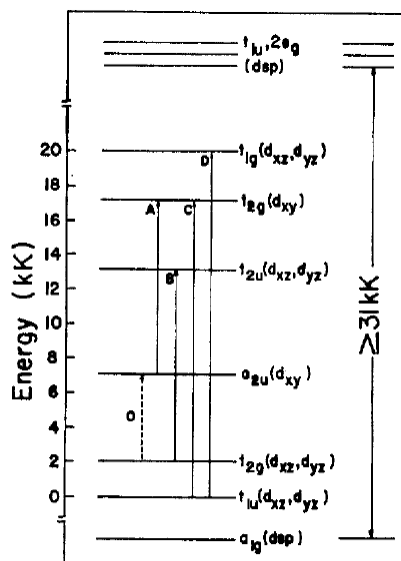


FIG. 2. Empirical ordering of the low-lying M-M electronic energy levels.

Issu des calculs de R. F. Schneider and Mackay. [2]

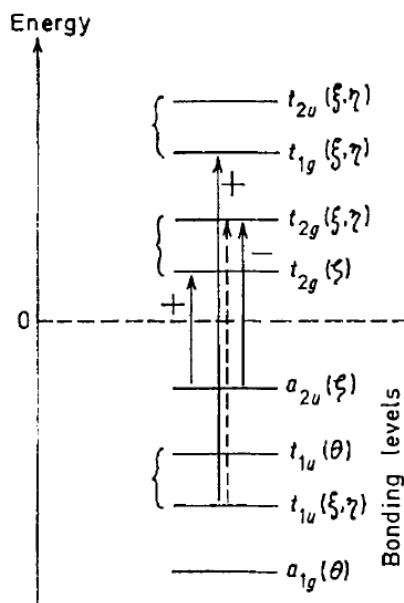
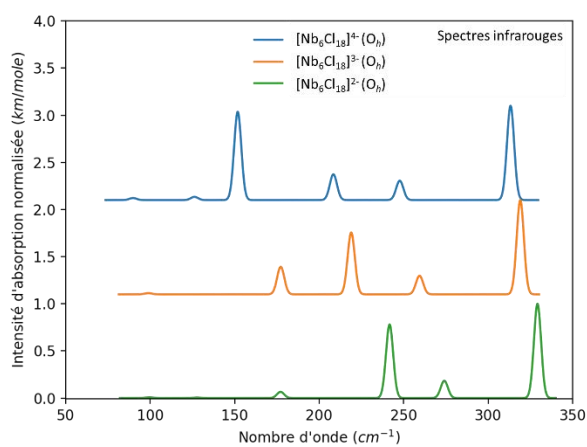
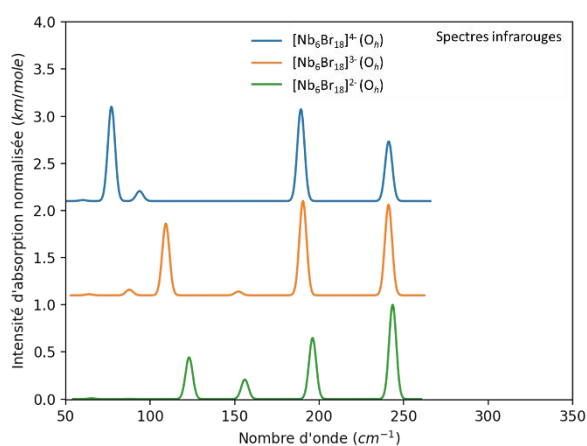
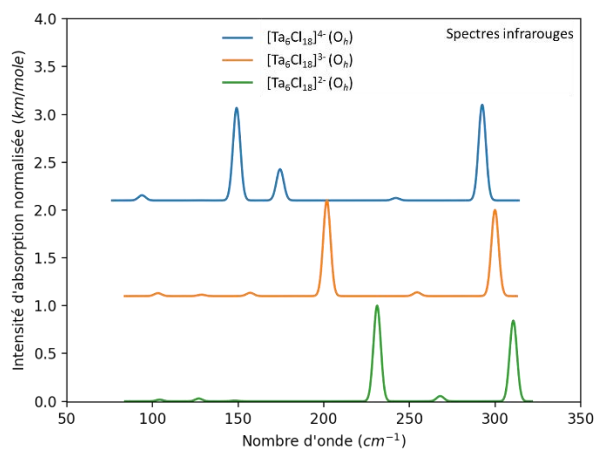


FIGURE 11 An energy-level diagram derived from the assignment of the m.c.d. spectra of the tantalum clusters. Transitions assigned in this work and the signs of their associated A terms are indicated

Issu des calculs de D. J. Robbins et A. J. Thomson. [1]

2. Annexe 2 : Spectres infrarouge des motifs $[M_6X_{18}]^{4-}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$ en fonction de l'oxydation



3. Annexe 3 : Tableaux complets des distances interatomiques au sein des motifs

Tableau 27. Distances interatomiques au sein du motif $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)^a(OH)^a_x]^{n+}$ avec respectivement $x = 0, 1, 2$ et $n = 2, 1, 0$

Liaisons	Distances		
	$[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)^a_6]^{2+}$	$[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)^a_5(OH)^a_1]^{1+}$	$[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)^a_4(OH)^a_2]^{0}$
Ta - Ta	2,873	2,927	2,929
Ta - Ta	2,882	2,928	2,916
Ta - Ta	2,879	2,939	2,934
Ta - Ta	2,881	2,940	2,918
Ta - Ta	2,874	2,860	2,844
Ta - Ta	2,875	2,861	2,916
Ta - Ta	2,882	2,861	2,842
Ta - Ta	2,880	2,860	2,844
Ta - Ta	2,871	2,864	2,929
Ta - Ta	2,878	2,862	2,917
Ta - Ta	2,879	2,869	2,835
Ta - Ta	2,870	-	2,936
Ta - Cl	2,482	2,503	2,546
Ta - Cl	2,503	2,512	2,543
Ta - Cl	2,491	2,522	2,519
Ta - Cl	2,508	2,532	2,560
Ta - Cl	2,501	2,547	2,489
Ta - Cl	2,501	2,547	2,490
Ta - Cl	2,493	2,510	2,523
Ta - Cl	2,488	2,474	2,529
Cl - Ta	2,481	2,505	2,541
Cl - Ta	2,502	2,508	2,493
Cl - Ta	2,506	2,515	2,501
Cl - Ta	2,503	2,476	2,519
Ta - Cl	2,500	2,488	2,528
Ta - Cl	2,492	2,506	2,487
Ta - Cl	2,507	2,507	2,520
Ta - Cl	2,501	2,508	2,528
Ta - Cl	2,491	2,473	2,502
Ta - Cl	2,486	2,507	2,495
Cl - Ta	2,484	2,503	2,523
Cl - Ta	2,492	2,509	2,542
Ta - Cl	2,501	2,520	2,524
Ta - Cl	2,503	2,505	2,561
Cl - Ta	2,486	-	2,496
Cl - Ta	2,491	-	2,521
Ta - O	2,357	2,397	2,437
Ta - O	2,361	1,989	2,015

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

Ta – O	2,363	2,397	2,430
Ta – O	2,360	2,395	2,436
Ta – O	2,367	2,396	2,437
Ta – O	2,362	2,396	2,015
H – O	0,972	0,972	0,973
H – O	0,972	0,973	0,972
H – O	0,972	0,973	0,973
H – O	0,972	0,973	0,973
H – O	0,972	0,972	0,967
O – H	0,972	0,972	0,973
O – H	0,972	0,972	0,974
O – H	0,972	0,973	0,967
O – H	0,972	0,973	0,974
O – H	0,972	0,967	0,974
O – H	0,972	-	-
O – H	0,972	-	-

Tableau 28. Distances interatomiques au sein du motif $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_4(OH)_2]^{n+}$ avec $n = 0, 1, 2$.

Liaisons	Distances	Distances	$\Delta_{(VEC = 16 - VEC = 15)}$	Distances	$\Delta_{(VEC = 15 - VEC = 14)}$
	VEC = 16	VEC = 15		VEC = 16	
Ta - Ta	2,929	2,976	+0,047	3,026	+0,050
Ta - Ta	2,916	2,959	+0,043	3,009	+0,050
Ta - Ta	2,934	2,978	+0,043	3,026	+0,049
Ta - Ta	2,918	2,963	+0,045	3,014	+0,051
Ta - Ta	2,844	2,888	+0,044	2,933	+0,045
Ta - Ta	2,916	2,958	+0,042	3,008	+0,050
Ta - Ta	2,842	2,886	+0,044	2,927	+0,041
Ta - Ta	2,844	2,887	+0,043	2,932	+0,044
Ta - Ta	2,929	2,975	+0,046	3,026	+0,051
Ta - Ta	2,917	2,962	+0,045	3,009	+0,047
Ta - Ta	2,835	2,879	+0,044	2,926	+0,047
Ta - Ta	2,936	2,980	+0,044	3,034	+0,054
Ta - Cl	2,546	2,522	-0,024	2,500	-0,022
Ta - Cl	2,543	2,519	-0,024	2,503	-0,015
Ta - Cl	2,519	2,496	-0,023	2,464	-0,032
Ta - Cl	2,560	2,529	-0,032	2,504	-0,025
Ta - Cl	2,489	2,473	-0,016	2,459	-0,014
Ta - Cl	2,490	2,469	-0,021	2,453	-0,016
Ta - Cl	2,523	2,494	-0,029	2,470	-0,023
Ta - Cl	2,529	2,504	-0,025	2,490	-0,014
Cl – Ta	2,541	2,517	-0,024	2,498	-0,019
Cl – Ta	2,493	2,469	-0,023	2,452	-0,018
Cl – Ta	2,501	2,485	-0,016	2,468	-0,016

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

Cl - Ta	2,519	2,495	-0,023	2,475	-0,020
Ta - Cl	2,528	2,499	-0,029	2,476	-0,023
Ta - Cl	2,487	2,472	-0,015	2,458	-0,014
Ta - Cl	2,520	2,494	-0,026	2,471	-0,023
Ta - Cl	2,528	2,500	-0,028	2,491	-0,009
Ta - Cl	2,502	2,486	-0,016	2,469	-0,017
Ta - Cl	2,495	2,474	-0,021	2,457	-0,017
Cl - Ta	2,523	2,499	-0,024	2,479	-0,020
Cl - Ta	2,542	2,521	-0,020	2,503	-0,018
Ta - Cl	2,524	2,502	-0,022	2,483	-0,019
Ta - Cl	2,561	2,528	-0,033	2,489	-0,039
Cl - Ta	2,496	2,476	-0,020	2,461	-0,016
Cl - Ta	2,521	2,491	-0,030	2,467	-0,024
Ta - O	2,437	2,399	-0,038	2,358	-0,041
Ta - O	2,015	1,989	-0,026	1,961	-0,028
Ta - O	2,430	2,394	-0,036	2,356	-0,038
Ta - O	2,436	2,395	-0,041	2,359	-0,036
Ta - O	2,437	2,397	-0,041	2,361	-0,035
Ta - O	2,015	1,989	-0,026	1,961	-0,028
H - O	0,973	0,972	0,000	0,972	0,000
H - O	0,972	0,972	0,000	0,972	0,000
H - O	0,973	0,972	0,000	0,972	0,000
H - O	0,973	0,972	-0,001	0,972	0,000
H - O	0,967	0,967	0,000	0,968	0,001
O - H	0,973	0,973	-0,001	0,972	0,000
O - H	0,974	0,973	-0,001	0,972	-0,001
O - H	0,967	0,967	0,000	0,968	0,000
O - H	0,974	0,973	-0,001	0,972	0,000
O - H	0,974	0,973	-0,001	0,972	0,000

4. Annexe 4 : Coordonnées cartésiennes de la position des atomes dans les motifs étudiés au cours de cette étude

[Ta ₆ Br ₁₈] ⁴⁺ (RX)				[Ta ₆ Br ₁₈] ⁴⁺ (Oh)			
Atomes	x	y	z	Atomes	x	y	z
Br	3.481824	9.956339	20.955387	Br	2.597405	0.000000	2.597405
Br	7.568427	10.699299	18.055037	Br	2.597405	0.000000	-2.597405
Br	0.894126	7.676421	20.940957	Br	0.000000	0.000000	5.080197
Br	2.779470	7.993518	15.118613	Br	-2.597405	2.597405	0.000000
Br	4.179349	11.904100	18.018963	Br	2.597405	2.597405	0.000000
Ta	6.477701	8.677912	16.858282	Ta	0.000000	0.000000	-2.085075
Br	2.264538	11.430547	15.133043	Br	0.000000	5.080197	0.000000
Br	8.219579	7.161871	18.018963	Br	0.000000	-2.597405	-2.597405
Br	2.092573	6.034043	18.018963	Br	-2.597405	0.000000	2.597405

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

Br	1.441421	9.571472	18.055037
Br	5.532855	10.329493	15.118613
Br	4.128145	6.403850	20.955387
Br	6.881530	8.739825	20.955387
Br	6.200913	12.120797	20.940957
Ta	3.737358	9.637569	16.858282
Br	7.396462	5.302796	20.940957
Ta	3.183300	8.055431	19.215718
Br	6.179176	6.777004	15.118613
Br	8.766874	9.056922	15.133043
Ta	5.384558	9.948809	19.215718
Ta	5.923642	7.095774	19.215718
Ta	4.276442	6.784534	16.858282
Br	3.460087	4.612546	15.133043
Br	5.481651	4.829243	18.065037

Br	0.000000	2.597405	2.597405
Br	0.000000	2.597405	-2.597405
Br	0.000000	-2.597405	2.597405
Br	2.597405	-2.597405	0.000000
Br	5.080197	0.000000	0.000000
Ta	0.000000	2.095075	0.000000
Br	0.000000	-5.080197	0.000000
Ta	0.000000	0.000000	2.095075
Br	-2.597405	0.000000	-2.597405
Br	0.000000	0.000000	-5.080197
Ta	2.095075	0.000000	0.000000
Ta	0.000000	-2.095075	0.000000
Ta	-2.095075	0.000000	0.000000
Br	-5.080197	0.000000	0.000000
Br	-2.597405	-2.597405	0.000000

$[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{3-} (Oh)$			
Atomes	x	y	z
Br	2.587910	0.000000	2.587910
Br	2.587910	0.000000	-2.587910
Br	0.000000	0.000000	4.985836
Br	-2.587910	2.587910	0.000000
Br	2.587910	2.587910	0.000000
Ta	0.000000	0.000000	-2.133188
Br	0.000000	4.985836	0.000000
Br	0.000000	-2.587910	-2.587910
Br	-2.587910	0.000000	2.587910
Br	0.000000	2.587910	2.587910
Br	0.000000	2.587910	-2.587910
Br	0.000000	-2.587910	2.587910
Br	2.587910	-2.587910	0.000000
Br	4.985836	0.000000	0.000000
Ta	0.000000	2.133188	0.000000
Br	0.000000	-4.985836	0.000000
Ta	0.000000	0.000000	2.133188
Br	-2.587910	0.000000	-2.587910
Br	0.000000	0.000000	-4.985836
Ta	2.133188	0.000000	0.000000
Ta	0.000000	-2.133188	0.000000
Ta	-2.133188	0.000000	0.000000
Br	-4.985836	0.000000	0.000000
Br	-2.587910	-2.587910	0.000000

$[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{2-} (Oh)$			
Atomes	x	y	z
Br	2.577014	0.000000	2.577014
Br	2.577014	0.000000	-2.577014
Br	0.000000	0.000000	4.924505
Br	-2.577014	2.577014	0.000000
Br	2.577014	2.577014	0.000000
Ta	0.000000	0.000000	-2.165278
Br	0.000000	4.924505	0.000000
Br	0.000000	-2.577014	-2.577014
Br	-2.577014	0.000000	2.577014
Br	0.000000	2.577014	2.577014
Br	0.000000	2.577014	-2.577014
Br	0.000000	-2.577014	2.577014
Br	2.577014	-2.577014	0.000000
Br	4.924505	0.000000	0.000000
Ta	0.000000	2.165278	0.000000
Br	0.000000	-4.924505	0.000000
Ta	0.000000	0.000000	2.165278
Br	-2.577014	0.000000	-2.577014
Br	0.000000	0.000000	-4.924505
Ta	2.165278	0.000000	0.000000
Ta	0.000000	-2.165278	0.000000
Ta	-2.165278	0.000000	0.000000
Br	-4.924505	0.000000	0.000000
Br	-2.577014	-2.577014	0.000000

$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{4+} (\text{RX})$

$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{4+} (Oh)$

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

Atomes	x	y	z
Ta	0.000000	2.045565	0.000000
Ta	2.051295	-0.006433	0.002666
Cl	2.438107	2.435137	-0.008715
Cl	2.422992	-2.441817	0.011913
Cl	0.010819	2.438331	-2.440626
Cl	0.022892	2.444844	2.442646
Cl	-0.015068	4.644673	0.008763
Cl	4.604823	-0.002837	0.017578
Cl	-0.035619	0.013247	4.644550
Ta	0.009068	-0.001945	-2.045544
Ta	-2.051294	0.006433	-0.002667
Cl	-2.427226	0.017207	-2.445938
Cl	-2.433822	0.001151	2.431052
Cl	-0.022892	-2.444844	-2.442645
Cl	0.035618	-0.013247	-4.644550
Cl	-4.604823	0.002837	-0.017578
Cl	2.433822	-0.001151	-2.431052
Ta	-0.000000	-2.045565	0.000000
Cl	-2.438107	-2.435137	0.008715
Cl	-2.422993	2.441817	-0.011912
Cl	-0.010819	-2.438330	2.440627
Cl	0.015068	-4.644673	-0.008763
Cl	2.427226	-0.017207	2.445938
Ta	-0.009068	0.001945	2.055544

Atomes	x	y	z
Ta	0.000000	-2.078530	0.000000
Ta	0.000000	0.000000	2.078530
Cl	0.000000	-2.472594	2.472594
Cl	0.000000	2.472594	2.472594
Cl	-2.472594	-2.472594	0.000000
Cl	2.472594	-2.472594	0.000000
Cl	-0.000004	-4.772125	0.010000
Cl	0.000000	0.000000	4.772122
Cl	-2.472594	0.000000	2.472594
Ta	-2.078530	0.000000	0.000000
Ta	0.000000	0.000000	-2.078530
Cl	-2.472594	0.000000	-2.472594
Cl	2.472594	0.000000	-2.472594
Cl	-2.472594	2.472594	0.000000
Cl	-4.772122	0.000000	0.000000
Cl	0.000000	0.000000	-4.772122
Cl	4.772122	0.000000	0.000000
Ta	0.000000	2.078530	0.000000
Cl	0.000000	2.472594	-2.472594
Cl	0.000000	-2.472594	-2.472594
Cl	2.472594	2.472594	0.000000
Cl	0.000000	4.772122	0.000000
Cl	2.472594	0.000000	2.472594
Ta	2.078530	0.000000	0.000000

[Ta ₆ Cl ₁₈] ³⁻ (Oh)			
Atomes	x	y	z
Ta	0.000000	-2.109409	0.000000
Ta	0.000000	0.000000	2.109409
Cl	0.000000	-2.460297	2.460297
Cl	0.000000	2.460297	2.460297
Cl	-2.460297	-2.460297	0.000000
Cl	2.460297	-2.460297	0.000000
Cl	0.000000	-4.706783	0.000000
Cl	0.000000	0.000000	4.706783
Cl	-2.460297	0.000000	2.460297
Ta	-2.109409	0.000000	0.000000
Ta	0.000000	0.000000	-2.109409
Cl	-2.460297	0.000000	-2.460297
Cl	2.460297	0.000000	-2.460297
Cl	-2.460297	2.460297	0.000000
Cl	-4.706783	0.000000	0.000000
Cl	0.000000	0.000000	-4.706783

[Ta ₆ Cl ₁₈] ²⁻ (Oh)			
Atomes	x	y	z
Ta	0.000000	-2.141018	0.000000
Ta	0.000000	0.000000	2.141018
Cl	0.000000	-2.449935	2.449935
Cl	0.000000	2.449935	2.449935
Cl	-2.449935	-2.449935	0.000000
Cl	2.449935	-2.449935	0.000000
Cl	0.000000	-4.671146	0.000000
Cl	0.000000	0.000000	4.671146
Cl	-2.449935	0.000000	2.449935
Ta	-2.141018	0.000000	0.000000
Ta	0.000000	0.000000	-2.141018
Cl	-2.449935	0.000000	-2.449935
Cl	2.449935	0.000000	-2.449935
Cl	-2.449935	2.449935	0.000000
Cl	-4.671146	0.000000	0.000000
Cl	0.000000	0.000000	-4.671146

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

Cl	4.706783	0.000000	0.000000
Ta	0.000000	2.109409	0.000000
Cl	0.000000	2.460297	-2.460297
Cl	0.000000	-2.460297	-2.460297
Cl	2.460297	2.460297	0.000000
Cl	0.000000	4.706783	0.000000
Cl	2.460297	0.000000	2.460297
Ta	2.109409	0.000000	0.000000

Cl	4.671146	0.000000	0.000000
Ta	0.000000	2.141018	0.000000
Cl	0.000000	2.449935	-2.449935
Cl	0.000000	-2.449935	-2.449935
Cl	2.449935	2.449935	0.000000
Cl	0.000000	4.671146	0.000000
Cl	2.449935	0.000000	2.449935
Ta	2.141018	0.000000	0.000000

$[\text{Nb}_6\text{Br}_{18}]^{4-} (\text{RX})$			
Atomes	x	y	z
Br	-4.209303	4.997824	13.537460
Br	-2.322280	5.139045	10.624199
Br	-7.329143	6.788912	13.639442
Br	-2.200831	8.611000	10.523119
Nb	-5.968595	8.611000	12.381361
Br	-6.217775	8.611000	16.551801
Br	-5.343636	6.809579	10.634126
Br	-1.089463	10.433088	13.435478
Br	-1.089463	6.788912	13.435478
Br	-7.329143	10.433088	13.639442
Nb	-5.021553	10.095536	14.779296
Br	-3.074970	6.809579	16.440794
Nb	-5.021553	7.126464	14.779296
Br	-4.209303	12.224176	13.537460
Nb	-3.397053	7.126464	12.295624
Br	-3.074970	10.412421	16.440794
Nb	-3.397053	10.095536	12.295624
Br	-0.142832	8.611000	16.198022
Br	-8.275773	8.611000	10.876898
Br	-2.322280	12.082955	10.624199
Br	-6.096325	12.082955	16.450721
Br	-6.096325	5.139045	16.450721
Br	-5.343636	10.412421	10.634126
Nb	-2.450011	8.611000	14.703559

$[\text{Nb}_6\text{Br}_{18}]^{4-} (\text{Oh})$			
Atomes	x	y	z
Br	0.000000	-2.594409	-2.594409
Br	0.000000	0.000000	-5.120567
Br	-2.594409	-2.594409	0.000000
Br	0.000000	2.594409	-2.594409
Nb	-2.128981	0.000000	0.010000
Br	0.000000	-2.594409	2.594409
Br	-2.594409	0.000000	-2.594409
Br	2.594409	2.594409	0.000000
Br	2.594409	0.000000	-2.594409
Br	-2.594409	0.000000	2.594409
Nb	0.000000	0.000000	2.128981
Br	2.594409	-2.594409	0.000000
Nb	0.000000	-2.128981	0.000000
Br	0.000000	2.594409	2.594409
Nb	0.000000	0.000000	-2.128981
Br	2.594409	0.000000	2.594409
Nb	0.000000	2.128981	0.000000
Br	5.120567	0.000000	0.000000
Br	-5.120567	0.000000	0.000000
Br	0.000000	5.120567	0.000000
Br	0.000000	0.000000	5.120567
Br	0.000000	-5.120567	0.000000
Br	-2.594409	2.594409	0.000000
Nb	2.128981	0.000000	0.000000

$[\text{Nb}_6\text{Br}_{18}]^{3-} (\text{Oh})$			
Atomes	x	y	z
Br	0.000000	-2.586367	-2.586367
Br	0.000000	0.000000	-5.020642
Br	-2.586367	-2.586367	0.000000
Br	0.000000	2.586367	-2.586367
Nb	-2.172242	0.000000	0.000000
Br	0.000000	-2.586367	2.586367

$[\text{Nb}_6\text{Br}_{18}]^{2-} (\text{Oh})$			
Atomes	x	y	z
Br	0.000000	-2.578352	-2.578352
Br	0.000000	0.000000	-4.970100
Br	-2.578352	-2.578352	0.000000
Br	0.000000	2.578352	-2.578352
Nb	-2.211860	0.000000	0.000000
Br	0.000000	-2.578352	2.578352

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

Br	-2.586367	0.000000	-2.586367
Br	2.586367	2.586367	0.000000
Br	2.586367	0.000000	-2.586367
Br	-2.586367	0.000000	2.586367
Nb	0.000000	0.000000	2.172242
Br	2.586367	-2.586367	0.000000
Nb	0.000000	-2.172242	0.000000
Br	0.000000	2.586367	2.586367
Nb	0.000000	0.000000	-2.172242
Br	2.586367	0.000000	2.586367
Nb	0.000000	2.172242	0.000000
Br	5.020642	0.000000	0.000000
Br	-5.020642	0.000000	0.000000
Br	0.000000	5.020642	0.000000
Br	0.000000	0.000000	5.020642
Br	0.000000	-5.020642	0.000000
Br	-2.586367	2.586367	0.000000
Nb	2.172242	0.000000	0.000000

Br	-2.578352	0.000000	-2.578352
Br	2.578352	2.578352	0.000000
Br	2.578352	0.000000	-2.578352
Br	-2.578352	0.000000	2.578352
Nb	0.000000	0.000000	2.211860
Br	2.578352	-2.578352	0.000000
Nb	0.000000	-2.211860	0.000000
Br	0.000000	2.578352	2.578352
Nb	0.000000	0.000000	-2.211860
Br	2.578352	0.000000	2.578352
Nb	0.000000	2.211860	0.000000
Br	4.970100	0.000000	0.000000
Br	-4.970100	0.000000	0.000000
Br	0.000000	4.970100	0.000000
Br	0.000000	0.000000	4.970100
Br	0.000000	-4.970100	0.000000
Br	-2.578352	2.578352	0.000000
Nb	2.211860	0.000000	0.000000

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4+} (\text{RX})$			
Atomes	x	y	z
Cl	7.053110	18.260060	5.827677
Cl	4.159844	13.158470	5.810511
Cl	5.967805	19.960590	8.582735
Cl	7.775766	13.158470	11.354958
Nb	5.174229	15.057120	7.355404
Cl	7.053110	14.759940	5.827677
Cl	7.775766	19.861530	11.354958
Cl	4.882500	14.759940	11.337793
Cl	2.988954	14.743430	8.471159
Cl	4.152265	16.510000	5.570195
Nb	5.174229	17.962880	7.355404
Nb	6.761381	17.962880	9.810066
Cl	7.783345	16.510000	11.595275
Nb	6.761381	15.057120	9.810066
Cl	8.946657	18.276570	8.694310
Cl	4.159844	19.861530	5.810511
Cl	2.117234	16.510000	11.088893
Cl	8.946657	14.743430	8.694310
Nb	4.241150	16.510000	9.698490
Cl	5.967805	13.059410	8.582735
Cl	2.988954	18.276570	8.471159
Nb	7.694460	16.510000	7.466979
Cl	4.882500	18.260060	11.337793

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4+} (\text{Oh})$			
Atomes	x	y	z
Cl	2.470011	0.000000	-2.470011
Cl	0.000000	-4.818758	0.000000
Cl	0.000000	2.470011	-2.470011
Cl	0.000000	0.000000	4.818758
Nb	0.000000	-2.111400	0.010000
Cl	2.470011	-2.470011	0.000000
Cl	0.000000	4.818758	0.000000
Cl	-2.470011	0.000000	2.470011
Cl	-2.470011	-2.470011	0.000000
Cl	0.000000	-2.470011	-2.470011
Nb	0.000000	0.000000	-2.111400
Nb	0.000000	2.111400	0.000000
Cl	0.000000	2.470011	2.470011
Nb	0.000000	0.000000	2.111400
Cl	2.470011	2.470011	0.000000
Cl	0.000000	0.000000	-4.818758
Cl	-4.818758	0.000000	0.000000
Cl	2.470011	0.000000	2.470011
Nb	-2.111400	0.000000	0.000000
Cl	0.000000	-2.470011	2.470011
Cl	-2.470011	0.000000	-2.470011
Nb	2.111400	0.000000	0.000000
Cl	-2.470011	2.470011	0.000000

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

Cl	9.818376	16.510000	6.086576
----	----------	-----------	----------

Cl	4.818758	0.000000	0.000000
----	----------	----------	----------

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3-} (Oh)$			
Atomes	x	y	z
Cl	2.459077	0.000000	-2.459077
Cl	0.000000	-4.746873	0.000000
Cl	0.000000	2.459077	-2.459077
Cl	0.000000	0.000000	4.746873
Nb	0.000000	-2.145394	0.000000
Cl	2.459077	-2.459077	0.000000
Cl	0.000000	4.746873	0.000000
Cl	-2.459077	0.000000	2.459077
Cl	-2.459077	-2.459077	0.000000
Cl	0.000000	-2.459077	-2.459077
Nb	0.000000	0.000000	-2.145394
Nb	0.000000	2.145394	0.000000
Cl	0.000000	2.459077	2.459077
Nb	0.000000	0.000000	2.145394
Cl	2.459077	2.459077	0.000000
Cl	0.000000	0.000000	-4.746873
Cl	-4.746873	0.000000	0.000000
Cl	2.459077	0.000000	2.459077
Nb	-2.145394	0.000000	0.000000
Cl	0.000000	-2.459077	2.459077
Cl	-2.459077	0.000000	-2.459077
Nb	2.145394	0.000000	0.000000
Cl	-2.459077	2.459077	0.000000
Cl	4.746873	0.000000	0.000000

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{2-} (Oh)$			
Atomes	x	y	z
Cl	2.449140	0.000000	-2.449140
Cl	0.000000	-4.706699	0.000000
Cl	0.000000	2.449140	-2.449140
Cl	0.000000	0.000000	4.706699
Nb	0.000000	-2.178209	0.000000
Cl	2.449140	-2.449140	0.000000
Cl	0.000000	4.706699	0.000000
Cl	-2.449140	0.000000	2.449140
Cl	-2.449140	-2.449140	0.000000
Cl	0.000000	-2.449140	-2.449140
Nb	0.000000	0.000000	-2.178209
Nb	0.000000	2.178209	0.000000
Cl	0.000000	2.449140	2.449140
Nb	0.000000	0.000000	2.178209
Cl	2.449140	2.449140	0.000000
Cl	0.000000	0.000000	-4.706699
Cl	-4.706699	0.000000	0.000000
Cl	2.449140	0.000000	2.449140
Nb	-2.178209	0.000000	0.000000
Cl	0.000000	-2.449140	2.449140
Cl	-2.449140	0.000000	-2.449140
Nb	2.178209	0.000000	0.000000
Cl	-2.449140	2.449140	0.000000
Cl	4.706699	0.000000	0.000000

$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$			
Atomes	x	y	z
Ta	0.042507	-2.028146	0.070708
Ta	-0.019859	-0.013553	2.118215
Cl	0.025537	-2.479974	2.532361
Cl	-0.066077	2.423360	2.588714
Cl	-2.398766	-2.493849	0.041844
Cl	2.507115	-2.390774	0.083329
H	-0.233743	-4.891354	-0.685067
H	0.743681	4.902263	0.020399
Cl	-2.492599	-0.063217	2.504826
Ta	-2.032590	-0.028521	0.067145
Ta	0.018341	0.032276	-1.939797
Cl	-2.441245	-0.010118	-2.401372
Cl	2.482795	0.085241	-2.357578

$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_1]^{1+}$			
Atomes	x	y	z
Ta	0.126105	-2.118224	0.148720
Ta	-0.015568	0.051253	2.126144
Cl	0.085355	-2.357053	2.683721
Cl	-0.141776	2.533524	2.510418
Cl	-2.354577	-2.571419	0.124050
Cl	2.651966	-2.294184	0.188839
H	0.211356	4.875846	0.731396
Cl	-2.485452	-0.056608	2.531163
Ta	-2.000698	-0.109412	0.072606
Ta	0.046976	-0.032843	-1.921828
Cl	-2.406299	-0.153148	-2.401596
Cl	2.519870	0.092977	-2.328366
Cl	-2.581662	2.328184	0.016078

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

Cl	-2.496511	2.434462	0.094952
H	0.094565	0.771662	4.974709
H	-4.896824	0.275475	-0.693873
H	4.892763	-0.144187	0.883829
Ta	-0.035998	2.049344	0.115768
Cl	-0.023336	2.493470	-2.330079
Cl	0.070160	-2.434201	-2.386836
Cl	2.401356	2.525259	0.136935
H	0.776068	-0.287067	-4.802829
Cl	2.448051	0.031185	2.560139
Ta	2.035066	0.051734	0.103153
O	-0.107752	-0.035956	4.473102
H	0.247345	-0.779367	4.988268
O	4.394525	0.156347	0.105134
H	4.890840	-0.151762	-0.671920
O	-0.070867	4.407496	0.213019
H	-0.798054	4.907724	-0.193949
O	0.043908	0.108632	-4.301029
H	-0.766322	-0.076668	-4.804942
O	-4.391240	-0.122785	0.034244
H	-4.892828	0.055301	0.847703
O	0.141909	-4.392518	0.059840

H	0.620005	0.686316	4.923154
H	-4.831284	0.606102	0.278927
H	4.847564	-0.572229	0.428388
Ta	-0.093389	2.027093	0.059577
Cl	-0.081412	2.435037	-2.413741
Cl	0.163845	-2.461405	-2.374542
Cl	2.346061	2.595112	0.078387
H	0.088041	-0.923731	-4.695592
Cl	2.441792	0.198571	2.604993
Ta	2.033523	0.102870	0.130481
O	-0.092080	0.161465	4.519499
H	-0.045483	-0.713428	4.943020
O	4.423466	0.273015	0.197620
H	4.816482	0.534283	-0.653016
O	-0.272460	4.416395	0.024416
H	0.006099	4.837938	-0.806158
O	0.124233	-0.028176	-4.316255
H	-0.597046	0.466136	-4.741442
O	-4.392431	-0.213460	-0.006492
H	-4.792262	-0.925857	0.520543
O	0.337446	-4.095738	0.191614
H	-0.408177	-4.711419	0.215367

[Ta ₆ Cl ₁₂ (H ₂ O) ₄ (OH) ₂]0 (cis)			
Atomes	x	y	z
Ta	0.001077	-2.096685	-0.007867
Ta	-0.007123	-0.012077	2.018139
Cl	0.006617	-2.454142	2.517448
Cl	-0.000733	2.469002	2.510568
Cl	-2.492448	-2.417095	-0.077474
Cl	2.576728	-2.402405	0.007728
H	-0.079412	-4.616586	-0.723668
H	-0.858027	4.757556	0.117507
Cl	-2.451255	0.001749	2.508704
Ta	-2.094491	0.034567	-0.029092
Ta	0.060305	0.019653	-2.004201
Cl	-2.362551	0.048680	-2.581937
Cl	2.538823	0.056404	-2.429134
Cl	-2.398985	2.581697	-0.006465
H	-0.936518	0.057442	4.724859
H	-4.635955	-0.610621	-0.123050
H	4.777764	0.348395	0.919218
Ta	0.022243	2.032497	0.024380
Cl	0.086967	2.512247	-2.446401

[Ta ₆ Cl ₁₂ (H ₂ O) ₄ (OH) ₂]0 (trans)			
Atomes	x	y	z
Ta	-0.078676	-2.122446	0.140939
Ta	0.078061	0.038565	2.111876
Cl	0.038086	-2.386519	2.670400
Cl	0.166688	2.480703	2.589566
Cl	-2.607699	-2.369996	0.244804
Cl	2.404265	-2.536291	0.043914
H	0.545786	-4.669997	0.271442
Cl	-2.377144	0.110186	2.686071
Ta	-2.021166	0.052212	0.193563
Ta	-0.097922	-0.015617	-1.900352
Cl	-2.590443	0.034676	-2.268939
Cl	2.360523	-0.101938	-2.481972
Cl	-2.468909	2.498303	0.152891
H	-0.398485	-0.579963	4.905005
H	-4.786696	0.680881	-0.409315
H	4.750043	-0.485408	0.755737
Ta	0.044164	2.125608	0.076051
Cl	-0.046205	2.429702	-2.427796
Cl	-0.175107	-2.459317	-2.395287

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

Cl	0.073335	-2.425633	-2.499797
Cl	2.494264	2.491758	0.083086
H	0.638536	0.813510	-4.726589
Cl	2.475488	-0.001880	2.519493
Ta	2.041580	0.016901	0.033375
O	-0.004350	-0.021866	4.453301
H	0.254150	-0.922703	4.718525
O	4.474870	0.085789	0.032962
H	4.781327	-0.831908	-0.078356
O	0.068007	4.465906	0.039842
H	0.496412	4.760955	0.861810
O	0.148499	0.027532	-4.430228
H	-0.762107	0.155976	-4.750355
O	-4.101472	0.193860	-0.065681
O	0.038194	-4.108618	0.091350

Cl	2.591784	2.351954	-0.052966
H	0.570689	0.431847	-4.688566
Cl	2.580699	-0.037836	2.465421
Ta	1.991753	-0.070237	0.014060
O	0.205232	0.088258	4.538080
H	-0.142007	0.946303	4.838290
O	4.423417	-0.170116	-0.104937
H	4.731099	0.751907	-0.167188
O	0.120864	4.137439	0.154718
H	-0.038541	4.650054	-0.649766
O	-0.206938	-0.033366	-4.335228
H	-0.094413	-0.961040	-4.609392
O	-4.454092	0.108246	0.302923
H	-4.769282	-0.786032	0.082231
O	-0.249697	-4.129987	0.165887

[Ta ₆ Cl ₁₂ (H ₂ O) ₃ (OH) ₃]- (fac)			
Atomes	x	y	z
Ta	-0.059834	-2.027325	-0.246063
Ta	0.066037	-0.326552	2.097822
Cl	0.048819	-2.897670	2.100093
Cl	0.064966	2.056894	2.841625
Cl	-2.528959	-2.526536	-0.188826
Cl	2.366061	-2.568726	-0.472255
H	-0.348469	-4.784558	0.314070
H	0.882379	-4.649917	-0.600955
Cl	-2.507782	-0.405917	2.562056
Ta	-2.073744	-0.061468	0.126432
Ta	-0.178373	0.241612	-1.967354
Cl	-2.678152	0.247304	-2.301472
Cl	2.228037	0.314230	-2.653437
Cl	-2.639960	2.353442	0.455921
O	-0.079417	-4.488218	-0.574437
H	-4.759251	0.825285	0.112172
H	-4.672194	-0.292451	1.168759
Ta	-0.089212	2.050919	0.316246
Cl	-0.225801	2.709299	-2.167254
Cl	-0.213493	-2.168334	-2.782486
Cl	2.371246	2.483090	0.221768
H	0.581839	0.782767	-4.636280
Cl	2.581555	-0.338463	2.308446
Ta	2.028585	0.005877	-0.104257
O	0.130940	-0.731029	4.095080
H	0.273307	0.036299	4.667813

[Ta ₆ Cl ₁₂ (H ₂ O) ₃ (OH) ₃]- (mer)			
Atomes	x	y	z
Ta	0.266558	-2.067036	0.018325
Ta	-0.004713	-0.008955	2.156693
Cl	0.270821	-2.485229	2.499377
Cl	-0.317095	2.434156	2.584739
Cl	-2.177372	-2.732355	-0.046626
Cl	2.822308	-2.116197	-0.012592
H	-0.161048	-4.640051	0.068341
H	-4.609177	-0.722458	0.910445
Cl	-2.547394	-0.365458	2.462513
Ta	-1.974640	-0.229958	0.023769
Ta	0.024640	0.088051	-1.948373
Cl	-2.443999	-0.206624	-2.482063
Cl	2.482123	0.382450	-2.412504
Cl	-2.829776	2.130888	0.059365
O	0.609333	-4.075533	-0.087130
H	-4.715917	0.396232	-0.140530
H	4.655726	0.558203	0.995846
Ta	-0.243866	2.127548	0.121265
Cl	-0.272452	2.528146	-2.401264
Cl	0.309487	-2.319409	-2.576990
Cl	2.216911	2.746087	0.112376
H	0.196323	-0.800074	-4.607928
Cl	2.543804	0.259178	2.512429
Ta	2.001406	0.263282	0.067604
O	-0.025005	0.046657	4.199002
H	0.091489	-0.811737	4.630277

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

O	4.050307	-0.011113	-0.361541
H	4.575268	0.017256	0.451108
O	-0.241922	4.068743	0.571778
H	0.597632	4.548073	0.616311
O	-0.335552	0.526973	-4.429789
H	-0.400391	-0.399090	-4.724425
O	-4.546069	-0.119613	0.217168

O	4.466987	0.525078	0.040138
H	4.734332	-0.372976	-0.227899
O	-0.524218	4.148160	0.222115
H	-0.297662	4.634977	-0.582452
O	0.042399	0.147043	-4.431868
H	-0.898236	0.283313	-4.642040
O	-4.438406	-0.532116	-0.030406

[Ta ₆ Cl ₁₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ²⁻ (cis)			
Atomes	x	y	z
Ta	0.325143	-2.104926	0.029478
Ta	0.081822	-0.044056	2.070183
Cl	0.367734	-2.464099	2.587117
Cl	-0.178911	2.401928	2.663608
Cl	-2.077580	-2.819102	0.046558
Cl	2.914736	-2.169255	0.078164
H	-0.127975	-4.657883	0.014310
H	-0.440382	4.546358	-0.617398
Cl	-2.345820	-0.323582	2.683415
Ta	-2.002405	-0.282713	0.058188
Ta	0.077644	0.028618	-2.030711
Cl	-2.384123	-0.276806	-2.424467
Cl	2.691303	0.303632	-2.362384
Cl	-2.715770	2.136974	0.097951
H	0.098581	0.990167	4.650455
H	-4.548905	0.179079	-0.019006
H	4.743713	-0.537423	0.213931
Ta	-0.176426	2.067406	0.094522
Cl	-0.194706	2.529130	-2.368957
Cl	0.379315	-2.433487	-2.488931
Cl	2.330426	2.693827	0.111461
H	0.095827	-0.696849	-4.515688
Cl	2.550653	0.241969	2.565967
Ta	2.070092	0.216407	0.077758
O	0.058575	0.014477	4.646085
H	-0.900921	-0.172667	4.651256
O	4.638177	0.423193	0.073992
H	4.638865	0.511601	-0.899615
O	-0.389270	4.117987	0.249214
O	0.145733	0.172851	-4.093022
O	-4.040233	-0.631368	0.129004
O	0.689701	-4.140035	0.031182

[Ta ₆ Cl ₁₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ²⁻ (trans)			
Atomes	x	y	z
Ta	-0.221993	-2.016384	0.088220
Ta	-0.056249	0.069192	2.105608
Cl	-0.208692	-2.392925	2.672471
Cl	0.125867	2.498340	2.642397
Cl	-2.743852	-2.226768	0.106753
Cl	2.225885	-2.625900	0.068819
H	0.391751	-4.528540	0.078544
Cl	-2.484258	0.218999	2.653925
Ta	-2.157914	0.225938	0.107822
Ta	-0.086921	0.078997	-1.921837
Cl	-2.522345	0.231593	-2.433643
Cl	2.369543	-0.093465	-2.509489
Cl	-2.344845	2.748658	0.116003
H	-0.113398	-0.963556	4.694755
Ta	0.103021	2.158149	0.095655
Cl	0.087570	2.510985	-2.448907
Cl	-0.249214	-2.380880	-2.497311
Cl	2.630849	2.344271	0.076062
H	0.923396	0.116330	-4.525272
Cl	2.409378	-0.105418	2.654662
Ta	2.018368	-0.098789	0.075374
O	0.022212	0.003488	4.698910
H	0.993864	0.097203	4.692795
O	4.073938	-0.353405	0.057731
H	4.536519	0.497088	0.054339
O	0.356497	4.214159	0.099805
H	-0.494585	4.675196	0.109058
O	-0.048426	0.024968	-4.515853
H	-0.186483	-0.941725	-4.514520
O	-4.215342	0.471245	0.122136
H	-4.670971	-0.382957	0.121677
O	-0.462963	-4.073648	0.086096

[Ta ₆ Cl ₁₂ (OH) ₆] ⁴⁺

Chapitre 3 – Simulation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et transitionnelles par DFT et TD-DFT

Atomes	x	y	z
Ta	0.141287	-2.119205	0.022312
Ta	0.096027	0.030055	2.083491
Cl	0.180774	-2.473853	2.586938
Cl	0.034612	2.529925	2.456493
Cl	-2.349824	-2.678547	0.080062
Cl	2.648221	-2.464281	-0.006420
O	0.287959	-4.251643	0.060891
O	0.146395	0.142990	4.219009
Cl	-2.417749	-0.079681	2.538151
Ta	-2.041983	-0.100321	0.034602
Ta	0.016822	-0.057651	-2.120639
Cl	-2.549095	-0.165073	-2.467520
Cl	2.531104	-0.003383	-2.571793
Cl	-2.537417	2.403811	-0.032622
O	-4.175550	-0.193818	0.145154
O	-0.040041	-0.033201	-4.259056
O	4.291314	0.129369	-0.176476
Ta	-0.028245	2.080979	-0.059639
Cl	-0.078945	2.422065	-2.591319
Cl	0.094671	-2.579564	-2.528271
Cl	2.467568	2.613700	-0.113185
O	-0.171568	4.215829	-0.101317
Cl	2.659043	0.107730	2.433410
Ta	2.156485	0.044673	-0.069657
H	0.741230	4.537594	-0.046201
H	4.603959	-0.029627	0.727347
H	-0.039078	-0.754781	4.534285
H	-0.625706	-4.576318	0.063362
H	-4.488436	-0.107019	-0.768340
H	0.120762	-0.947763	-4.537441

Chapitre 4 – Incorporation des clusters dans des matrices et applications

Table des matières

I.	Introduction	175
II.	Tests préliminaires – Incorporation des motifs à clusters dans des matrices polymères identifiées dans la littérature	176
1.	Incorporation dans le poly(vinyl pyrrolidone) (PVP).....	178
i.	Mise en œuvre du protocole expérimental et comparaison avec les propriétés optiques en solution.....	178
ii.	Modulation des propriétés optiques en couche via l'utilisation d'un réducteur ..	181
iii.	Modulation des propriétés optiques en couche via le protocole de dissolution...	182
2.	Incorporation de motifs $[\text{Ta}_6\text{Br}^{12}\text{Br}^a_6]^{n-}$ dans le poly(métacrylate de méthyle) (PMMA).....	184
i.	Synthèse du cation organique (KAT^+), N-(11-(méthacryloyloxy)undecyl)-N, N-dimethyldodecan-1-amonium bromide	184
ii.	Réaction de métathèse entre le cation organique fonctionnel (N-(11(méthacryloyloxy) undecyl)-N, N-dimethyldodecan-1-amonium bromide) et le composé à cluster $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$	186
iii.	Copolymérisation entre le monomère méthacrylate de méthyle (MMA) et le composé à cluster fonctionnalisé $(\text{KAT})_2\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$	189
iv.	Réduction des motifs à clusters $[\text{Ta}_6\text{Br}^{12}\text{Br}^a_6]^{2-}$ incorporés dans la matrice PMMA et caractérisations par spectroscopie UV-visible en transmission	191
v.	Synthèse du cation organique fonctionnel N,N,N-triethyl-3-(triethoxysilyl) propan-1-aminium iodure.....	196
III.	Matrices de silice hybride par procédé sol-gel.....	198
1.	Silice	199
i.	Principe et bibliographie.....	199
a.	Les mécanismes réactionnels	199
b.	Bibliographie et essais préliminaires.....	202

Chapitre 4 – Incorporation des clusters dans des matrices et applications

ii.	Suivi des propriétés optiques sur les poudres de silice en fonction de différents paramètres de synthèse	205
a.	Effet du pH	205
b.	Effet de la quantité d'eau	206
c.	Effet du co-solvant et de la nature de l'alcoxyde de silicium	206
iii.	Suivi des propriétés thermiques des clusters dans la silice [37]	208
2.	Les ormosils silice-poly(diméthylesiloxane) (PDMS)	212
i.	Synthèse des ormosils.....	214
ii.	Dépôts en couches par voie liquide	216
3.	Les matrices hybrides de silice-poly(éthylène glycol) (PEG).....	217
i.	Synthèse : principe et optimisation des conditions expérimentales	218
ii.	Incorporation des motifs à clusters dans la matrice hybride de silice-PEG.....	220
iii.	Caractérisation spectroscopique des films	220
a.	Séchage à température ambiante pendant 24 heures	221
b.	Séchage à 80°C pendant une heure puis à température ambiante	222
c.	Séchage à 80°C pendant 17 heures	223
d.	Mesure des spectres Raman des films séchés à température ambiante.....	224
IV.	Conclusion.....	225
V.	Références	229
VI.	Annexes.....	235
1.	Annexe 1 : CIE 1931	235

I. Introduction

L'association de différents paramètres expérimentaux permet de contrôler et de moduler les propriétés optiques des motifs à clusters. Les effets de la composition, du solvant (oxydation et / ou substitution), ou encore du pH (complexes aquo-hydroxo) ont ainsi été mis en évidence expérimentalement et par des études de mécanique quantique (DFT).

Les composés à clusters qui sont présentés dans ce mémoire sont potentiellement destinés à des applications dans l'optique, notamment dans le domaine du vitrage. La problématique qui va être examinée ici concerne leur mise en forme. En effet, les composés à clusters sous forme de poudre présentent un comportement de type céramique. Cela signifie qu'ils ne peuvent être mis en forme que *via* des procédés de densification du matériau ce qui n'est pas compatible avec un matériau de type films transparents qui est recherché.

En revanche, ces composés à clusters présentent l'avantage d'être des solides ioniques dans lesquels les motifs à clusters sont isolés les uns des autres. Cette caractéristique permet l'incorporation de ces derniers dans des matrices de type polymères ou sol-gel qui peuvent être mises en forme de films par des procédés voie liquide. L'intérêt d'un dépôt par voie liquide est qu'il permet d'obtenir des films épais ($\gg 1 \mu\text{m}$) ce qui est nécessaire dans le cas présent afin que les propriétés d'absorption soient suffisantes. Cependant, la surface des films obtenus par des procédés de dépôts par voie liquide est souvent moins homogène que ceux obtenus par d'autres procédés couramment utilisés dans les applications vitrage, par exemple par voie physique. Aussi, une partie de ce travail sera dédiée à l'optimisation des conditions de dépôts et de séchage des films par voie liquide afin de viser une qualité de revêtement la plus élevée possible, à l'instar des couches obtenues par voie physique.

Les différences d'homogénéités des dépôts entre ces deux voies proviennent de la caractéristique intrinsèque des méthodes de dépôts. En effet, les dépôts par voie physique (procédé de dépôt par magnétron, PVD...) consistent à transporter et déposer un matériau atome par atome, sur des épaisseurs très fines (nanométriques), ce qui permet d'obtenir des films très homogènes. En revanche, lorsqu'il est question de déposer un liquide, toute la difficulté réside dans le fait de prévoir et de contrôler l'étalement du liquide, qui est par nature difficile à contrôler, en fonction de nombreux paramètres (le procédé d'enduction utilisé, la viscosité, de la vitesse d'évaporation des solvants, la surface à revêtir, *etc*). Par conséquent, la problématique de la maîtrise du procédé de dépôt voie liquide vient s'ajouter au bon contrôle

des propriétés des clusters lorsqu'ils sont en solution et quand ils sont déposés sur leur substrat.

Dans cette perspective, l'identification d'une matrice hôte idéale pour les motifs à clusters est nécessaire mais n'est pas évidente au vu du nombre de possibilités reportées dans la littérature et de la complexité du problème. En outre, cette dernière sera déterminée en fonction des applications ciblées du fait, des propriétés mécaniques de la matrice, du procédé employé (solvants dangereux par exemple), ou encore de la durabilité lors d'une exposition prolongée en extérieur. *In fine*, cette étude conduira à la mise en place d'un protocole d'incorporation des motifs à clusters dans une matrice permettant d'obtenir un matériau final sous forme de film transparent recouvrant un substrat, et dont les propriétés optiques font preuve d'une durabilité suffisante pour les applications, d'une bonne tenue vis-à-vis de la température, d'une bonne tenue face aux contraintes mécaniques, *etc.* Les matrices et stratégies de synthèses ayant déjà fait l'objet d'études concernant l'incorporation de motifs à clusters ont été privilégiées ; en particulier, des motifs à clusters de molybdène, car bien connu de l'équipe de Chimie du Solide et des Matériaux (CSM) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) où ces matériaux sont notamment développés.

II. Tests préliminaires – Incorporation des motifs à clusters dans des matrices polymères identifiées dans la littérature

Différentes stratégies d'incorporation des motifs à clusters au sein de matrice polymère ont été étudiées afin de créer des matériaux composites :

- 1) L'incorporation de manière directe par mélange physique d'une phase organique (la matrice) à une phase inorganique (les clusters). Cette stratégie n'est pas idéale, car elle mène souvent à la ségrégation de phase conduisant à la formation d'agrégats qui diffusent la lumière [1,2]. La matrice poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) qui a été identifiée lors de ces travaux permet tout de même de contourner ce problème, comme cela sera décrit dans le 1^{er} paragraphe de cette partie. [3,4]
- 2) Une seconde stratégie d'incorporation dans la matrice polymère consiste en la copolymérisation du cluster fonctionnalisé par greffage de fonctions polymérisables directement sur le cœur du cluster. Le greffage de ces fonctions polymérisables consiste en la substitution des ligands apicaux par un monomère spécifique au polymère cible. Les premiers essais ont été décrits par Golden *et al.* [5], dans le cadre de l'étude du

cluster de molybdène $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OTf})_6]$ dont les six ligands apicaux $\text{CF}_3\text{SO}_3 =$ triflate (OTf) furent substitués par des fonctions polymérisables N-vinylimidazole (NVI). Plus récemment, Adamenko *et al.* [6] ont réalisé le remplacement de trois ligands apicaux d'un cluster de $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]^{2-}$ par des fonctions acrylates. Une stratégie similaire a été utilisée par l'équipe CSM en partant d'un motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$ dont les fonctions fluor sont très labiles et permettent le remplacement des six ligands apicaux par des fonctions méthacrylates [7]. Cette stratégie permet l'incorporation des clusters au sein de matrices polymères mais la fonctionnalisation des ligands apicaux présente des inconvénients majeurs :

- (i) Le matériau composite hybride obtenu présente un taux de réticulation élevé, ce qui peut complexifier la mise en forme postérieure du matériau composite hybride dès lors que l'incorporation de cluster atteint un certain pourcentage massique. Dans les travaux de Molard *et al.* [7], un taux d'incorporation de 0,36 % en masse de clusters suffit pour que le copolymère devienne insoluble et donc difficile à mettre en forme.
 - (ii) Les propriétés d'absorption des motifs à clusters étant très sensibles aux effets de substitutions des ligands apicaux et aux effets de contraintes géométriques, ce type d'incorporation est trop complexe à maîtriser à ce niveau de l'étude.
- 3) La troisième stratégie consiste à incorporer des motifs à clusters dans une matrice polymère par copolymérisation entre le monomère et un cation organique (KAT^+) portant des fonctions polymérisables comme illustrée par le schéma 12.

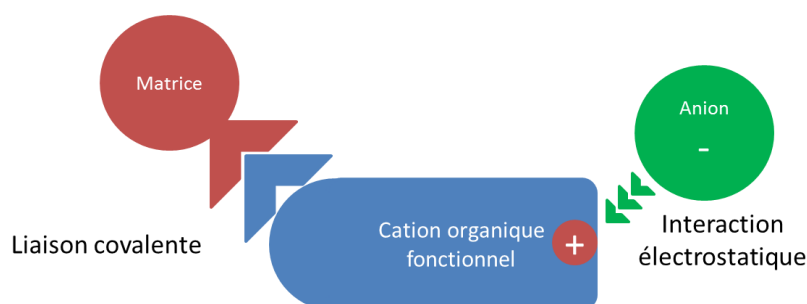


Schéma 12. Illustration de la troisième stratégie. Le rôle de pont joué par le cation organique est mis en évidence par les flèches sur le schéma, symbolisant les interactions covalentes avec la matrice polymère d'un côté, les interactions électrostatiques avec le cluster de l'autre côté.

Dans ce cadre, le cation organique joue le rôle de pont connecteur entre la phase organique (matrice polymère) et inorganique (motifs à clusters). Pour remplir ce rôle de connecteur, le cation doit posséder à la fois des affinités avec la matrice polymère par liaisons covalentes (polymérisation) et des affinités électrostatiques avec les motifs à clusters du fait de sa charge. Des essais sur des composés $[\text{Mo}_6\text{Br}_8^i\text{Br}_6^a]^{2-}$ intégrés en

matrice de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) par copolymérisation radicalaire ont permis de montrer qu'il est possible d'intégrer des motifs à clusters avec un très haut pourcentage massique dans les matrices polymères (50%) sans observer la moindre ségrégation de phase [8]. La polyvalence de cette méthode a été mise en évidence par l'incorporation de nombreux autres motifs à cluster octaédriques dont les motifs à clusters de rhénium et de tungstène [9], ainsi que par l'utilisation d'autres matrices polymères telles que le polyuréthane [10]. L'incorporation dans des matrices polymères par cette méthode se révèle être simple et mène à une répartition homogène des motifs à cluster dans la matrice. En outre, l'avantage majeur est que l'intégrité de la structure initiale du cluster est conservée, ce qui permet de contrôler ou moduler ultérieurement les propriétés optiques des motifs à clusters. Ce type d'incorporation a été testé dans le cadre de cette étude et sera présenté dans le 2^e paragraphe de cette partie.

1. Incorporation dans le poly(vinyl pyrrolidone) (PVP)

Le poly(vinyl pyrrolidone) ou PVP, est un polymère soluble dans de nombreux solvants ce qui le rend particulièrement intéressant compte tenu de l'effet des solvants sur les propriétés d'absorption des clusters. Cependant, ne seront présentés ici que les films réalisés *via* la dissolution des composés à clusters $K_4M_6X_{18}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$ dans l'éthanol. L'éthanol est généralement utilisé comme solvant dans le procédé d'enduction par trempage (ou dip coating). Cette méthode est choisie car elle permet un séchage rapide, ce qui assure une meilleure homogénéité du film. Un autre avantage principal majeur de cette méthode est que le dépôt est fait simultanément sur les deux côtés du substrat. De plus, l'épaisseur de dépôt est corrélée à la vitesse de retrait du substrat. Aussi, les plus grandes épaisseurs de film possible sont obtenues avec une vitesse de retrait optimale de 200 mm.min^{-1} sur notre appareil.

i. Mise en œuvre du protocole expérimental et comparaison avec les propriétés optiques en solution

Les solutions sont préparées avec 10 mL d'éthanol absolu dans lesquels sont dissous 0,2 g de composé à clusters $K_4M_6X_{18}$. La solution est filtrée, puis 4 g de PVP ($M = 40000 \text{ g.mol}^{-1}$) conditionné sous forme de poudre (Sigma-Aldrich, CAS 9003-39-8) sont ajoutés. Une fois la solution devenue homogène, les dépôts sont réalisés par procédé d'enduction par trempage comme illustré sur la figure 58.

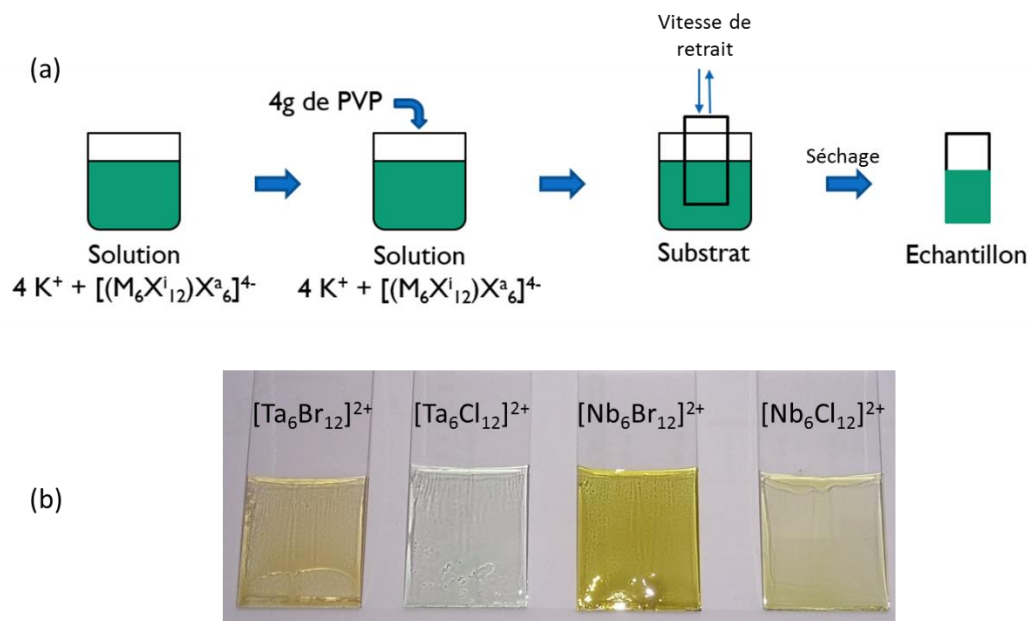


Figure 58. (a) Schéma du procédé de dépôt de films par enduction par trempage. (b) Photo des films après l'étape de séchage.

Les imperfections des films photographiés (figure 58.(b)) proviennent du procédé de dépôt. L'enduction par trempage implique de travailler avec un substrat plongé verticalement dans la solution. Dès lors qu'il est retiré, le film conserve une viscosité suffisante pour couler sur le substrat pendant quelques secondes. L'inhomogénéité de la surface, notamment sur la partie basse des échantillons, est due au mécanisme non contrôlé d'évaporation de l'éthanol au regard de l'épaisseur du film. Ces étapes peuvent être optimisées, mais les investigations n'ont pas été poursuivies car l'intérêt de ces études porte en premier lieu sur les propriétés optiques. Les spectres UV-VIS en transmission des échantillons sont reportés sur la figure 59.

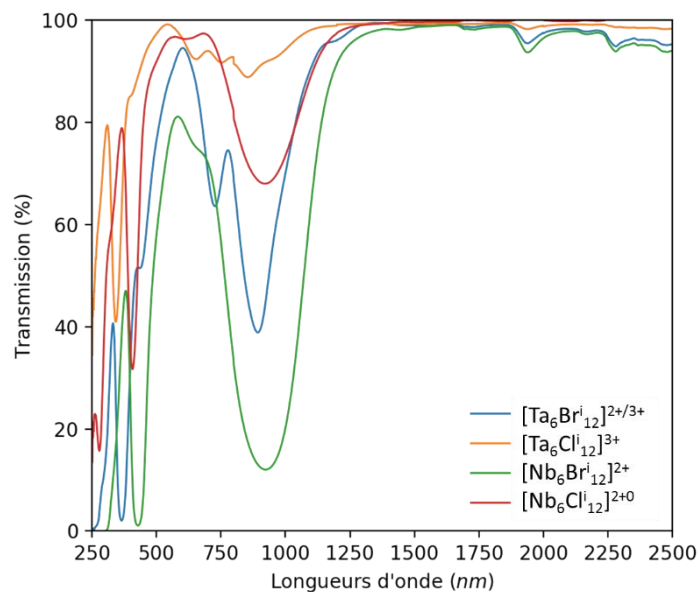


Figure 59. Spectres UV-VIS en transmission des films de PVP déposés par procédé enduction par trempage et contenant les clusters décrits dans la légende.

L'intensité des pics d'absorption est directement corrélée à la concentration en clusters initiale des solutions d'éthanol. Les composés chlorés sont moins solubles dans l'éthanol absolu que les composés bromés (voir chapitre 2). Il est intéressant de noter que les motifs à clusters incorporés dans les films présentent les mêmes propriétés optiques que celles qui ont été caractérisées dans l'éthanol. La couleur des échantillons a été décrite dans l'espace colorimétrique définie par la Commission internationale de l'éclairage (CIE) en 1931 (détails en Annexe 1) et reporté sur la figure 60.

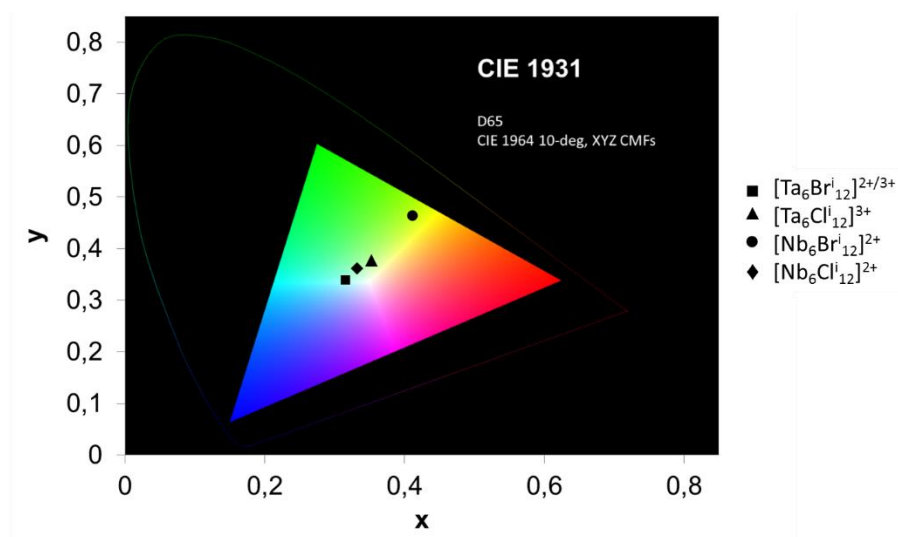


Figure 60. Couleur des films décrite dans l'espace colorimétrique défini par la CIE en 1931.

ii. Modulation des propriétés optiques en couche via l'utilisation d'un réducteur

Les manipulations suivantes ont été réalisées dans le but de vérifier (i) si la modulation des propriétés optiques par une espèce réductrice est possible en présence de PVP comme énoncé dans le chapitre 2 (partie II), et (ii) si les propriétés sont conservées après le séchage du film. Des quantités croissantes d'halogénure d'étain (ici SnBr_2), dont l'ion Sn^{2+} est connu dans la littérature pour sa qualité de réducteur des motifs à clusters oxydés, [11,12] ont donc été dissous dans la solution contenant les motifs à clusters et le PVP dans l'éthanol. Le suivi de la modulation des propriétés d'absorption des motifs par les ions Sn^{2+} est illustré sur la figure 61 par un cliché des films contenant différents teneurs en SnBr_2 et par les spectres UV-VIS en transmission.

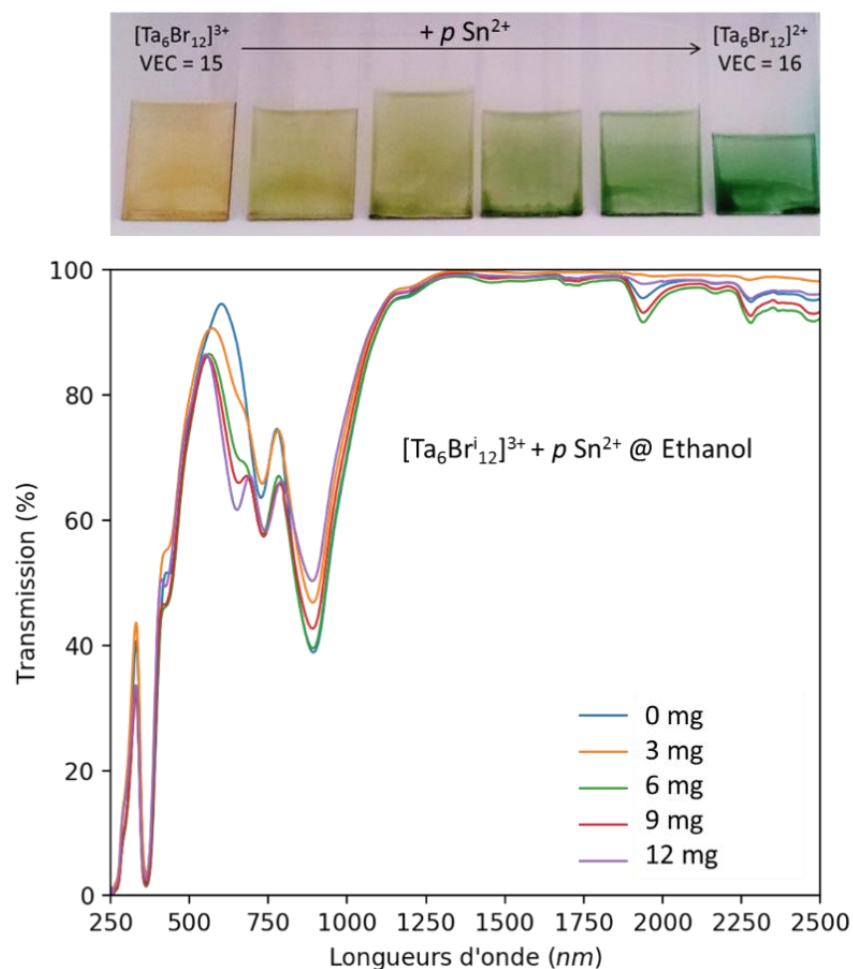


Figure 61. (a) Photographie des films secs. (b) Spectres UV-VIS en transmission des films contenant des motifs à clusters présentant un cœur $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]^{n+}$ avec $n = 3$ ou 4 . La modulation de la couleur est permise par la réduction progressive des motifs à clusters en solution par différentes quantités (p) de SnBr_2 .

La photographie des couches associées aux spectres UV-VIS en transmission met en évidence la possible modulation des propriétés optiques des films en amont du procédé de dépôt. L'apparition du pic d'absorption à 650 nm est caractéristique de la présence de motifs de $VEC = 16$. La présence du réducteur pendant tout le temps du séchage de la couche permet de maintenir le ratio entre les motifs à clusters oxydés et réduits, garantissant ainsi les propriétés optiques préalablement sélectionnées. Cependant, le pic d'absorption à 900 nm indique la présence d'espèces de $VEC = 15$ dans le film. La réaction de réduction n'est donc pas totale. Les expériences menées avec des ajouts plus conséquents de $SnBr_2$ (> 12 mg) ne montrent pas de changement significatif. La couleur des échantillons a été décrite dans l'espace colorimétrique définie par la Commission internationale de l'éclairage (CIE) en 1931 reporté sur la figure 62.

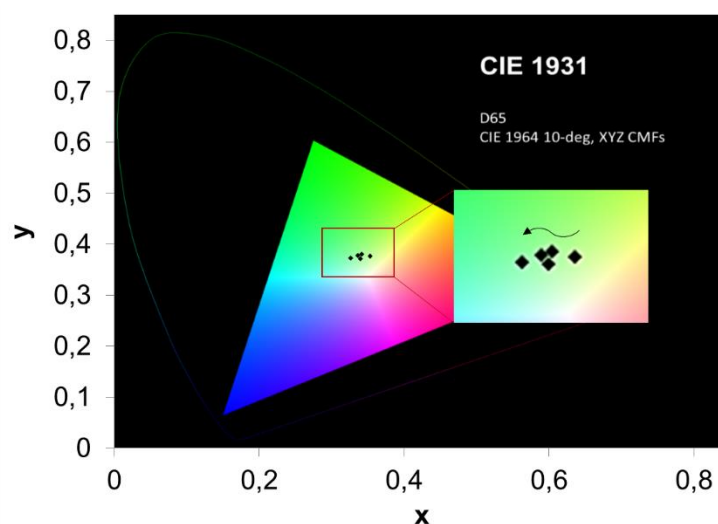


Figure 62. Couleur des films décrite dans l'espace colorimétrique défini par la CIE en 1931. L'évolution de la couleur des films au cours de la réduction des motifs à clusters par $SnBr_2$ est représentée par la flèche noire (\rightarrow).

Des analyses complémentaires sont nécessaires afin de comprendre les mécanismes mis en jeu durant cette réaction redox. Dans un premier temps, des expériences de suivi par spectrométrie de masse de la réactivité des clusters dans les différents solvants sont actuellement mises en place dans le cadre de la collaboration avec l'ILM évoquée dans le chapitre 2.

iii. Modulation des propriétés optiques en couche via le protocole de dissolution

En plus de modifier les propriétés d'absorption des motifs à clusters, les changements de structures induits par les mécanismes d'oxydation et de substitutions observés dans les

solvants conduisent à des légers changements dans les potentiels standards d'oxydation. Il s'avère expérimentalement que les motifs avec des molécules d'eau en position apicale conduisent à un potentiel standard d'oxydation plus élevé pour ces motifs que ceux avec des halogènes en position apicale. Or, comme cela a été montré précédemment, les motifs sont majoritairement oxydés dans l'éthanol et ne subissent pas de substitution. Par conséquent, il serait nécessaire d'avoir dans la solution éthanoïque des aquo-complexes dont l'augmentation du potentiel standard d'oxydation pourrait éviter une oxydation. Pour se faire, les motifs à clusters pourraient être dans un premier temps dissous dans l'eau pour subir des substitutions conduisant à des motifs $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]^{2+}$ (VEC = 16), puis transférés dans l'éthanol. Pour réaliser ce transfert, la solution aqueuse contenant les motifs devra être évaporée et la poudre obtenue dissoute dans l'éthanol.

Pour cela, 1,5 g de $K_4Ta_6Br_{18}$ sont dissous respectivement dans 55 mL d'éthanol absolu (solution **A**) et 55 mL d'eau (solution **B**). Les dissolutions sont réalisées en Schlenk, sous argon et mises sous agitation pendant 24 heures. Les solutions sont filtrées puis la solution **B** est laissée séchée à l'air dans un cristalliseur chauffé à 50°C. D'un côté, 0,2 g de la poudre de couleur verte recristallisée à partir de la solution **B** est ensuite dissoute dans 10 mL d'éthanol absolu. De l'autre côté, 10 mL de la solution **A** sont prélevés. A ces deux solutions sont ajoutés 4 g de PVP, puis elles sont mises sous agitation. Les dépôts par induction par trempage ont été réalisés dès que les solutions étaient homogènes. Les spectres UV-VIS en transmission des films obtenus sont présentés sur la figure 63.

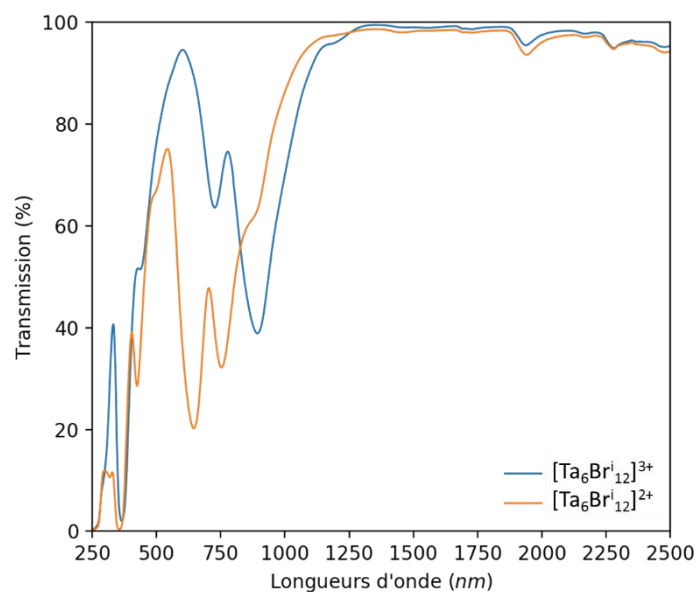


Figure 63. Spectres UV-VIS en transmission des solutions 1 (bleue) et 2 (orange).

L'analyse des spectres confirme clairement l'hypothèse émise. Les films obtenus contenant les motifs $[(Ta_6Br^{i}_{12})(H_2O)^a_6]^{2+}$ conservent globalement un VEC = 16 tandis que les motifs $[(Ta_6Br^{i}_{12})Br^a_6]^{4-}$ directement dissous dans l'éthanol ont été oxydés. La présence d'un épaulement à 900 nm sur le spectre orange indique tout de même l'oxydation d'une petite quantité des motifs issus de la solution **B**. Il s'avère donc possible de moduler les propriétés optiques des films *via* une modification du protocole de dissolution des composés à clusters.

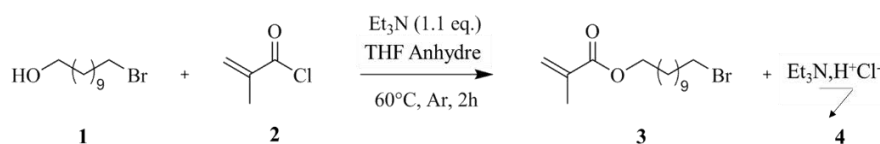
2. Incorporation de motifs $[Ta_6Br^{i}_{12}Br^a_6]^{n-}$ dans le poly(métacrylate de méthyle) (PMMA)

Cette partie de l'étude a été réalisée dans le cadre du stage de master 2 de Samuel Le Person en 2017. [13] L'objectif était de transposer et d'optimiser la stratégie numéro 3 d'incorporation de motifs à clusters de formule $[Ta_6Br_{18}]^{n-}$ ($n = 2, 3$ ou 4) à partir du composé à cluster $K_4Ta_6Br_{18}$. Cette étude a aussi permis de mettre en évidence que les propriétés optiques des matériaux composites hybrides obtenus, et donc des motifs à clusters, pouvaient être modulées *a posteriori* par des réactions rédox.

i. Synthèse du cation organique (KAT^+), N-(11-(méthacryloyloxy)undecyl)-N, N-dimethyldodecan-1-amonium bromide

La synthèse du cation se déroule en deux étapes. La première étape consiste en une réaction d'estérification entre le bromoundecanol et le chlorure de méthacryloyle. (Équation 6)

Équation 6. Réaction d'estérification entre le bromoundecanol et le chlorure de méthacryloyle



Dans un ballon contenant 60 mL de THF anhydre, 4 g (16 mmol) de bromoundecanol (**1**) et 1,78 g de triéthylamine (Et_3N , 17,6 mmol) sont ajoutés puis la solution est mise sous agitation. Une solution contenant 1,84 g (17,6 mmol) de chlorure de méthacryloyle (**2**) dissous dans 20 mL de THF est préparée, versée dans une ampoule à brome, puis ajoutée en goutte-à-goutte à la première solution. Le mélange, toujours sous agitation, est ensuite placé sous atmosphère d'argon pendant deux heures à 60°C . La triéthylamine a pour rôle de

déprotoner les groupements hydroxyles de **1** et de capter les ions chlorure issus de la réaction d'estérification.

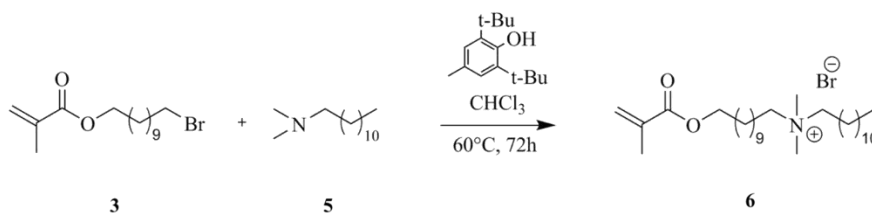
Après deux heures de réaction, le produit **3** (11-bromoundecyl méthacrylate) est récupéré par filtration, et le précipité **4** insoluble ($\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$) est éliminé. Le filtrat (**3**) est séché par évaporation du solvant sous vide. Une huile de couleur jaunâtre est ainsi obtenue. Le produit est ensuite purifié par chromatographie flash (Pentane/ CH_2Cl_2). Le produit **3** est alors obtenu sous forme d'une huile avec un rendement de 55,8%.

L'analyse par RMN- ^1H montre la présence des signaux associés à des protons situés sur le groupement $-\text{CH}_2-\text{O}$ ($\delta(\text{ppm}) = 4.08$) et $-\text{CH}_2-\text{Br}$ ($\delta(\text{ppm}) = 3.35$), ce qui permet de valider la réaction d'estérification. La présence des protons situés sur le groupement $-\text{C}=\text{CH}_2$ ($\delta(\text{ppm}) = 5.49$ et 6.04) confirme la présence du composé **3**.

^1H -RMN(400MHz, CD_2Cl_2) : $\delta(\text{ppm})$: 6,04 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{C}$), 5,49 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{C}$), 4,08 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 3,47 (t, 1H, $-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 3,35 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 1,89 (m, 3H, CH_3), 1,49 (m, 2H, CH_2) 1,30-1,20 (m, 14H, $-(\text{CH}_2)_7-$).

La seconde étape consiste en l'alkylation de l'amine tertiaire (diméthyle de dodécylamine) sur le produit **3** (11-bromoundecyl méthacrylate). (Équation 7)

Équation 7. Alkylation de l'amine tertiaire (diméthyle de dodécylamine) sur le produit 3 (11-bromoundecyl méthacrylate).



Dans du chloroforme CHCl_3 , 2,65 g (10 mmol) de **5** (11-bromoundecyl méthacrylate), 3,195 g (10 mmol) de **3** (diméthyle de dodécylamine) et 0,01 g d'un inhibiteur de polymérisation (2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol) sont dissous. L'ensemble est mis sous agitation à 60°C pendant 72 heures. L'inhibiteur de polymérisation permet d'éviter la polymérisation des groupements méthacrylate de méthyle pendant la synthèse du produit **6** (N-(11(méthacryloyloxy)undecyl)-N,N-diméthyl-dodécyl-1-amonium bromide).

Le mélange final est ensuite purifié dans de l'éther par précipitation du produit **6**. Contrairement au produit **6**, les réactifs restants sont solubles dans l'éther. Le mélange est placé au congélateur (à -18°C) pendant 72 heures, puis filtré.

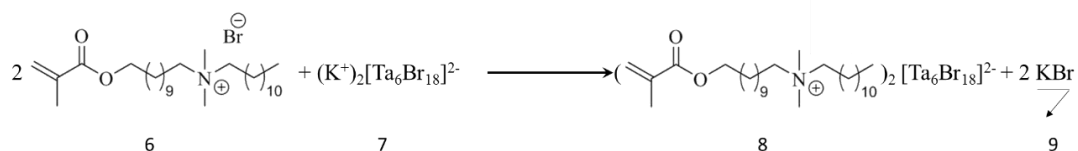
L'analyse par RMN-¹H montre la présence des signaux des protons situés sur les groupements -CH₂-N⁺ (δ(ppm) = 3,39) et l'absence des signaux associés à des protons situés sur les groupements -CH₂-Br issus du produit **3** ; ce qui confirme la réussite de la réaction d'alkylation. La présence des signaux associés à des protons situés sur les groupements éthyléniques -C=CH₂ (δ(ppm) = 5,57 et 6.11) confirme qu'il n'y a pas eu de polymérisation entre les groupements MMA lors de la synthèse grâce à l'inhibiteur.

¹H-RMN (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 6,11 (d, 1H, -CH=C), 5,57 (d, 1H, -CH=C), 4,15 (t, 2H, -CH₂-O), 3,52 (m, 4H, -CH₂-N⁺), 3,39 (s, 6H, -CH₃-N⁺), 1,94 (s, 3H, -CH₃-C=C), 1,7-1,58 (m, 6H, -CH₂-CH₂-N⁺, CH₂-CH₂-O), 1,30-1,20 (m, 32H, -(CH₂)_n-), 0,86 (t, 3H, -CH₃).

ii. *Réaction de métathèse entre le cation organique fonctionnel (N-(11(methacryloyloxy) undecyl)-N, N-dimethyldodecan-1-amonium bromide) et le composé à cluster K₄Ta₆Br₁₈*

La réaction de métathèse (Équation 8) est entendue par un échange de cation entre deux réactifs. L'objectif de cette étape est d'obtenir le cation organique fonctionnel formant un sel avec le motif à cluster d'un côté, et les ions bromures du cation formant un sel avec les ions potassium du composé à clusters formant aussi un sel d'un autre côté.

Équation 8. Réaction de métathèse entre le cation organique fonctionnel (N-(11(methacryloyloxy) undecyl)-N, N-dimethyldodecan-1-amonium bromide) et le composé à cluster K₄Ta₆Br₁₈



Dans 5 mL d'acétone, 0,1 g de K₄Ta₆Br₁₈ sont dissous. La solution devient spontanément marron, du fait de l'oxydation des motifs à clusters en présence d'acétone. La solution est filtrée puis, 2 mL de cette solution sont prélevés contenant 0,036 g (1,36.10⁻⁵ mol) de K₄Ta₆Br₁₈. Deux équivalents molaires, soit 0,014 g (2,72.10⁻⁵ mol) du cation organique fonctionnel (N-(11(methacryloyloxy) undecyl)-N, N-dimethyldodecan-1-amonium bromide) sont ajoutés, puis la solution est mise sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. La solution est amenée à sec par évaporation du solvant sous vide, puis le produit sec est solubilisé dans le dichlorométhane (CH₂Cl₂). Le KBr (**9**), insoluble dans ce solvant, est éliminé par filtration. Le filtrat, correspondant au produit **8** ((KAT)₂Ta₆Br₁₈), est séché par évaporation sous vide.

L'analyse RMN-¹H dans du chloroforme deutéré (δ (ppm) = 7,28) montre la présence des signaux associés à des protons situés sur un groupement $-\text{C}=\text{CH}_2$ (δ (ppm) = 6,11 et δ (ppm) = 5,57), justifiant ainsi la présence de l'éthylène. Les signaux à δ (ppm) = 3,39 qui sont associés à des protons situés sur les groupements $-\text{CH}_2-\text{N}^+$ sont plus larges et moins intenses que dans le cas du ligand organique KAT^+ seul. Ceci est la signature d'interactions fortes entre les cations et les motifs à clusters.

¹H-RMN (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 6,11 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{C}$), 5,57 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{C}$), 4,15 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 3,52 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 3,39 (s, 6H, $-\text{CH}_3-\text{N}^+$), 1,94 (s, 3H, $-\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$), 1,7-1,58 (m, 6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$), 1,30-1,20 (m, 32H, $-(\text{CH}_2)-$), 0,86 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

Le moyen le plus simple pour obtenir des informations sur les motifs à clusters dans ce type de composé est la diffraction des rayons X. Or, le produit **8** est cristallographiquement amorphe. La longueur de la chaîne alkyle du cation organique fonctionnel (KAT^+) ne permet pas la cristallisation du composé $(\text{KAT})_2\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$. Dans ce cadre, il est d'usage d'utiliser un cation organique fonctionnel témoin afin d'obtenir des cristaux analysables par DRX. L'objectif principal est de déterminer indirectement l'état d'oxydation du motif à cluster en déterminant le nombre de cations dans l'environnement cationique des motifs.

La métathèse entre deux équivalents de bromure de tétrabutylammonium ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NBr} = \text{TBABr}$) et un équivalent de composé à cluster $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$ a été réalisée. Pour cela, 0,1 g de $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$ sont dissous dans 5 mL d'acétone. La solution devient spontanément marron du fait de l'oxydation des motifs à clusters en présence d'acétone. La solution est filtrée puis 2 mL de cette solution contenant 0,036 g ($1,36 \cdot 10^{-5}$ mol) de $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$ sont prélevés. Deux équivalents molaires, soit 0,009 g ($2,72 \cdot 10^{-5}$ mol) de TBABr sont ajoutés, puis la solution est mise sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. La solution est amenée à sec par évaporation du solvant sous vide, puis le produit sec est solubilisé dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2). Le KBr, insoluble dans ce solvant, est éliminé par filtration. Le filtrat, correspondant à $(\text{TBA})_2\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$, est placé dans un petit pilulier. Ce pilulier est placé dans une enceinte close contenant du diméthyle éther puis le montage est laissé au repos jusqu'à la formation de cristaux (schéma 13).

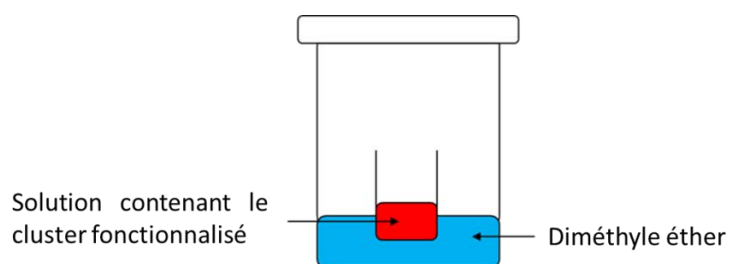


Schéma 13. Illustration de la cristallisation du composé $(TBA)_2Ta_6Br_{18}$ par la méthode de diffusion de solvant.

La structure de ce composé a été résolue par Pierrick Lemoine (CR CNRS, ISCR) au moyen d'une méthode directe utilisant le programme *SIR97* [14], et ensuite affinée avec une méthode de résolution de la matrice complète par les moindres carrés basée sur F^2 (*SHELXL*) [15]. Les informations obtenues sur le monocristal sont les suivantes ; $(C_{32} H_{72} Br_{18} N_2 Ta_6)$; $M = 3008.99$. APEXII, Bruker-AXS diffractometer, Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 150(2) \text{ K}$; triclinic $P - 1$ (I.T.#2), $a = 9.2654(5)$, $b = 13.2711(7)$, $c = 13.5233(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 66.127(2)$, $\beta = 81.129(2)$, $\gamma = 89.119(2)^\circ$, $V = 1500.36(15) \text{ \AA}^3$. $Z = 1$, $d = 3.330 \text{ g.cm}^{-3}$, $\mu = 22.905 \text{ mm}^{-1}$. La position de tous les atomes (sauf les atomes d'hydrogène) a été affinée avec des paramètres de déplacement atomique anisotropes. Les atomes H ont été ajoutés in fine sur les positions calculées. Un affinement final sur F^2 avec 6822 intensités uniques et 262 paramètres convergés a $\omega R(F^2) = 0.0489$ ($R(F) = 0.0319$) pour 5331 réflexions observées avec $I > 2\sigma(I)$ a été mené. La structure cristalline est illustrée sur la figure 64 et les détails cristallographiques sont donnés dans le tableau 29.

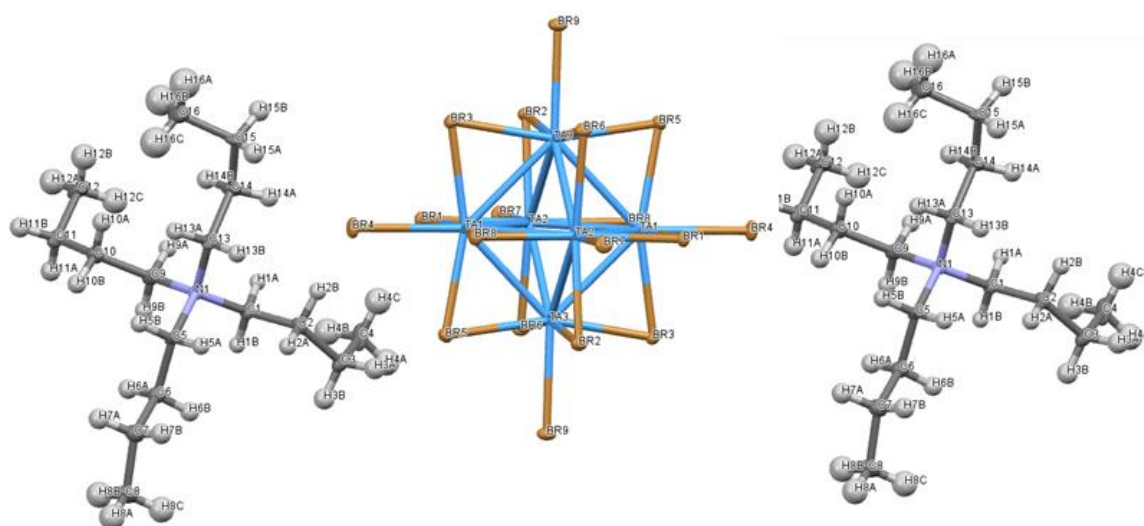


Figure 64. Représentation asymétrique de la structure cristallographique obtenue sur le logiciel Platon. Cette structure comprend le motif $[Ta_6Br_{12}Br^a_6]^{2-}$ environné par deux cations tetrabutylammonium (TBA^+). Le second cation (TBA^+) est généré par un centre de symétrie.

Tableau 29. Conditions d'enregistrement des données et d'affinement de structure du composé (TBA)₂[Ta₆Br₁₂Br^a]₆.

Formule empirique	C ₃₂ H ₇₂ Br ₁₈ N ₂ Ta ₆
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	3008.99
Température (K)	150
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Type de cristal	Triclinique, P -1
Dimensions (Å)	a = 9.2654(5), α = 66.127(2) ° b = 13.2711(7), β = 81.129(2) ° c = 13.5233(8), γ = 89.119(2) °
Volume (Å ³)	1500.36(15)
Densité (g.cm ⁻³)	1, 3.330
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	22.905
F(000)	1346
Taille du cristal (mm)	0.080 x 0.060 x 0.030
Couleur du cristal	Orange
Gamme de Théta	2.992 to 27.492 °
h_min, h_max	-11, 12
k_min, k_max	-17, 13
l_min, l_max	-17, 17
Reflections collectées	21011 / 6822 [R(int) ^a = 0.0467]
Reflections [I>2σ]	5331
Theta Max	0.991
Type de correction d'absorption	Multi-scan
Max. et min de transmission	0.503, 0.355
Données/Contraintes/Paramètres	Full-matrix least-squares on F ² 6822 / 0 / 262
^b S (Goodness-of-fit)	0.998
Indices R finaux [I>2σ]	R1 ^c = 0.0319, wR2 ^d = 0.0489
Indices R (toutes les données)	R1 ^c = 0.0520, wR2 ^d = 0.0535
Différences les plus larges (e ⁻ .Å ⁻³)	1.491 and -1.319 e ⁻ .Å ⁻³

$$^a R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum [F_o^2]}$$

$$^b S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{1/2}$$

$$^c R1 = \frac{\sum | |F_o| - |F_c| |}{\sum |F_o|}$$

$$^d wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

$$\text{avec } w = \frac{1}{[\sigma(F_o^2) + aP^2 + bP]} \text{ et } P = [2F_c^2 + \text{MAX}(F_o^2, 0)]/3$$

Ces résultats apportent une seconde preuve expérimentale de la présence de motifs à clusters [Ta₆Br₁₂Br^a]₆²⁻ (VEC = 14) en solution dans l'acétone, en accord avec les résultats obtenus par spectrométrie de masse présentés dans le chapitre 2.

iii. Copolymérisation entre le monomère méthacrylate de méthyle (MMA) et le composé à cluster fonctionnalisé (KAT)₂Ta₆Br₁₈.

Le monomère MMA commercial utilisé provient de chez Alfa-Aesar (CAS 80-62-6). Il contient un inhibiteur de polymérisation qui doit être séparé ensuite par distillation. La

distillation du MMA s’effectue par chauffage à 250°C pendant une heure. Le MMA distillé ainsi récupéré est conservé au réfrigérateur à 4°C et à l’abri de la lumière pour éviter la thermo- et, photo-polymérisation du monomère. A partir de ce MMA, deux méthodes de polymérisation radicalaire sont testées ; (i) une polymérisation en masse et (ii) une polymérisation en solution.

- (i) La technique de polymérisation en masse permet d’effectuer la polymérisation avec le cluster fonctionnalisé en utilisant le monomère liquide (MMA) comme solvant réactionnel.
- (ii) La technique de polymérisation en solution consiste à ajouter un solvant au mélange réactionnel afin de diminuer sa viscosité et conserver la bonne solubilité du cluster au sein du mélange réactionnel. Cela permet d’augmenter légèrement le pourcentage massique de cluster incorporé dans le PMMA.

Par souci de clarté, seuls les résultats obtenus pour la polymérisation en masse sont présentés. Plusieurs mélanges sont réalisés afin d’obtenir des échantillons de 0,333 g contenant différentes concentrations en masse de $(\text{KAT})_2\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$ incorporés dans le PMMA (1 %, 2 % et 3 %).

Tableau 30. Pourcentage massique de précurseurs ajoutés pour la préparation des échantillons

<u>%_{wt} (cluster)</u>	<u>Masse de clusters fonctionnalisés</u>	<u>Masse de MMA</u>
1 %	3,3 mg	329,7 mg
2 %	6,7 mg	326,3 mg
3 %	10 mg	323 mg

Les mélanges sont réalisés dans des piluliers, qui sont ensuite placés pendant quelques minutes dans un bain à ultrasons. Ensuite, 0,002 g (0,5% en masse) d’AIBN (azobisisobutyronitrile) sont ajoutés aux mélanges afin d’initier la polymérisation. Les piluliers sont alors placés dans une étuve à 70°C pendant une heure pour permettre la prépolymérisation. La température de l’étuve est ensuite abaissée à 40°C. Les piluliers restent ainsi à l’étude pendant 24 heures pour compléter la polymérisation. L’abaissement de la température de polymérisation permet d’éviter la formation de bulles d’azote emprisonnées dans le polymère provenant de la décomposition de l’AIBN et permet d’obtenir des pastilles d’aspect lisse présentés sur la figure 65.

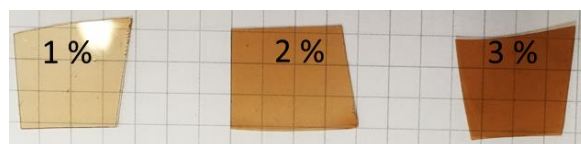


Figure 65. Photographie des films obtenus par copolymérisation en masse entre le monomère méthacrylate de méthyle (MMA) et le composé à cluster fonctionnalisé $(\text{KAT})_2\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$. Trois échantillons avec des pourcentages massiques différents ont été préparés.

Les pastilles obtenues sont transparentes et homogènes. Au-delà de 3 % en masse de clusters dans le PMMA, la solubilité des composés à clusters dans le milieu réactionnel n'est plus suffisante pour obtenir des systèmes homogènes.

iv. Réduction des motifs à clusters $[\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}\text{Br}^a_6]^{2-}$ incorporés dans la matrice PMMA et caractérisations par spectroscopie UV-visible en transmission

Le PMMA est un polymère présentant une bonne transmission optique. La couleur des films présentés en amont est due à la présence des motifs à clusters $[\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}\text{Br}^a_6]^{2-}$ (VEC = 14). Dans le même esprit que les manipulations de réduction par Sn^{2+} des motifs incorporés dans le PVP, la réduction des motifs incorporés dans la matrice PMMA par un réducteur a été réalisée.

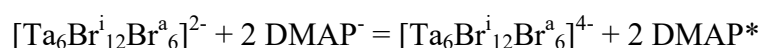
Ici, le réducteur adéquat doit être de nature organique, de manière à être solubilisé dans le solvant organique utilisé pour dissoudre les films de PMMA contenant les motifs. De nombreux réducteurs organiques ont été mis à l'épreuve lors de cette étude. Pour des questions de cinétique et d'avancement de la réaction rédox, le réducteur sélectionné est le 4-diméthylaminopyridine (DMAP). Les potentiels standard d'oxydation des couples rédox étudiés sont donnés dans le tableau 31. [16]

Tableau 31. Potentiels standard d'oxydation des couples rédox étudiés

Couple rédox	Potentiel E^0 (V)
$[\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}\text{Br}^a_6]^{3-} / [\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}\text{Br}^a_6]^{4-}$	$0,65 \pm 0,01$
$[\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}\text{Br}^a_6]^{2-} / [\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}\text{Br}^a_6]^{3-}$	$0,35 \pm 0,01$
DMAP* / DMAP ⁻	$0,34 \pm 0,02$

L'équation-bilan de la réaction rédox entre les ions $[\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}\text{Br}^a_6]^{2-}$ et le DMAP est la suivante :

Équation 9. Equation-bilan de la réaction rédox entre les ions $[\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}\text{Br}^a_6]^{2-}$ et le DMAP



Dans 5mL de dichlorométhane, 0,1 g des films précédemment présentés sont dissous et la solution est mise sous agitation. Une fois homogène, deux équivalents molaires de DMPA sont ajoutés soit 0,003 g ($2,72 \cdot 10^{-5}$ mol) et la solution est laissée sous agitation pendant une heure. Les solutions sont ensuite versées dans un cristallisateur et laissées à température ambiante sous air afin de permettre l'évaporation du dichlorométhane (figure 66).

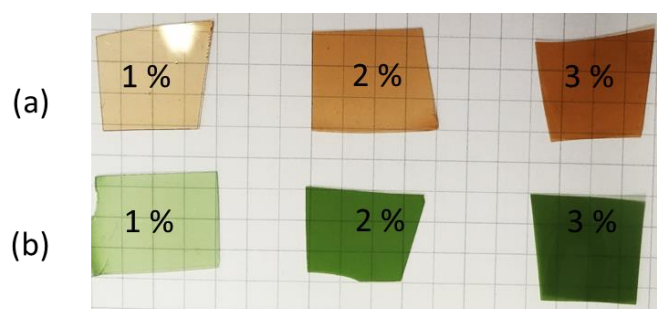


Figure 66. Photographie des films obtenus par copolymérisation en masse entre le monomère méthacrylate de méthyle (MMA) et le composé à cluster fonctionnalisé $(\text{KAT})_2\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$ avant (a) et après (b) réduction par l'ajout de 2 équivalents molaires de DMAP. Sont présentés les échantillons pour les différents pourcentages massiques et les deux comptes électroniques (VEC = 14 et 16).

L'ajout en quantité stœchiométrique (deux équivalents) de DMAP permet la réduction des motifs à clusters jusqu'à l'obtention des motifs à clusters $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i\text{Br}_6^a]^{4-}$ (VEC = 16) comme l'illustre les spectres UV-VIS en transmission de la figure 67.

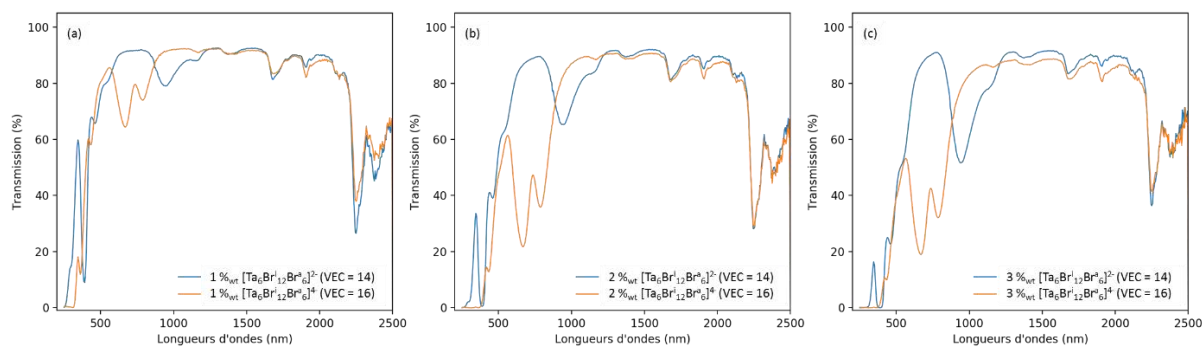


Figure 67. Spectre en transmission des films obtenus par copolymérisation en masse entre le monomère méthacrylate de méthyle (MMA) et le composé à cluster fonctionnalisé $(\text{KAT})_2\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$ avant et après réduction par l'ajout de 2 équivalents molaires de DMAP. Sont présentés les échantillons pour les différents pourcentages massiques (a) = 1 %_{wt}, (b) = 2 %_{wt} et (c) = 3 %_{wt} et les deux comptes électroniques (VEC = 14 et 16).

Les importants changements des propriétés d'absorption observables sur les spectres de transmission des films avant et après l'étape de réduction par le DMAP montrent bien encore une fois la possible modulation des propriétés optiques des films *via* le contrôle de l'état d'oxydation des motifs à clusters. Ce qui est intéressant ici, c'est que cette modulation peut être réalisée *a posteriori*. La couleur des échantillons a été décrite dans l'espace

colorimétrique définie par la Commission internationale de l'éclairage (CIE) en 1931 reporté sur la figure 68.

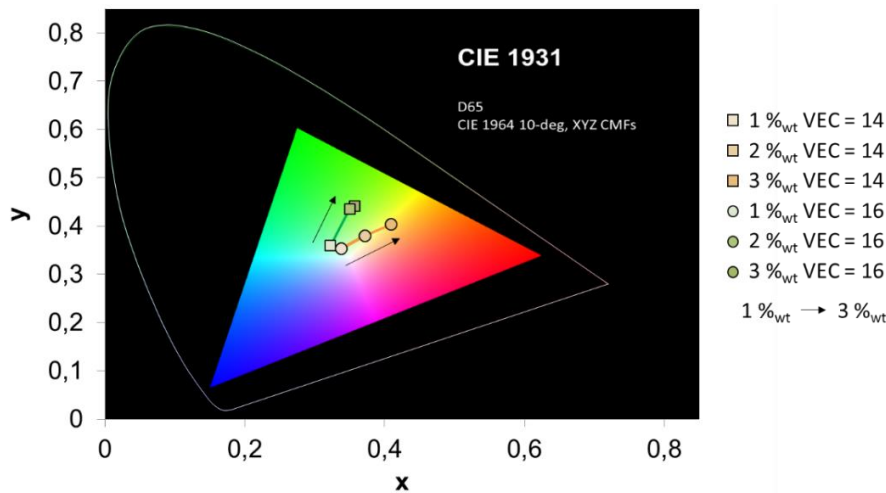


Figure 68. Couleurs des films décrites dans l'espace colorimétrique défini par la CIE en 1931. L'évolution de la couleur des films en fonction du pourcentage massique de motifs à cluster incorporé dans la matrice est représentée par la flèche noire (\rightarrow).

L'analyse des spectres indique la perte d'au moins 5% de la transmission pour les films contenant 3 %_{wt} de motifs à clusters de VEC = 16. De plus, l'évolution de l'intensité du maximum du pic d'absorption à 660 nm n'est pas linéaire au regard des autres spectres tandis que pour les espèces oxydées, une corrélation linéaire entre la concentration et le maximum d'absorption est trouvée (figure 69).

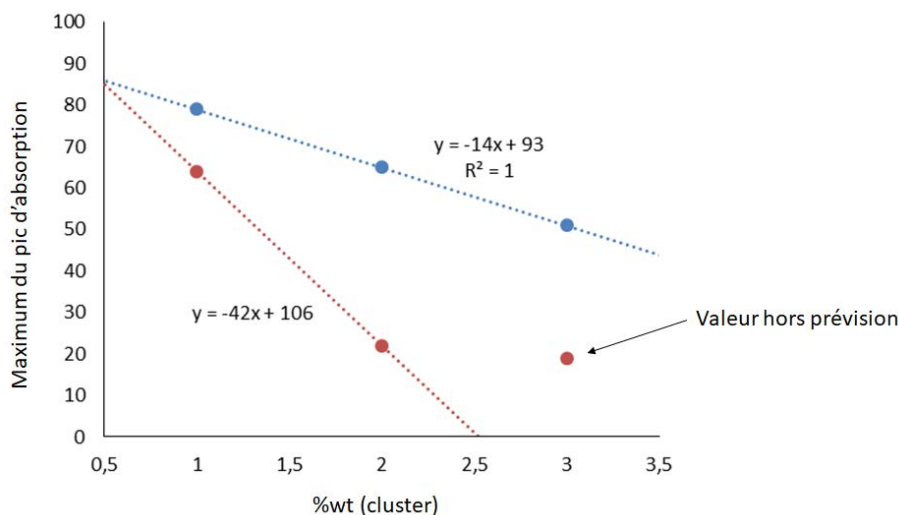


Figure 69. Relation entre le pourcentage massique et le maximum du pic d'absorption pour les motifs à clusters suivant leur état d'oxydation. VEC = 16, maximum d'absorption pris à 660 nm et VEC = 14, maximum d'absorption pris à 940 nm.

Ces résultats indiquent qu'une quantité importante des motifs à clusters a précipité au sein du film contenant 3 %_{wt} de motifs à clusters de VEC = 16. Les films ayant été préparés dans les

mêmes conditions (même quantité de précurseur, même contenant), l'épaisseur des films n'a pas été prise en compte pour ces calculs. Les films observés au microscope optique sont présentés sur la figure 70.

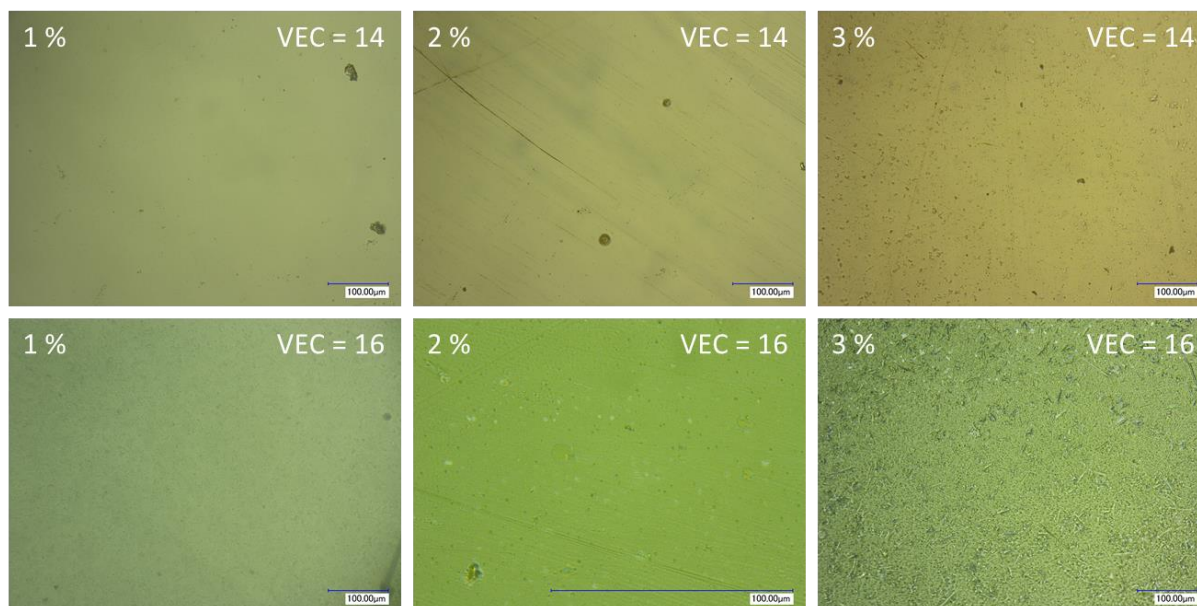


Figure 70. Clichés obtenus par microscopie optique avec un grossissement $\times 500$.

L'analyse des clichés obtenus par microscopie optique indique que tous les films contiennent des particules de couleur brune très isolées les unes des autres mesurant plusieurs dizaines de microns. Celles-ci proviennent certainement d'une mauvaise dissolution du composé de départ. L'observation avec de plus gros grossissements ($\times 3000$ et $\times 5000$) des échantillons contenant 3 %_wt de motifs à clusters met en évidence les différences notables responsables des particularités notées en amont sur les spectres de transmission (figure 71).

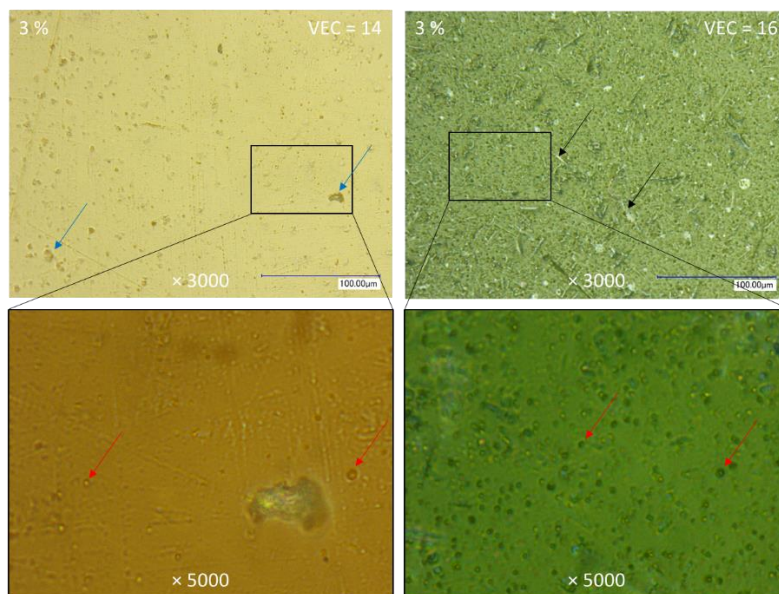


Figure 71. Clichés de microscopie optique des films contenant 3 %wt de motifs à clusters de VEC = 14 (à gauche) et 16 (à droite). Les flèches rouges (→) indiquent la position des bulles, les flèches bleues (→) indiquent la position des particules brunes et les flèches noires (→) indiquent la position des particules transparentes en forme d'aiguilles.

Dans les films présentant des motifs à clusters de VEC = 14, les particules isolées de couleur brune citées ci-dessus sont observables, ainsi que la formation de bulles microniques dispersées dans la matrice. Dans les films présentant des motifs à clusters de VEC = 16, un tout autre aspect de la matrice peut être observé. Les bulles microniques sont à nouveau présentes, mais cette fois en quantité beaucoup plus importantes. En plus des particules brunes évoquées plus tôt, de nombreux objets avec une apparence de cristaux transparents sont observables. Leur forme allongée leur donne une apparence d'aiguille de plusieurs dizaines de microns de long et de quelques microns de large. Ces aiguilles sont certainement le produit de la réaction redox entre les motifs et le DMAP qui serait difficilement soluble dans le PMMA. Ce produit ne se forme certainement pas pour les autres pourcentages du fait de la plus faible concentration en motifs et en DMAP dans le PMMA. Les clichés de diffraction des rayons X par les films sont présentés sur la figure 72.

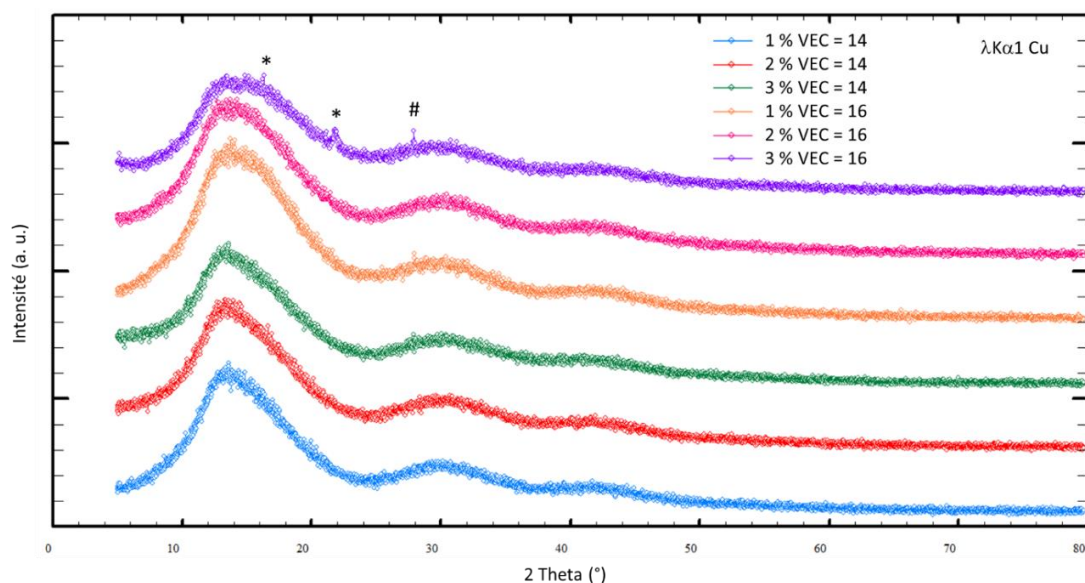


Figure 72. Clichés de diffraction des rayons X par les films. Pic de la graisse utilisée pour la préparation des échantillons (#) et de phase(s) non identifiée(s) (*).

La contribution amorphe de la matrice est largement représentée. Des pics de diffraction (*) sont tout de même observables sur les diagrammes pour les films contenant 3 %wt de motifs à clusters de VEC = 16. La graisse utilisée pour la préparation des échantillons apporte un pic à 27,9° (#) suivant la quantité utilisée pour la préparation de l'échantillon. Les analyses complémentaires auront pour but d'apporter des explications quant à l'origine du comportement des motifs à clusters dans les films identifiés.

v. *Synthèse du cation organique fonctionnel N,N,N-triethyl-3-(triethoxysilyl) propan-1-aminium iodure*

Les matrices polymères présentées précédemment sont intéressantes d'un point de vue général, mais ne peuvent pas être qualifiées de matrices idéales pour les applications ciblées du fait, des propriétés mécaniques de la matrice, du procédé employé (solvants dangereux par exemple), de la durabilité lors d'une exposition prolongée en extérieur. L'objectif est de synthétiser une matrice pouvant accueillir des motifs à clusters et qui aura des propriétés physico-chimiques les plus proches possible de la silice.

L'objectif est de proposer une méthode d'incorporation des motifs à clusters dans une matrice silice, tout en garantissant une interaction forte entre les motifs et la matrice. Calqué sur le modèle du cation organique fonctionnel présenté précédemment pour l'incorporation des motifs à clusters dans le PMMA, le cation qui a été synthétisé, le N,N,N-triethyl-3-

(triethoxysilyl) propan-1-aminium iodure, dérivé de l'APTES ((3-aminopropyl)triethoxysilane) est représenté dans le schéma 14.

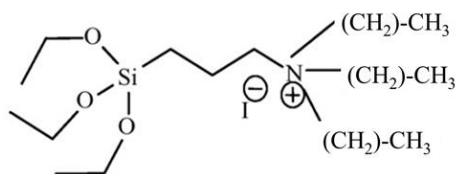
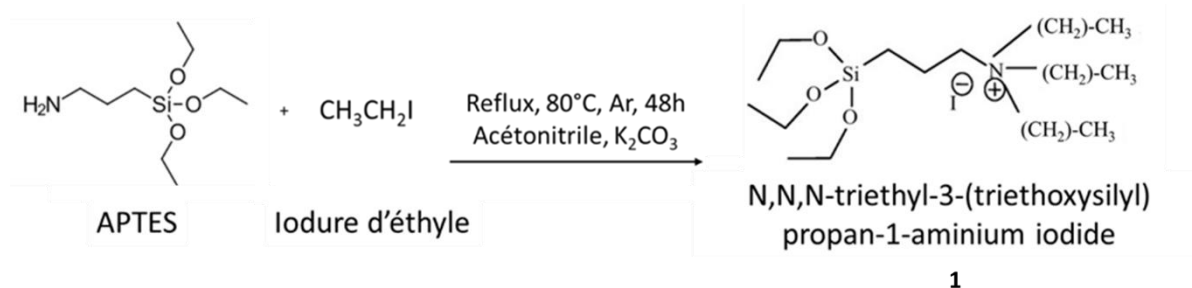


Schéma 14. Cation organique fonctionnel portant un groupement silanetriol, le N,N,N-triethyl-3-(triethoxysilyl) propan-1-aminium iodure.

La méthode de synthèse utilisée a été reportée par Cerneaux *et al.* [17] Pour l'unique étape de cette synthèse (Équation 10), 1,33 ml (5,7 mmol) d'APTES (98%, Alfa Aesar) et 1,47 ml (18,3 mmol) d'iodure d'éthyle (98%, Alfa Aesar) sont ajoutés dans un ballon contenant 3,33 g (24 mmol) de K_2CO_3 (Carbonate de potassium, 99%, Alfa Aesar) et 60 ml d'acétonitrile. Le mélange est porté à reflux à $80^\circ C$ sous atmosphère d'argon pendant 48 heures. Le K_2CO_3 est utilisé comme base afin de neutraliser les protons libérés lors de la réaction. Ensuite, 20 ml de dichlorométhane DCM sont ajoutés à la solution et la phase solide de K_2CO_3 est séparée par filtration sur un fritté. Le DCM et l'acétonitrile sont ensuite évaporés, le produit **1** est mis sous vide pendant 48 heures supplémentaires à $50^\circ C$.

Équation 10. Réaction d'alkylation de l'iodure d'éthyle sur l'amine de l'APTES.



Une masse de 3,24 g (rendement = 85%) de produit **1** est ainsi obtenue. Le produit, ayant l'aspect d'une cire blanchâtre, est ensuite analysé en RMN- 1H dans du chloroforme deutéré ($CDCl_3$).

1H -RMN (400MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) : 3,84 (q, 9H, $-CH_3-CH_2-O$), 3,48 (q, 8H, $-CH_3-CH_2-N$), 3,30 (m, 3H, $-CH_2-CH_2-N$), 2,0 (s, 9H, $-CH_3$, acétonitrile résiduel), 1,82 (m, 3H, $-CH_2-CH_2-CH_2$), 1,41 (tt, 13H, $-CH_3-CH_2-N$), 1,23 (t, 13H, $-CH_3-CH_2-O$), 0,72 (t, 2H, $-CH_2-Si$).

La métathèse entre le N,N,N-triethyl-3-(triethoxysilyl) propan-1-aminium iodure et le composé $K_4Ta_6Br_{18}$ est permise grâce à la possible solubilisation du composé à clusters dans l'acétonitrile. Cependant, la solubilité étant faible, la dissolution est réalisée au moyen d'un

montage à reflux équipé d'un extracteur de Soxhlet pendant une semaine. 0,046 g ($1,05 \cdot 10^{-4}$ mol) de N,N,N-triethyl-3-(triethoxysilyl) propan-1-aminium iodure sont dissous dans 10 mL d'acétonitrile. 18 mL d'une solution de composés à cluster à $0,008 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($5,256 \cdot 10^{-5}$ mol) sont ajoutés en goutte-à-goutte à la solution contenant le cation. La solution est mise sous agitation pendant deux heures. La solution rouge-orangé devient trouble et prend une couleur verte. Le précipité est éliminé par filtration et le filtrat est séché par évaporation du solvant sous vide. Le produit est dissous dans l'acétonitrile deutéré pour analyses RMN- ^1H .

Les signaux des protons des groupements $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ à δ (ppm) = 1,25 et 3,84 et des groupements $-\text{CH}_2-\text{Si}$ à δ (ppm) = 0,65 sont visibles par RMN- ^1H , ce qui permet de justifier la présence du cation dans le résidu obtenu après évaporation du solvant. La comparaison entre le spectre RMN- ^1H du produit et celui du cation seul, indique qu'il y a une interaction avec le motif. Des analyses complémentaires sont à réaliser avant l'étape d'incorporation dans la matrice silice synthétisée par voie sol-gel.

^1H -RMN (400MHz, CD_3CN) : δ (ppm) : 3,84 (q, $-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$), 3,23 (m, $-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}$), 2,3 (s, $-\text{CH}_3$, acétonitrile résiduel), 1,25 (m, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 0,65 (m, $-\text{CH}_2-\text{Si}$).

Les essais d'incorporation de motifs à clusters dans des matrices polymères *via* l'application de plusieurs stratégies décrites dans la littérature se sont révélés fructueux. Ainsi, d'un côté les motifs ont pu être incorporés par simple dispersion dans du PVP et d'un autre côté, ils ont pu être incorporés dans du PMMA grâce à une stratégie supramoléculaire. Cela met en évidence la grande polyvalence chimique des motifs à clusters. En outre, ces manipulations ont prouvé qu'il était possible de moduler et de contrôler les propriétés optiques des motifs par des réactions redox dans la matrice, soit par des modifications du procédé, soit par l'ajout d'espèces oxydoréductrices. Cette partie se termine sur la synthèse d'un cation organique fonctionnel permettant l'incorporation de motifs dans de la silice de précipitation, par une stratégie supramoléculaire. Cette synthèse permettant de lier fortement les motifs dans la matrice par des liaisons électrostatiques est très intéressante dans la continuité des travaux réalisés et permettra de comparer la durabilité des matériaux avec ceux qui seront synthétisés dans la deuxième partie de ce chapitre.

III. Matrices de silice hybride par procédé sol-gel

L'élaboration de matrices hôtes pour tous types de molécules par procédé sol-gel est largement développé dans le domaine des matériaux et les possibilités sont nombreuses. [18]

Ainsi, diverses incorporations de molécules organiques jouant le rôle de colorant dans la silice ont été rapportées à différentes reprises dans la littérature. [19,20] En particulier, des expériences d'adsorption de motifs à clusters de formule $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SO}_3\text{CF}_3)_6]^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ sur des gels de silice ont été reportées dans la littérature, mais sans l'aide d'interactions supramoléculaires. [21] Les résultats ont mis en évidence de nombreuses interactions entre les motifs et la surface des particules de silice. Cependant, ces interactions sont faibles, car le lavage des gels avec des solvants suffit à désorber les clusters de la surface de la silice, d'où l'intérêt des cations organiques fonctionnels pour ces applications. D'autres travaux concernant l'incorporation de motifs à clusters de tantale ou de molybdène dans des nanoparticules de silice ont été reportés. [22-28] La stratégie développée dans cette partie consiste à l'incorporation des motifs au cœur de la silice afin qu'un simple lavage ne puisse pas les désorber. Cette stratégie repose sur la possibilité de solubiliser les motifs dans le milieu réactionnel durant le procédé sol-gel de la synthèse de la silice. L'objectif ici est donc d'étudier l'évolution des propriétés optiques des motifs à clusters en fonction des conditions de synthèse.

1. Silice

i. Principe et bibliographie

a. Les mécanismes réactionnels

L'objet de cette partie sur le procédé sol-gel est de fournir les informations nécessaires à la compréhension de l'étude et des choix qui ont été réalisés au cours de cette partie de la thèse.

Comme la polymérisation organique évoquée au début de ce chapitre *via* la synthèse du PMMA, la polycondensation organique, ou la polycondensation par coordination (Metal Oxide Frameworks = MOF, *etc.*), il existe une polycondensation minérale, aussi appelée sol-gel dont le but est de créer des ponts oxo M-O-M. Le sol-gel qui sera abordé ici est un processus hydrolytique, c'est-à-dire dans un mélange d'eau et d'alcool. Par opposition, le sol-gel peut aussi être réalisé en suivant un processus non hydrolytique (« sans eau ») mais il ne sera pas détaillé dans ce mémoire.

Le sol-gel par un processus hydrolytique met en jeu deux étapes successives ; l'hydrolyse qui s'apparente à une « initiation » de la réaction, et la condensation. Deux voies de synthèse sont alors possibles comme illustré sur le schéma 15.

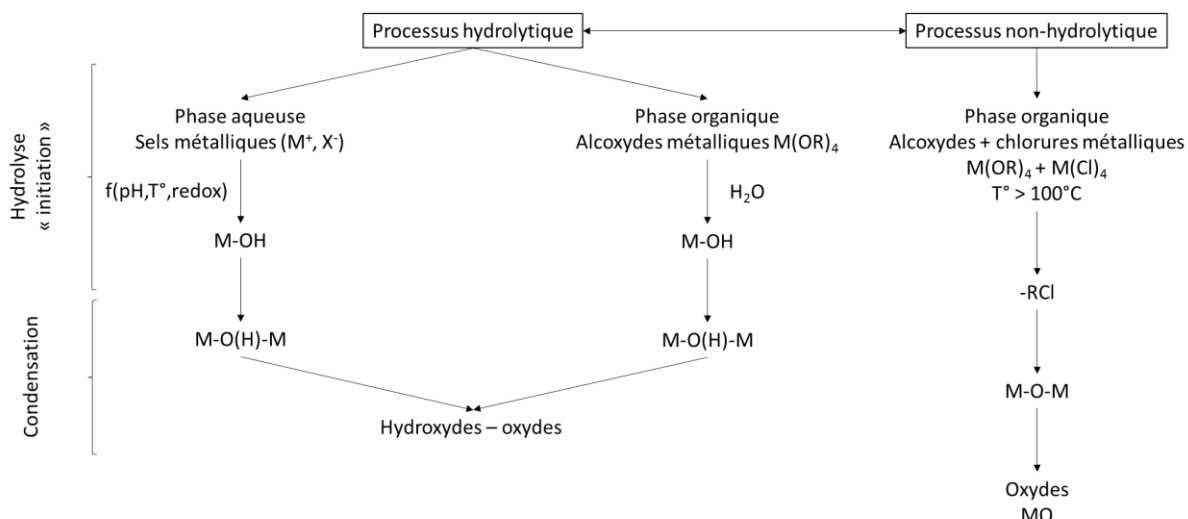
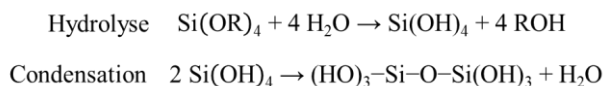


Schéma 15. Illustration descriptive des processus hydrolytique et non-hydrolytique.

Pour la synthèse d'une matrice silice, le passage par la phase organique est communément utilisé. Dans ce cadre, les alcoxydes de silicium $\text{Si}(\text{OR})_4$ réagissent avec l'eau pour former de l'hydroxyde de silicium ($\text{Si}(\text{OH})_4$) (hydrolyse), qui réagissent spontanément entre eux pour former des ponts oxo ((HO)-Si-(OH)) (condensation) (équation 11). Les alcoxydes métalliques étant non miscibles dans l'eau, la réaction est réalisée au moyen d'un co-solvant. Ce co-solvant est généralement de même nature que l'alcool formé lors de l'étape d'hydrolyse (Ex : tétraéthyle orthosilicate \rightarrow éthanol).

Équation 11. Réaction d'hydrolyse et de condensation à partir d'un alcoxyde de silicium.



Le silicium est un petit atome peu électrostatique, ce qui le rend peu réactif. Il est d'usage d'accélérer la réaction par catalyse en condition acide ou basique. La catalyse modifie la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation, ce qui modifiera la structure des polymères formés. La condensation dépend du taux d'hydrolyse du précurseur de silice (schéma 16).

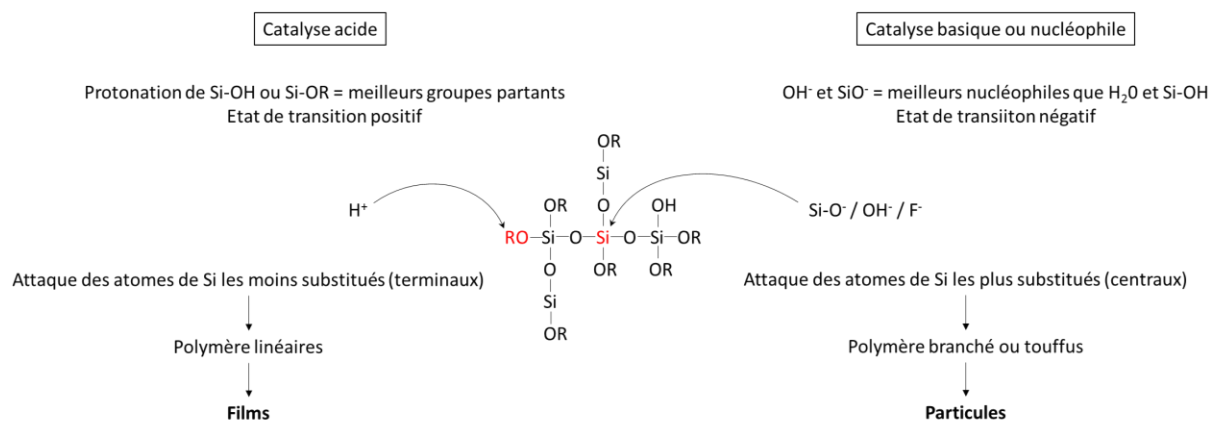


Schéma 16. Illustration descriptive des catalyses. Etat de transition = état hypervalent.

Les motifs à clusters qui sont étudiés ici sont aussi solubles dans l'eau et l'éthanol, ce qui marque notre intérêt pour le processus hydrolytique en phase organique. Lors des précédents chapitres, l'étude a d'ailleurs été focalisée sur l'effet de chacun des paramètres qui sont déterminants dans ce processus de synthèse sur les propriétés d'absorption des motifs. Parmi ces paramètres, le choix du pH est important aussi, car il aura des conséquences sur les propriétés des motifs et sur la morphologie du réseau de silice. Une catalyse basique favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation de particules colloïdales qui donne des films poreux. La catalyse acide favorise la croissance du réseau et conduit à une silice avec une structure polymérique qui donne des films denses. Les motifs à clusters se comportent comme des sels métalliques en solution aqueuse et forment des complexes aquo-hydroxo comme cela a été étudié dans les chapitres 2 et 3. En condition acide, les motifs sont des complexes aquo chargés positivement qui présentent des propriétés d'absorption intéressante pour les applications potentielles. En condition basique, les motifs sont des complexes hydroxo chargés négativement dont les propriétés d'absorption sont moins intéressantes, et, entre les deux, il existe un domaine de pH pour lequel les clusters précipitent. Au regard de toutes ces informations, les synthèses de silice et les incorporations de motifs à clusters seront réalisées *via* un processus hydrolytique en phase organique assisté par une catalyse acide. Une optimisation des conditions de synthèse est nécessaire afin d'obtenir une silice de qualité faisant montre de propriétés d'absorption recherchées.

Une matrice de silice pure, synthétisée par procédé sol-gel, ne permet pas de réaliser de films d'épaisseur supérieure à un micron sans générer intrinsèquement des fissures. En revanche, l'étude de l'incorporation des motifs dans la silice permet de comparer les résultats avec la littérature et de déterminer, pour chacun des paramètres (température, pH, nature du co-

solvant et sa quantité, quantité d'eau, nature de l'alcoxyde de silicium, *etc.*), les conditions idéales de synthèse.

b. Bibliographie et essais préliminaires

La synthèse de la silice permet un grand nombre de combinaisons et une certaine flexibilité quant aux rapports molaires. Cette flexibilité sera appréciée pour la suite de cette étude. Chacune des synthèses reportées ci-dessus a été reproduite en ajoutant les motifs à clusters afin de vérifier leur applicabilité. L'incorporation de motifs à clusters de différentes compositions dans la silice a fait l'objet d'un certain nombre de publications dont deux ont servi de point de départ pour mieux comprendre les limites inhérentes à ce sujet. (Tableau 32)

Tableau 32. Récapitulatif des rapports molaires reportés dans la littérature pour la synthèse de silice par procédé sol-gel et l'incorporation par voie directe de motifs à clusters.

TEOS	MTEOS	DMF	Eau	Acétonitrile	
	1	3	3		A [29]
1			4	10,5	B [30]

Comme pour les chapitres précédents, le composé $K_4Ta_6Cl_{18}$ est pris comme exemple. Il est dissous dans un mélange eau-alcool dont le pH est ajusté par l'addition d'acide chlorhydrique. En effet, pour rappel, les motifs à clusters $[Ta_6Cl_{18}]^{4+}$ sont les plus sensibles par rapport aux mécanismes de substitution et d'oxydation et montrent les plus importants changements de couleur. L'intérêt est d'optimiser un protocole expérimental avec les motifs $[Ta_6Cl_{18}]^{4+}$ et de le transférer aux autres motifs, sans avoir besoin d'être à nouveau optimisé. Pour la compréhension du comportement des motifs à clusters pendant le procédé sol-gel, les échantillons sont étudiés sous forme de massifs (blocs) la plupart du temps réduits en poudre.

Tard *et al.*, proposent une méthode de synthèse menant à l'incorporation de motifs à clusters de cuivre dans la silice. Ils mélangent le composé à clusters, triéthoxyméthylesiane, le N,N-diméthylformamide (DMF) et l'acide chlorhydrique en solution aqueuse (pH = 2,5) dans des rapports molaires $1,5 \cdot 10^{-3} : 1 : 3 : 3$. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant la nuit. Le volume de la solution est réduit de 80% et un liquide visqueux est obtenu. La solution est filtrée et diluée par deux avec du tétrahydrofuran (THF) permettant de réaliser des dépôts de films par spin coating entre 500 nm et 1 μ m. L'utilisation du THF et du DMF est à éviter dans l'optique d'une chimie verte, ce procédé ne sera donc pas utilisé.

Osborn III *et al.* utilisent un processus hydrolytique en condition acide. Pour commencer, 0,1 g de composé $MoCl_2 = Mo_6Cl_{12}$ sec et préalablement purifié est extrait sous argon au moyen

d'un extracteur soxhlet associé à un montage à reflux par 250 mL d'acétonitrile (co-solvant). Le volume est réduit à 10 mL par évaporation sous vide. L'acétonitrile complexe les motifs à cluster pour donner le produit **1** $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. Ensuite, 1,4 mL de **1** ($3 \cdot 10^{-6}$ mol), versé dans un Erlenmeyer de 10 mL, est mis sous agitation et 2,0 mL de tétraéthyle orthosilicate (TEOS) ($9 \cdot 10^{-3}$ mol) sont ajoutés. Dans cette solution sont ajoutés 0,65 mL d'eau ajusté à pH = 1 par ajout d'acide chlorhydrique (HCl) et le tout est mis sous agitation pendant une heure à température ambiante. La solution est ensuite chauffée à 70°C pendant 2,5 heures. Enfin, la solution est stockée à température ambiante dans un pilulier fermé. Ensuite, la solution est utilisée pour faire des dépôts de film par enduction par trempage. Le protocole expérimental a été reproduit en remplaçant le composé $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ par le $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$.

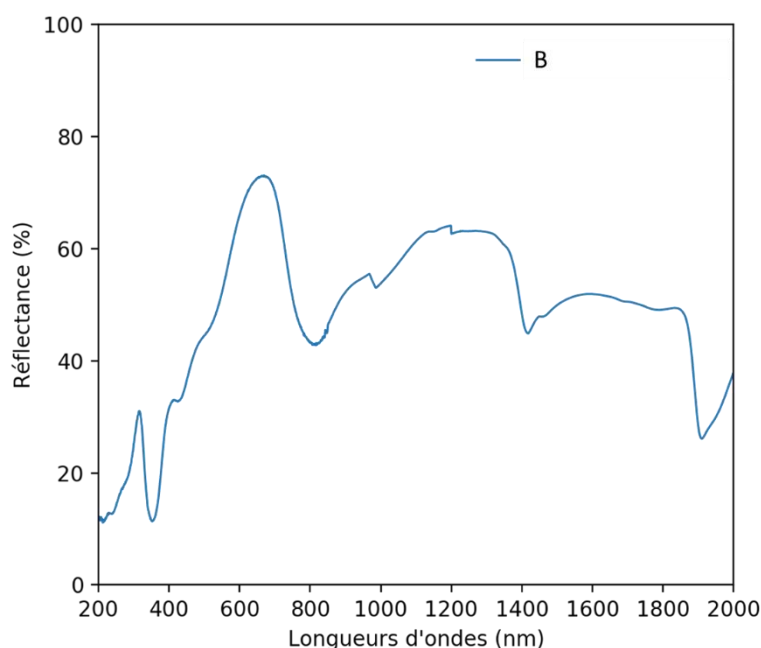


Figure 73. Spectre UV-VIS en réflectance diffuse et photographie de l'échantillon obtenu par la méthode d'Osborn III *et al.*

L'analyse du spectre UV-VIS en réflectance diffuse et l'observation de la couleur rouge-orangé de l'échantillon indique que l'incorporation des clusters dans la matrice silice a fonctionné. L'utilisation de l'acétonitrile n'est pas souhaitable dans le procédé du fait de la méthode d'extraction, de la complexation des motifs à clusters pour la modulation des propriétés optiques et de la dangerosité du solvant (nocif et inflammable).

L'état de l'art des conditions expérimentales a permis de répertorier dans le tableau 33 les différents rapports molaires en précurseurs qui sont généralement utilisés afin de synthétiser une matrice silice. La recherche bibliographique a été focalisée sur des synthèses réalisées à l'aide d'une catalyse acide.

Tableau 33. Récapitulatif des rapports molaires reportés dans la littérature pour la synthèse de silice par procédé sol-gel par un processus hydrolytique *via* un alcoxyde de silicium en catalyse acide.

TEOS	Eau	Ethanol	Méthanol	DMSO	
1	16	4			C [31]
1	1,875			8,75	D [32]
1	4	4			E [33]
1	3,5	3,9			[34]
1	4,9	28,4			F [35]
1	0,4		1,4		G [36]

Ici, seule la synthèse G n'a pas été effectuée, car les conditions ne respectent pas le cahier des charges imposé pour des développements applicatifs. Les spectres UV-VIS en réflectance diffuse sont présentés sur la figure 74 afin de vérifier la bonne incorporation des motifs à clusters dans la silice.

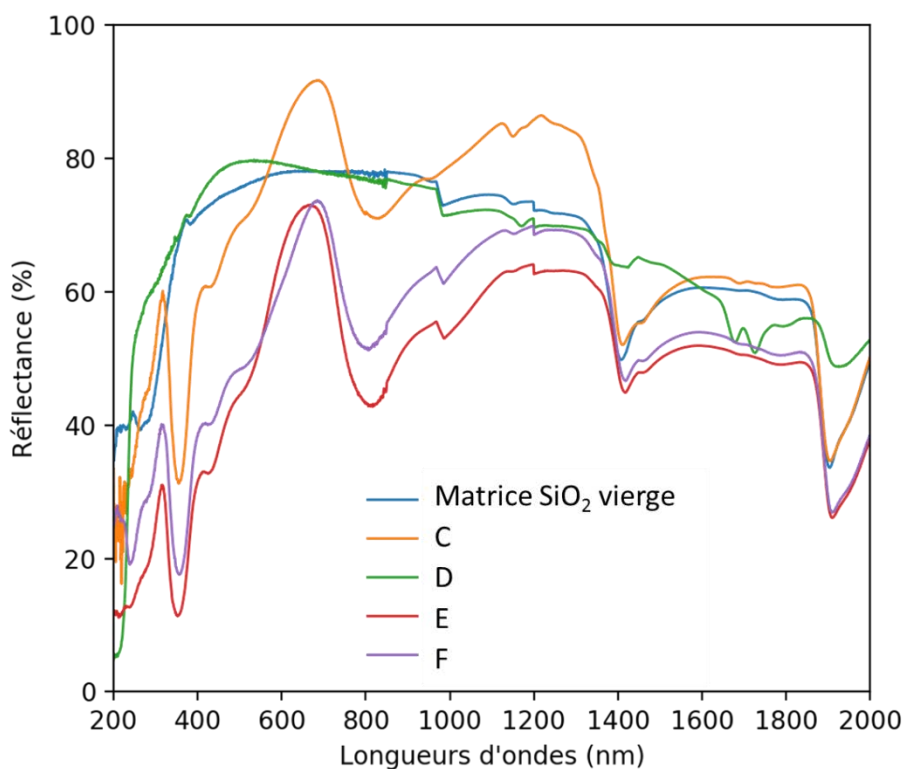


Figure 74. Spectres UV-VIS en réflectance diffuse des échantillons obtenus par les synthèses reportées dans la littérature.

Toutes les méthodes de synthèses présentées sont compatibles avec l'incorporation des motifs à clusters, sauf la méthode D. En effet, aucun motif ne semble être présent dans la matrice synthétisée. Notons que la comparaison entre le spectre de la silice synthétisée par la méthode D et celle des autres méthodes montre aussi des différences. Cette méthode ne sera pas

conservée pour la suite de l'étude. Enfin, les matrices viables contiennent toutes des motifs oxydés (VEC = 15).

Il est intéressant d'analyser les rapports molaires utilisés et pour quelles applications. Sharp *et al.* indiquent qu'il est nécessaire d'apporter 16 moles d'eau pour une mole de TEOS afin que l'hydrolyse soit totale. Or, pour la réalisation de films, les données publiées dans la littérature indiquent qu'il faut limiter la quantité à 4 moles d'eau pour une mole de TEOS. Les optimisations iront donc dans ce sens en cherchant à ne pas travailler avec de trop grandes quantités d'eau dans les synthèses. La seule condition est que le rapport molaire entre l'eau et l'éthanol soit toujours à l'avantage de l'eau pour éviter l'oxydation des motifs. En conclusion, l'étude qui sera développée ici débute avec les conditions de synthèse A reportées par Sharp *et al.*

ii. Suivi des propriétés optiques sur les poudres de silice en fonction de différents paramètres de synthèse

Bien que l'état de l'art ait permis de rendre compte des conditions de travail à utiliser, il est nécessaire de vérifier l'effet de chacun des paramètres sur les propriétés optiques des motifs à clusters. Cette partie sera présentée comme la base de l'étude des propriétés optiques des motifs à clusters incorporés dans la silice et de nombreux parallèles seront faits avec l'étude en solution développée dans le chapitre 2.

a. Effet du pH

La possibilité de moduler les propriétés optiques des motifs en ajustant le pH a été mise en évidence dans le chapitre 2 (partie III). Il a alors été remarqué que les motifs en condition acide permet l'existence de motifs $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_6]^{2+}$ avec un VEC = 16 mais que l'acide, *in fine*, catalyse leur oxydation. Deux synthèses ont été réalisées dans les mêmes conditions, mais l'une des synthèses à un pH = 2 tandis que l'autre à un pH = 4 (tableau 29, figure 75).

Tableau 34. Récapitulatif des rapports molaires utilisés pour apprécier l'effet du pH.

TEOS	Eau	Ethanol	pH	
1	16	4	2	A
1	16	4	4	B

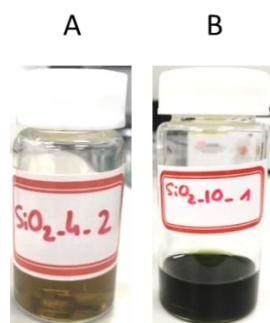


Figure 75. Photographie des gels pour apprécier l'effet du pH au regard des conditions données dans le tableau précédent.

Les motifs sont d'autant plus oxydés que la quantité d'acide est importante.

b. Effet de la quantité d'eau

Les clusters dissous dans l'eau présentent des motifs de $VEC = 16$. Il apparaît donc intéressant de moduler les propriétés optiques des motifs en ajustant la quantité d'eau dans le milieu réactionnel. (Tableau 35)

Tableau 35. Récapitulatif des rapports molaires utilisés pour apprécier l'effet de la quantité d'eau.

TEOS	Eau	Ethanol	pH	
1	16	4	2	C
1	8	4	2	D
1	4	4	2	E
1	2	4	2	F

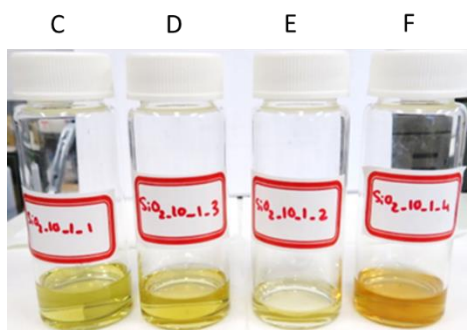


Figure 76. Photographie des gels pour apprécier l'effet de la quantité d'eau au regard des conditions données dans le tableau précédent.

La différence entre les gels C et F caractérise une plus forte oxydation des clusters dès lors qu'il y a moins d'eau dans le milieu. En revanche, une grande quantité d'eau, comme dans le gel C, ne suffit pas à observer des motifs avec un $VEC = 16$.

c. Effet du co-solvant et de la nature de l'alcoxyde de silicium

L'ajout d'une grande quantité d'eau a un effet modéré sur la couleur du gel. L'éthanol est généralement utilisé comme co-solvant pour, entre autres, faciliter l'homogénéisation de la solution. Cependant, lors de l'étude en solution dans le chapitre 2 (partie II) un mélange de

motifs a été mis en évidence. Une partie des motifs solubilisés dans l'éthanol sont oxydés mais n'ont pas subi de substitutions des chlores en position apicale tandis que les autres ont subi des substitutions par des molécules d'eau mais ne sont pas oxydés. Changer de solvant (éthanol → méthanol) permet de jouer sur le ratio entre ces deux types de motifs, ce qui permet de moduler les propriétés optiques de la solution en faveur des motifs ayant subi des substitutions (de VEC = 16). Afin de vérifier l'effet du co-solvant dans ces synthèses, l'éthanol a été substitué par le méthanol. Le TEOS étant à l'origine de la production d'éthanol, des synthèses avec le tétraméthyle orthosilicate (TMOS) ont aussi été réalisées pour en supprimer toutes traces (tableau 36, figure 77).

Tableau 36. Récapitulatif des rapports molaires utilisés pour apprécier l'effet du solvant et de la nature des alcoxydes de silicium.

TEOS	TMOS	Eau	Ethanol	Méthanol	
1		16	4		A
1		16	2	2	B
1		16		4	C
	1	16		4	D

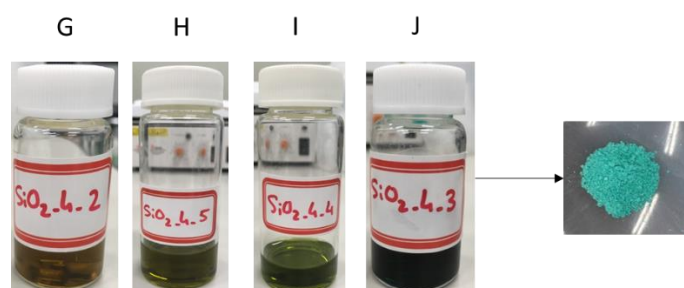


Figure 77. Photographies des gels pour apprécier l'effet du solvant et de la poudre issue du séchage à l'air de la synthèse J au regard des conditions données dans le tableau précédent.

Les motifs montrent sensiblement le même comportement dans les matrices que dans les solutions. Par conséquent, les solutions issues des synthèses G et J ont des propriétés optiques correspondant respectivement aux solutions de cluster dans l'éthanol et dans le méthanol. Les synthèses H et I ont le même effet qu'un mélange de ces deux solvants. Les motifs sont d'autant moins oxydés que la quantité de méthanol est importante. Il semble que le peu d'éthanol généré par le TEOS lors de la synthèse suffisait à limiter le ratio entre espèces de VEC = 15 et espèces de VEC = 16. La stabilité des motifs dans la poudre de couleur bleue face à l'oxydation a tout de suite été mise à l'épreuve par un séchage en étuve et la poursuite de cette étude a fait l'objet d'un stage de master 2 [37] dont les résultats seront résumés dans le paragraphe suivant III.1.iii.

En conclusion, le rôle important des paramètres de la synthèse sol-gel sur les propriétés optiques finales des motifs à cluster dans le gel a été mis en évidence. L'effet de la nature du co-solvant a été particulièrement mis en exergue ainsi que l'effet du pH.

iii. Suivi des propriétés thermiques des clusters dans la silice [37]

L'objectif de ce suivi est de confronter les motifs à cluster dispersés dans les matrices à différentes températures de séchage. Lors du procédé de fabrication d'un verre pour le vitrage, par exemple, le verre peut être amené à subir un traitement thermique à 700°C selon certains protocoles. Par conséquent, les essais sur les échantillons présentés ci-après sont réalisés dans un four sous air à des températures prises entre 22°C et 700°C. Les échantillons sont préparés à partir de 2 g de composé à cluster $K_4Ta_6Cl_{18}$ solubilisés dans 104 mL (5,78 mol) d'eau distillée. La solution est mise sous agitation pendant une nuit puis centrifugée, afin de séparer la phase liquide et les résidus solides. Ensuite, 58,5 mL (1,45 mol) de méthanol, 0,2 mL ($2,71 \cdot 10^{-3}$ mol) d'acide chlorhydrique à 37 %, puis 80 mL (0,36 mol) de TEOS sont ajoutés à la solution. La solution est mise sous agitation et chauffée à 60°C pendant 1h30. La solution obtenue est versée dans un pilulier fermé. Le pilulier est ensuite placé dans une étuve à 60°C pendant 10 à 15 heures pour accélérer la condensation et former rapidement un gel. Le gel est ensuite séché à l'air, soit à température ambiante (« RT »), soit à 60°C (« 60°C »), soit à 120°C (« 120°C »). Lorsque les échantillons sont secs, ils sont broyés et les poudres obtenues sont mises sous vide pendant 24 heures pour enlever l'humidité résiduelle. Les poudres séchées et conservées à température ambiante montrent une évolution de couleur avec le temps. Ces dernières ont donc aussi été caractérisées et reportées sous le nom de « RT old ». Les échantillons ayant été soumis aux traitements thermiques à différentes températures pendant 10 min sont présentés dans le tableau 37.

Tableau 37. Photographies des échantillons de silice contenant des motifs à clusters $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ recuits sous air à différentes températures.

$\text{K}_4\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}@\text{SiO}_2$	Brute	100°C	200°C	300°C	400°C et plus
RT					
RT_old					
60°C					
120°C		-			

Une grande variété de couleur est obtenue, ce qui est caractéristique de l'évolution de l'état d'oxydation des motifs à clusters incorporés dans la silice. Les spectres UV-VIS en réflectance reportés sur la figure 78 montrent l'évolution des propriétés spectroscopiques de ces échantillons.

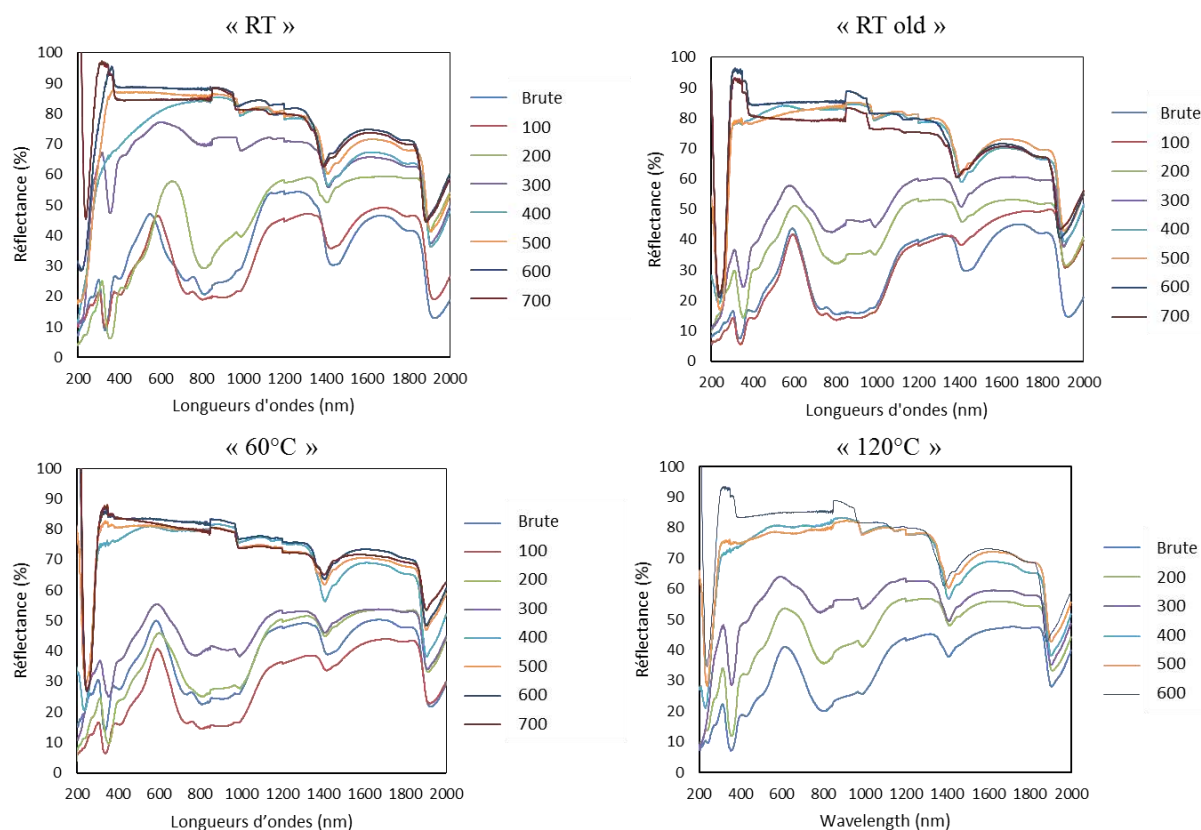


Figure 78. Evolution des spectres UV-VIS en réflectances lors du recuit des échantillons contenant des motifs à clusters $[Ta_6Cl_{18}]^{4+}$ incorporés dans la silice.

Les échantillons de poudre « brute » présentent un mélange des motifs à clusters avec des VEC = 16, 15 et 14. Les motifs sont d'autant plus oxydés que le séchage est réalisé à haute température. Lors des recuits, les motifs à clusters le pouvant sont oxydés jusqu'à ce que la totalité des motifs présente un VEC = 14. Pour des températures supérieures à 300°C, la destruction des motifs est caractérisée par la perte totale de coloration de l'échantillon. La recoloration verte des échantillons « RT old » et « 60°C », initialement oxydés (marron) n'était pas attendue. Des expériences complémentaires sont prévues dans le but de comprendre cet effet. La coloration marron est caractéristique du mélange de motifs de VEC = 16 (bleu-vert) et de motifs oxydés (rouge-orangés).

L'échantillon « RT » montre une évolution particulièrement intéressante de ses propriétés optiques grâce à de nets changements d'état d'oxydation des motifs incorporés. Par conséquent, des recuits à 300°C ont été conduits pendant différentes durées entre 0 et 3 min. Les spectres UV VIS en réflectance sur la figure 79 présentent les propriétés des échantillons obtenus à différents intervalles de temps pendant le traitement.

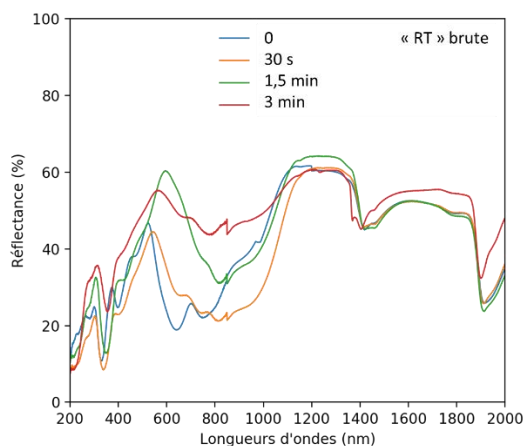


Figure 79. Spectres UV-VIS en réflectance des échantillons contenant des motifs à clusters $[Ta_6Cl_{18}]^{4-}$ incorporés dans la silice lors du recuit à $300^\circ C$ pour différentes durées entre 0 et 3 min.

Ce spectre illustre bien l'oxydation progressive des motifs lors du recuit à $300^\circ C$, ainsi que l'effet de « recoloration » verte observée précédemment.

Ainsi, l'utilisation de la silice comme démonstrateur a permis de mieux comprendre l'influence de chaque paramètre engagé dans la synthèse (solvant, rapports molaires, pH, température de séchage). Contrairement aux polymères présentés en premier chef, la dissolution de la silice dans le but de moduler *a posteriori* les propriétés optiques des motifs à cluster n'est pas souhaitée. Par conséquent, le contrôle des propriétés optiques des motifs durant le procédé d'incorporation et le séchage du matériau final est primordial.

Comme cela a été évoqué plus tôt, l'objectif principal de cette étude est de réaliser des matériaux sous forme de films contenant des motifs à clusters afin de présenter des propriétés d'absorption contrôlées et modulables pour des applications. Pour cela, la concentration en motifs dans la matrice doit être maximale et l'épaisseur du film doit être optimisée en fonction. Etant donné que la concentration en motifs à clusters est limitée par la solubilité du composé à cluster considéré dans le mélange eau-alcool, les possibilités offertes par la silice en termes d'épaisseur ($\leq 1 \mu m$) ne sont pas suffisantes. Les silices hybrides organique-inorganiques, ou bien inorganique-inorganiques permettent d'atteindre les épaisseurs recherchées. La suite de cette étude est consacrée à leur présentation et à l'optimisation du procédé d'incorporation des motifs.

2. Les ormosils silice-poly(diméthylesiloxane) (PDMS)

Les ormosils (organically modified silica) sont des matériaux hybrides constitués d'une partie inorganique, de la silice obtenue à partir d'un alcoxyde de silicium (ici le TEOS), et d'une partie organique constituée de polymères polysiloxanes (ici le PDMS). Le PDMS est un polymère caractérisé par une chaîne inorganique composée de liaisons silicium-oxygène. Les groupements en bout de chaîne du polymère, ainsi que la longueur de la chaîne (donc la masse molaire) peuvent varier. Le PDMS présente une grande transparence dans le visible associée à une certaine flexibilité et une mobilité de chaîne. C'est un polymère présentant des propriétés physico-chimiques (viscosité, propriétés diélectriques) stables en température, qui lui confère une fluidité élevée et une bonne tenue thermique. [38-40]

Le PDMS qui a été utilisé présente un motif de répétition constitué d'un atome de silicium portant deux groupements méthyles et un atome d'oxygène. Les groupements terminaux liés à ce motif de répétition sont l'hydrogène d'un côté, lié à l'atome d'oxygène, et un groupement hydroxyle de l'autre côté, lié à l'atome de silicium du motif. Les chaînes de PDMS en présence peuvent donc former des liaisons covalentes avec le TEOS par les extrémités de sa chaîne et des liaisons hydrogènes réversibles entre les groupements méthyles de la chaîne du PDMS et les atomes d'oxygène des groupements silanols en surface du réseau de silice. [41,42] Ils peuvent aussi ne pas se lier à la silice et/ou former des chaînes cycliques refermées sur elles-mêmes. Ces chaînes non liées apportent au matériau une réserve de mobilité au sein de la structure, qui peut être intéressante pour des applications nécessitant des matrices avec une flexibilité importante, voire des capacités d'autocicatrisation.

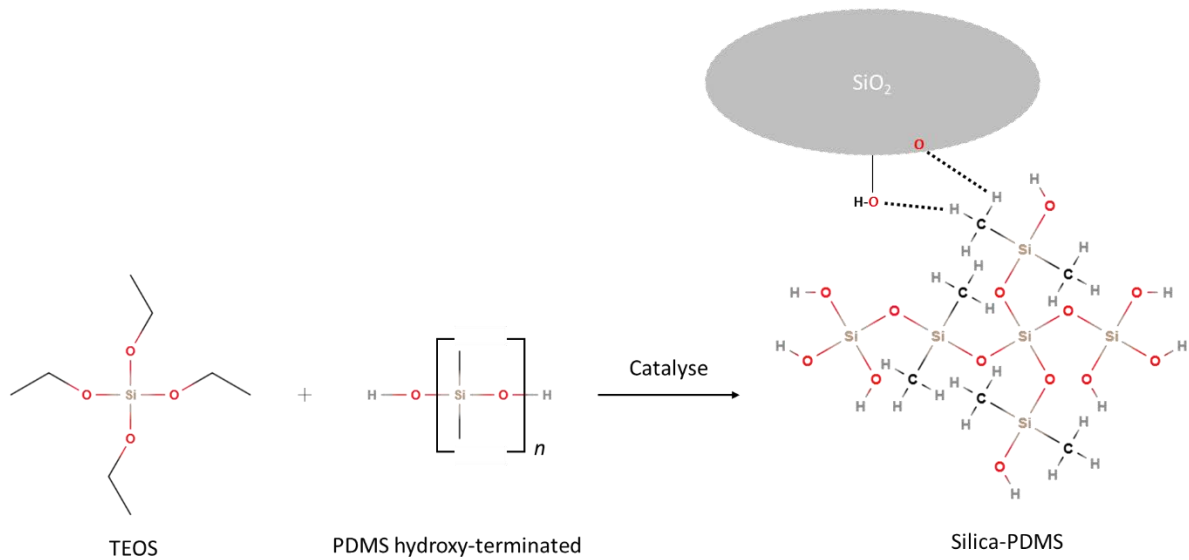


Schéma 17. Illustration de la réaction entre le TEOS et le PDMS (avec n le nombre de motifs de répétition). Illustration des liaisons covalentes (Si – O) et liaisons hydrogènes (.....).

Les matériaux hybrides à base de polysiloxanes et de silice peuvent être déclinés en deux catégories : [43]

- Les ormosils, qui contiennent majoritairement de la silice (50-99 %_{wt} de silice) fonctionnalisée par des polysiloxanes (PDMS, GLYMO, *etc.*).
- Les polysiloxanes, en particulier les PDMS (60-95 %_{wt}), renforcés par de la silice. La silice, utilisée en faible quantité, joue le rôle d'agent réticulant permettant d'améliorer les propriétés mécaniques de l'élastomère.

Suivant le pourcentage massique de polysiloxane, les ormosils peuvent se décliner :

- En ormosils « durs », c'est-à-dire avec moins de 15 %_{wt} de PDMS dans la silice. Ce sont des matériaux élastiques avec un module d'Young élevé dans lesquels le PDMS se lie surtout par des liaisons covalentes avec la silice.

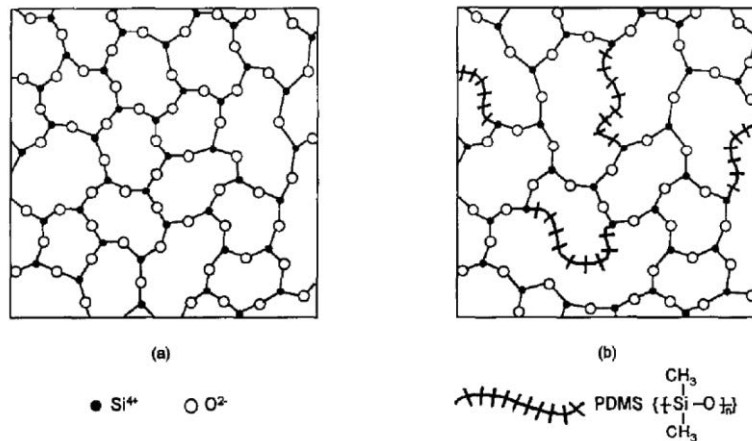


Schéma 18. Illustration de la structure (a) d'un réseau de silice polymérique et (b) d'une matrice ormosil « dur » (< 15 %_{wt} de PDMS dans la silice) [44]

- En ormosils « caoutchouteux », c'est-à-dire avec 15 %_{wt} à 50 %_{wt} de PDMS dans la silice. Plus flexible, la formation d'agrégats de silice se fait de manière préférentielle. Les chaînes de PDMS se lient de manière covalente à la surface de ces agrégats ou bien par liaisons hydrogènes réversibles.

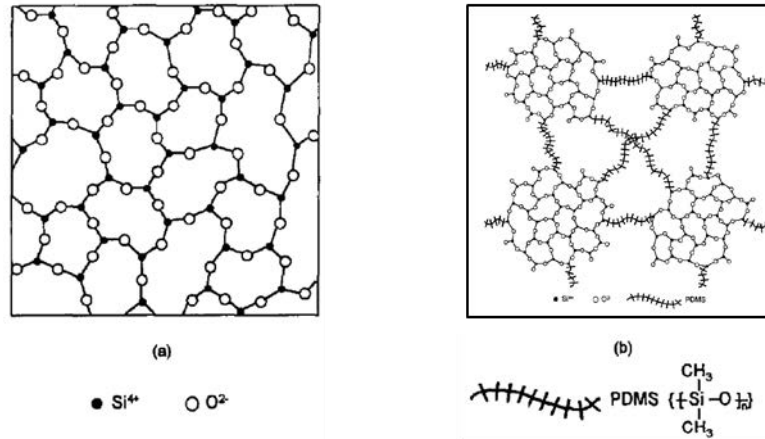


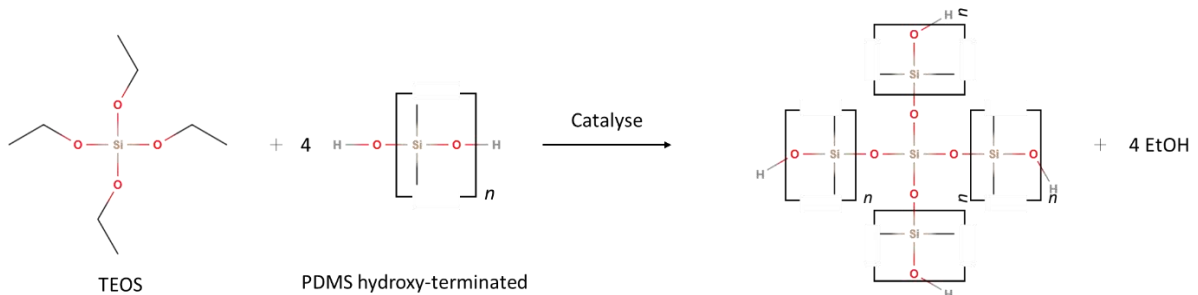
Schéma 19. Illustration de la structure (a) d'un réseau de silice polymérique et (b) d'une matrice ormosil « caoutchouteux » (15 %_{wt} < x < 50 %_{wt} de PDMS dans la silice) [44]

i. Synthèse des ormosils

Le travail a consisté à reproduire les synthèses optimisées dans le cadre de travaux sur le sujet pour y incorporer des motifs à clusters. [45] Les synthèses sont réalisées au moyen d'une approche *in situ* [46-51], par opposition à l'approche *ex situ*. [52-55]

La synthèse du sol de silice-PDMS se fait par procédé sol en condition hydrolytique au moyen d'un alcoxyde de silicium (ici le TEOS) en catalyse acide. Cette synthèse est donc assez similaire à celle de la silice qui a été présentée précédemment. La différence principale avec la formation d'un réseau de silice se déroule lors de l'étape de condensation. (Équation 12)

Équation 12. Réactions mises en jeu lors de la synthèse de l'ormosil de silice-PDMS.



Lors de cette étape, le TEOS doit réagir avec le PDMS de manière à former des liaisons covalentes. Il s'avère que les chaînes de PDMS se greffent sur les groupements silanols (-

OEt) du TEOS qui ont été laissées libres, il est donc peu probable que quatre chaînes de PDMS fonctionnalisent le TEOS. Toute la difficulté de cette synthèse est de déterminer les conditions de synthèse qui vont permettre aux chaînes de PDMS de se fixer sur le TEOS avant qu'il n'ait totalement réagi. Dans ce cadre, le tétrahydrofurane (THF) sera utilisé comme solvant en association avec le PDMS car ses paramètres de solubilité sont très proches de ceux du PDMS. L'éthanol sera aussi utilisé comme solvant dans le mélange avec l'eau et l'acide afin de réguler la concentration des sols et d'assurer un séchage ni trop rapide ni trop lent du matériau après dépôt en film. Enfin, la réaction a lieu grâce à un reflux à 80°C maintenu pendant six heures.

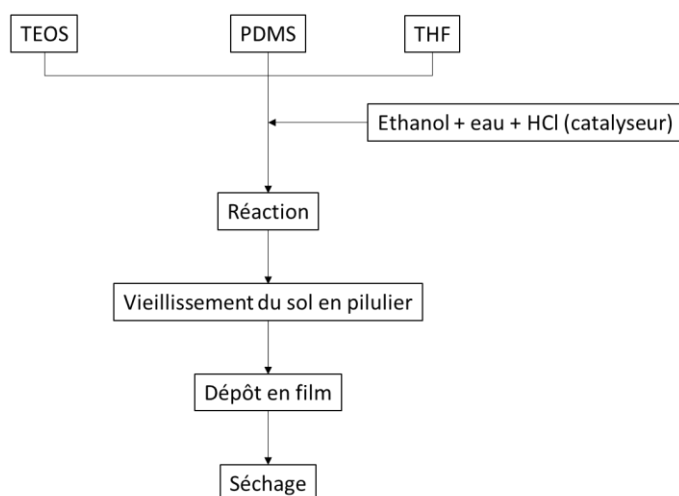


Schéma 20. Procédé de synthèse des ormosils de silice-PDMS

Les synthèses d'ormosils contenant 10 %_{wt}, 20%_{wt}, 30 %_{wt} et 40%_{wt} de PDMS ont été réalisées et optimisées pour deux tailles de PDMS (550 g.mol⁻¹ et 2500 g.mol⁻¹). Les motifs à clusters seront incorporés dans un ormosil contenant 40 %_{wt} de PDMS (2500 g.mol⁻¹) permettant d'obtenir les films les plus épais. [45] Les conditions (pH, température, durée) nécessaires pour la réalisation de ces synthèses sont très oxydantes pour les clusters. Les essais d'incorporation ont donc été réalisés avec le composé K₄Nb₆Cl₁₈, car les motifs à clusters de niobium sont moins sensibles à l'oxydation que les motifs à clusters de tantale.

Dans un bécher, 1 g de composé K₄Nb₆Cl₁₈ est dissous dans un mélange contenant 8,6 mL (0,48 mol) d'eau et 40,5 mL (0,69 mol) d'éthanol ajusté à pH = 2 par ajout de 0,13 mL (1,37.10⁻³ mol) d'acide chlorhydrique à 37%. La solution est mise sous agitation pendant une nuit puis filtrée et versée dans une ampoule à brome. Dans un ballon tricol de 250 mL tempéré à 12°C, sont versés 50 g de TEOS (0,24 mol), 17 g (0,24 mol) de THF et 33,3 g (0,013 mol) de PDMS. Le contenu du ballon est mis sous agitation à 350 tours/min. L'ampoule à brome est ajustée sur le ballon tricol, le ballon est trempé dans un bain d'huile à

80°C et le mélange eau-éthanol-acide est versé en goutte-à-goutte dans le ballon. La synthèse est laissée sous agitation à 80°C pendant six heures. La solution est ensuite versée dans un pilulier fermé et laissée de côté pour un vieillissement de sept jours au minimum.

ii. Dépôts en couches par voie liquide

De manière générale, les matrices d'ormosils possèdent une haute transmission optique (figure 80) sur tout le domaine allant de l'UV au proche infrarouge et certaines études ont montré le comportement antireflet de films obtenus à partir d'ormosils de silice-PDMS. [56]

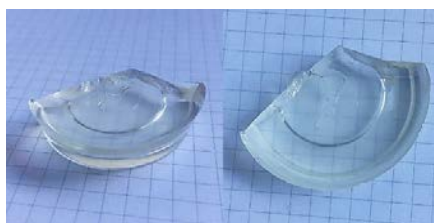


Figure 80. Echantillon massif de silice-PDMS (40 %_{wt} de PDMS) de 7 mm d'épaisseur.

Les solutions d'ormosils silice-PDMS vieilles sont déposées en film par un procédé spin coating. 0,7 mL de solution est versé sur un substrat de 0,5 × 2 cm. Le substrat est ensuite mis en rotation à 350 tours/min pendant 10 secondes puis 4000 tours/min pendant 30 secondes.

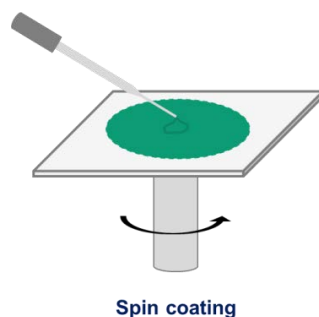


Schéma 21. Illustration de la mise en forme des films par le procédé spin coating.

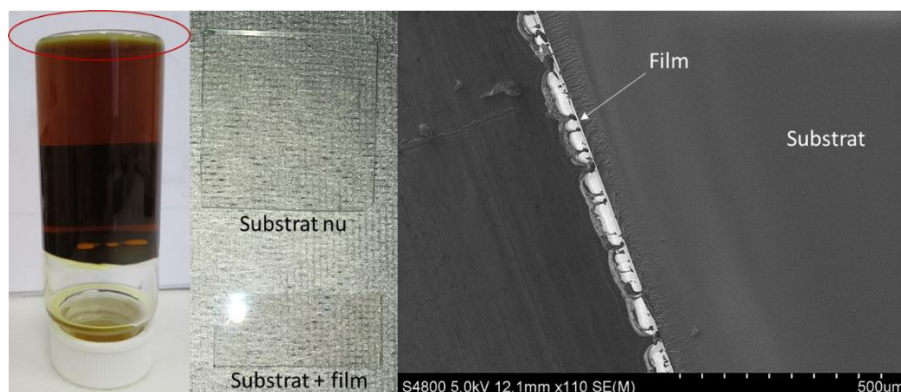


Figure 81. (Gauche) Gel d'ormosil silice-PDMS contenant des motifs à clusters oxydés $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{\text{n-}}$ (n = 3 ou 4). Le cercle rouge met en évidence le dépôt au fond du pilulier. (Centre) Photographie du substrat et

du film obtenu par spin coating. (Droite) Image du profil du film (47 μm) obtenue par microscopie électronique à balayage.

Les films d'ormosil silice-PDMS sont effectivement bien plus épais ($\approx 50 \mu\text{m}$ pour le film présenté ci-dessus) que des films de silice réalisés par voie sol-gel à partir de TEOS ou TMOS ($\leq 1 \mu\text{m}$). En revanche, la caractérisation par spectroscopie UV-VIS en transmission ne présente aucune bande d'absorption caractéristique des motifs à clusters de niobium car la concentration en clusters dans la matrice est insuffisante. La raison est qu'une partie des clusters est détruite lors de la synthèse, ce qui correspond au dépôt mis en évidence par le cercle rouge sur la figure 81. Des essais complémentaires ont montré que les motifs à clusters sont tout à fait stables ($\text{VEC} = 16$) dans une solution aqueuse avec un $\text{pH} = 2$ chauffée à 80°C pendant 24 heures. Aussi, il semble que la combinaison de la température, de l'acidité, du temps de synthèse, du THF et du caractère hydrophobe de la chaîne de PDMS soit responsable de la destruction des motifs. D'autres essais ont permis d'éviter la formation de ce précipité mais, ont engendré des effets néfastes sur la matrice silice-PDMS.

Les essais présentés dans cette partie ont montré qu'il est possible d'incorporer les motifs à clusters dans une matrice d'ormosils silice-PDMS. Cependant, une nouvelle matrice de silice hybride sera nécessaire, car cette dernière implique l'utilisation d'un solvant dangereux (THF) et ne permet que l'incorporation de faibles concentrations en motifs.

3. Les matrices hybrides de silice-poly(éthylène glycol) (PEG)

Les matrices silice-PEG font partie des matrices hybrides fonctionnelles organique-inorganiques. De très nombreux exemples de matrices sont reportés dans la littérature notamment pour leurs propriétés optiques combinées à des applications de transparence, bonne adhésion, protection anticorrosion, propriétés mécaniques modulables, propriétés décoratives, *etc.* [57]

Le poly(éthylène glycol) (PEG) ou poly(éthylène oxide) (PEO) est un polymère hydro- et liposoluble qui en fait un produit très utilisé pour des applications médicales, cosmétiques, *etc* (schéma 22).

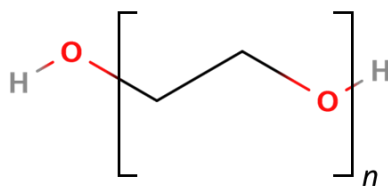


Schéma 22. Structure du PEG avec $n > 4$.

Le PEG est un agent reconnu pour complexer des petits cations. [58] Depuis plusieurs années, comme le présente Catauro *et al.* [59], le PEG est associé à la silice car il permet une amélioration de la biocompatibilité, de l'élasticité et de l'hydrophilicité des films. Il est ainsi très utilisé dans le développement de matériaux libérant des molécules actives ou de plastifiant, afin d'obtenir des films avec une meilleure homogénéité. Les propriétés optiques sont aussi remarquablement adaptées aux applications qui requièrent une très haute transparence dans les domaines du visible et du proche infrarouge.

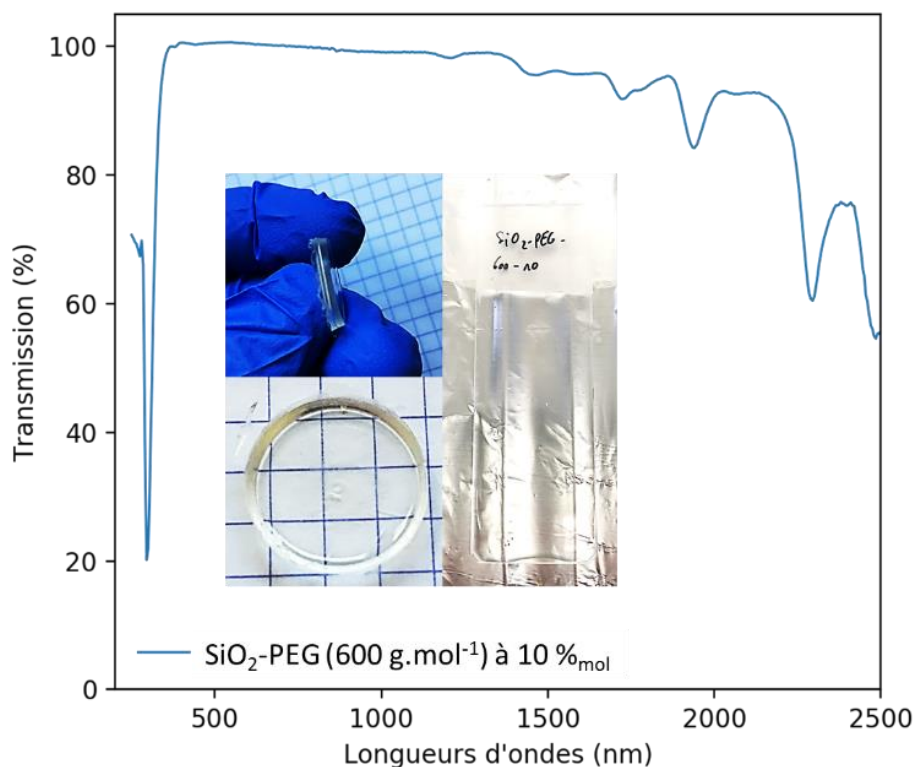
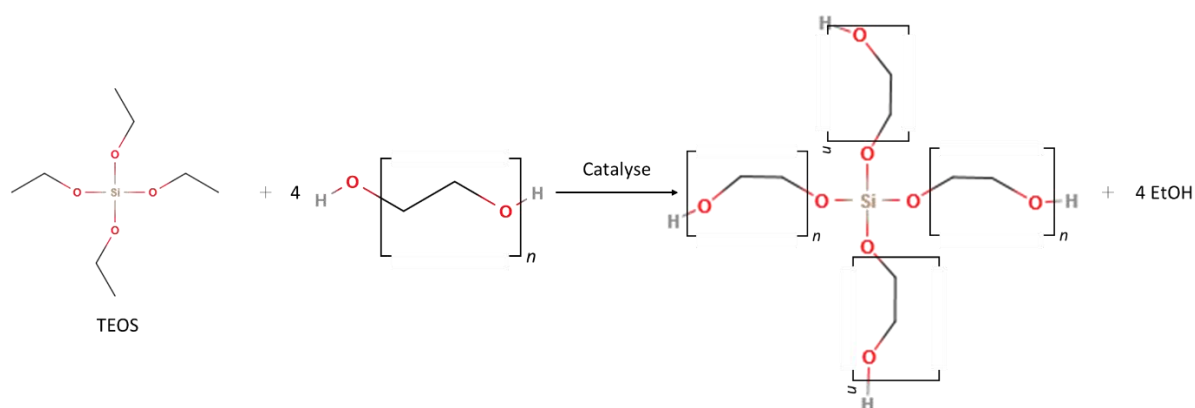


Figure 82. (a) Spectre UV-VIS en transmission d'un film de silice-PEG (600 g.mol^{-1}) à $10 \%_{\text{mol}}$ (épaisseur $\approx 150 \mu\text{m}$)

i. Synthèse : principe et optimisation des conditions expérimentales

Le mécanisme de la synthèse des matrices hybrides silice-PEG par un processus hydrolytique en catalyse acide est très similaire à celui des ormosils de silice-PDMS dans la mesure où ici c'est le PEG qui est le polymère condensé avec le précurseur de silice après l'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium (ici le TEOS) (équation 13).

Équation 13. Réactions mises en jeu lors de la synthèse de la matrice hybride silice-PEG.



Au regard des résultats obtenus lors de l'étude de l'incorporation des motifs à clusters dans la silice, l'ormosil silice-PDMS, et les incorporations reportées dans la littérature [59-61], les synthèses ont été réalisées pour des rapports molaires TEOS : eau : éthanol : HCl de 1 : 8 : 2 : $1,1 \cdot 10^{-5}$. Des matrices synthétisées avec différentes proportions molaires de PEG dans la silice ainsi que différentes longueurs de chaîne ont été examinés respectivement entre 1 %_{mol} et 30 %_{mol} et entre 400 g.mol⁻¹ et 10000 g.mol⁻¹. D'un côté, le mélange eau-éthanol-acide est préparé. Le PEG, puis le TEOS sont ensuite ajoutés. Dans un premier temps, la solution est biphasée. Elle est donc mise sous agitation à 350 tours/min jusqu'à complète homogénéisation. La solution est ensuite déposée sur un substrat par un procédé flow coating ou bien mayer rod coating comme illustré dans le schéma 23.

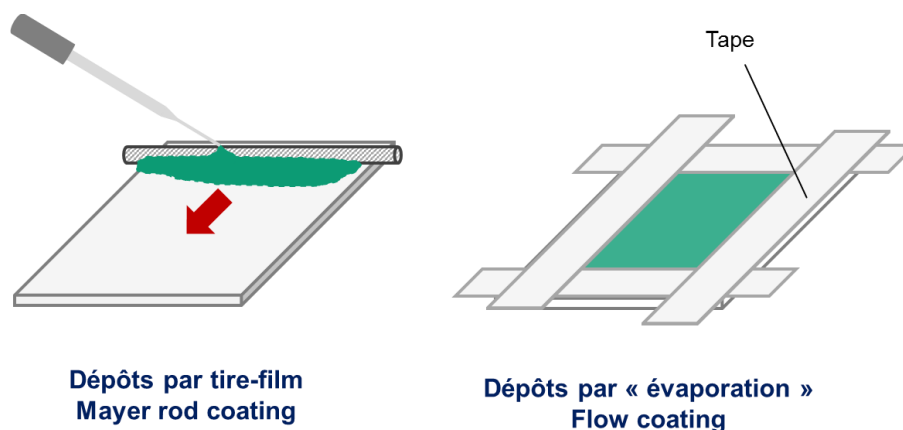


Schéma 23. Illustration de la mise en forme des films par procédé mayer rod coating et flow coating.

Au-delà de 1450 g.mol⁻¹ et 2,5 %_{mol}, les chaînes de PEG s'organisent de telle manière que le film diffuse la lumière si la température est inférieure à la température de cristallisation du PEG. En dessous de 2,5 %_{mol} et jusqu'à 2000 g.mol⁻¹, il est possible d'obtenir des films transparents mais les propriétés mécaniques sont moins bonnes. Les meilleures propriétés ont été obtenues à température ambiante pour un PEG de 600 g.mol⁻¹ à 10 %_{mol} dans la silice.

Enfin, il est nécessaire d'étudier l'effet du pH sur le nanocomposite hybride. L'optimisation du procédé d'incorporation des motifs à cluster a indiqué une forte corrélation entre la valeur du pH et l'état d'oxydation des clusters. Comme cela a été énoncé dans la partie III.1.i.a, le pH modifie la vitesse des réactions (d'hydrolyse et de condensation) et modifie la structure des polymères formés. Plusieurs solutions contenant le mélange eau-éthanol ont été préparées pour lesquelles le pH est ajusté entre 2 et 7 par ajout d'acide chlorhydrique. Le PEG (600 g.mol⁻¹) est ajouté à 10 %_{mol} puis le TEOS. Le tableau 38 résume les durées nécessaires avant les réactions d'hydrolyse et de condensation. Le temps indiqué pour l'hydrolyse correspond à l'instant où la solution devient homogène et pour la condensation cela correspond à l'instant où la solution devient un gel.

Tableau 38. Récapitulatif des durées nécessaires avant l'hydrolyse (homogénéisation de la solution) et la condensation (gélification de la solution).

pH	Temps avant hydrolyse	Temps avant condensation
2	18 heures	Plusieurs semaines +
2,5	18 heures	Plusieurs semaines
3	22 heures	Plusieurs jours
3,5	Incomplète	42 heures
4	Incomplète	42 heures
5	Incomplète	42 heures
6	Incomplète	42 heures
7	Incomplète	42 heures

La matrice qui sera utilisée pour la suite contient une quantité de PEG (600 g.mol⁻¹) à 10 %_{mol} pour des pH compris entre 2 et 3.

ii. Incorporation des motifs à clusters dans la matrice hybride de silice-PEG

Dans un ballon, 2,34 g (0,13 mol) d'eau et 1,50 g (3,0.10⁻² mol) d'éthanol sont mélangés sous agitation à 350 tours/min. Le pH est ajusté à pH = 2 par ajout d'acide chlorhydrique puis 0,1 g de composés à clusters y sont dissous. La solution est portée à 80°C pendant une nuit. La solution est filtrée puis 0,98 g (1,6.10⁻³ mol) de PEG (600 g.mol⁻¹) sont ajoutés. Une fois la solution homogénéisée, 3,384 g (1,6.10⁻² mol) de TEOS sont aussi ajoutés tandis que la solution est laissée sous agitation à 350 tours/min pendant la nuit. Pour la réalisation des films, 0,7 mL de sol est déposé sur un substrat, par le procédé flow coating.

iii. Caractérisation spectroscopique des films

Les films obtenus ont été soumis à des conditions de séchage différentes : à température ambiante pendant 24 heures, à 80°C pendant une heure, puis à température ambiante et enfin

à 80°C pendant 17 heures. Juste après dépôt, les films présentent une grande transparence ainsi que d'intenses colorations lorsque ces derniers contiennent des motifs à clusters (figure 83).

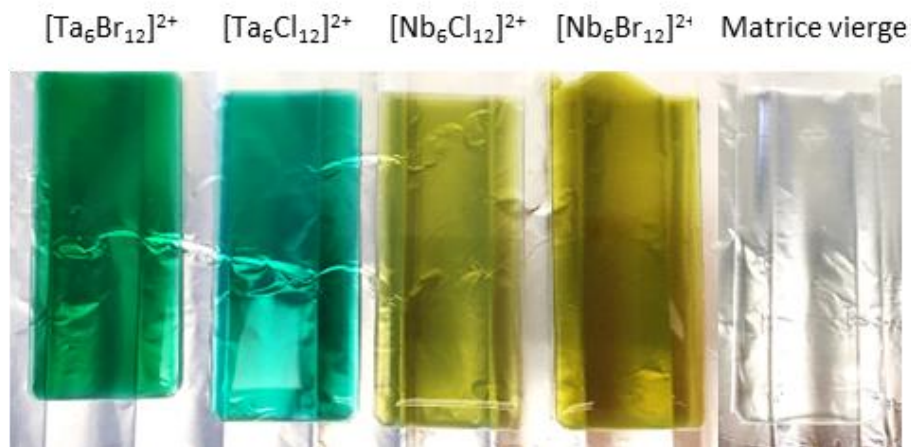


Figure 83. Photographie des films de matrice hybride silice-PEG juste après dépôts

a. Séchage à température ambiante pendant 24 heures

Les épaisseurs de film mesurées grâce à un profilomètre sont reportées dans le tableau 39.

Tableau 39. Epaisseurs des films mesurés par un profilomètre.

Composition du cœur du motif incorporé	Epaisseur (μm)
$[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]^{2+}$	143 ± 5
$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$	120 ± 5
$[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}]^{2+}$	140 ± 5
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$	160 ± 5

Le procédé de dépôt par flow coating qui a été réalisé ne permet pas le contrôle de l'épaisseur des couches et l'adhésion avec le substrat n'est pas idéale. Cependant, les films obtenus mesurent plus 100 μm ce qui était recherché et ce qui explique en partie leur craquellement. Il est possible d'améliorer ce point avec un nettoyage du substrat avant le dépôt. Dans ce cas, et au vu du nombre de paramètres à optimiser, l'intérêt premier de l'étude se porte sur les propriétés optiques des couches. Les propriétés spectrophotométriques dans l'UV-VIS en transmission des films ayant séché pendant 24 heures à température ambiante sont données dans la figure 84.

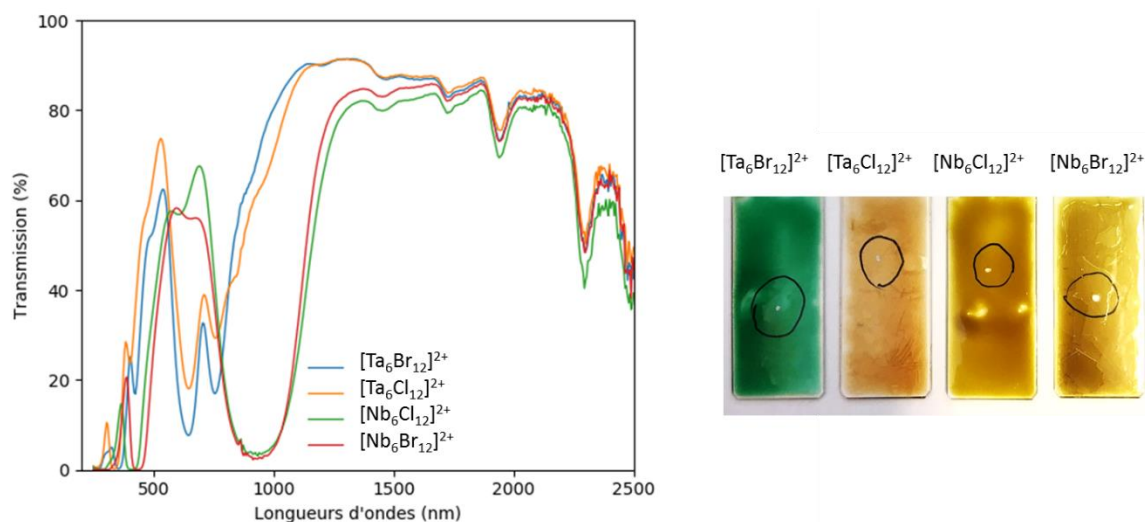


Figure 84. (Gauche) Spectres UV-VIS en transmission des films contenant des motifs à clusters, dont la composition du cœur, est $[M_6X_{12}]^{2+}$. Les cercles noirs indiquent les zones analysées. (Droite) Les photographies des couches ont été prises trois semaines après les mesures en transmission.

Les films présentent des bandes d'absorption intenses, ce qui leur permet d'atteindre les objectifs qui étaient fixés sur ce point. En revanche, les couleurs des films ont évolué durant le séchage et leur vieillissement a laissé apparaître une oxydation progressive des motifs $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$. Il apparaît donc que la présence de solvant stabilise les propriétés optiques des motifs à clusters. Ainsi, les films contenaient encore beaucoup de solvant lors des mesures.

b. Séchage à 80°C pendant une heure puis à température ambiante

La modification du protocole de séchage apporte des observations différentes. Les épaisseurs des films mesurées grâce à un profilomètre sont reportées dans le tableau 40.

Tableau 40. Epaisseurs des films mesurés par un profilomètre.

Composition du cœur du motif incorporé	Epaisseur (μm)
$[Ta_6Br_{12}]^{2+}$	170 ± 5
$[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$	110 ± 5
$[Nb_6Br_{12}]^{2+}$	159 ± 5
$[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$	90 ± 5

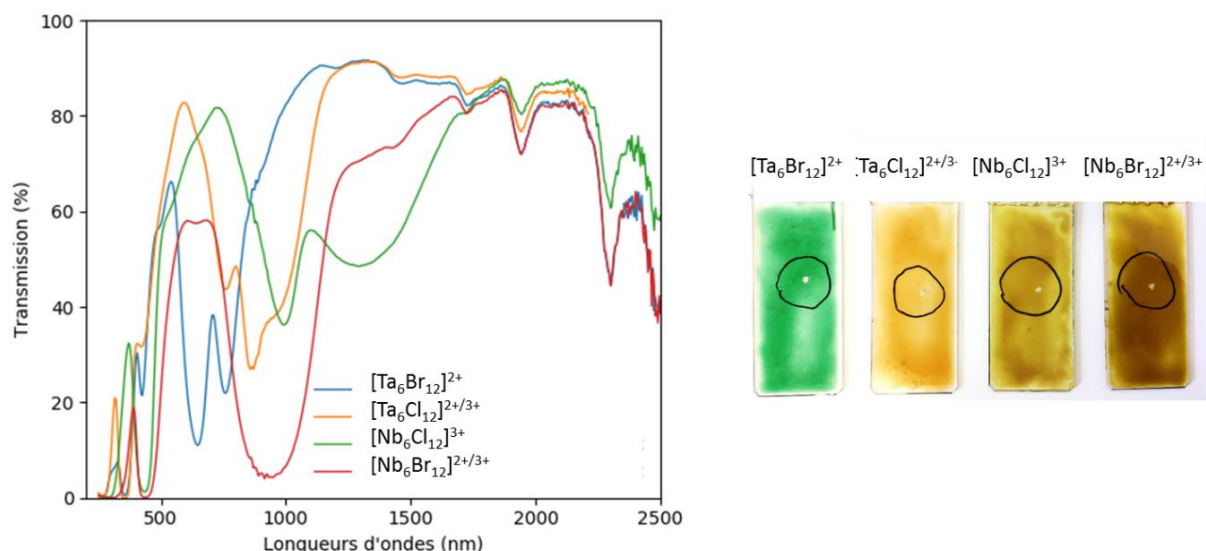


Figure 85. (Gauche) Spectres UV-VIS en transmission des films contenant des motifs à clusters, dont la composition du cœur, est [M₆X₁₂]ⁿ⁺ (n = 2, 3). Les cercles noirs indiquent les zones analysées. (Droite) Les photographies des couches ont été prises trois semaines après les mesures en transmission.

En comparaison des films précédents, la couleur des films (figure 85) qui sont présentés a évolué. Les motifs à clusters chlorés présentent un état d'oxydation plus avancé que les composés bromés. Prolongeons le traitement thermique à 80°C afin de déterminer la stabilité des motifs à clusters.

c. Séchage à 80°C pendant 17 heures

L'épaisseur des films a été mesurée grâce à un profilomètre. (Tableau 41)

Tableau 41. Epaisseurs des films mesurés par un profilomètre.

Composition du cœur du motif incorporé	Epaisseur (μm)
[Ta ₆ Br ₁₂] ²⁺	126
[Ta ₆ Cl ₁₂] ²⁺	220
[Nb ₆ Br ₁₂] ²⁺	170
[Nb ₆ Cl ₁₂] ²⁺	118

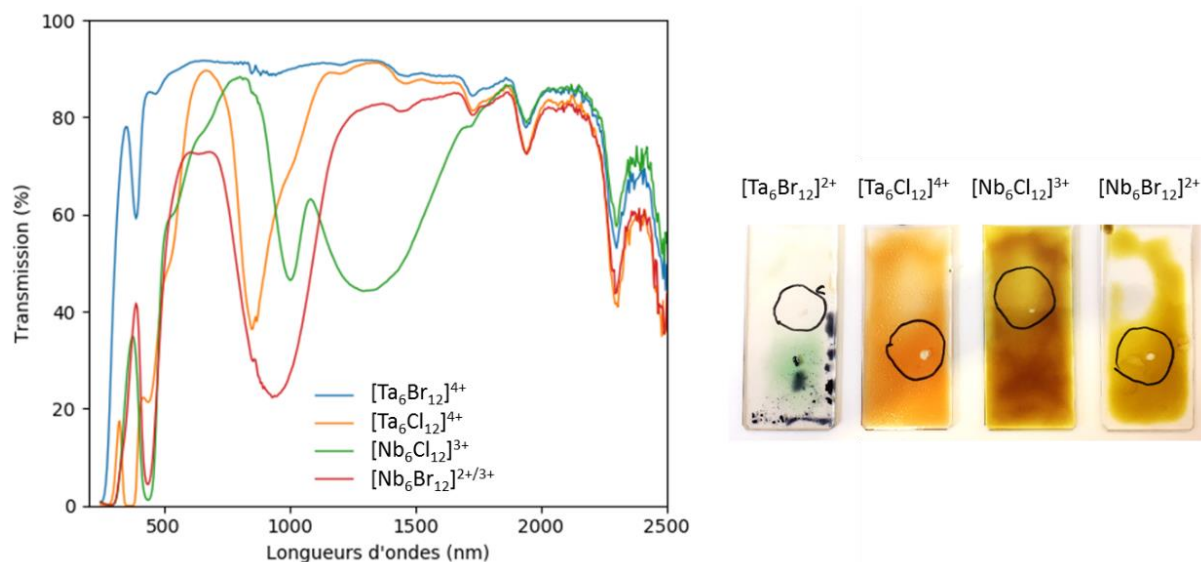


Figure 86. (Gauche) Spectres UV-VIS en transmission des films contenant des motifs à clusters, dont la composition du cœur, est $[M_6X_{12}]^{n+}$ ($n = 2, 3, 4$). Les cercles noirs indiquent les zones analysées. (Droite) Les photographies des couches ont été prises trois semaines après les mesures en transmission.

Il est intéressant de remarquer que les films contenant les motifs à clusters bromés ne présentent plus de bandes caractéristiques des motifs de VEC = 15 mais sont directement détruits. En effet, des zones totalement transparentes sont observables au sein des films contenant les motifs bromés et les bandes d'absorption perdent en intensité. Les clusters de tantale semblent particulièrement touchés par cet effet. Dans le cas des films contenant les motifs à clusters chlorés, l'oxydation progresse sans qu'une perte d'intensité de l'absorption ne puisse être remarquée.

d. Mesure des spectres Raman des films séchés à température ambiante.

Les films séchés à température ambiante ont été caractérisés par spectroscopie Raman. Le but est de démontrer la présence des motifs à clusters par l'identification des vibrations caractéristiques de leur structure au sein des spectres obtenus (figure 87).

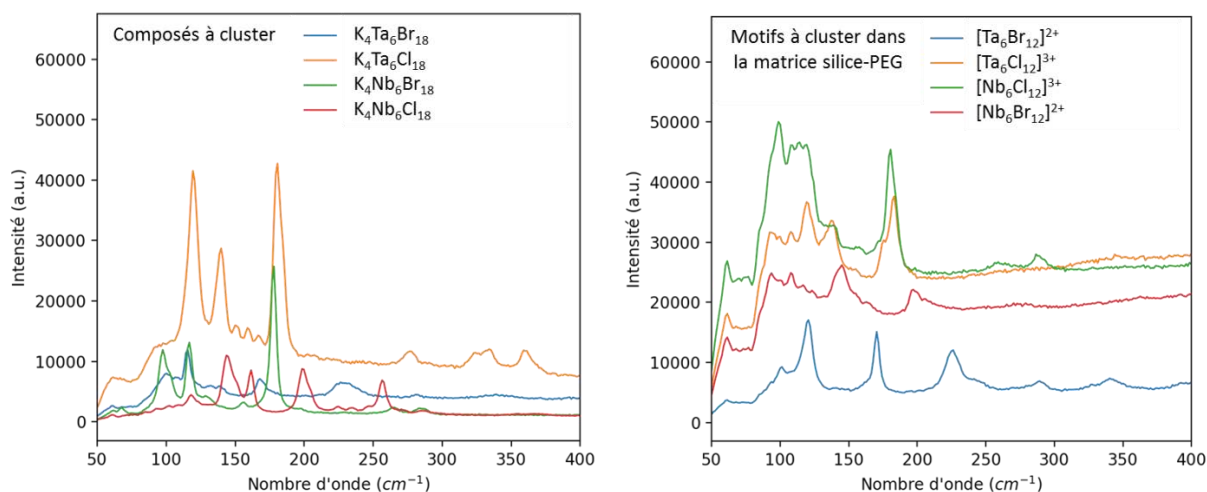


Figure 87. Comparaison entre les spectres Raman obtenus pour les composés à clusters $K_4M_6X_{18}$ (avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$) et pour les films de silice-PEG contenant les motifs à clusters $[M_6X_{12}]^{2+}$.

La comparaison entre les spectres Raman des films et ceux des composés $K_4M_6X_{18}$ ($M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$) confirme la présence de motifs à clusters dans la matrice silice-PEG. Il est intéressant de remarquer la présence de nombreux pics autour de 100 cm^{-1} après l'incorporation. Il est possible que cet effet soit attribué à un effet de la matrice. De nouvelles investigations doivent être menées car si les intensités sont comparées, il semble que les motifs à clusters de tantale bromés soient les moins impactés par cet effet. La question du lien entre l'effet de la matrice et l'évolution de l'avancement de l'oxydation lors du séchage des couches est posée.

IV. Conclusion

Ce chapitre rend compte de tout un panel de matrices permettant l'incorporation et la mise en forme des motifs à clusters étudiés ici. Dans cette dynamique, toutes les stratégies décrites dans la littérature ont été reproduites avec succès, ce qui met en avant la polyvalence chimique des motifs à clusters. Les motifs à clusters qui sont étudiés ici s'avèrent être beaucoup plus sensibles chimiquement (oxydation, substitutions, *etc*) que ceux présentés dans la littérature, ce qui a nécessité un grand nombre d'étapes d'optimisation des synthèses. Par conséquent, chacun des paramètres ayant un effet sur la structure et les propriétés optiques des motifs a été reporté lors de l'étude et une rationalisation des résultats a été proposée.

Dans un premier temps, les matrices de type polymère ont été testées. L'incorporation dans le PVP et le PMMA a permis de mettre en œuvre différentes stratégies, dont la stratégie supramoléculaire. Bien que les propriétés physico-chimiques des matrices présentées ne soient pas idéales pour les applications ciblées, la possibilité de moduler les propriétés

optiques des motifs à clusters par réactions redox et celle de changer la mise en forme de la matrice *a posteriori* par dissolution dans un solvant, a été particulièrement utile.

Dans un second temps, l'étude a été focalisée sur les matrices de silice. Les matrices de silice hybride sont particulièrement intéressantes pour leur capacité à permettre l'obtention de films de plusieurs dizaines, voire centaine, de microns pour compenser la faible concentration en cluster dans la matrice du fait du procédé. Pour des raisons de compatibilité entre les motifs hydrolysés et la matrice, les silice-PEG ont été préférées aux ormosils de silice-PDMS.

Le procédé sol-gel est tout à fait adapté à l'incorporation de motifs à clusters dans la matrice et permet de moduler à façon leurs propriétés d'absorption en modifiant les conditions expérimentales. Ainsi, cette étude a mis en évidence les effets de solvant, de pH et de la température de séchage des films dans la silice et dans la matrice silice-PEG.

Cette dernière s'est révélée être celle qui s'approche le plus de la matrice idéale pour les applications potentiellement ciblées. Non seulement ses propriétés physico-chimiques sont très proches de celle de la silice, mais par sa nature, elle confère à l'expérimentateur un grand nombre de possibilités. Aussi, le pH, le solvant, le précurseur de silice et autres paramètres peuvent être modifiés sans empêcher la formation de son réseau et la bonne incorporation des motifs à clusters.

In fine, le matériau doit se présenter sous forme de film recouvrant un substrat, dont les propriétés optiques font preuve d'une durabilité suffisante pour les applications, d'une bonne tenue vis-à-vis de la température, d'une bonne tenue mécanique, *etc.* Au-delà des propriétés de la matrice, les motifs à clusters incorporés doivent garantir au matériau une grande transmission de la lumière visible et lui conférer une forte absorption des rayonnements UV et NIR. Bien que cette étude ait permis d'atteindre les objectifs attendus pour ces compositions de motifs à cluster, les couches obtenues à base de silice-PEG doivent encore être optimisées. Premièrement, la méthode de dépôt doit être optimisée de sorte à obtenir des films durables et optiquement parfaits. Deuxièmement, les conditions de séchage doivent être optimisées en vue de pérenniser la durabilité des propriétés optiques de clusters en solution. Enfin, des tests de durabilité du matériau final devront être réalisés afin de confirmer son applicabilité.

Ce travail prospectif fait l'objet d'une partie du projet ANR CLIMATE (CLuster-based Infrared selectivity MATerials for Energy saving applications ou encore Matériaux à sélectivité infra-rouge à base de clusters pour économies d'énergie) qui a débuté en janvier 2018. D'un côté, l'objectif de ce projet est de poursuivre l'étude développée ici et d'apporter

les optimisations nécessaires évoquées dans le paragraphe précédent. D'un autre côté, l'objectif est d'appliquer les procédés optimisés à de nouvelles compositions de motifs à clusters, afin d'améliorer encore les propriétés du matériau final en vue d'applications dans le domaine de l'économie énergétique.

V. Références

- [1] S. Gross, G. Trimmel, U. Schubert, V. D. Noto, *Polym. Adv. Technol.*, 13, 254-259 (2002)
- [2] S. Gross, V. D. Noto, U. Schubert, *J. Non-Cryst. Solids*, 322, 154-159 (2003)
- [3] T. Aubert, N. Nerambourg, N. Saito, H. Haneda, N. Ohashi, M. Mortier, S. Cordier and F. Grasset, *Part. Part. Syst. Charact.*, 30, 90-95 (2013)
- [4] T. G. Truong, B. Dierre, F. Grasset, N. Saito, N. Saito, T. K. N. Nguyen, K. Takahashi, T. Uchikoshi, M. Amela-Cortes, Y. Molard, S. Cordier and N. Ohashi, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 17(1), 443-453 (2016)
- [5] J. H. Golden, H. Deng, F. J. DiSalvo, J. M. Fréchet, P. M. Thompson, *Science*, 268, 1463-1466 (1995)
- [6] N. D. Golubeva, O. A. Adamenko, G. N. Boiko, L. A. Petrova, Yu. A. Ol'khov, and A. D. Pomogailo, *Inor. Mat.* 40, 306-313 (2004)
- [7] Y. Molard, C. Labbé, J. Cardin, and S. Cordier, *Adv. Funct. Mater.*, 23, 4821-4825 (2013)
- [8] M. Amela-Cortes, A. Garreau, S. Cordier, E. Faulques, J.-L. Duvail, Y. Molard, *J. Mater. Chem. C.*, 2, 1545-1552 (2014)
- [9] M. Amela-Cortes, Y. Molard, S. Paofai, A. Desert, J. -L. Duvail, N. G. Naumov, S. Cordier, *Dalton Trans.*, 45, 237-245 (2016)
- [10] M. Amela-Cortes, S. Paofai, S. Cordier, H. Folliot, Y. Molard, *Chem. Commun*, 51, 8177-8180 (2015)
- [11] D. N. Hay, L. Messerle, *J. Struct. Biol.*, 139, 147-151 (2002)
- [12] A. Broll, D. Juza, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 382, 69-78 (1971)
- [13] S. Le Person, *Modulation des propriétés optiques dans des polymères hybrides*, stage de master 2, ISCR (2017)
- [14] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 32, 115-119 (1999)
- [15] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C*71, 3-8 (2015)
- [16] N. E. Cooke, T. Kuwana, and J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 10, 1081-1083 (1971) ; J. K. Dohrmann, B. Bergmann, *J. Phys. Chem.*, 99, 1218-1227 (1995)

- [17] S. A. Cerneaux, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Y.-B. Cheng, L. Spiccia, *J. of Photochem. and photobio. A*, 198, 186-191 (2008)
- [18] A. E. Danks, S. R. Hall and Z. Schnepf, *Mater. Horiz.*, 3, 91-112 (2016)
- [19] S. Lacombe, H. Cardy, N. Soggiu, S. Blanc, J. L. Habib-Jiwan, J. Ph. Soumillion, *Microporous and Mesoporous Materials*, 46, 311-325 (2001)
- [20] L. Armelao, G. Bottaro, S. Quici, M. Cavazzini, M. Concetta Raffo, F. Barigelletti and G. Accorsi, *Chem. Commun.*, 2911-2913 (2007)
- [21] L. M. Robinson, H. Lu, J. T. Hupp, and D. F. Shriver, *Chem. Mater.*, 7, 43-49 (1995)
- [22] F. Grasset, F. Dorson, S. Cordier, Y. Molard, C. Perrin, A.-M. Marie, T. Sasaki, H. Haneda, Y. Bando, M. Mortier, *Adv. Mater.* 20, 143-148 (2008)
- [23] T. Aubert, F. Grasset, S. Mornet, E. Duguet, O. Cador, S. Cordier, Y. Molard, V. Demange, M. Mortier, H. Haneda, *J. Colloid Interface Sci.*, 341, 201-208 (2010)
- [24] T. Aubert, F. Cabello-Hurtado, M.A. Esnault, C. Neaime, D. Lebret-Chauvel, S. Jeanne, P. Pellen, C. Roiland, L. Le Polles, N. Saito, K. Kimoto, H. Haneda, N. Ohashi, F. Grasset, S. Cordier, *J. Phys. Chem. C*, 117, 20154-20163 (2013)
- [25] Y. A. Vorotnikov, O. A. Efremova, N. A. Vorotnikova, K. A. Brylev, M. V. Edeleva, A. R. Tsygankova, A. I. Smolentsev, N. Kitamura, Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, *RSC Adv.*, 6, 43367-43375 (2016)
- [26] C. Neaime, M. Amela-Cortes, F. Grasset, Y. Molard, S. Cordier, B. Dierre, M. Mortier, T. Takei, K. Takahashi, H. Haneda, M. Verelst, S. Lechevallier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 30166-30173 (2016)
- [27] A. O. Solovieva, Y. A. Vorotnikov, K. E. Trifonova, O. A. Efremova, A. A. Krasilnikova, K. A. Brylev, E. V. Vorontsova, P. A. Avrorov, L. V. Shestopalova, A. F. Poveshchenko, Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, *J. Mater. Chem. B*, 4, 4839-4846 (2016)
- [28] W. Chen, M. Wilmet, T. G. Truong, N. Dumait, S. Cordier, Y. Matsui, T. Hara, T. Takei, N. Saito, T. K. N. Nguyen, T. Ohsawa, N. Ohashi, T. Uchikoshi, F. Grasset, *Heliyon*, 4, e00654, 1-26 (2018)
- [29] C. Tard, S. Perruchas, S. Maro, X. F. Le Goff, F. Guillen, A. Garcia, J. Vigneron, A. Etcheberry, T. Gacoin, and J.-P. Boilot, *Chem. Mater.*, 20, 7010-7016 (2008)

- [30] D. J. Osborn III, G. L. Baker and R. N. Ghosh, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 36, 5-10 (2005)
- [31] K. G. Sharp, *Journal of sol-gel science and technology*, 2, 35-41 (1994)
- [32] E. Cordoncillo, P. Escribano, G. Monros, M. A. Tena, V. Orera, J. Carda, *J. Solid State Chem.*, 118, 1-5 (1995)
- [33] K. C. Chen, T. Tsuchiuya, J. D. Mackenzie, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 81, 227-237 (1986)
- [34] S. Hæreid, E. Nilsen, M-A. Einarsrud, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 204, 228-234 (1996)
- [35] K. A. Cerqua, J. E. Hayden, W. C. Lacourse, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 471-478 (1988)
- [36] S. Lepoutre, *Elaboration par procédé sol-gel de fluorures de type $ALnF_4$ ($A = Li, Na$ et $Ln = Y, Gd$) et de composites $SiO_2/LiGdF_4$ dopés par des ions de terres rares pour applications optiques*, 247 p. Thèse de doctorat, Chimie, Science des matériaux, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand 2, 2007
- [37] V. Waltz, *Thermal stability of inorganic nanocomposites of transition metal clusters*, stage de master 2, LINK (2017)
- [38] L. Carette, J. M. Pouchol, *Silicones, Traité plastiques et composites : Techniques de l'ingénieur*, A3475, (2001)
- [39] P. R. Dvornic, R. W. Lenz, *Polysiloxanes, High temperature siloxane elastomers*, Huthig & Wepf, p. 25 (1990)
- [40] H. R. Kricheldorf, C. Burger, *Silicon in polymer synthesis*, Heidelberg :Springer, p. 494 (1996)
- [41] O. Foussaier, M. Menetrier, J. J. Videau, E. Duguet, *Mat. Letter.*, 42, 305-310 (2000)
- [42] J. N. Paquien, *Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice*, Thèse de doctorat, Institut national des Sciences Appliquées de Lyon, 2003
- [43] J. D. Mackenzie, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2, 81-86 (1994)
- [44] J. D. Mackenzie, Q. Huang, T. Iwamoto, *Mechanical properties of Ormosils*, *Journal Of Sol-gel Science and Technology*, 7, 151-161 (1996)

- [45] F. Compoint, Développement de revêtements optiques hybrides organiques-inorganiques pour limiter l'endommagement laser, 250 p., Thèse de doctorat, Chimie des matériaux, Université François – Rabelais de Tours, 2015
- [46] J. D. Mackenzie, Y. J. Chung, Y. Hu, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147-148, 271-279 (1992)
- [47] H. H. Huang, B. Orler, G. L. Wilkes, *Polymer Bulletin*, 14, 557-564 (1985)
- [48] H. H. Huang, B. Orler, G. L. Wilkes, *Macromolecules*, 20, 1322-1330 (1987)
- [49] H. H. Huang, G. L. Wilkes, J. G. Carlson, *Polymer*, 30, 2001-2012 (1989)
- [50] J. E. Mark, C. C. Sun, *Polymer Bulletin* 18, 259-264 (1987)
- [51] G. S. Rajan, G. S. Sur, J. E. Mark, D. W. Schaeffer, G. Beaucage, *Journal of Polymer Science : Part B : PolymerPhysics*, 41, 1897-1901 (2003)
- [52] L. Bokobza, *Jour. Of applied polymer Sci.*, 93, 2095-2104 (2004)
- [53] S. Dinkar, A. Dhanabalan, B. H. S. Thimmappa, *Journal Of Applied Polymer Science*, 126, 1585-1592 (2012)
- [54] S. Dinkar, A. Dhanabalan, B. H. S. Thimmappa, S. Krishnamurthy, *Journal Of Applied Polymer Science*, 125, 515-522 (2012)
- [55] Q. Wendy Yuan, J. E. Mark, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 206-220 (1999)
- [56] X. Zhang, H. Ye, B. Xiao, L. Yan, H. Lu, B. Jiang, *J. Phys. Chem.*, 114, 19979-19983 (2010)
- [57] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.-P. Boilot, *adv. Mater.*, 15, 1969-1994 (2003)
- [58] S. Verma and S. L. Jain, *Organic Chemistry Current Res*, 1, 1-4 (2012)
- [59] M. Catauro, F. Bollinno, F. Papale, C. Ferrara, P. Mustarelli, *Materials Science and Engineering C*, 55, 118-125 (2015)
- [60] E. F. Molina *et al.*, *Langmuir*, 30, 3857-3868 (2014)
- [61] M. Prokopowicz, *Drug Delivery*, 14, 129-138 (2007)
- [62] W. S. Stiles, J. M. Burch, *Optica Acta* 6, 1-26 (1959)
- [63] N. I. Speranskaya, *Opt. Spectroscopy*, 7, 424-428 (1959)

Chapitre 4 – Incorporation des clusters dans des matrices et applications

[64] D. B. Judd, in Proc.CIE Symposium on Advanced Colorimetry, CIE Central Bureau, Vienna, Austria, 107-114 (1993)

[65] P. W. Trezona, Color Research and Application, 26, 67-75 (2001)

VI. Annexes

1. Annexe 1 : CIE 1931

La couleur d'un échantillon peut être reportée dans un diagramme de chromaticité CIE (x,y) dont les coordonnées trichromatiques (x, y, z) sont obtenues grâce à la procédure calculatoire définie par la commission internationale de l'éclairage (International Commission on Illumination or CIE) en 1931.

Généralement, ce calcul prend en compte un étalon colorimétrique de blanc froid (D65), supposé permettre la description de la couleur de l'échantillon observé sous un éclairage moyen de milieu de journée en Europe de l'Ouest ou Europe du Nord. A cela est associé un observateur standard qui voit l'échantillon selon un angle de 10° dont les données ont été mesurées par Stiles et Speranskaya. [62-65]

Le spectre en transmission de l'échantillon noté $T(\lambda)$ est multiplié par la distribution de la puissance spectral d'un éclairage de référence $I(\lambda)$ ce qui donne les équations suivantes :

$$X = \frac{1}{N} \int_{\lambda} \bar{x}(\lambda) \times T(\lambda) \times I(\lambda) d\lambda$$

$$Y = \frac{1}{N} \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda) \times T(\lambda) \times I(\lambda) d\lambda$$

$$Z = \frac{1}{N} \int_{\lambda} \bar{z}(\lambda) \times T(\lambda) \times I(\lambda) d\lambda$$

$$N = \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda) \times I(\lambda) d\lambda$$

Avec \bar{x} , \bar{y} et \bar{z} que sont les fonctions pour l'observateur standard CIE à 10°. Les intégrales sont calculées sur tout le domaine de longueurs d'onde correspondant au spectre visible (de 360 nm à 830 nm). En pratique, les fonctions trouvées dans ces intégrales proviennent soit d'expériences empiriques, soit de mesures car il n'existe pas d'équations mathématiques pour les décrire correctement. A la place, les intégrales sont remplacées par la somme des données mesurées pour différents échantillons comme suit :

$$X = \frac{1}{N} \sum_i \bar{x}_i \times S_i \times I_i$$

$$Y = \frac{1}{N} \sum_i \bar{y}_i \times S_i \times I_i$$

$$Z = \frac{1}{N} \sum_i \bar{z}_i \times S_i \times I_i$$

$$N = \sum_i \bar{y}_i \times I_i$$

Ainsi, les valeurs X, Y et Z comprises entre 0 et 1 sont utilisées pour déterminer les coordonnées trichromatiques (x, y, z) :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

Chapitre 5 – Recherche et incorporation de nouvelles compositions de motifs à clusters assistées par une approche quantique

Table des matières

I.	Introduction	243
II.	Recherche bibliographique.....	244
III.	Recherche d’une nouvelle composition de motifs à clusters – simulation des propriétés d’absorption UV-VIS par DFT des compositions mixtes $\{V_{6-x}Ta_x\}$ et $\{Nb_{6-x}Ta_x\}$	246
IV.	Synthèse des composés à clusters mixtes $K_4[(Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12})X^a_6]$ ($0 \leq x \leq 6$, $X = Cl, Br$) et optimisation des conditions expérimentales.....	248
1.	Optimisation de la méthode de synthèse	249
2.	Influence de la température	250
3.	Influence du temps de palier à haute température	251
4.	Caractérisation par spectroscopie Raman.....	252
V.	Etude des motifs à clusters $K_4[(Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12})X^a_6]$ ($0 \leq x \leq 6$, $X = Cl, Br$) en solution .	254
VI.	Incorporation des motifs à clusters mixtes $K_4[(Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12})X^a_6]$ ($0 \leq x \leq 6$, $X = Cl, Br$) dans une matrice silice-PEG	259
1.	Synthèse de la matrice et incorporation des motifs	259
2.	Séchage des films	260
VII.	Conclusion.....	261
VIII.	Références	263
IX.	Annexes.....	265

I. Introduction

Les synthèses des composés à clusters $K_4M_6X_{18}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$, puis l'étude des relations entre les changements de structures des motifs induits par l'environnement et les propriétés optiques ont mené à la mise en place et l'adaptation de plusieurs stratégies de synthèses pour concevoir des matériaux contenant des motifs à clusters. Nous avons notamment montré l'existence dans certaines conditions de manipulations de motifs à clusters de composition $[(M_6X_{12}^i)L_6^i]^{n-}$ avec $M = Nb, Ta, X = Cl, Br$ et $L = Cl, Br, OH, H_2O$ mais également de degrés d'oxydation différents. Différents types de matrices renfermant ces clusters ont été testées ; les matrices polymères (PMMA, PVP), les ormosils de silice-PDMS et les nanocomposites hybrides silice-PEG. Parmi les pistes de recherche visant à obtenir les matériaux les plus intéressants pour le contrôle solaire, un axe important est de rechercher de nouvelles compositions chimiques répondant mieux au cahier des charges décrit en introduction. Pour cette étude, une prospection *via* des calculs quantiques des propriétés d'absorptions UV-VIS de nouvelles compositions a été menée afin de réduire le temps d'investigation expérimental en ciblant directement les meilleurs candidats.

Pour rappel, le matériau ciblé doit présenter une haute transparence dans le visible et absorber au maximum les rayonnements UV et NIR. Que ce soit d'un point de vue purement esthétique ou pour permettre la correction de la coloration d'un matériau multicouche, le matériau peut être légèrement coloré. Les couleurs habituellement rencontrées sur le marché européen sont le vert, le bleu-vert, le gris ou encore l'absence de couleur. Les motifs à clusters de composition $[(M_6X_{12}^i)L_6^i]^{n-}$ avec $M = Nb, Ta, X = Cl, Br$ et $L = Cl, Br ; OH, H_2O$ présentent des propriétés optiques intéressantes, mais elles ne sont pas idéales, car il est difficile de stabiliser l'espèce sélectionnée dans les conditions d'utilisation des matériaux. Dans une dynamique d'optimisation des propriétés optiques, les hypothèses issues de l'étude DFT développée dans le chapitre 3 seront mises en application. En particulier, les séries des compositions contenant des clusters de compositions mixtes $\{M_{6-x}M'_x\}$ seront investiguées dans le but d'induire des modifications géométriques (abaissement de la symétrie du cœur métallique, mais conservation de la structure) et électroniques afin de moduler les propriétés d'absorption UV-VIS. L'intérêt majeur est qu'il n'est pas possible de modifier le cluster en solution. En revanche, il sera toujours possible de moduler légèrement les propriétés d'absorption UV-VIS par les mécanismes de substitutions et/ou d'oxydation mis en évidence dans le chapitre 2.

Chapitre 5 – Recherche et incorporation de nouvelles compositions de motifs à clusters assistées par une approche quantique

L'objectif est de déterminer la composition du cluster $\{M_{6-x}M'_x\}$ pour laquelle la fenêtre de transparence dans le visible est la plus large et où les pics d'absorption dans les UV et le NIR sont les plus intenses. Enfin, les composés seront mis en solution puis les motifs seront incorporés dans la matrice silice-PEG décrite dans le chapitre 4. Les résultats présentés font partie intégrante de l'ANR CLIMATE qui a débuté en janvier 2018. Une partie des résultats présentés ont été obtenus dans le cadre du stage de M2 de Florent Purpan (février – juin 2018).

II. Recherche bibliographique

Un composé intéressant présenterait les propriétés d'absorption combinées des clusters de tantale et des clusters de niobium qui sont rappelées sur la figure 18.

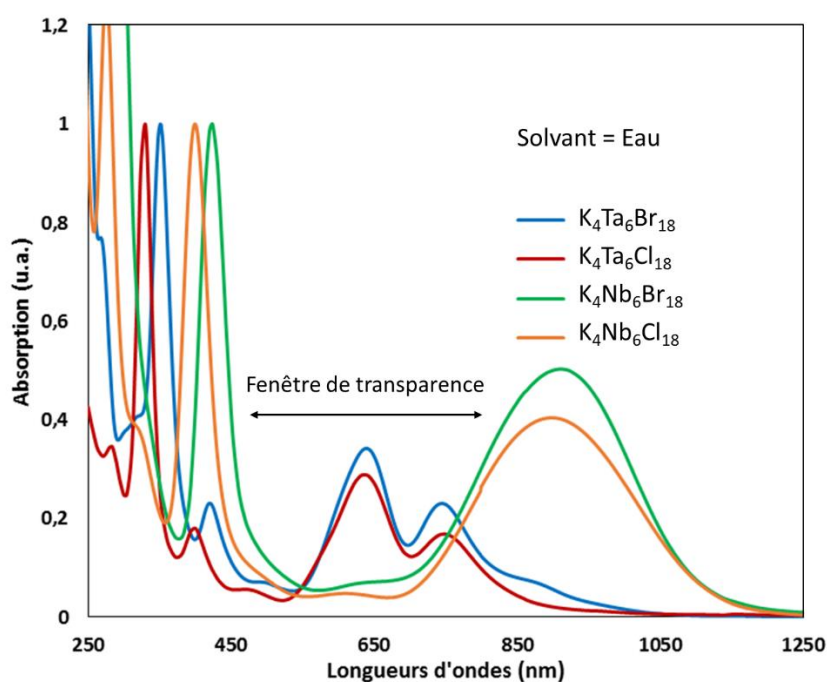


Figure 88. Spectres expérimentaux d'absorption des clusters de la série $K_4M_6X_{18}$ ($M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$) en solution aqueuse. Les spectres sont normalisés par rapport à la bande d'absorption la plus intense dans les UV.

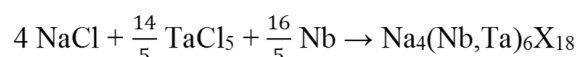
La composition la plus évidente à investiguer est un mixte $\{Nb_{6-x}Ta_x\}$, car il serait idéal d'obtenir les propriétés des clusters de tantale (couleur et absorption UV) et de ceux du niobium (absorption dans le NIR) avec un unique cluster. Les caractéristiques chimiques de ces deux métaux sont très proches, ce qui rend envisageable une synthèse de ce mixte. Il est de plus probable que de nouvelles excitations électroniques supplémentaires ou exacerbées

Chapitre 5 – Recherche et incorporation de nouvelles compositions de motifs à clusters assistées par une approche quantique

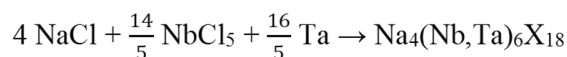
seront obtenues notamment par l'abaissement de la symétrie et la différence de répartition atomique des niveaux orbitaux.

Preetz *et al.* [1] ont justement reporté la synthèse de composés à clusters mixtes de composition $\text{Na}_4[(\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_{12})\text{Cl}_6^a]$ ($0 \leq x \leq 6$). Les synthèses ont été réalisées pour des températures allant de 720°C à 820°C en suivant la méthode de Koknat et al. [2] (Équation 14, Équation 15)

Équation 14. Synthèse de composés à clusters mixtes Nb/Ta via la réduction du chlorure de tantale (TaCl_5) par le niobium (Nb) en présence de chlorure de sodium (NaCl).



Équation 15. Synthèse de composés à clusters mixtes Nb/Ta via la réduction du chlorure de niobium (NbCl_5) par le tantale (Ta) en présence de chlorure de sodium (NaCl).



Aucune donnée cristallographique n'a été reportée. La synthèse effective de ces composés mixtes est justifiée par les mesures des spectres d'absorption UV-VIS en solution aqueuse acidifiée par du H_2SO_4 et les spectres infrarouges. L'analyse des spectres d'absorption présente les caractéristiques attendues notamment au regard de l'élargissement de la fenêtre de transparence dans le visible.

En parallèle, il est intéressant d'étudier la composition $\{\text{V}_{6-x}\text{Ta}_x\}$, car le vanadium se situe dans la même colonne du tableau périodique que le tantale et le niobium, ce qui lui confère des propriétés physico-chimiques similaires bien que son rayon ionique soit plus petit de 0,1 Å par rapport à celui du tantale et du niobium. Des précurseurs similaires au MX_5 sont aussi disponibles commercialement, ce qui signifie que la même méthode de synthèse que celle décrite dans le chapitre 1 pourrait être appliquée à ces composés. Des calculs d'optimisation de géométrie et d'excitations électroniques, puis la simulation des propriétés d'absorption UV-visible des compositions mixtes, ont donc été effectués sur les compositions $\{\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\}$ et $\{\text{V}_{6-x}\text{Ta}_x\}$.

III. Recherche d'une nouvelle composition de motifs à clusters – simulation des propriétés d'absorption UV-VIS par DFT des compositions mixtes $\{V_{6-x}Ta_x\}$ et $\{Nb_{6-x}Ta_x\}$

La méthode de calcul utilisée ici est exactement la même que celle décrite dans le chapitre 3 (partie III.1.). Avant le calcul des propriétés spectroscopiques, les géométries de toutes les compositions de clusters mixtes ont été optimisées en considérant tous les isomères possibles (coordonnées cartésiennes optimisées des composés en Annexe 1). Les spectres d'absorption électroniques simulés des motifs à clusters $[(Nb_{6-x}Ta_xCl_{12})Cl^a_6]^{4-}$ ($0 \leq x \leq 6$) calculés en utilisant ces géométries sont représentés sur la figure 89. Pour plus de clarté, les symétries *cis* et *mer* n'ont pas été représentées en lien avec les résultats expérimentaux.

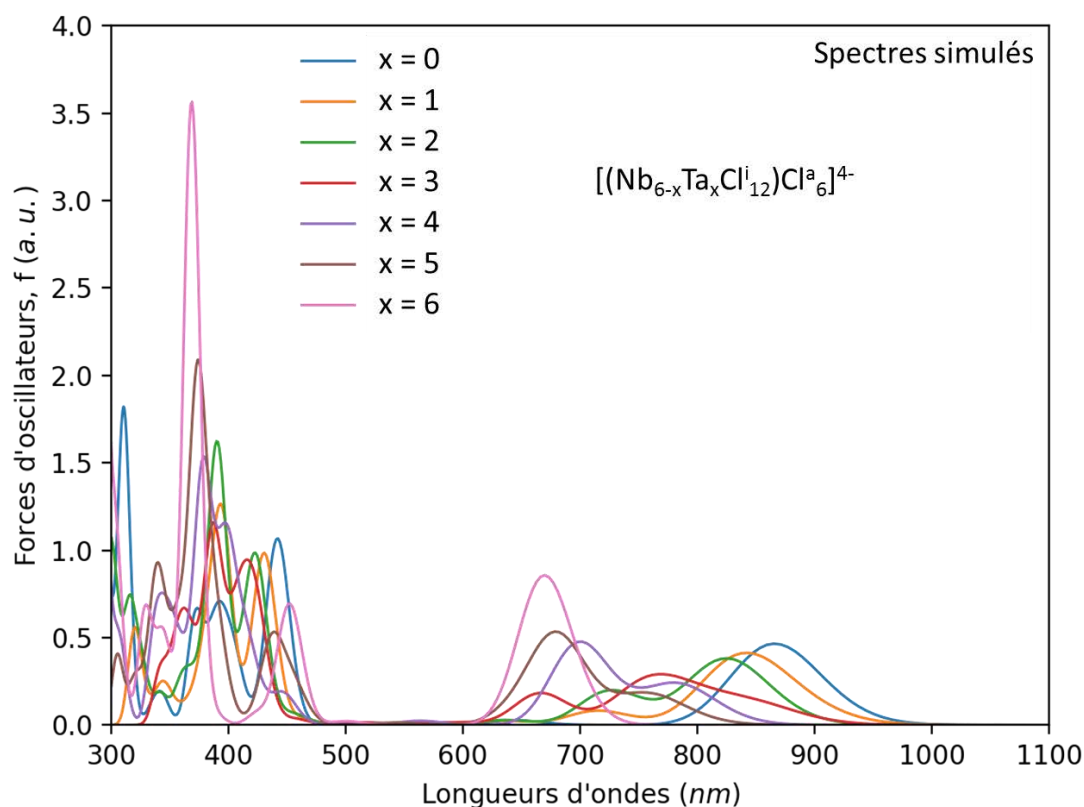


Figure 89. Simulation des spectres électroniques des clusters de formule $[(Nb_{6-x}Ta_xCl_{12})Cl^a_6]^{4-}$ avec $0 < x < 6$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV déterminée dans le chapitre 4 en lien avec les spectres expérimentaux a été choisie.

Considérant les approximations de la méthode de calcul et la non prise en compte de l'environnement des clusters (solvant ou environnement solide), une comparaison quantitative avec les données expérimentales n'est pas appropriée (variations attendues de l'ordre de 0,3

Chapitre 5 – Recherche et incorporation de nouvelles compositions de motifs à clusters assistées par une approche quantique

eV). Néanmoins, la comparaison des résultats de calcul entre systèmes est très pertinente et rend compte des tendances expérimentales attendues.

En deçà de 700 nm, de nombreuses excitations sont calculées, mais dans l'ensemble les excitations sont d'autant plus décalées vers les hautes longueurs d'onde, que le taux de substitution x augmente. Au-delà de 800 nm, les spectres simulés indiquent que les motifs à clusters mixtes montrent des propriétés calculées des motifs à clusters se rapprochant de celles de $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4+}$ et $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{4+}$ en fonction du taux de substitution. La fenêtre de transparence dans le visible s'élargit d'autant plus que le taux de substitution x augmente jusqu'à atteindre un maximum pour $x = 4$ ou 5 . $[(\text{Nb}_2\text{Ta}_4\text{Cl}_{12}^i)\text{Cl}_6^a]^{4+}$ et $[(\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}_{12}^i)\text{Cl}_6^a]^{4+}$ sont donc les motifs à clusters montrant les propriétés les plus prometteuses.

La même méthodologie que précédemment a été utilisée pour la composition mixte $\{\text{V}_{6-x}\text{Ta}_x\}$ dans l'objectif de déterminer la (ou les) composition(s) avec une transparence maximum dans le visible et une absorption maximum des rayonnements UV et NIR. Dans ce cadre, le calcul des excitations électroniques a été réalisé pour les motifs à clusters de la série de composition $[(\text{V}_{6-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_{12}^i)\text{Cl}_6^a]^{4+}$ avec $0 < x < 6$ après que toutes les géométries aient été optimisées (composition/isomère). Ensuite, les propriétés d'absorption UV-VIS ont été simulées. Elles sont présentées sur la figure 90.

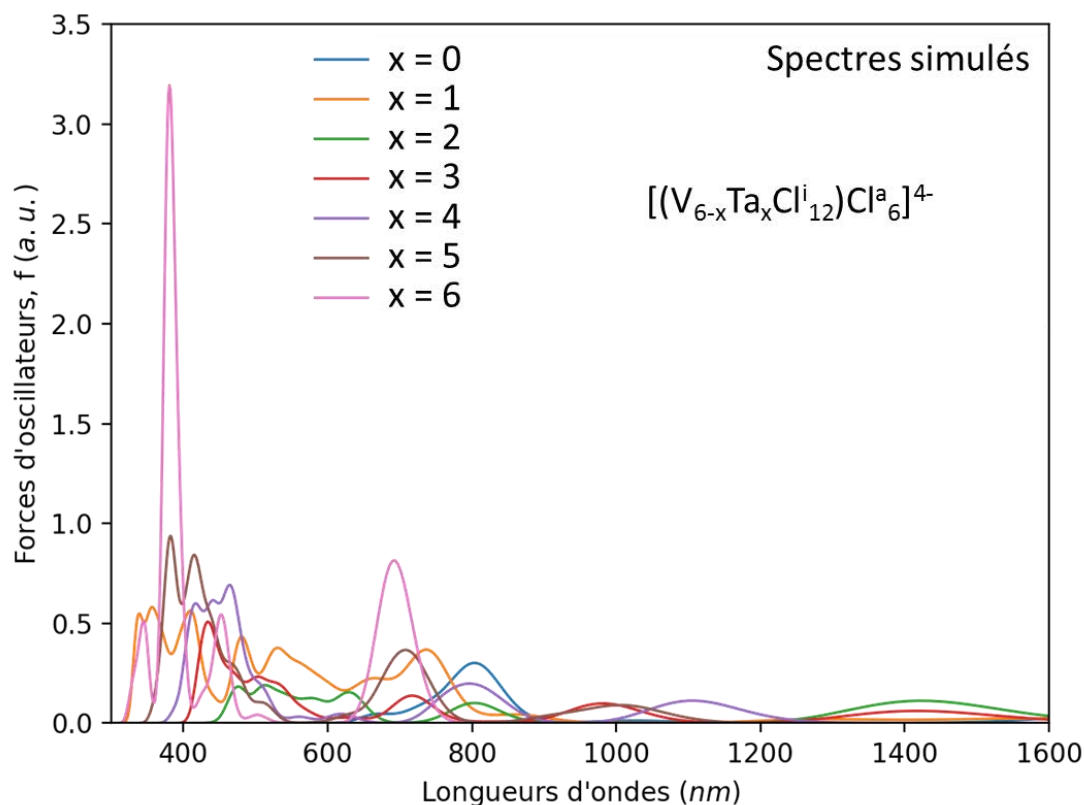


Figure 90. Simulation des spectres électroniques des clusters de formule $[(V_{6-x}Ta_xCl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4+}$ avec $0 < x < 6$. Une largeur à mi-hauteur arbitraire des pics d'absorption de 0,15 eV déterminée dans le chapitre 4 en lien avec les spectres expérimentaux a été choisie.

Les excitations électroniques calculées pour les motifs à clusters mixtes $[(V_{6-x}Ta_xCl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4+}$ avec $0 < x < 6$ sont beaucoup plus nombreuses et s'étendent sur un plus large domaine en énergie (NIR), que celles calculées pour le $[(Ta_6Cl^{i}_{12})Cl^a_6]^{4+}$. Les propriétés d'absorption simulées montrent qu'une absorption de la lumière visible assez importante est attendue, ce qui conduirait à des matériaux trop colorés. La poursuite des calculs dans l'UV ne sera pas réalisée, car ces compositions ont été écartées compte tenu de leur faible potentialité dans le NIR et le visible.

IV. Synthèse des composés à clusters mixtes $K_4[(Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12})X^a_6]$ ($0 \leq x \leq 6$, $X = Cl, Br$) et optimisation des conditions expérimentales

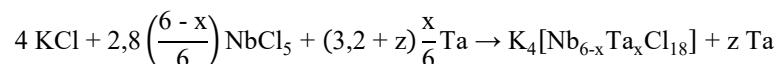
L'optimisation des conditions de synthèse conduite pour les composés $K_4[(M_6X^i_{12})X^a_6]$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$ a permis de démontrer qu'un excès de métal réducteur, ainsi qu'une diminution de la température, améliorent le rendement et la pureté des échantillons en comparaison des conditions initiales proposées par Koknat *et al.* [2] Ces résultats ont servi de

point de départ pour mener une optimisation des conditions de synthèse des composés $\text{Na}_4[(\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_{12})\text{Cl}_6^a]$ avec $0 \leq x \leq 6$ reportées par Preetz *et al.* [1]

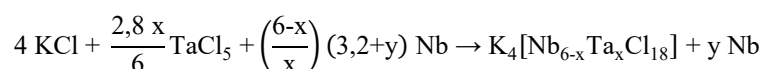
1. Optimisation de la méthode de synthèse

Les trois synthèses qui ont été réalisées sont décrites par les équations suivantes :

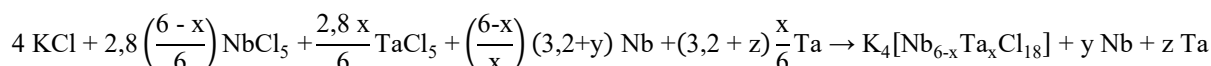
Équation 16. Synthèse de composés à clusters mixtes Nb/Ta via la réduction du chlorure de niobium (NbCl_5) par le tantale en excès (Ta) en présence de chlorure de potassium (KCl).



Équation 17. Synthèse de composés à clusters mixtes Nb/Ta via la réduction du chlorure de tantale (TaCl_5) par le niobium en excès (Nb) en présence de chlorure de potassium (KCl).



Équation 18. Synthèse de composés à clusters mixtes Nb/Ta via la réduction simultanée du chlorure de niobium et du chlorure de tantale (TaCl_5 et NbCl_5) par le tantale et le niobium en excès (Ta et Nb) en présence de chlorure de potassium (KCl).



Les manipulations sont réalisées sous atmosphère contrôlée d'argon, en boîte à gants. Les poudres de précurseurs y sont pesées, mélangées dans un mortier en agate jusqu'à obtenir un mélange homogène. Ce dernier est ensuite inséré dans un tube de synthèse en silice puis glissé dans un four tubulaire pour subir le traitement thermique (figure 91).

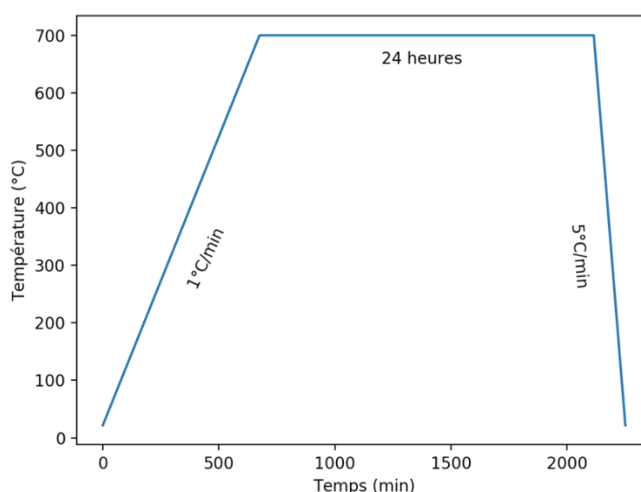


Figure 91. Traitement thermique type pour les synthèses.

En fin de synthèse, le tube est ouvert et les échantillons sont analysés par DRXP (figure 92).

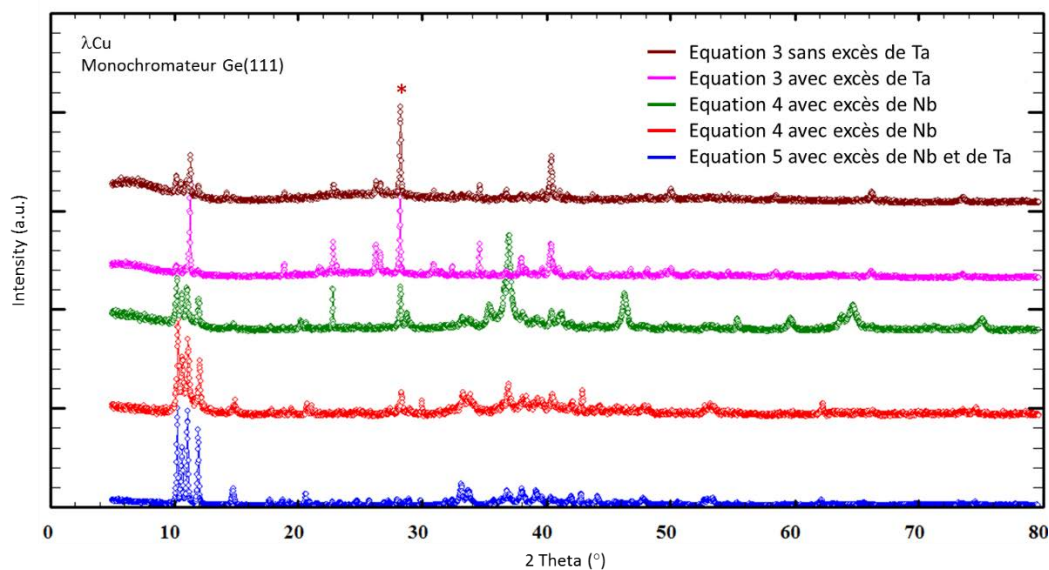


Figure 92. Diagrammes de DRXP des échantillons issus des différentes méthodes de synthèse. Le symbole « * » indique la position de la réflexion du plan (200) de la phase KCl.

Les synthèses s'appuyant sur les méthodes décrites par l'équation 16 et l'équation 17 conduisent à un diagramme DRXP qui montre un pic à $2\theta = 27^\circ$ de forte intensité, caractéristique de la réflexion du plan 200 de la phase KCl. Cela signifie que l'avancement de la réaction n'est pas total. De plus, en l'absence d'excès de métal réducteur, la phase à cluster ne se forme pas. Seule la méthode décrite par l'équation 18 conduit à l'absence de KCl et donc probablement à une synthèse quasi complète.

2. Influence de la température

L'effet de la température de synthèse a été sondé en comparant les diagrammes de DRXP des échantillons obtenus après un palier à 600°C , 700°C ou 800°C (figure 93).

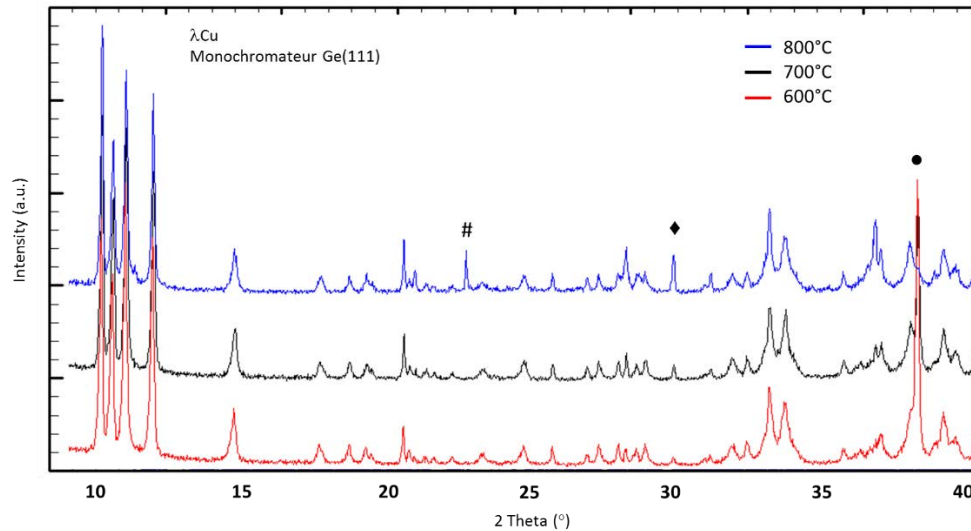


Figure 93. Diagrammes de DRXP des échantillons issus de la méthode de synthèse décrite par l'équation 5 pour différentes températures. « # » et « ♦ » indiquent la présence de phases secondaires. « ● » indique la présence de métal réducteur issu des précurseurs.

Les synthèses ont été réalisées à trois températures différentes, à savoir 600°C, 700°C et 800°C, pendant 24 heures. L'analyse des diagrammes DRXP de la figure 92 montre que pour une température de synthèse de 800°C, des phases secondaires sont présentes, ce qui indique une dégradation thermique. La présence de métal réducteur résiduelle est moindre à 700°C qu'à 600°C. Ces résultats indiquent donc, qu'une température de 700°C pour une durée de 24 heures conduit aux meilleurs résultats.

3. Influence du temps de palier à haute température

Pour terminer, une synthèse complémentaire a été réalisée avec un temps de palier à haute température de 72 heures (figure 94).

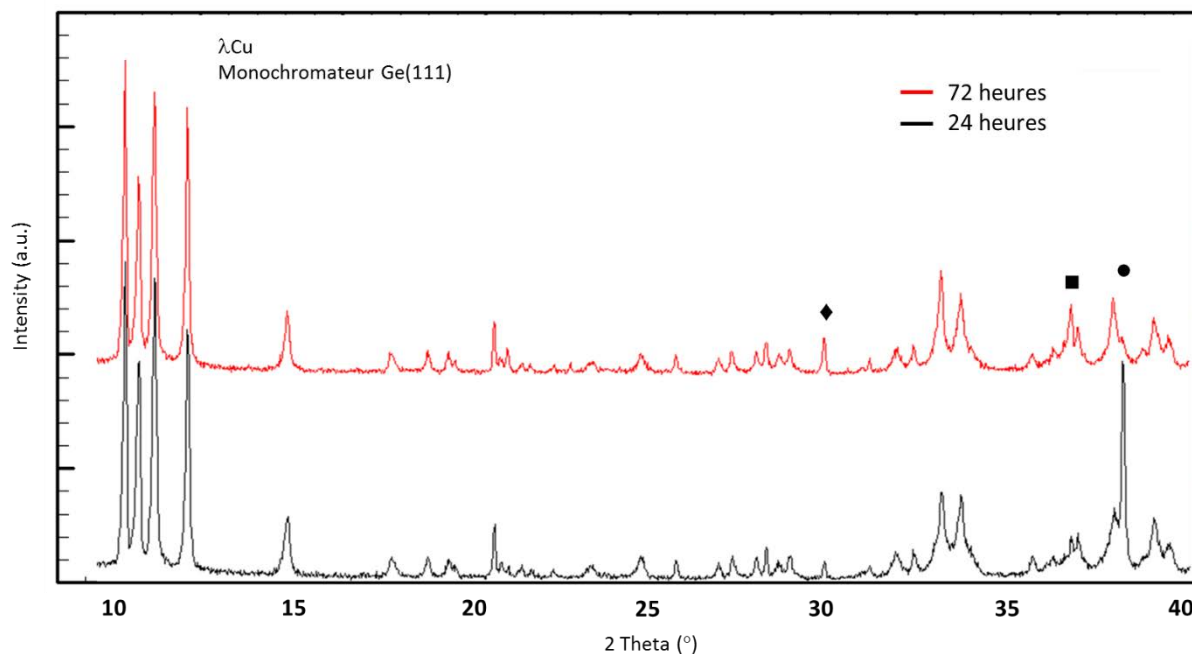


Figure 94. Diagrammes de DRXP des échantillons issus de la méthode de synthèse décrite par l'équation 5 pour différents temps de palier à 700°C. « ■ » et « ◆ » indiquent la présence de phases secondaires. « ● » indique la présence de métal réducteur issu des précurseurs.

L'analyse des diagrammes DRX de la figure 7 montre que l'allongement du temps de palier de 24 à 72 heures à 700°C conduit à la réaction de la totalité du métal précurseur, mais également que des phases secondaires se sont formées comme indiqué par les symboles « ◆ » et « ■ ». Le métal réducteur résiduel est facilement séparé du reste de la phase à clusters par filtration suite à la solubilisation du composé à cluster, ce qui n'est pas le cas des phases secondaires.

En conclusion, l'approche synthétique décrite par l'équation 18 conduite à 700°C pendant 24 heures présente les meilleurs résultats quant à l'obtention des composés à clusters mixtes $K_4[(Nb_{6-x}Ta_xX^{i}_{12})X^a_6]$ ($0 \leq x \leq 6$, $X = Cl, Br$).

4. Caractérisation par spectroscopie Raman

La pureté des échantillons ne permet pas de conduire une analyse par DRXP permettant de discriminer les différentes compositions chimiques au vu de la proximité des paramètres de maille (voir tableau 1).

Tableau 42. Données cristallographiques des phases à clusters caractérisés par DRX sur monocristal.

Composé	$K_4[(Nb_6Cl_{12})Cl_6]$ [3]	$K_4[(Nb_6Br_{12})Br_6]$ [4]	$K_4[(Ta_6Cl_{12})Cl_6]$ [5]
Masse molaire	1351,96 g/mol	2152,10 g/mol	1880,20 g/mol
Système, Groupe d'espace	Monoclinique, $C2/m$	Monoclinique, $C2/m$	Monoclinique, $C2/m$
a	9,97 (3) Å	10,427 (1) Å	9,9900 (12) Å
b	16,51 (5) Å	17,222 (3) Å	16,5228 (18) Å
c	9,47 (3) Å	10,996 (1) Å	9,4745 (10) Å
β	115,0 (1) °	124,84 °	115,005 (8) °
V	Å ³	1620,8 (5) Å ³	1417,3 (3) Å ³
Z	2	2	2

Les propriétés vibrationnelles peuvent être utilisées également pour les caractérisations des phases. Preetz *et al* [1] ont reportés les spectres infrarouges des composés synthétisés dans le FIR ($100\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$). Les spectres IR présentent un grand nombre de vibrations dans cette fenêtre énergétique rendant l'analyse difficile. Comme cela a pu être présenté pour les compositions au tantale ou au niobium, les vibrations actives en Raman sont moins nombreuses, ce qui permet une différenciation entre espèces. Les spectres Raman des poudres issues des synthèses des composés mixtes $[(Nb_{6-x}Ta_xX^{i}_{12})X^a_6]^{4+}$ ($1 \leq x \leq 5$; $X = Cl, Br$) qui ont été mesurés par Bertrand Lefeuvre (ISCR) sont présentés sur la figure 95.

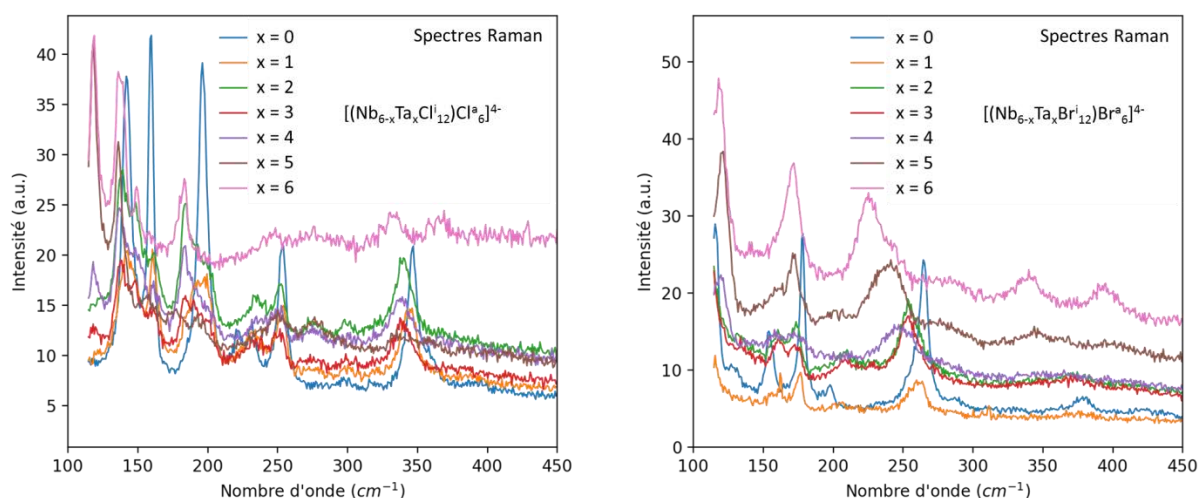


Figure 95. Superposition des spectres Raman mesurés sur les échantillons sous forme de poudre de composés à clusters mixtes de compositions supposées $[(Nb_{6-x}Ta_xCl_{12})Cl_6]^{4+}$ (gauche) et $[(Nb_{6-x}Ta_xBr_{12})Br_6]^{4+}$ (droite).

Les compositions limites ($x = 0$ et $x = 6$) sont rappelées à titre de comparaison. L'apparition/disparition de pics d'absorption avec le changement de composition est clairement remarquée par rapport aux compositions limites (voir par exemple $x = 2$) démontrant l'existence de clusters mixtes. Néanmoins, la largeur des pics d'absorption des échantillons pour certaines compositions (notamment $x = 4, 5$ pour $X = Br$) indique très probablement un mélange de motifs de compositions chimiques différentes.

V. Etude des motifs à clusters $K_4[(Nb_{6-x}Ta_xX^{i}_{12})X^a_6]$ ($0 \leq x \leq 6$, $X = Cl, Br$) en solution

Ces nouveaux composés ont été solubilisés dans différents solvants afin d'analyser les propriétés optiques. Dans des piluliers, 100 mg de chacun des quatorze échantillons sous forme de poudre ont été dissouts dans respectivement 5 mL d'eau, 5 mL d'éthanol et 5 mL d'acétone sous agitation et pendant une nuit, puis les solutions obtenues ont été filtrées. Les spectres d'absorption UV- VIS des quarante-deux solutions ont ensuite été mesurés sur un spectrophotomètre *Perkin-Elmer Lambda 1050* entre 300 nm et 1300 nm (figure 96). Comme pour les compositions au tantale et au niobium, des substitutions des ligands apicaux peuvent potentiellement avoir lieu en solution (voir chapitre 2), ainsi que des changements de degré d'oxydation. La nature de L (ligands apicaux) et le VEC sont discutés par la suite.

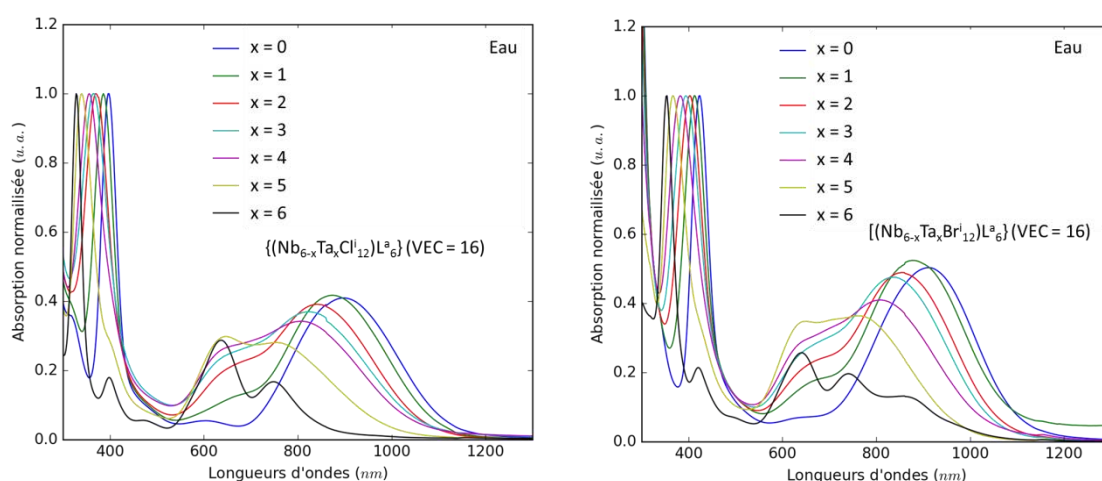


Figure 96. Spectres UV-VIS en absorption obtenus sur les solutions contenant des motifs à clusters de compositions supposées $[(Nb_{6-x}Ta_xCl_{12})L^a_6]^{4+}$ avec $X = Cl, Br$, $L = H_2O, OH$ et $0 \leq x \leq 6$ dissous dans l'eau.

Comme les spectres simulés par DFT, les solutions présentent des propriétés d'absorption intermédiaires entre celles des compositions extrêmes $\{(Nb_6X^{i}_{12})L^a_6\}$ (VEC = 16) et $\{(Ta_6X^{i}_{12})L^a_6\}$ (VEC = 16) avec $X = Cl, Br$ et $L = H_2O, OH$. Les pics d'absorption au-delà de 500 nm semblent être une combinaison des propriétés des deux compositions extrêmes. Il est donc impossible de savoir s'il s'agit de mélange des motifs des compositions extrêmes dans des rapports différents suivant la valeur de x donnée, ou bien les propriétés optiques de différents motifs mixtes superposées. En revanche, entre 300 nm et 500 nm, un pic intense différent pour chacune des solutions indique que les propriétés optiques sont bien celles de motifs mixtes qui évoluent en fonction de la valeur de x (figure 97).

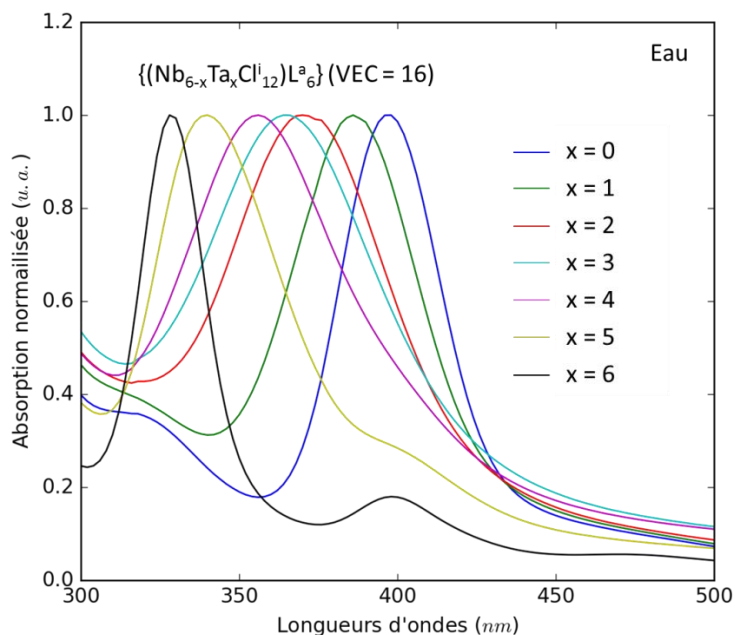


Figure 97. Spectres UV-VIS en absorption obtenus sur les solutions contenant les motifs à clusters de composition $[(Nb_{6-x}Ta_xCl_{12})L^a_6]^{4-}$ avec $0 \leq x \leq 6$ et $L = H_2O, OH$ dissous dans l'eau centrés sur les UV.

La figure 97 présente la comparaison entre le spectre du mélange des motifs $[(Nb_6Br_{12})L^a_6]^{4-}$ et $[(Ta_6Br_{12})L^a_6]^{3-}$ dans l'éthanol dans un rapport 4:2 et les spectres des motifs seuls dans l'éthanol.

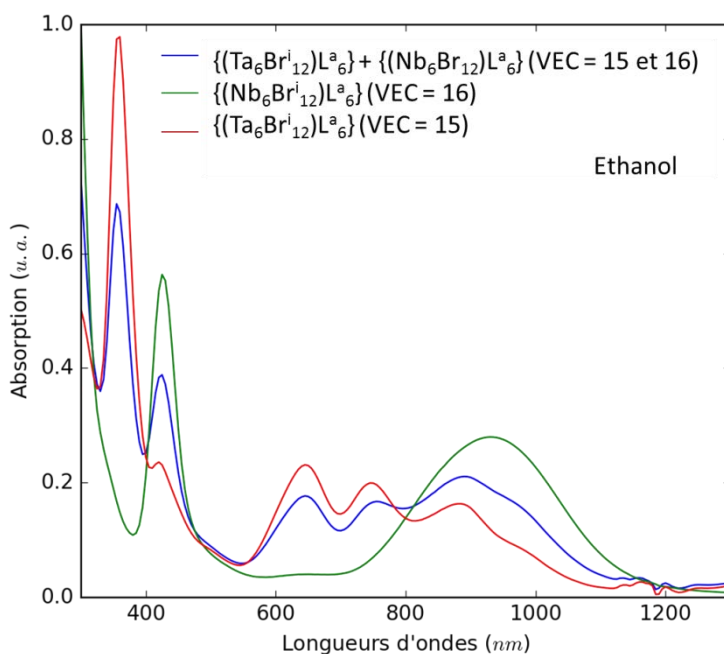


Figure 98. Spectres d'absorption UV-VIS de solutions contenant des motifs à clusters de composition supposées $[(Nb_6Br_{12})L^a_6]^{4-}$ et $[(Ta_6Br_{12})L^a_6]^{4-}$ avec $0 \leq x \leq 6$ et $L = H_2O, OH$ dissous dans l'éthanol d'une part et les deux solutions de $[(Nb_6Cl_{12})L^a_6]^{4-}$ et $[(Ta_6Cl_{12})L^a_6]^{3-}$ avec $L = H_2O, OH$ dissous dans l'éthanol d'autre part.

Ce test permet de mettre en évidence la forme attendue du spectre d'absorption d'un mélange et donc de pouvoir le différencier de celui d'une espèce nouvelle. Pour le mélange, les pics d'absorption au-delà de 500 nm se superposent pour former une large bande, tandis que les pics de l'espèce au tantale sont bien identifiables entre 600 et 800 nm (pas d'absorption de l'espèce au niobium dans cette zone). Afin de s'assurer de la présence de motifs mixtes, le spectre d'absorption de la solution contenant le motif mixte $[(\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{Br}_{12})\text{L}_6]^{4-}$ avec $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{OH}$ a été superposé avec celui du mélange contenant les motifs $[(\text{Nb}_6\text{Br}_{12})\text{L}_6]^{4-}$ et $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})\text{L}_6]^{3-}$ avec $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{OH}$ dans l'éthanol dans un rapport 4:2 pour en mesurer les propriétés d'absorption et le comparer (figure 99).

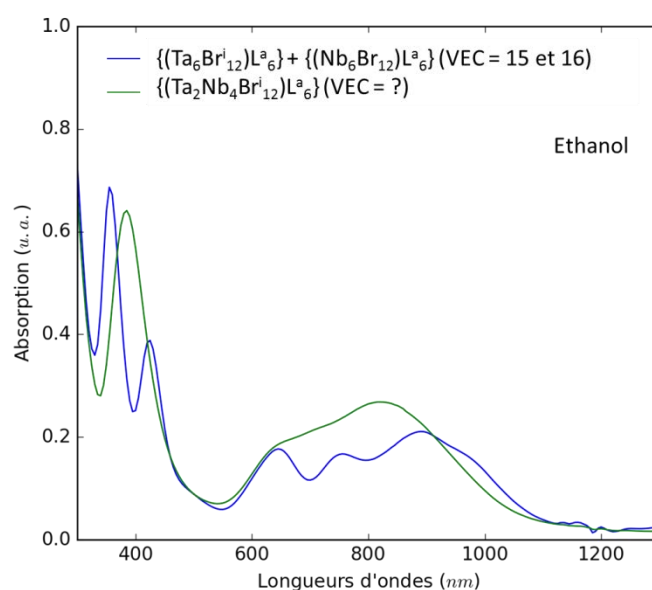


Figure 99. Spectres d'absorption UV-VIS obtenus sur les solutions contenant des motifs à clusters mixtes de composition supposée $[(\text{Ta}_2\text{Nb}_4\text{Br}_{12})\text{L}_6]^{4-}$ avec $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{OH}$ dissous dans l'éthanol d'une part et la solution contenant le mélange des motifs $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{L}_6]^{4-}$ et $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{L}_6]^{3-}$ avec $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{OH}$ dissous dans l'éthanol d'autre part.

La comparaison des propriétés d'absorption des deux solutions met en évidence la différence de propriétés optiques entre les motifs mixtes et les motifs non mixtes mélangés et l'intérêt de travailler avec les mixtes. Contrairement aux mélanges, les solutions contenant des motifs mixtes montrent une fenêtre de transmission optique plus large dans le visible tout en ayant des propriétés d'absorption très similaires à celle des mélanges de motifs non mixtes.

Afin d'apprécier le nuancier de couleur offert par la dissolution des composés à clusters mixtes, la couleur des solutions a été décrite dans l'espace colorimétrique définie par la Commission internationale de l'éclairage (CIE) en 1931.

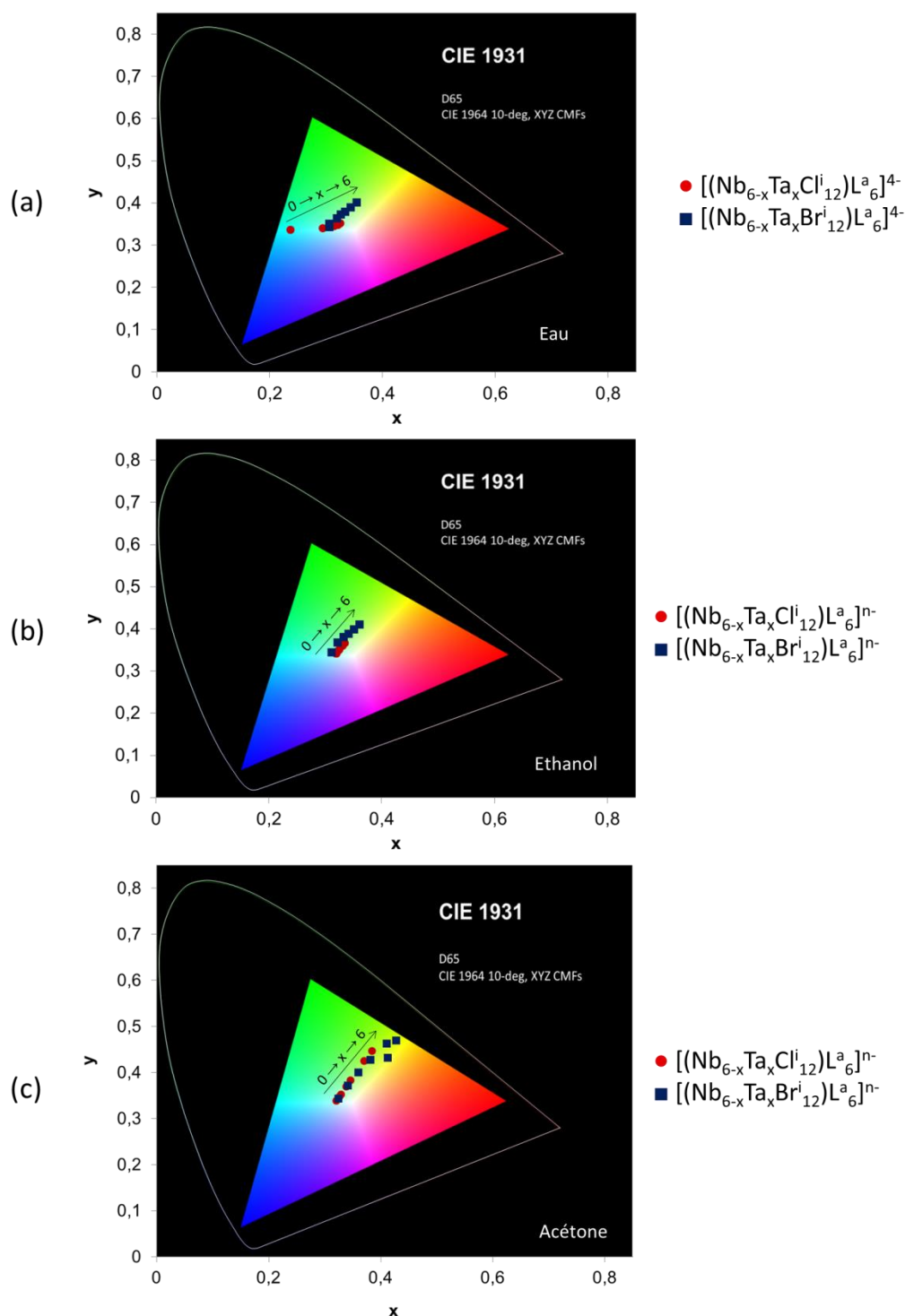


Figure 100. Couleur des solutions décrite dans l'espace colorimétrique défini par la CIE en 1931. (a) $[(\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{X}_{12})\text{L}_6^a]^{4-}$ avec X = Cl, Br, L = H₂O, OH et $0 \leq x \leq 6$ dans l'eau ; (b) $[(\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{X}_{12})\text{L}_6^a]^{4-}$ avec X = Cl, Br, L = H₂O, OH, et OH et $0 \leq x \leq 6$ dans l'éthanol ; $[(\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{X}_{12})\text{L}_6^a]^{4-}$ avec X = Cl, Br, L = Cl, Br et $0 \leq x \leq 6$ dans l'acétone.

Il semble que certaines solutions contiennent un mélange d'espèces de par la largeur des pics (en particulier pour $x = 4$ et 5) et cela rend impossible l'identification de l'état d'oxydation des motifs en question. Afin de vérifier ces deux points, les solutions ont été analysées par spectrométrie de masse. Comme pour les solutions étudiées dans le chapitre 2, les mesures et les analyses des données ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut Lumière-Matière de l'université de Lyon 1. Les mesures ont été effectuées sur un instrument commercial avec une source ESI (ionisation par électronébuliseur) de type « QTOF ». Les échantillons ont été préparés de manière à atteindre une concentration en clusters d'environ $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans l'eau. Pour chacune des solutions, les mesures ont été faites avec la source en mode positif, puis en mode négatif afin de détecter respectivement les espèces négatives et les espèces positives (Tableau 43).

Tableau 43. Récapitulatif des résultats obtenus suite aux mesures par spectrométrie de masse faites sur les solutions issues de la dissolution dans l'eau des composés à clusters de composition $\text{K}_4[(\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{Br}^i_{12})\text{Br}^a_6]$ et $\text{K}_4[(\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{Cl}^i_{12})\text{Cl}^a_6]$. \times = ions présents ; - = ions absents ; \square = ions majoritaires ; \blacksquare = deuxième ions majoritaires ; * = ion du type $[(\text{Nb}_{(6-x)}\text{Ta}_x)\text{X}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_5(\text{OH})_1]^+$ présent avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; # = les deux ions majoritaires sont très proches en intensité et l'ion avec = 2 en troisième position ; \square = pollution au niobium ayant mené à la présence de l'ion avec $x = 5$.

Espèces identifiées	$[(\text{Nb}_{(6-x)}\text{Ta}_x)\text{Cl}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$						
	x = 0	x = 1	x = 2	x = 3	x = 4	x = 5	x = 6
$[\text{Nb}_6\text{Cl}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$	$\times \square$	$\times \blacksquare$	\times	\times	\times	\times	-
$[(\text{Nb}_5\text{Ta}_1)\text{Cl}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$	-	$\times \square$	$\times \blacksquare$	\times	\times	\times	-
$[(\text{Nb}_4\text{Ta}_2)\text{Cl}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$	-	$\times \blacksquare$	$\times \square$	$\times \square$	\times	\times	-
$[(\text{Nb}_3\text{Ta}_3)\text{Cl}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$	-	\times	\times	$\times \blacksquare$	$\times \square$	\times	-
$[(\text{Nb}_2\text{Ta}_4)\text{Cl}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$	-	\times	\times	\times	$\times \blacksquare$	$\times \blacksquare$	-
$[(\text{Nb}_1\text{Ta}_5)\text{Cl}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$	-	-	\times	\times	\times	$\times \square$	-
$[\text{Ta}_6\text{Cl}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$	-	-	-	\times	\times	\times	$\times \square$
Remarques	*	*	Les molécules d'eau sont faiblement liées au cœur $\{\text{M}_6\}$				

Espèces identifiées	$[(\text{Nb}_{(6-x)}\text{Ta}_x)\text{Br}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$						
	x = 0	x = 1	x = 2	x = 3	x = 4	x = 5	x = 6
$[\text{Nb}_6\text{Br}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$	$\times \square$	$\times \blacksquare$	\times	\times	\times	\times	-
$[(\text{Nb}_5\text{Ta}_1)\text{Br}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$	-	$\times \square$	$\times \blacksquare$	\times	\times	\times	-
$[(\text{Nb}_4\text{Ta}_2)\text{Br}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$	-	\times	$\times \square$	$\times \blacksquare$	\times	\times	-
$[(\text{Nb}_3\text{Ta}_3)\text{Br}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$	-	\times	\times	$\times \square$	$\times \blacksquare$	$\times \blacksquare$	-
$[(\text{Nb}_2\text{Ta}_4)\text{Br}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$	-	\times	\times	\times	$\times \square$	$\times \square$	-
$[(\text{Nb}_1\text{Ta}_5)\text{Br}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$	-	\times	\times	\times	\times	$\times \square$	-
$[\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$	-	-	\times	\times	\times	\times	$\times \square$
Remarques	*	#			\square		
Remarques	Les molécules d'eau sont faiblement liées au cœur $\{\text{M}_6\}$ et des dimérisations sont observées						

Chapitre 5 – Recherche et incorporation de nouvelles compositions de motifs à clusters assistées par une approche quantique

Les mesures effectuées par spectrométrie de masse révèlent la présence de nombreuses espèces ioniques de VEC = 16 en solution dans l'eau. Cela explique la largeur des pics dans le domaine des UV remarquée sur les spectres d'absorption de certaines solutions.

Aucune espèce anionique n'est mesurée et à l'exception du complexe $[(\text{Nb}_{(6-x)}\text{Ta}_x)\text{X}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_5(\text{OH})_1]^+$, toutes les espèces cationiques mesurées en solution sont du type $[(\text{Nb}_{(6-x)}\text{Ta}_x)\text{X}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$ avec $X = \text{Cl}, \text{Br}$.

En général, pour les composés bromés, l'ion présentant le signal le plus intense est celui pour la composition visée et le second le plus intense est celui pour la composition avec la valeur de x inférieure. Pour les composés chlorés, l'ion présentant le signal le plus intense est aussi celui pour la composition visée sauf pour les motifs avec $x = 3$ et 4 pour lesquels c'est le motif avec la valeur de x supérieure qui domine. Les tendances pour les ions secondaires sont aussi en faveur d'une majorité de motifs avec la valeur de x inférieure, sauf encore une fois pour les motifs avec $x = 3$ et 4 pour lesquels le second ion majoritaire est le motif avec la valeur de x supérieure. Les exceptions observées pour les motifs chlorés avec $x = 3$ et 4 proviennent certainement d'incertitudes sur les pesées des précurseurs de synthèses.

Les mesures sur les solutions issues de la dissolution des composés à clusters mixtes dans l'éthanol et l'acétone seront menées prochainement. Ces mesures pourront être comparées directement avec les mesures faites pour les motifs à cluster de cœur $\{\text{M}_6\}$ étudiés dans le cadre du chapitre 2. Pour le moment, les résultats obtenus confirment nos conclusions quant aux mécanismes de substitution opérant lors de la dissolution des composés à clusters en solution. Les mesures dans l'éthanol et l'acétone permettront de mettre à l'épreuve les mécanismes d'oxydation et la compétition entre substitution et oxydation.

VI. Incorporation des motifs à clusters mixtes $\text{K}_4[(\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{X}^i_{12})\text{X}^a_6]$ ($0 \leq x \leq 6$, $X = \text{Cl}, \text{Br}$) dans une matrice silice-PEG

1. Synthèse de la matrice et incorporation des motifs

L'incorporation des motifs à clusters mixtes dans la matrice hybride silice-PEG a ensuite été effectuée en s'appuyant sur les résultats du chapitre 4. De l'acide chlorhydrique est ajouté à un mélange contenant 2,34 g (0,13 mol) d'eau et 1,50 g ($3,0 \cdot 10^{-2}$ mol) d'éthanol jusqu'à l'obtention d'un pH de 2 (agitation à 350 tours/min). Sont ajoutés à cette solution 100 mg de

Chapitre 5 – Recherche et incorporation de nouvelles compositions de motifs à clusters assistées par une approche quantique

composés, puis elle est portée à 80°C pendant une nuit. La solution est filtrée, puis 0,98 g ($1,6 \cdot 10^{-3}$ mol) de PEG (600 g.mol⁻¹) est ajouté. Une fois la solution homogénéisée, 3,384 g ($1,6 \cdot 10^{-2}$ mol) de TEOS sont finalement introduits. La solution est agitée à 350 tours/min pendant la nuit. Pour les échantillons présentés sur la figure 100, 0,7 mL de sol est déposé sur un substrat par le procédé flow coating.



Figure 101. Photographie des films juste après dépôt.

2. Séchage des films

Le protocole expérimental ayant mené aux résultats présentés ci-dessous est en cours d'optimisation et fera l'objet de développement dans le cadre de l'ANR CLIMATE. La figure 101 présente les résultats préliminaires obtenus en appliquant le protocole expérimental d'incorporation établi pour $\{M_6X^{i}_{12}\}L^a_6$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$ et $L = H_2O, OH$). Les films ont été soumis à deux protocoles de séchage ; à l'air à température ambiante et à 50°C sur une plaque chauffante à l'air pour les autres (figure 102).

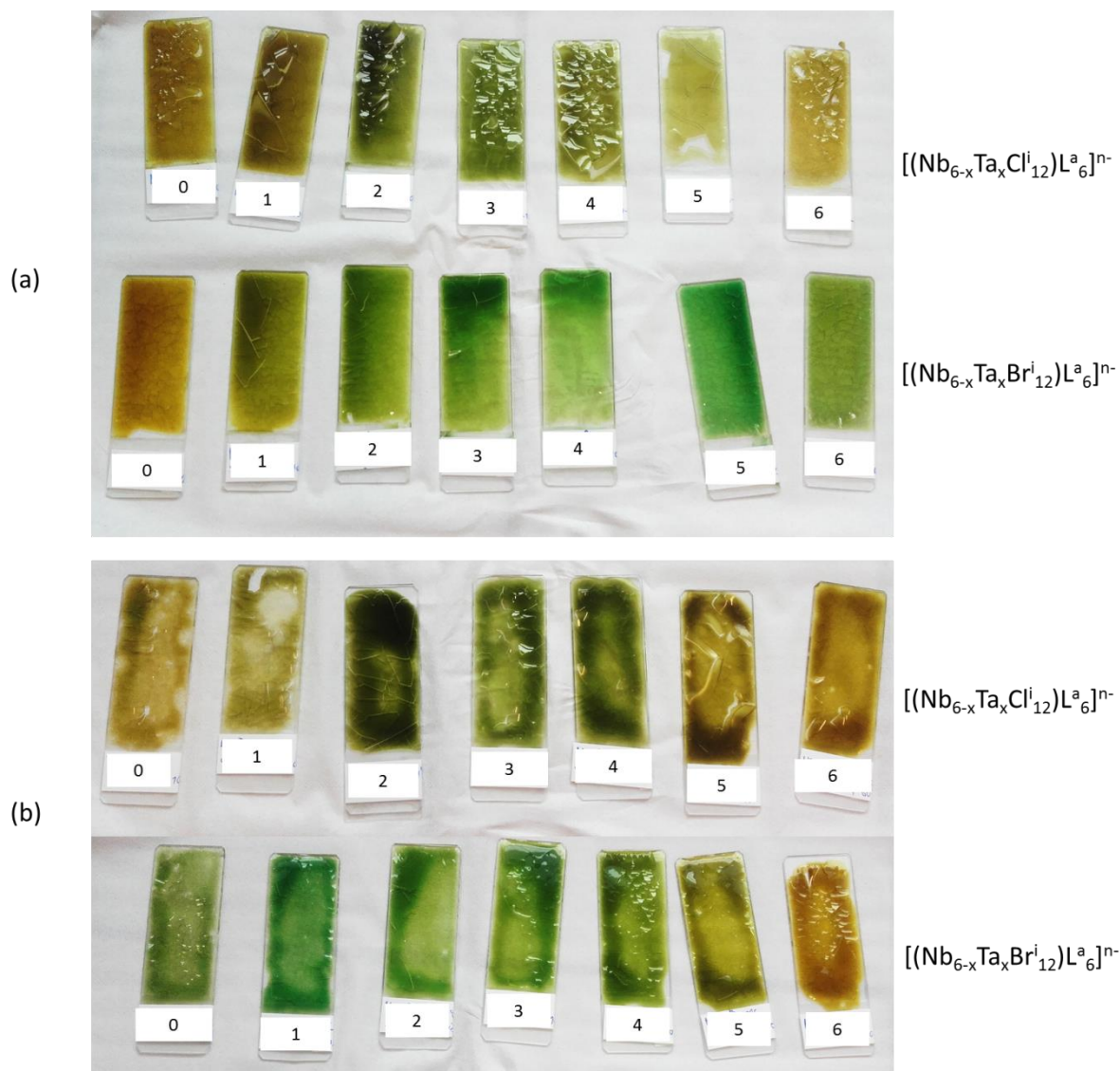


Figure 102. Photographie des films juste après séchage. (a) Séchage à l'air à température ambiante et (b) Séchage à 50°C sur plaque chauffante à l'air. Les films les plus épais ont craquelé lors du séchage.

Comme cela avait été observé lors du chapitre précédent lors de l'incorporation des motifs à clusters $\{(\text{M}_6\text{X}_{12})\text{L}_6^a\}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ et $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{OH}$), les clusters métalliques sont oxydés durant le séchage. L'oxydation est plus avancée dans le cadre d'un séchage à plus haute température, cependant elle est moins marquée lorsque les films contiennent des motifs à clusters mixtes.

VII. Conclusion

Le but de ce chapitre était de rechercher de nouveaux motifs à clusters dans le but d'améliorer les propriétés optiques des films. Les nouveaux motifs issus de ce travail présentent un cœur de composition mixte $\{\text{M}_{6-x}\text{M}'_x\}$, ce qui permet d'atteindre deux niveaux de modulation des

Chapitre 5 – Recherche et incorporation de nouvelles compositions de motifs à clusters assistées par une approche quantique

propriétés d'absorption. Premièrement, les propriétés d'absorption sont modulées par l'apparente combinaison des propriétés issues de deux métaux de nature différente. Les calculs qui ont été réalisés sur les clusters $\{\text{Nb}_6\}$ et $\{\text{Ta}_6\}$ dans le chapitre 4, puis la comparaison avec ceux réalisés sur les clusters $\{\text{M}_{6-x}\text{M}'_x\}$ dans ce chapitre, tendent à montrer que les propriétés sont assez proches des composés non mixtes, mais pas tout à fait les mêmes. En effet, l'association de ces deux métaux permet de nouvelles excitations électroniques et dans un second temps elle permet de contrôler la symétrie des clusters. Deuxièmement, la modulation des propriétés d'absorption par les mécanismes de substitution et/ou d'oxydation sont toujours permises.

L'approche de ce chapitre a été d'effectuer des calculs préliminaires des excitations électroniques des composés hypothétiques. L'objectif est de réduire le temps inhérent à l'optimisation des conditions expérimentales de synthèse de nouveaux composés en ciblant uniquement les composés d'intérêt. Ainsi, la série $[(\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_{12}^i)\text{Cl}_6^a]^{4-}$ a été développée expérimentalement tandis que la série $[(\text{V}_{6-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_{12}^i)\text{Cl}_6^a]^{4-}$ a été écartée. Les recherches actuelles se tournent vers des compositions mixtes avec d'autres métaux 3d avec la même approche (projet ANR en cours).

VIII. Références

- [1] W. Preetz and K. Harder, *Z. anorg. allg. Chem.*, 597, 163-172 (1991)
- [2] F. W. Koknat, J. A. Parsons and A. Vongvusharintra, *Inorg. Chem*, 13, 1699-1702 (1974)
- [3] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *ZAAC*, 361, 235-246 (1968)
- [4] F. Ueno and A. Simon, *Acta Cryst. C*, 41, 308-310 (1985)
- [5] L. Jongen and G. Meyer, *Acta Cryst. E*, 60, i100-i101 (2004)

IX. Annexes

Annexe 1 : Coordonnées cartésiennes de la position des atomes dans les motifs étudiés

[(Ta ₅ Nb ₁)Cl ₁₈] ⁴⁺			
Atomes	x	y	z
Nb	-0.032602	-2.103400	0.180981
Ta	0.115267	0.065424	2.185223
Cl	0.125115	-2.378325	2.674401
Cl	0.156572	2.550564	2.489429
Cl	-2.517805	-2.438742	0.353271
Cl	2.447715	-2.483644	0.033515
Cl	-2.324664	0.103396	2.730332
Ta	-2.094969	0.014726	0.242751
Ta	-0.152469	-0.073594	-1.965797
Cl	-2.641579	-0.062354	-2.195946
Cl	2.287376	-0.107175	-2.511404
Cl	-2.467083	2.490402	0.183486
Ta	-0.004846	2.072925	0.039154
Cl	-0.161409	2.386033	-2.437710
Cl	-0.195560	-2.544066	-2.288514
Cl	2.462709	2.445949	-0.133447
Cl	2.604429	0.058495	2.414981
Ta	2.057929	-0.022932	-0.023557
Cl	0.287076	0.181107	4.865114
Cl	4.740702	-0.020759	-0.195488
Cl	0.013824	4.762900	-0.050711
Cl	-0.323841	-0.137054	-4.647923
Cl	-4.777400	0.064785	0.412965
Cl	-0.051188	-4.821648	0.271624

[(Ta ₁ Nb ₅)Cl ₁₈] ⁴⁺			
Atomes	x	y	z
Ta	-0.051434	-2.084642	0.161742
Nb	0.091230	0.055259	2.214652
Cl	0.069490	-2.417820	2.620631
Cl	0.150521	2.531110	2.515157
Cl	-2.507297	-2.434217	0.298368
Cl	2.391571	-2.519447	0.045022
Cl	-2.358848	0.104896	2.704941
Nb	-2.124174	0.041202	0.217951
Nb	-0.128409	-0.046233	-1.996216
Cl	-2.615880	-0.015942	-2.231494
Cl	2.321663	-0.102151	-2.486729
Cl	-2.447442	2.514646	0.175557
Nb	0.015185	2.114583	0.056416
Cl	-0.108340	2.412636	-2.420282
Cl	-0.186324	-2.535911	-2.277414
Cl	2.489004	2.429071	-0.081590
Cl	2.578912	0.018641	2.450252
Nb	2.087376	-0.032188	0.000337
Cl	0.229709	0.095132	4.920402
Cl	4.792542	-0.102762	-0.137382
Cl	0.057374	4.820586	-0.008467
Cl	-0.269576	-0.135958	-4.700768
Cl	-4.830419	0.061712	0.356809
Cl	-0.093131	-4.769193	0.238834

[(Ta ₄ Nb ₂)Cl ₁₈] ⁴⁺ (cis)			
Atomes	x	y	z
Nb	-0.038875	-2.105500	0.187284
Nb	0.106256	0.068647	2.211960
Cl	0.104720	-2.392907	2.670074
Cl	0.152107	2.568467	2.476987
Cl	-2.523271	-2.428702	0.343824
Cl	2.438096	-2.488394	0.050525
Cl	-2.353899	0.113816	2.709746
Ta	-2.098406	0.020927	0.236543
Ta	-0.141676	-0.075257	-1.962412
Cl	-2.627720	-0.056422	-2.206704
Cl	2.298901	-0.116277	-2.496571
Cl	-2.457317	2.494948	0.169899

[(Ta ₄ Nb ₂)Cl ₁₈] ⁴⁺ (trans)			
Atomes	x	y	z
Nb	-0.051456	-2.100516	0.174145
Ta	0.089466	0.061933	2.189383
Cl	0.072158	-2.384786	2.666145
Cl	0.149312	2.532094	2.515326
Cl	-2.539342	-2.415527	0.313447
Cl	2.425027	-2.501137	0.057897
Cl	-2.354199	0.116343	2.698162
Ta	-2.099081	0.036026	0.216366
Ta	-0.126703	-0.062054	-1.970372
Cl	-2.609368	-0.030230	-2.226721
Cl	2.316905	-0.116316	-2.479170
Cl	-2.462204	2.501549	0.161694

Chapitre 5 – Recherche et incorporation de nouvelles compositions de motifs à clusters assistées par une approche quantique

Ta	0.002133	2.075658	0.040673	Nb	0.014098	2.100533	0.044856
Cl	-0.140910	2.381415	-2.438310	Cl	-0.109252	2.384703	-2.447269
Cl	-0.190725	-2.543844	-2.283999	Cl	-0.186560	-2.532446	-2.296348
Cl	2.468895	2.435865	-0.120727	Cl	2.501709	2.415702	-0.094567
Cl	2.607611	0.053190	2.418031	Cl	2.572320	0.030266	2.445569
Ta	2.062148	-0.029341	-0.008569	Ta	2.061802	-0.035811	0.002520
Cl	0.265684	0.188564	4.919964	Cl	0.227250	0.140879	4.870570
Cl	4.741176	-0.037412	-0.190369	Cl	4.743600	-0.080575	-0.135420
Cl	0.026362	4.761152	-0.078975	Cl	0.057065	4.817345	-0.037153
Cl	-0.300233	-0.141314	-4.645007	Cl	-0.264378	-0.141232	-4.651165
Cl	-4.780211	0.076372	0.368646	Cl	-4.780669	0.083509	0.352299
Cl	-0.067545	-4.820643	0.264217	Cl	-0.094198	-4.817242	0.266534

[(Ta ₃ Nb ₃)Cl ₁₈] ⁴⁺ (fac)			
Atomes	x	y	z
Nb	-0.029195	-2.108790	0.176764
Nb	0.105640	0.058195	2.215026
Cl	0.106486	-2.402945	2.655843
Cl	0.141186	2.554221	2.488053
Cl	-2.514962	-2.434498	0.325971
Cl	2.437094	-2.498335	0.044664
Cl	-2.357660	0.094749	2.702933
Ta	-2.094655	0.014497	0.231868
Ta	-0.132479	-0.066092	-1.966327
Cl	-2.619300	-0.051793	-2.210768
Cl	2.294542	-0.097224	-2.507478
Cl	-2.460960	2.485929	0.176692
Ta	0.001382	2.078736	0.051231
Cl	-0.139506	2.390839	-2.423964
Cl	-0.177293	-2.530418	-2.294411
Cl	2.453620	2.459406	-0.103805
Cl	2.595489	0.049680	2.441412
Nb	2.088605	-0.023068	-0.005959
Cl	0.229724	0.166003	4.922648
Cl	4.794732	-0.019239	-0.186962
Cl	-0.004021	4.763170	-0.051298
Cl	-0.308538	-0.121176	-4.646038
Cl	-4.777692	0.061847	0.358854
Cl	-0.078939	-4.820684	0.241777

[(Ta ₃ Nb ₃)Cl ₁₈] ⁴⁺ (mer)			
Atomes	x	y	z
Ta	-0.070490	-2.086005	0.133430
Ta	0.095836	0.025539	2.185415
Cl	0.056741	-2.433634	2.603529
Cl	0.178942	2.494560	2.535167
Cl	-2.532824	-2.419320	0.276869
Cl	2.372855	-2.544633	0.006709
Cl	-2.335824	0.093503	2.722631
Nb	-2.119275	0.053892	0.220680
Nb	-0.135211	-0.025701	-1.997033
Cl	-2.628182	0.033806	-2.228659
Cl	2.317990	-0.093863	-2.499644
Cl	-2.409945	2.544899	0.208253
Ta	0.032892	2.085946	0.075712
Cl	-0.092437	2.451342	-2.378605
Cl	-0.215827	-2.511885	-2.310005
Cl	2.495997	2.419098	-0.061560
Cl	2.571135	-0.032507	2.454296
Nb	2.081385	-0.053916	-0.009631
Cl	0.242602	0.059229	4.867050
Cl	4.793384	-0.122629	-0.127664
Cl	0.101471	4.768035	0.063961
Cl	-0.285736	-0.058266	-4.704388
Cl	-4.827652	0.122758	0.395731
Cl	-0.134526	-4.767239	0.204485

[(Ta ₂ Nb ₄)Cl ₁₈] ⁴⁺ (cis)			
Atomes	x	y	z
Nb	-0.049176	-2.105527	0.161605
Nb	0.089887	0.046551	2.218535

[(Ta ₂ Nb ₄)Cl ₁₈] ⁴⁺ (trans)			
Atomes	x	y	z
Ta	-0.072321	-2.089548	0.156130
Nb	0.095576	0.044035	2.211739

Chapitre 5 – Recherche et incorporation de nouvelles compositions de motifs à clusters assistées par une approche quantique

Cl	0.064366	-2.419111	2.637481	Cl	0.048823	-2.428148	2.615189
Cl	0.146579	2.528300	2.523815	Cl	0.178836	2.531327	2.504428
Cl	-2.536184	-2.410223	0.289287	Cl	-2.532523	-2.413718	0.297228
Cl	2.412098	-2.517756	0.046491	Cl	2.367391	-2.544611	0.033344
Cl	-2.374318	0.098720	2.683297	Cl	-2.354880	0.119941	2.713315
Ta	-2.097967	0.037341	0.216154	Nb	-2.120591	0.057004	0.223094
Ta	-0.116417	-0.045731	-1.970530	Nb	-0.133109	-0.043767	-1.992696
Cl	-2.598456	-0.009745	-2.228749	Cl	-2.622847	0.016508	-2.228001
Cl	2.312178	-0.098358	-2.487206	Cl	2.317444	-0.119223	-2.494179
Cl	-2.454629	2.498633	0.176178	Cl	-2.404802	2.545651	0.187265
Nb	0.020890	2.105697	0.064853	Ta	0.035169	2.089810	0.062647
Cl	-0.098520	2.400165	-2.423581	Cl	-0.088271	2.427706	-2.395851
Cl	-0.181356	-2.508839	-2.311189	Cl	-0.217619	-2.530446	-2.285525
Cl	2.494675	2.429642	-0.068021	Cl	2.495384	2.413453	-0.076012
Cl	2.574412	0.011392	2.459107	Cl	2.585676	-0.016694	2.446953
Nb	2.091671	-0.037606	0.010205	Nb	2.083210	-0.056741	-0.003823
Cl	0.194630	0.107015	4.925334	Cl	0.242042	0.100110	4.918210
Cl	4.795834	-0.085828	-0.148298	Cl	4.791310	-0.130195	-0.149221
Cl	0.036732	4.816868	-0.021233	Cl	0.103093	4.771856	-0.001308
Cl	-0.271812	-0.103857	-4.649091	Cl	-0.279445	-0.099229	-4.701323
Cl	-4.779178	0.083350	0.323906	Cl	-4.827263	0.129682	0.368944
Cl	-0.122637	-4.818082	0.208380	Cl	-0.136981	-4.771753	0.226182

$[V_6Cl_{18}]^{4+}$			
Atomes	x	y	z
V	-0.032602	-2.103400	0.180981
V	0.115267	0.065424	2.185223
Cl	0.125115	-2.378325	2.674401
Cl	0.156572	2.550564	2.489429
Cl	-2.517805	-2.438742	0.353271
Cl	2.447715	-2.483644	0.033515
Cl	-2.324664	0.103396	2.730332
V	-2.094969	0.014726	0.242751
V	-0.152469	-0.073594	-1.965797
Cl	-2.641579	-0.062354	-2.195946
Cl	2.287376	-0.107175	-2.511404
Cl	-2.467083	2.490402	0.183486
V	-0.004846	2.072925	0.039154
Cl	-0.161409	2.386033	-2.437710
Cl	-0.195560	-2.544066	-2.288514
Cl	2.462709	2.445949	-0.133447
Cl	2.604429	0.058495	2.414981
V	2.057929	-0.022932	-0.023557
Cl	0.287076	0.181107	4.865114

Chapitre 5 – Recherche et incorporation de nouvelles compositions de motifs à clusters assistées par une approche quantique

Cl	4.740702	-0.020759	-0.195488
Cl	0.013824	4.762900	-0.050711
Cl	-0.323841	-0.137054	-4.647923
Cl	-4.777400	0.064785	0.412965
Cl	-0.051188	-4.821648	0.271624

[(Ta ₅ V ₁)Cl ₁₈] ⁴⁺			
Atomes	x	y	z
V	-0.031529	-2.005457	0.177285
Ta	0.114775	0.061297	2.178649
Cl	0.119041	-2.361125	2.564471
Cl	0.156734	2.550894	2.493864
Cl	-2.408624	-2.418810	0.345226
Cl	2.339217	-2.461808	0.039153
Cl	-2.318827	0.097896	2.724002
Ta	-2.088540	0.010845	0.242482
Ta	-0.152168	-0.077090	-1.959300
Cl	-2.635236	-0.066307	-2.189928
Cl	2.281662	-0.111073	-2.504755
Cl	-2.471458	2.490723	0.183991
Ta	-0.004846	2.083137	0.038761
Cl	-0.161490	2.386267	-2.441980
Cl	-0.188640	-2.519545	-2.180744
Cl	2.467061	2.446226	-0.133084
Cl	2.597652	0.053375	2.409343
Ta	2.051369	-0.026713	-0.023119
Cl	0.285996	0.144791	4.852279
Cl	4.726303	-0.055870	-0.192450
Cl	0.013315	4.766498	-0.051158
Cl	-0.323676	-0.171410	-4.632564
Cl	-4.763492	0.029197	0.414043
Cl	-0.051299	-4.842926	0.272263

[(Ta ₁ V ₅)Cl ₁₈] ⁴⁺			
Atomes	x	y	z
V	-0.032586	-2.093201	0.180937
V	0.116419	0.050988	2.203541
Cl	0.114547	-2.242626	2.496343
Cl	0.151365	2.429114	2.431700
Cl	-2.343549	-2.298738	0.336226
Cl	2.275139	-2.341192	0.040047
Cl	-2.183304	0.103014	2.569539
V	-2.113834	0.000321	0.244225
V	-0.153807	-0.089325	-1.983298
Cl	-2.480819	-0.051709	-2.054938
Cl	2.145813	-0.093624	-2.351229
Cl	-2.405927	2.370893	0.182800
Ta	-0.004637	2.116858	0.038059
Cl	-0.156663	2.268985	-2.371210
Cl	-0.182779	-2.397203	-2.119648
Cl	2.399757	2.327286	-0.123944
Cl	2.443981	0.061059	2.272974
V	2.076514	-0.038663	-0.024655
Cl	0.273957	0.115708	4.650666
Cl	4.523845	-0.077068	-0.181574
Cl	0.011562	4.605278	-0.044909
Cl	-0.310366	-0.187446	-4.429272
Cl	-4.561812	0.005119	0.400198
Cl	-0.049517	-4.540818	0.264154

[(Ta ₄ V ₂)Cl ₁₈] ⁴⁺ (cis)			
Atomes	x	y	z
V	-0.029686	-2.009189	0.177357
Ta	0.102188	0.057060	2.170922
Cl	0.116879	-2.356018	2.552838
Cl	0.145179	2.538790	2.486178
Cl	-2.370437	-2.328163	0.340666
Cl	2.348120	-2.456433	0.038252
Cl	-2.298016	0.090034	2.626679
V	-2.025362	0.012272	0.238250
Ta	-0.163881	-0.081108	-1.949520

[(Ta ₄ V ₂)Cl ₁₈] ⁴⁺ (trans)			
Atomes	x	y	z
V	-0.031775	-2.019352	0.178030
Ta	0.114587	0.069350	2.174095
Cl	0.119250	-2.356210	2.569419
Cl	0.151778	2.515545	2.404273
Cl	-2.413567	-2.414132	0.345520
Cl	2.343984	-2.457229	0.038844
Cl	-2.310358	0.104158	2.714410
Ta	-2.084224	0.018843	0.242003
Ta	-0.151829	-0.069142	-1.955194

Chapitre 5 – Recherche et incorporation de nouvelles compositions de motifs à clusters assistées par une approche quantique

Cl	-2.602568	-0.069049	-2.095394
Cl	2.275975	-0.105214	-2.506931
Cl	-2.444423	2.398539	0.185219
Ta	-0.017285	2.078704	0.039640
Cl	-0.172363	2.374627	-2.432171
Cl	-0.189382	-2.514187	-2.168820
Cl	2.457846	2.452492	-0.133104
Cl	2.592626	0.059652	2.411413
Ta	2.056979	-0.022174	-0.023852
Cl	0.266006	0.137078	4.834269
Cl	4.726380	-0.041346	-0.193979
Cl	-0.006270	4.752266	-0.049426
Cl	-0.341926	-0.178286	-4.611113
Cl	-4.824294	0.025225	0.417382
Cl	-0.048986	-4.812560	0.271976

Cl	-2.625643	-0.059377	-2.181684
Cl	2.273132	-0.104158	-2.495492
Cl	-2.381100	2.457502	0.180090
V	-0.005447	2.019462	0.040864
Cl	-0.156452	2.356318	-2.350470
Cl	-0.189022	-2.515323	-2.185472
Cl	2.376196	2.414357	-0.126888
Cl	2.588410	0.059662	2.400603
Ta	2.046992	-0.018608	-0.023103
Cl	0.284970	0.158364	4.836749
Cl	4.711120	-0.042294	-0.192800
Cl	0.014317	4.817705	-0.053317
Cl	-0.322287	-0.157915	-4.617905
Cl	-4.748329	0.042680	0.411827
Cl	-0.051404	-4.817194	0.272319

[(Ta ₃ V ₃)Cl ₁₈] ⁴⁺ (fac)			
Atomes	x	y	z
V	-0.036939	-2.006022	0.172873
Ta	0.102851	0.058989	2.176151
Cl	0.113575	-2.354211	2.555830
Cl	0.148736	2.541675	2.477944
Cl	-2.365241	-2.316318	0.332562
Cl	2.330012	-2.454848	0.034829
Cl	-2.297911	0.095178	2.627123
V	-2.022071	0.010612	0.231629
V	-0.154116	-0.074588	-1.892583
Cl	-2.501209	-0.068647	-2.071904
Cl	2.188482	-0.109154	-2.471837
Cl	-2.436150	2.387188	0.176902
Ta	-0.018715	2.069303	0.026823
Cl	-0.167256	2.284582	-2.401854
Cl	-0.192108	-2.415368	-2.140244
Cl	2.450109	2.437658	-0.138264
Cl	2.593693	0.057721	2.405660
Ta	2.047246	-0.029348	-0.034553
Cl	0.268570	0.145617	4.834212
Cl	4.706038	-0.054968	-0.208393
Cl	-0.007184	4.732441	-0.067651
Cl	-0.342795	-0.180349	-4.652374
Cl	-4.787769	0.021286	0.396591
Cl	-0.066549	-4.775416	0.257261

[(Ta ₃ V ₃)Cl ₁₈] ⁴⁺ (mer)			
Atomes	x	y	z
V	-0.032128	-2.020446	0.178278
Ta	0.129322	0.068729	2.158991
Cl	0.120743	-2.348572	2.557543
Cl	0.160038	2.507086	2.392791
Cl	-2.419376	-2.410143	0.345803
Cl	2.304708	-2.369522	0.038734
Cl	-2.302928	0.107704	2.715747
Ta	-2.089855	0.022147	0.242213
Ta	-0.135301	-0.068679	-1.942129
Cl	-2.618188	-0.056008	-2.184436
Cl	2.255886	-0.104478	-2.395395
Cl	-2.379742	2.460954	0.180004
V	0.000188	2.020596	0.040712
Cl	-0.146311	2.348865	-2.339221
Cl	-0.186039	-2.506764	-2.174353
Cl	2.342539	2.319995	-0.121711
Cl	2.558837	0.053388	2.303918
V	1.990030	-0.021561	-0.019162
Cl	0.307789	0.156880	4.809865
Cl	4.756923	-0.050461	-0.195612
Cl	0.030724	4.789222	-0.053357
Cl	-0.296737	-0.157239	-4.593979
Cl	-4.749304	0.050185	0.410889
Cl	-0.048520	-4.788864	0.270595

[(Ta₂V₄)Cl₁₈]⁴⁺ (cis)

[(Ta₂V₄)Cl₁₈]⁴⁺ (trans)

Chapitre 5 – Recherche et incorporation de nouvelles compositions de motifs à clusters assistées par une approche quantique

Atomes	x	y	z
V	-0.041512	-2.001976	0.178102
V	0.104704	0.061016	2.122023
Cl	0.110226	-2.260087	2.519252
Cl	0.147821	2.451782	2.452074
Cl	-2.357716	-2.308276	0.338618
Cl	2.314920	-2.448230	0.040703
Cl	-2.202870	0.091006	2.589701
V	-2.018202	0.006596	0.238382
V	-0.154643	-0.073570	-1.901866
Cl	-2.502745	-0.065446	-2.070752
Cl	2.192511	-0.105341	-2.464635
Cl	-2.429266	2.372730	0.185371
Ta	-0.021351	2.061123	0.040584
Cl	-0.164474	2.289979	-2.393220
Cl	-0.191583	-2.415248	-2.140397
Cl	2.440220	2.427264	-0.129758
Cl	2.504115	0.056355	2.380854
Ta	2.039167	-0.032468	-0.022006
Cl	0.271354	0.144912	4.859692
Cl	4.689705	-0.062631	-0.190771
Cl	-0.013361	4.715884	-0.048330
Cl	-0.337837	-0.174781	-4.638421
Cl	-4.755675	0.017067	0.413429
Cl	-0.070207	-4.744643	0.268104

Atomes	x	y	z
Ta	-0.032277	-2.039772	0.178620
V	0.111420	0.067511	2.126143
Cl	0.121700	-2.278733	2.604377
Cl	0.152436	2.440225	2.444587
Cl	-2.450807	-2.337419	0.344810
Cl	2.382034	-2.381076	0.034265
Cl	-2.210728	0.100028	2.601191
V	-2.036184	0.018543	0.238864
V	-0.148713	-0.067523	-1.907189
Cl	-2.512385	-0.057483	-2.082030
Cl	2.173436	-0.099927	-2.382234
Cl	-2.419140	2.381358	0.184150
Ta	-0.004975	2.040113	0.040225
Cl	-0.158371	2.278882	-2.385563
Cl	-0.190726	-2.439960	-2.225684
Cl	2.413374	2.337749	-0.125482
Cl	2.475037	0.057721	2.300988
V	1.999023	-0.018455	-0.019913
Cl	0.287017	0.158486	4.865210
Cl	4.739852	-0.041437	-0.194459
Cl	0.013207	4.686829	-0.048974
Cl	-0.323817	-0.158972	-4.646510
Cl	-4.777103	0.043069	0.413874
Cl	-0.050008	-4.686744	0.267462

Conclusion générale

Les travaux qui ont été réalisés durant cette thèse concernent la mise en œuvre d'un nouveau type de matériaux pour le contrôle solaire en vue de générer d'importantes économies d'énergie, en particulier dans le domaine de l'habitat. L'objectif principal visé ici était de conférer au vitrage la capacité de bloquer les rayonnements solaires responsables de la sensation de chaleur, c'est-à-dire les rayonnements dont l'énergie correspond au domaine du proche infrarouge ($780 \text{ nm} < \text{NIR} < 2500 \text{ nm}$), en même temps que les rayonnements UV, tout en conservant la meilleure transmission optique possible dans le visible. Le nouveau type de matériaux développé ici est le fruit de la combinaison entre une matrice hôte (sol-gel ou polymère), pour permettre leur mise en forme, et des motifs à clusters de métaux de transition, pour les propriétés d'absorption. En effet, les clusters de métaux de transition à base de tantale ou de niobium présentent la faculté d'absorber, en même temps, les rayonnements UV et NIR et une partie des rayonnements visible permettant la modulation de la couleur du matériau final. De telles propriétés optiques ne sont obtenues que grâce à une modulation contrôlée des propriétés optiques des clusters. Cette modulation est permise dans des conditions de synthèse bien particulières (solvant, pH, *etc*) engendrant des modifications, seules ou combinées, de la composition chimique du cœur du motif à cluster, de la nature des ligands apicaux qui composent le motif à clusters et du degré d'oxydation final du motif à cluster. Pour maîtriser ces modulations de propriétés d'absorption, un certain niveau de compréhension des relations entre la structure des motifs à clusters et les propriétés d'absorption est nécessaire. Les travaux de cette thèse ont donc été orientés dans ce sens en couplant à la fois différentes études expérimentales avec des simulations quantiques (DFT). *In fine*, une bonne compréhension des relations entre la structure et les propriétés d'absorption des motifs a permis de maîtriser en partie la modulation des propriétés d'absorption des motifs à clusters et d'étendre nos simulations à deux séries de compositions de motif à cluster mixtes dans le but de trouver une composition idéale. Une des deux séries s'est révélée particulièrement intéressante pour l'application visée. Les composés de la série ont alors été synthétisés puis intégrés dans la matrice de silice-PEG sélectionnée en s'appuyant sur les conditions expérimentales optimisées au préalable.

Lors du premier chapitre, la méthode de synthèse des composés à clusters, l'optimisation des conditions expérimentales et la caractérisation du composé solide de la série $\text{K}_4\text{M}_6\text{X}_{18}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ont été décrites. Dans un premier temps, la température de synthèse, l'excès en précurseur métallique et le temps de synthèse ont été optimisés en fonction de la masse de l'échantillon. Dans un second temps, la structure cristalline des composés à clusters

présents dans les échantillons synthétisés a été étudiée. Enfin, les propriétés spectroscopiques vibrationnelles des composés ont été investiguées et une comparaison entre les mesures faites sur les échantillons et les mesures reportées dans la littérature ont été menées pour déterminer l'évolution de la structure cristalline en fonction de la composition du cluster. Les informations recueillies ont ensuite servi de référence pour la caractérisation des clusters dans les échantillons à chacune des étapes menant à l'incorporation des clusters dans des matrices hôtes.

Dans le chapitre 2, les composés à clusters synthétisés ont été dissous dans différents solvants, et caractérisés en solution, ce qui a permis de mettre en évidence une variation des comportements chimiques selon les solvants et l'acidité du milieu. Pour résumer, l'ensemble des résultats présentés permet de démontrer qu'il est possible de moduler les propriétés optiques en induisant des modifications de la structure des clusters en solution, par des mécanismes d'oxydation et/ou de substitution. Il a été établi par spectrométrie de masse, que la mise en solution dans des solvants induit ces mécanismes d'oxydation et/ou de substitutions sur les motifs à clusters de tantale et de niobium.

Dans le chapitre 3, les propriétés spectroscopiques des motifs à clusters présentant un cœur $\{M_6X^{i}_{12}\}$ avec $M = Nb, Ta$ et $X = Cl, Br$ ont été simulés par des calculs quantiques dans le but d'augmenter le niveau de compréhension des relations entre la structure des motifs à clusters et leurs propriétés spectroscopiques. L'ensemble des résultats a permis de montrer, en accord avec les données expérimentales, que la mise en solution des composés à clusters pouvait engendrer des modifications comme la substitution des ligands apicaux ou une oxydation modifiant drastiquement les propriétés d'absorption. L'analyse de la nature des excitations électroniques indique que les bandes d'absorption dans le NIR sont liées au degré d'oxydation du cœur $\{M_6X^{i}_{12}\}$. Ainsi, les résultats de cette étude ont permis d'obtenir un meilleur recouvrement entre les spectres simulés et les spectres expérimentaux et ont apporté des solutions visant à améliorer les propriétés d'absorption des motifs qui sont développés. Les résultats de ce chapitre étoffent donc les données de la littérature sur les motifs de formule type $\{(M_6X^{i}_{12})L^a_6\}$. Les comparaisons des données vibrationnelles simulées (IR et Raman) avec les données expérimentales devraient maintenant permettre de montrer la présence de plusieurs espèces en solution.

Dans le chapitre 4, un panel de différentes matrices polymères et sol-gel permettant l'incorporation puis la mise en forme des motifs à clusters a été étudié *via* la mise en œuvre de plusieurs stratégies. *In fine*, le matériau doit se présenter sous forme de film recouvrant un

substrat, dont les propriétés optiques doivent présenter une durabilité suffisante, une bonne tenue vis-à-vis de la température, une bonne tenue mécanique, *etc.* Les matériaux obtenus ont donc été déposés sur des substrats en verre et les propriétés optiques des matériaux finaux ont été présentées. La matrice silice-PEG qui a été présentée en fin de chapitre s'est révélée être la matrice la plus à même de respecter les exigences nécessaires aux applications ciblées. Non seulement ses propriétés physico-chimiques sont très proches de celle de la silice, mais par sa nature, elle permet un grand nombre de modulations. Ainsi, le pH, le solvant, le précurseur de silice et autres paramètres peuvent être modifiés sans empêcher la formation de son réseau et la bonne incorporation des motifs à clusters. Bien que cette étude ait permis d'atteindre les objectifs attendus pour les compositions de motifs à cluster étudiés dans cette thèse, les couches obtenues à base de silice-PEG doivent encore être optimisées afin d'obtenir des films durables et optiquement parfaits.

Avant validation, des tests de durabilité des matériaux finaux devront être réalisés afin de tester son applicabilité. Ce travail prospectif fait l'objet d'une partie du projet ANR CLIMATE (CLuster-based Infrared selectivity MATerials for Energy saving applications ou encore Matériaux à sélectivité infra-rouge à base de clusters pour économies d'énergie) qui a débuté en janvier 2018. Son objectif est de poursuivre l'étude et l'optimisation des procédés des dépôts débutés dans cette thèse. De plus, l'objectif est d'appliquer les procédés optimisés à de nouvelles compositions de motifs à clusters, afin d'améliorer encore les propriétés du matériau final en vue d'applications dans le domaine de l'économie énergétique.

Le chapitre 5 se concentre sur une première prospection de nouveaux motifs à cluster dans l'objectif d'améliorer les propriétés d'absorption des matériaux. La recherche de nouvelles compositions s'est orientée vers des composés présentant un cœur de motif à clusters mixte $\{M_{6-x}M'_x\}$ en suivant la méthodologie développée pour les composés précédents (calculs préliminaires puis optimisation expérimentale). La série $[(Nb_{6-x}Ta_xCl_{12})Cl^a_6]^{4-}$ a ainsi été développée expérimentalement sur la base des simulations numériques tandis que la série $[(V_{6-x}Ta_xCl_{12})Cl^a_6]^{4-}$ a été écartée. Les recherches actuelles se tournent vers des compositions mixtes avec d'autres métaux 3d avec la même approche (projet ANR en cours)

Titre : Elaboration de revêtements transparents à base de clusters de métaux de transition pour le blocage des rayonnements proche-infrarouge.

Mots clés : Clusters de métaux de transition, Absorption UV-VIS, Contrôle solaire, DFT, Sol-Gel, Polymères

Résumé : L'antagonisme entre les besoins croissants d'énergie au niveau mondial et l'obligation de ralentir le réchauffement climatique fait partie des défis auquel l'humanité fait face. Dans le but d'assurer un confort thermique suffisant, les domaines de l'habitat, de l'automobile ou encore des bâtiments agricoles consomment de grandes quantités d'énergie. Pour réduire ces besoins, une des solutions proposées vise à améliorer l'isolation thermique de ces bâtiments grâce à l'utilisation de matériaux innovants. Un des objectifs majeurs est d'améliorer l'isolation des fenêtres qui représentent une partie importante des pertes énergétiques. Les recherches décrites dans cette thèse ont permis de développer des matériaux transparents aux rayonnements solaires visibles tout en étant des boucliers efficaces contre les rayonnements ultra-violet et proche-infrarouges. De tels matériaux sont le fruit de la combinaison entre des motifs à clusters de métaux de transition

présentant des propriétés d'absorption recherchées et une matrice hôte permettant la mise en forme de ces matériaux (processabilité). La synthèse, ainsi que la méthodologie de modulation des propriétés d'absorption et d'intégration des clusters dans différentes matrices de type sol-gel ou polymères sont présentées. Un intérêt tout particulier est porté sur les relations qui s'établissent entre la structure des motifs à clusters et leurs propriétés d'absorption grâce aux comparaisons faites entre des études expérimentales et des études de chimie quantique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). *In fine*, l'augmentation du niveau de compréhension des relations structures-propriétés d'absorption des motifs à clusters étudiés permettra d'envisager l'étude de nouvelles compositions pour des matériaux encore plus efficaces à l'avenir pour le contrôle solaire.

Title : Elaboration of transparent coatings based on transition metal clusters for NIR radiations blocking.

Keywords : Transition metals clusters, UV-VIS absorption, Solar control, DFT, Sol-Gel, Polymers

Abstract: The antagonism between growing global energy needs and the obligation to slow the global warming is one of the challenges humanity faces. In order to ensure sufficient thermal comfort, the housing, automotive or agricultural buildings sectors are major energy consumers. To reduce these needs, one of the proposed solutions aims to improve the thermal insulation of these buildings through the use of innovative materials. One of the major objectives is to improve the insulation of the windows which represent a significant part of the energy losses. The research described in this thesis has made it possible to develop transparent materials for visible solar radiation while being effective shields against ultraviolet and near-infrared radiation. Such materials are the result of the combination between transition

metal cluster patterns having desired absorption properties and a host matrix for shaping these materials (processability). The syntheses as well as the methodology for modulating the absorption and integration properties of clusters in different sol-gel or polymer matrices are presented. Of particular interest is the relationship between the structure of cluster pattern and their absorption properties through comparisons between experimental studies and quantum chemistry studies using density functional theory (DFT). *In fine*, the increase in the level of understanding of the structure-absorption properties of the clusters studied will make it possible to consider the study of new compositions for even more efficient materials in the future for solar control.