



HAL
open science

Synthèses, caractérisations et mise en forme de matériaux à clusters pour la conception de vitrage à contrôle solaire

Clément Lebastard

► **To cite this version:**

Clément Lebastard. Synthèses, caractérisations et mise en forme de matériaux à clusters pour la conception de vitrage à contrôle solaire. Matériaux. Université Rennes 1, 2021. Français. NNT : 2021REN1S132 . tel-03847800

HAL Id: tel-03847800

<https://theses.hal.science/tel-03847800>

Submitted on 10 Nov 2022

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

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

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : *Science des matériaux*

Par

Clément LEBASTARD

**Synthèses, caractérisations et mise en forme de matériaux à clusters
pour la conception de vitrage à contrôle solaire**

Thèse présentée et soutenue à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, le 03 Novembre 2021
Unité de recherche : ISCR – UMR CNRS 6226

Rapporteurs avant soutenance :

Corinne CHANEAC Professeure des universités - Sorbonne Université Paris
Aline ROUGIER Directrice de recherche CNRS - ICMCB Bordeaux

Composition du Jury :

Président :	Bruno FABRE	Directeur de recherche CNRS - ISCR Rennes
Examineurs :	Carole DUBOC	Directrice de recherche CNRS - IEMN Grenoble
	Luke MACALEESE	Chargé de recherche CNRS - ILM Lyon
Dir. de thèse :	Stéphane CORDIER	Directeur de recherche CNRS - ISCR Rennes
Co-dir. de thèse :	Karine COSTUAS	Directrice de recherche CNRS - ISCR Rennes
Encadrant de thèse :	Fabien GRASSET	Directeur de recherche CNRS - LINK Tsukuba / ISCR Rennes

Invité

Maxence WILMET Ingénieur de recherche – Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 – Les composés à clusters octaédriques de métaux de transitions, généralités et applications	7
I – Introduction aux clusters de métaux de transition.....	9
I – 1 Découverte et définition.....	9
I – 2 Méthodes de synthèses des composés à clusters $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$	11
I – 3 Description structurale des composés à clusters de formule $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$	12
I – 4 Structure électronique des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$	14
II – Étude des propriétés des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$	17
II – 1 Propriétés spectroscopiques vibrationnelles des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$	18
II – 1 – i Spectroscopie infrarouge	18
II – 1 – ii Spectroscopie Raman	20
II – 2 Propriétés optiques des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$	22
II – 3 Propriétés électrochimiques des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$	26
II – 4 Substitution des ligands des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$	29
II – 5 Synthèses de motifs à clusters avec de nouvelles compositions à partir de $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$ comme précurseur	30
III – Applications potentielles des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$	34
IV – Matériaux à contrôle solaire.....	42
IV – 1 Généralités.....	42
IV – 2 Matériaux transparents	45
IV – 2 – i Matériaux organiques transparents.....	45
IV – 2 – ii Matériaux inorganiques transparents réfléchissants.....	47
IV – 2 – iii Matériaux inorganiques transparents absorbants	48
IV – 3 Conclusion.....	50

Chapitre 2 – Synthèses et caractérisations des composés à clusters $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ par une double approche théorique et expérimentale..... 53

I – Introduction.....	55
II – Synthèses des composés $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ et de leurs dérivés	55
II – 1 Synthèses des aquo-complexes $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot yH_2O$	58
II – 2 Synthèses des composés $(TBA)_n[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$	62
III – Étude des propriétés des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$	64
III - 1 Analyse par spectrométrie de masse des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$	64
III – 2 Propriétés électrochimiques des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$	67
III – 3 Propriétés spectroscopiques vibrationnelles des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$	71
III – 3 – i Spectroscopie IR.....	72
III – 3 – ii Spectroscopie Raman	76
III – 4 Propriétés optiques des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$	84
III – 4 – i Introduction	84
III – 4 – ii Étude expérimentale des propriétés d’absorption des motifs $[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$ et $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$	86
III – 4 – iii Étude théorique des transitions électroniques dans les motifs $[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$ et $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$	87
III – 4 – iv Effet du pH sur le VEC des motifs à clusters ; Utilisation d’agents oxydants ou réducteurs pour le contrôle du VEC	91
IV – Modulation des propriétés optiques : simulation de motifs à clusters hétérométalliques.....	95
V – Conclusion.....	97
VI – Annexes.....	99
Annexe 1 : Coordonnées atomiques affinées de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 3H_2O$ obtenues par affinement Rietveld à température ambiante.....	99
Annexe 2 : Distances interatomiques (Å) du motif $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4]$ obtenues à partir de l’affinement Rietveld à température ambiante	99
Annexe 3 : Comparaison des spectres IR expérimental de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ (—) et théorique du motif $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4]^{2+}$ (- -)	100

Chapitre 3 – Synthèses et caractérisations des composés à clusters hétérométalliques $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ ($1 \leq x \leq 5$)	103
I – Introduction.....	105
II – Synthèses des composés à clusters hétérométalliques.....	106
II – 1 Synthèses des aquo-complexes $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$	108
II – 2 Synthèses des composés $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$	110
III – Étude des propriétés physico-chimiques des motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$	114
III – 1 Analyse par spectrométrie de masse des motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$	115
III – 2 Propriétés électrochimiques des motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$	118
III – 3 Propriétés spectroscopiques vibrationnelles des motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$	121
III – 3 – i Spectroscopie IR.....	122
III – 3 – i Spectroscopie Raman	123
III – 4 Propriétés optiques des motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$	126
IV - Conclusion	130
Chapitre 4 – Élaboration de composites pour le contrôle solaire à base de clusters octaédriques de niobium ou de tantale	133
I – Introduction.....	135
II – Incorporation des composés à clusters dans une matrice hybride de type silice-PEG par procédé sol-gel.....	136
II – 1 Présentation.....	136
II – 2 Elaboration des composites clusters@SiO ₂ -PEG par intégration des composés à clusters dans une matrice SiO ₂ -PEG.....	139
II – 3 Homogénéité des films hybrides clusters@SiO ₂ -PEG	141
II – 4 Propriétés mécaniques des films hybrides SiO ₂ -PEG.....	145
III – Incorporation des composés à clusters dans une matrice de type polymère (PVP)	146
III – 1 Présentation	146
III – 2 Elaboration des composites clusters@PVP par intégration de composés à clusters dans une matrice PVP	148

Introduction générale

III – 3 Étude de l’homogénéité des films composites clusters@PVP	150
IV – Propriétés optiques des films composites hybrides clusters@SiO ₂ -PEG et clusters @PVP en fonction du degré d’oxydation du cluster.....	152
IV – 1 Films hybrides SiO ₂ -PEG.....	152
IV – 2 Films composites clusters@PVP.....	154
IV – 3 Utilisation d’agents réducteurs ou d’agents oxydants pour contrôler le degré d’oxydation des clusters lors de la préparation de composites	156
IV – 3 – i Utilisation d’un sel d’étain SnX ₂ (X = Cl, Br) comme agent réducteur.....	156
IV – 3 – ii Utilisation d’aluminium comme agent réducteur.....	158
IV – 3 – iii Utilisation de nitrate de fer (III) comme agent oxydant.....	160
V – Évaluation des valeurs de figures de mérite (FOM) des composites à base de clusters de métaux de transition	163
V – 1 Évaluation des valeurs de FOM des composites à base de clusters de métaux de transition de VEC = 16	164
V – 2 Évaluation des valeurs de FOM des composites à base de clusters de métaux de transition de VEC = 15	169
V – 3 Évaluation des valeurs de FOM des composites combinant plusieurs matériaux aux propriétés de contrôle solaire complémentaires	171
VI – Conclusion	173
VII – Annexes	175
Annexe 4 : Manuscrit de la publication « Modulation of optical properties of tantalum cluster-based PMMA copolymers for solar control glass coating applications	175
Annexe 5 : Détermination des paramètres CIE 1931, L*a*b* et RGB.....	176
Annexe 6 : Spectres UV-Vis en transmission des films de {Nb _{6-x} Ta _x X ⁱ ₁₂ } ²⁺ @PVP_1M3 (X = Cl, Br).....	178
Annexe 7 : Valeurs des FOM des films de {Nb _{6-x} Ta _x X ⁱ ₁₂ } ²⁺ @PVP_1M3 (X = Cl, Br).....	179
Chapitres 5 – Prospections de nouvelles compositions de motifs à clusters et simulation de leurs propriétés spectroscopiques.....	183
I – Introduction.....	185
II – Travaux préliminaires en Machine learning (ML)	186

Introduction générale

III – Simulation des propriétés structurales et spectroscopiques de nouvelles compositions de motifs à clusters par les méthodes DFT et TD-DFT	191
IV – Cluster de zirconium centré	195
V – Conclusion.....	201
VI – Annexes.....	202
Annexe 8 : Liste des motifs à clusters utilisés pour la création de la base de donnée utilisée en ML	202
Annexe 9 : Détermination des paramètres L*a*b* et RGB à partir des paramètres XYZ (CIE 1931).....	202
Conclusion générale	205
Références bibliographiques	211

Remerciements

Ce manuscrit reflète le travail que j'ai réalisé en collaboration entre l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR – UMR CNRS 6226), le « Laboratory for Innovative Key Materials and Structure » (LINK – IRL 3629) et le Centre de Recherche Saint-Gobain – Aubervilliers. Ainsi je remercie Monsieur Marc Fourmigué, Monsieur David Berthebaud, et Madame Hélène Lannibois-Drean, directeurs respectifs des trois établissements.

Je tiens à remercier Madame Corinne Chanéac, professeure à Sorbonne Université et Madame Aline Rougier, directrice de recherche CNRS à l'ICMCB, d'avoir accepté d'évaluer ce manuscrit. Madame Carole Duboc, directrice de recherche CNRS à l'Université Grenoble Alpes, et Monsieur Luke MacAleese, chargé de recherche CNRS à l'ILM de m'avoir honoré de leur présence dans le jury de thèse. Enfin, Monsieur Bruno Fabre, Directeur de Recherche CNRS à l'ISCR, d'avoir présidé ce jury de thèse. De même, je remercie Monsieur Maxence Wilmet, ingénieur de recherche de Saint Gobain Recherche pour avoir fait partie de mon jury mais également pour les nombreux échanges que nous avons pu avoir pendant ces trois années dans le cadre de l'ANR CLIMATE.

Je remercie sincèrement Stéphane Cordier et Karine Costuas, directeur et co-directrice de thèse, dont la disponibilité, la patience et le soutien ont permis un bon déroulement de mon doctorat. La complémentarité de vos qualités scientifiques et humaines étaient indispensables pour un tel projet pluridisciplinaire. J'ai, grâce à vous, tant appris sur différents domaines et pour cela, je vous en remercie encore.

Un grand merci à Fabien Grasset pour avoir co-encadré cette thèse. De Tsukuba à Rennes, nos discussions m'ont grandement aidé lors de ces trois années, d'un point de vue scientifique mais également sur le plan humain. Tu as toujours été disponible pour répondre à mes interrogations ou pour me dénicher un spectrophotomètre en urgence !

Plus généralement, je tiens à remercier l'ensemble des personnes impliquées de près ou de loin dans la réussite de ce doctorat :

Les différents membres de SGR Paris qui m'ont accompagné et m'ont fait confiance lors de ces trois années. Plus particulièrement, je remercie Jérémie Teisseire et Michele Schiavoni pour leur implication et leurs remarques facilitant l'avancée du projet.

Tetsuo Uchikoshi, David Lechevalier et David Berthebaud, pour votre accueil au NIMS et au LINK pendant six mois. Merci également à Toru Hara, Yuka Hara, Segawa Hiroyo et Yoshitaka Matsushita pour votre aide lors de cette collaboration. Je remercie aussi les membres du LINK pour

Introduction générale

les moments passés au labo, à Tsukuba ou à Tokyo, merci à Yoshio Matsui, Akane Shigemura, Meng, Louis-Etienne, Sylvain, Ourania, Christopher, Bhuvanesh, Kevin, Vanessa, Lucile, Clarisse, Ngan.

L'équipe SpectroBio de l'ILM pour leur forte implication dans le projet. Plus particulièrement, je remercie Philippe Dugourd, Luke MacAleese, Clothilde Comby-Zerbino et Franck Bertorelle pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et l'intérêt pour la spectrométrie de masse qu'ils m'ont transmis.

Le personnel de la plateforme SIR, Alain Moréac et Bertrand Lefeuvre, du CDIFX, Vincent Dorcet et Marie Dallon, du CMEBA, Francis Gouttefangeas et Loïc Joanny et du CRMPO Muriel Escadeillas pour votre professionnalisme et votre transmission de connaissance sur les différentes analyses que j'ai pu effectuer.

Éric Le Fur et Pierre-Emmanuel Car pour l'opportunité d'encadrer des TPs à l'ENSCR. Ça a été un bonheur de partager ces demi-journées avec vous. Merci pour la confiance que vous m'avez accordé.

L'ensemble des membres des équipes CSM et CTI, les permanents, les doctorants et les stagiaires. Merci particulièrement à Noée Dumait, Pierric Lemoine, Yann Molard, Marian Amela-Cortes, Adèle Renaud, Serge Paofai, Valérie Le Cam, Thierry Guizouarn, Valérie Demange, Mathieu Pasturel, Carmelo Prestipino, Guillaume Gouget, Nathalie Troalic, Abdou Boucekkine, Arnaud Fihey, Régis Gautier, Jean-François Halet, Mikaël Képénékian, Rémi Marchal, Florent Baudouin, Barthélemy Aspe, Sylvain Le Tonquesse, Charlene Delacotte, Florentine Guiot, Coralie Desbordes, Vincent Delmas, Isaac Chantrenne, Léo La Droite, Maxime Hodée, Maxime Grasser.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis, pour leurs encouragements, leur soutien et l'ensemble des moments passés à leurs côtés, en dehors du labo. Un énorme merci à mes amis de LADR et aux I3 (vous êtes trop nombreux pour tous vous citer), pour les appels, les soirées et les weekends en votre compagnie. Merci aussi à Malo, Alexandre, Corentin, et Gildas d'avoir partagé les heures sombres du confinement avec moi. Évidemment, merci à mes parents, mon frère et mes sœurs pour leur patience, leur soutien et leur aide, même à l'autre bout du monde.

Introduction générale

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre du projet ANR CLIMATE « CLuster-based Infrared selectivity MATerials for Energy saving applications », inscrit dans le programme ANR DS03 « Stimuler le renouveau industriel ». L'objectif de ce projet est l'élaboration de nouveaux matériaux composites à base de clusters de métaux de transition utiles à la fabrication de vitrage à contrôle solaire. CLIMATE est un projet PRCE qui associe 3 partenaires : l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) – UMR 6226, le « Laboratory for Innovative Key Materials and Structure » (LINK) – IRL 3629 et le Centre de Recherche Saint-Gobain – Aubervilliers. Il est directement issu du projet scientifique de l'IRL LINK créée en 2014 à Tsukuba au Japon par le National Institute for Material Science (NIMS), le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et Saint-Gobain.

Le dernier rapport (RE6) du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC, IPPC en anglais) présenté publiquement le 9 août 2021^[1] synthétise les résultats d'environ 14 000 articles scientifiques liés au réchauffement climatique. L'augmentation mondiale de la consommation en énergie entraîne la génération d'une quantité de gaz à effet de serre très importante, en particulier à cause de l'utilisation d'énergie fossile. Cette forte consommation en énergie est liée à un besoin en électricité grandissant, mais également aux secteurs des transports, de l'habitat ou de l'agriculture. D'après le RE6, si la neutralité carbone est atteinte rapidement, le réchauffement climatique devrait aussitôt se stabiliser, sans inertie climatique. Afin de diminuer la production et l'émission des gaz à effet de serre, le développement d'énergies renouvelables et l'économie d'énergie sont au cœur des thématiques de recherche actuelles.

Commercialisé ou encore à l'état de recherche, il existe, en fonction du secteur, plusieurs solutions pour réduire la consommation d'énergie. Par exemple, la demande en énergie dans le secteur du bâtiment représente environ 40% de la consommation mondiale.^[2] La construction, l'occupation et la démolition d'un immeuble nécessitent une part d'énergie élevée. La part d'énergie la plus importante provient de l'utilisation de la ventilation et de climatiseurs lorsque l'immeuble est occupé. Plus de la moitié de la consommation annuelle en énergie d'un bâtiment standard est utilisée dans ces systèmes de refroidissement et de chauffage.^[3] Dans le cadre de ces travaux de thèse, les solutions proposées s'articuleront autour des vitrages sélectifs qui permettent une meilleure isolation.

Le spectre solaire s'étend du domaine de l'ultraviolet jusqu'à celui du proche infrarouge, entre 300 et 2500 nm respectivement. L'énergie solaire entrante provient à 50 – 55% de l'énergie des radiations situées dans le proche infrarouge, avec une majorité entre 760 et 1100 nm.^[4] Le vitrage à contrôle solaire permet d'obtenir une meilleure isolation thermique dans les maisons, les voitures ou encore les serres grâce à un contrôle du rayonnement solaire proche infrarouge. Il existe deux

techniques principales visant à améliorer l'isolation thermique et ainsi réduire la consommation énergétique : la réflexion ou l'absorption des rayonnements proche infrarouge. Actuellement, les matériaux commercialisés sont obtenus par des méthodes de dépôt sous vide qui sont assez coûteuses, ce qui limite leur développement.

De nouvelles alternatives se tournent vers la réalisation de couches actives déposées par voie liquide. L'idée est d'associer les propriétés d'absorption ou de réflexion infrarouge d'espèces actives et de les intégrer dans une matrice (organique, inorganique ou hybride) qui peut être déposée en solution. Cette méthode nécessite généralement l'utilisation d'une grande quantité de particules actives pour atteindre des propriétés de contrôle solaire intéressantes. Une trop grande quantité d'espèces actives peut cependant induire des altérations des propriétés du vitrage (ex : transparence) ou une étape d'incorporation plus compliquée.

Le projet CLIMATE s'intéresse à l'élaboration de couches fonctionnelles dont les espèces actives sont des composés inorganiques à base de clusters de métaux de transition. La flexibilité des clusters en matière de composition et d'état d'oxydation, ainsi que leurs tailles nanométriques en font des objets inorganiques uniques. En effet, les clusters de niobium et de tantale sont capables d'absorber les rayonnements ultraviolet et proche infrarouge, ce qui n'est généralement possible qu'avec la superposition d'au moins deux matériaux dont les propriétés optiques sont complémentaires. La nature chimique du cluster et des ligands auxquels il est lié ainsi que le degré d'oxydation du motif à cluster permettent de moduler les propriétés optiques. Il est alors possible de modifier ces paramètres pour obtenir une ou plusieurs compositions en accord avec l'application recherchée. L'absorption des rayonnements proche infrarouge est à privilégier pour un matériau à contrôle solaire, mais l'absorption des rayonnements ultraviolets permet d'éviter une dégradation prématurée des composés organiques environnants (les composés organiques volatils par exemple) ou bien des composants de la matrice intégrant les clusters.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera axé sur une présentation historique des composés à clusters octaédriques, leur découverte, leurs synthèses et leurs propriétés. Les différentes applications utilisant des clusters de niobium et de tantale rapportées dans la littérature seront également évoquées. Nous exposerons ensuite, de manière plus détaillée, les caractéristiques d'un matériau à contrôle solaire et quelques exemples de la littérature.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons la synthèse des composés à clusters $K_4[\{M_6X^{12}\}X^a_6]$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$) et de certains dérivés. Les mesures de leurs propriétés structurales, électrochimiques et spectroscopiques seront comparées à celles de la littérature et permettront de la compléter. Ces résultats expérimentaux seront confrontés à des résultats de simulation obtenus par méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La modulation des propriétés optiques

sera mise en avant au travers de différents environnements des clusters (degré d'oxydation, ligands, solvant, pH).

Le chapitre 3 s'appuiera sur les résultats du deuxième chapitre et traitera de la synthèse et des propriétés des composés à clusters hétérométalliques $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$). De la même manière, l'approche se fera d'un point de vue expérimental et à l'aide de simulations quantiques. Les similitudes physico-chimiques du niobium et du tantale facilitent la formation de ces nouveaux composés à clusters qui présentent des propriétés intrinsèques, différentes d'un mélange de motifs à clusters homométalliques. Nous verrons qu'il est possible, à l'aide de ces nouveaux composés, de moduler les propriétés optiques pour améliorer les propriétés de contrôle solaire des clusters de métaux de transition.

Dans le chapitre 4, nous nous focaliserons sur l'intégration des différents composés à clusters synthétisés dans des matrices hybrides (sol-gel) ou organiques (polymères). Les résultats des chapitres précédents serviront à optimiser les protocoles d'intégration des composés à clusters. Les conditions de synthèses des matrices et leur optimisation seront étudiées dans le but de conserver les propriétés optiques optimisées en lien avec l'application.

Le cinquième et dernier chapitre s'articulera autour de simulations de motifs à clusters inspirées de la littérature et de ces travaux de thèse. Ce chapitre de prospection a pour but de découvrir de nouvelles compositions afin d'améliorer la transparence dans le visible tout en maximisant l'absorption dans l'ultraviolet et le proche infrarouge. Ce travail prospectif sera réalisé par calculs quantiques (DFT) et apprentissage automatique (ou « machine learning » (ML) en anglais), pour élargir les possibilités de composition et réduire le temps et le coût des expérimentations.

Chapitre 1 – Les composés à clusters octaédriques de métaux de transitions, généralités et applications

I – Introduction aux clusters de métaux de transition

I – 1 Découverte et définition

Historiquement défini en 1964 par F. A. Cotton,^[5] le terme « metal atom cluster » pour « cluster d'atomes métalliques » désigne un groupe fini d'atomes métalliques reliés entre eux principalement, ou au moins de façon significative par des liaisons métal-métal, bien que des atomes non métalliques puissent être associés intimement au cluster. Cette chimie existait bien avant l'introduction de ce terme puisqu'un siècle plus tôt, Blomstrand s'intéressait déjà aux structures et aux liaisons chimiques de différents composés définis *a posteriori* comme des clusters. Il a notamment rapporté la synthèse de composés à base de molybdène, de la forme MoX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).^[6-8]

Les premiers composés à clusters de métaux de transition à base de niobium et de tantale sont décrits au début du XX^e siècle. La synthèse de $\text{TaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, composé hydraté au tantale, rapportée par Chabrié en 1907,^[9] a été la première pierre apportée à l'édifice du développement d'une toute nouvelle chimie. À partir d'un précurseur de tantale pentahalogéné (TaCl_5), Chabrié a procédé à sa réduction à l'aide d'un amalgame de sodium. La réaction est faite dans un tube en verre en chauffant le mélange, après avoir fait le vide dans le tube. Une fois refroidi, le composé est dissous dans de l'eau acidifiée avec de l'acide chlorhydrique (HCl), puis la solution est filtrée et concentrée. L'analyse du dépôt de couleur vert foncé a permis à Chabrié d'aboutir à la formule $\text{TaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Un an plus tard, à partir des travaux de Chabrié, Van Haagen^[10] a remplacé l'amalgame de sodium par un flux d'hydrogène, de manière à réduire un précurseur de tantale pentabromé (TaBr_5). Le composé synthétisé est également soluble dans l'eau, et donne une couleur vert-émeraude, mais les quantités obtenues étaient trop faibles pour réaliser des analyses cristallographiques ou chimiques.

Dans la continuité des travaux de Chabrié et Van Haagen, Chapin en 1910,^[11] s'est appuyé sur la synthèse de $\text{TaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en remplaçant le précurseur chloré par son analogue bromé et en acidifiant l'eau par HBr. Il a observé une coloration identique à celle de Van Haagen, mais l'évaporation du solvant a entraîné la formation de cristaux noirs qui ont été caractérisés comme étant $(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Chapin a également reproduit la synthèse de Chabrié, mais avec TaCl_5 comme précurseur, obtenant ainsi l'analogue du produit bromé $(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Chapin a observé que les 14 atomes de brome constituant $(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ n'avaient pas le même comportement en solution. La réaction avec du nitrate d'argent a permis de mettre en évidence le caractère ionique d'un septième ($\frac{1}{7}$) des atomes de brome. À partir de cette observation, Chapin a confirmé le caractère ionique de deux halogènes, qu'il a remplacé par des hydroxydes pour former le composé $((\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})(\text{OH})_2) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

La synthèse des composés à clusters de métaux de transition s'étend au niobium dès 1913, à travers les travaux de Harned.^[12] Reprenant le mode opératoire de Chabrié, il a réussi à obtenir le composé $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, et à substituer deux ions chlorures par des groupements hydroxydes, tout comme l'avait fait Chabrié. Harned a également montré qu'il était possible d'obtenir le composé $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Les similitudes physico-chimiques du niobium et du tantale ont facilité la compréhension et l'étude de cette grande famille de composés.

Plus généralement, les « clusters d'atomes métalliques », parfois dénommés clusters par simplification, sont très souvent liés à des ligands conduisant ainsi à des motifs à clusters de tailles nanométriques. Leur géométrie est régie par le nombre d'atomes métalliques et le type de ligand. Les clusters les plus simples sont linéaires, constitués d'un dimère de métaux,^[13] mais il existe des géométries triangulaires,^[14] tétraédriques^[15] ou encore octaédriques^[16] (Figure 1). Les différentes propriétés physico-chimiques des composés à clusters dépendent de la géométrie de ce dernier, mais aussi de la nature du métal et des ligands ainsi que du nombre d'électrons de valence impliqués dans les liaisons métal-métal.

Dans ce manuscrit, l'étude portera exclusivement sur des clusters métalliques de géométrie octaédrique représentés sur la figure 1. Cet agrégat métallique est composé de six métaux de transition reliés entre eux par des liaisons métal-métal. La répartition des ligands autour du cluster peut se faire selon deux configurations : $[\text{M}_6\text{L}_{14}]^{n-/m+}$ (avec $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$) et $[\text{M}_6\text{L}_{18}]^{n-/m+}$ (avec $\text{M} = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}$). Puisque les ligands interagissent de façon différente avec le cluster en fonction de leur position, Schäfer *et al.*^[17] ont mis au point en 1964 une nomenclature différenciant les ligands en fonction de leur coordination à l'agrégat métallique. En effet, le ligand peut être « inner » (L^i) lorsqu'il ponte une arête ou coiffe une face d'octaèdre ou « apical » (L^a) lorsqu'il est en position terminale. Les liaisons $\text{M}-\text{L}^i$ sont plus courtes et covalentes que les liaisons $\text{M}-\text{L}^a$ et elles apportent une certaine stabilité à l'édifice.^[17] Nous qualifierons l'ensemble $\{\text{M}_6\text{L}_x^i\}^{m+}$ (avec $x = 8$ ou 12) de cœur et l'ensemble $[\{\text{M}_6\text{L}_x^i\}\text{L}_6^a]^{n-/m+}$ de motif à cluster. Généralement chargés, les motifs à clusters sont combinés à des contre-ions (anioniques ou cationiques) pour former un composé à cluster neutre à l'état solide. La cohésion structurale est assurée par des interactions coulombiennes entre les motifs isolés et des contre-ions, par la mise en commun de ligands entre motifs, ou par interaction de Van Der Waals ou de type liaison halogène ou hydrogène entre motifs proches.

La suite de ce travail de thèse portera sur les composés à clusters métalliques octaédriques à motif $[\{\text{M}_6\text{L}_{12}^i\}\text{L}_6^a]^{n-/m+}$ et sur leurs propriétés d'absorption. Nous nous intéresserons en particulier à leur synthèse par chimie du solide puis à leur intégration dans des matrices conduisant à des composites utilisables dans des applications de vitrage à contrôle solaire. Afin de mieux appréhender l'évolution des propriétés optiques liées aux phénomènes d'oxydation et d'échange de ligands

apicaux par des molécules de solvant au cours des différentes étapes d'intégration, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude des propriétés vibrationnelles et des propriétés d'absorption UV-Vis des motifs à clusters en fonction du nombre d'électrons de valence par cluster et de la nature des ligands apicaux.

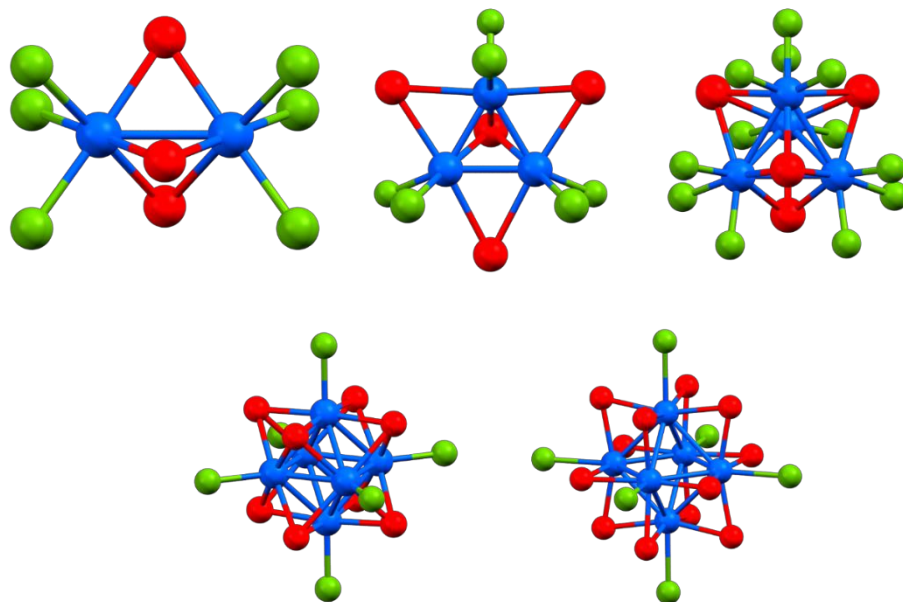
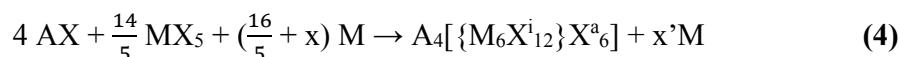
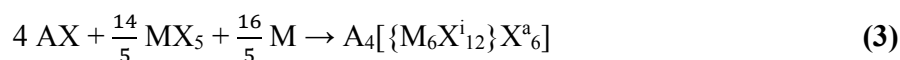
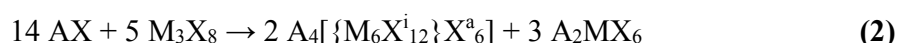
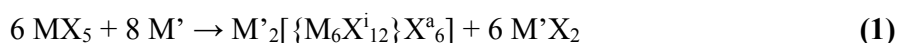


Figure 1. Représentation de différents motifs à clusters en fonction du nombre d'atomes métalliques (bleu). Les ligands inners et apicaux sont représentés en rouge et en vert respectivement.

I – 2 Méthodes de synthèses des composés à clusters $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$

Depuis leur découverte, les protocoles de synthèse des composés à clusters octaédriques métalliques ont évolué avec le temps. Généralement obtenus à haute température sous vide, les composés à clusters de formule générale $A_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ (A = métal alcalin ; M = Nb, Ta ; X = Cl, Br, I) s'obtiennent par réaction des précurseurs à l'état solide. Plusieurs modifications des processus de synthèse ont été proposées dans la littérature notamment en partant d'halogénures métalliques (MX_5 ou M_3X_8) associés à un métal réducteur (réaction 1), à un halogénure alcalin (réaction 2) ou à un mélange des deux (réaction 3).



Il est important de noter que le métal utilisé comme réducteur dans la réaction 1 est différent de celui du cluster. En effet, historiquement, la première synthèse proposée consistait à réduire un composé pentahalogénure métallique (MX_5) par un amalgame de sodium.^[9] Le rendement de cette réaction étant assez faible, Harned *et al.*^[18] ont tenté de pallier ce problème en utilisant d'autres métaux comme le plomb, le magnésium, le zinc ou le cadmium.

L'équipe de McCarley^[19, 20] a proposé de nouvelles synthèses de manière à réduire le nombre de produits de la réaction. L'utilisation de tubes de synthèse en niobium, lors de la réaction 2, permet de garder un milieu réducteur, tout en limitant le nombre de réactif.^[19] La voie de synthèse proposée dans la réaction 3 est elle aussi réalisée dans un tube en niobium et permet l'obtention du produit pur.^[20] Elle sera adaptée par Koknat *et al.*^[21, 22] en utilisant un excès métallique (réaction 4), de manière à réaliser la réaction dans une ampoule en verre, tout en gardant un milieu réactionnel réducteur. Cette dernière voie de synthèse a été adaptée et optimisée par l'équipe CSM de l'ISCR,^[23] et sera détaillée dans le chapitre 2.

I – 3 Description structurale des composés à clusters de formule $\text{K}_4[\{\text{M}_6\text{X}^i_{12}\}\text{X}^a_6]$

L'ensemble des composés à clusters $\text{A}_4[\{\text{M}_6\text{X}^i_{12}\}\text{X}^a_6]$ ($\text{A} = \text{K}$; $\text{M} = \text{Nb}$, Ta ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br) cristallisent dans la structure-type $\text{K}_4[\{\text{Nb}_6\text{Cl}^i_{12}\}\text{Cl}^a_6]$, rapportée par Simon *et al.*^[16] Les données cristallographiques de cette structure, ainsi que celles des composés iso-structuraux $\text{K}_4[\{\text{Nb}_6\text{Br}^i_{12}\}\text{Br}^a_6]$,^[24] et $\text{K}_4[\{\text{Ta}_6\text{Cl}^i_{12}\}\text{Cl}^a_6]$ ^[25] sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1. Données cristallographiques des phases à clusters reportées dans la littérature.

Composé	$\text{K}_4[\{\text{Nb}_6\text{Cl}^i_{12}\}\text{Cl}^a_6]$ ^[16]	$\text{K}_4[\{\text{Nb}_6\text{Br}^i_{12}\}\text{Br}^a_6]$ ^[24]	$\text{K}_4[\{\text{Ta}_6\text{Cl}^i_{12}\}\text{Cl}^a_6]$ ^[25]
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace, Z	$C2/m$, 2	$C2/m$, 2	$C2/m$, 2
a / Å	9,97 (3)	10,427 (1)	9,9900 (12)
b / Å	16,51(5)	17,222 (3)	16,5228 (18)
c / Å	9,47 (3)	10,996 (1)	9,4745(10)
β / °	115,0 (5)	124,84 (6)	115,005 (8)
V / Å³	1412,8	1620,8 (5)	1417,3 (3)

La maille monoclinique de groupe d'espace $C2/m$ présente un axe de symétrie C_2 selon la direction [010] et un plan miroir m dans le plan (101), perpendiculaire à l'axe de symétrie. Les différents éléments de symétrie du groupe d'espace $C2/m$ sont représentés sur la figure 2 (gauche). La maille monoclinique contient 2 motifs par maille ($Z = 2$). Les motifs à clusters sont centrés sur la position $(0 ; 0 ; 0)$ et sur la position $(\frac{1}{2} ; \frac{1}{2} ; 0)$ par translation selon le mode de réseau C du groupe d'espace. Une projection de la maille cristallographique est illustrée sur la figure 2 (droite). L'ensemble des positions atomiques est reporté dans le tableau 2.

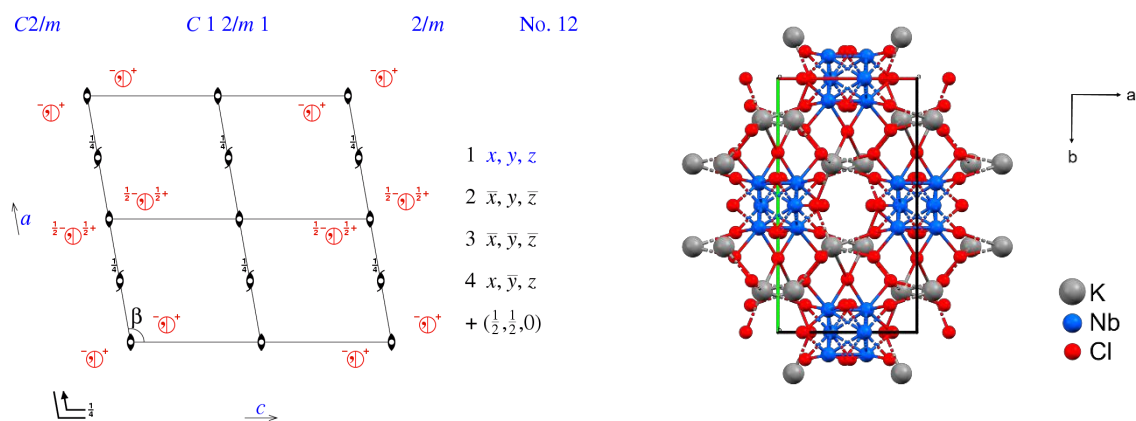


Figure 2. Gauche : représentation des éléments de symétrie du groupe d'espace $C2/m$, d'après la table internationale de cristallographie. Droite : représentation de la projection de la maille cristallographique du composé $K_4[\{Nb_6Cl_{12}\}Cl_6]$ dans le plan (a,b).

Tableau 2. Coordonnées atomiques de $K_4[\{Nb_6Cl_{12}\}Cl_6]$.^[16]

Atome	Position de Wyckoff	x	y	z	Caractéristique structurale
Nb1	4i	0,121(1)	0	0,870(1)	Octaèdre Nb ₆
Nb2	8j	0,137(1)	0,088(1)	0,143(1)	Octaèdre Nb ₆
Cl1	4i	0,323(2)	0	0,351(2)	Cl ⁱ
Cl2	4g	0	0,209(1)	0	Cl ⁱ
Cl3	8j	0,304(2)	0,107(1)	0,013(2)	Cl ⁱ
Cl4	8j	0,020(2)	0,106(1)	0,321(2)	Cl ⁱ
Cl5	4i	0,269(2)	0	0,708(2)	Cl ^a
Cl6	8j	0,311(2)	0,203(1)	0,323(2)	Cl ^a
K	8j	0,388(2)	0,163(1)	0,673(2)	-

Comme évoqué précédemment, la nomenclature mise au point par Schäfer *et al.*^[17] permet de distinguer le mode de coordination des ligands vis-à-vis de l'agrégat métallique. Les 12 ligands inners (Cl1, Cl2, Cl3 et Cl4) pontent les arêtes de l'octaèdre tandis que les 6 ligands apicaux (Cl5 et Cl6) se situent en position terminale. Cette distinction permet de différencier le cœur, $\{Nb_6Cl_{12}\}^{2+}$, du motif à cluster, $[\{Nb_6Cl_{12}\}Cl_6]^{4-}$. Les distances entre un atome métallique et un halogène sont corrélées au rayon ionique de l'halogène et de sa position, *i.e.* inner ou apicale. L'ensemble des distances moyennes M – M et M – X pour les composés $K_4[\{M_6X_{12}\}X_6]$ est reporté dans le tableau 3.

Tableau 3. Longueurs de liaisons principales des phases à clusters reportées dans la littérature.

Composé	$K_4[\{Nb_6Cl_{12}\}Cl_6]$ ^[16]	$K_4[\{Nb_6Br_{12}\}Br_6]$ ^[24]	$K_4[\{Ta_6Cl_{12}\}Cl_6]$ ^[25]
M – M (Å)	2,915	2,971	2,896
M – X ⁱ (Å)	2,483	2,592	2,465
M – X ^a (Å)	2,585	2,793	2,577

I – 4 Structure électronique des motifs à clusters $[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a]^{n-}$

Avant de rentrer dans le détail des différentes propriétés spectroscopiques des motifs à clusters $[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a]^{n-}$, il est important d'expliquer leur origine à partir de leur structure électronique. En effet, comme nous le verrons par la suite, les transitions électroniques dépendent du degré d'oxydation du cluster ou plus exactement du nombre d'électrons de valences impliqués dans les liaisons métal-métal. Différents modèles théoriques sont rapportés dans la littérature.

Cotton *et al.*^[26] en 1964 ont proposé un modèle d'orbitale moléculaire (OM) simplifié ne prenant en compte que les orbitales *d* de l'octaèdre métallique $\{M_6\}$ afin de décrire le cœur $\{M_6X_{12}^i\}^{m+}$. Le modèle d'orbitale moléculaire se base sur l'approche de chimie quantique de type « Linear Combination of Atomic Orbitals » (LCAO). Le cœur $\{M_6X_{12}^i\}^{m+}$ possède un total de 16 électrons de valence, remplissant 8 orbitales liantes et laissant 16 orbitales anti-liantes vacantes. Commenté par Kettle^[27] l'année suivante, le modèle qu'utilise Cotton semble cohérent pour décrire le cluster $\{M_6\}$ puisque de faibles distances internucléaires sont considérées, mais le modèle devient insuffisant pour décrire le cœur $\{M_6X_{12}^i\}^{m+}$.

Cette même année, Robin *et al.*^[28] prennent en compte les orbitales *p* des ligands inners du cœur dans leur modèle de manière à l'affiner. Les énergies corrigées sont différentes de celles obtenues par Cotton. Par ailleurs, ils mentionnent une possible levée de dégénérescence de l'OM la plus basse vacante (LUMO, de l'anglais « lowest unoccupied molecular orbital ») suite à une déformation de l'octaèdre. Les différences observées expérimentalement entre les spectres d'absorption de $\{Nb_6Cl_{12}^i\}^{2+}$ et $\{Ta_6Cl_{12}^i\}^{2+}$ pourraient en résulter.

Une nouvelle approche de construction de structure électronique théorique est développée dans la deuxième moitié des années 80. L'idée est de construire le diagramme d'OM à partir d'orbitales de fragments. De la même manière que les premières synthèses expérimentales,^[9-11] Lin *et al.*^[29] construisent le diagramme d'OM des motifs $\{M_6X_{12}^i\}^{m+}$ à partir des orbitales frontières (OF) d'un fragment de pentahalogénure métallique MX_5 . Les interactions métal-métal du motif $[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a]^{n-}$ sont décrites comme les combinaisons des OF de six fragments MX_5 , de symétrie pyramide à base carrée (C_{4v}). Hughbanks^[30] a par la suite publié un diagramme d'orbitales moléculaires pour les clusters octaédriques de motif $[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a]^{n-}$ obtenue en appliquant la méthode de Hückel étendue (voir figure 3 l'exemple du diagramme de $[\{Nb_6Cl_{12}^i\}Cl_6^a]^{4-}$). L'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO, de l'anglais « highest occupied molecular orbital ») présente une symétrie a_{2u} et implique une combinaison d'orbitales métalliques d_{xy} . Les sept orbitales (a_{1g} , t_{2g} , t_{1u}) de plus basses énergies sont stabilisées par rapport à la structure électronique obtenue par l'approche de Cotton et Robin.^[26, 28] L'ensemble de ces huit orbitales

occupées présentent un caractère liant métal-métal. L'écart d'énergie entre la HOMO (a_{2u}) et la HOMO-1 (t_{2g}) permet d'expliquer la stabilité de certains degrés d'oxydation des motifs à clusters qui seront décrits par la suite. Des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) mettent en évidence que la HOMO est à moitié occupée dans le cas où le motif $[\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}\text{Cl}_6]^{4-}$ est oxydé en $[\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}\text{Cl}_6]^{3-}$.^[31]

Il faut attendre la fin des années 90 et le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, de l'anglais « density functional theory ») pour obtenir des diagrammes d'OM plus précis. Les calculs quantiques sur les motifs à clusters $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}\text{X}_6]^{n-}$ prennent en compte plus de paramètres et diminuent les approximations faites lors des modèles évoqués précédemment. La prise en compte des ligands apicaux dans le modèle de départ est l'un des ajouts les plus notables. En effet, les calculs montrent que ces derniers ont un effet sur les OM du cœur $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{m+}$.^[32-34]

La structure électronique du motif $[\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}\text{Cl}_6]^{4-}$ étudiée par Ogliaro *et al.*^[32] en DFT donne une structure électronique en symétrie O_h qualitativement équivalente à celle décrite par Hughbanks (symétrie et ordre des OM frontières).^[30] La prise en compte des ligands apicaux montre qu'ils ont un poids non négligeable dans les HOMO (a_{2u}) (orbitales $2p_x$) et qu'il est essentiel de les considérer pour interpréter correctement les propriétés physico-chimiques de ces systèmes, notamment les propriétés électrochimiques et optiques observées expérimentalement.

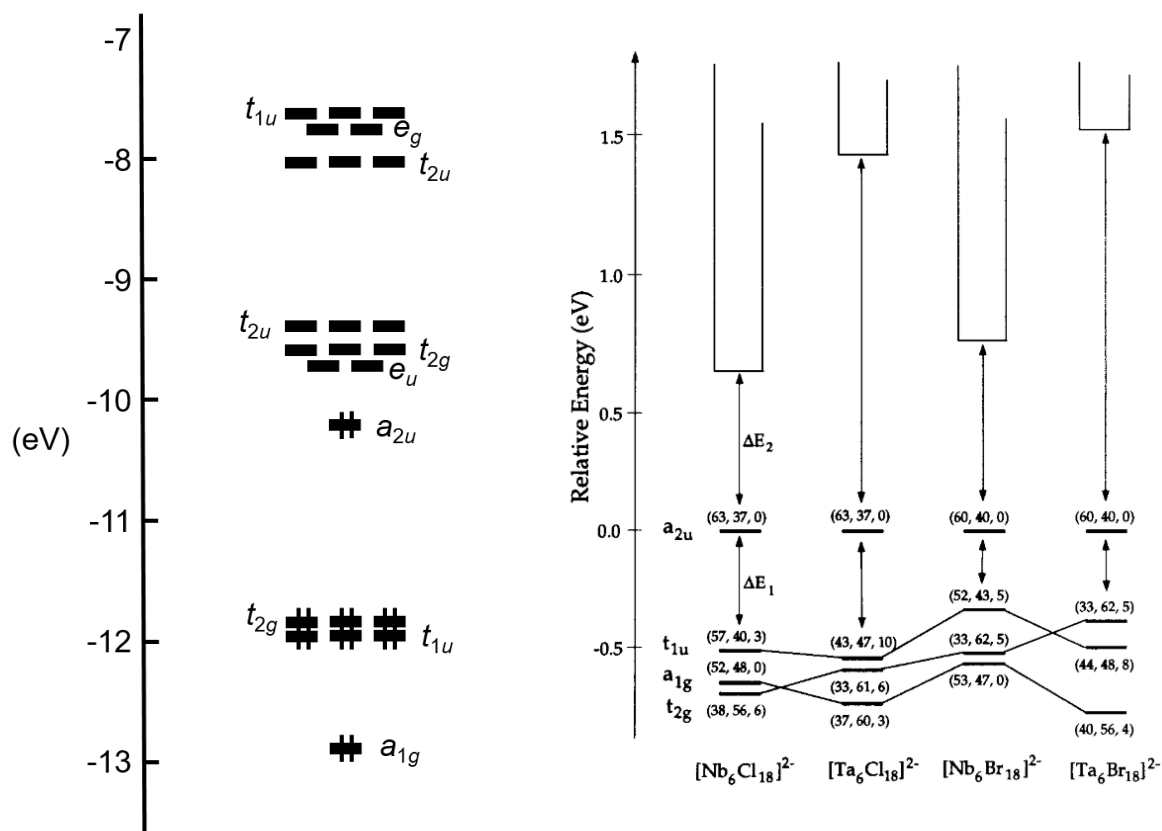


Figure 3. Diagrammes d'orbitales moléculaires pour les motif $[\{\text{M}_6\text{X}^{i}_{12}\}\text{X}^a_6]^{n-}$ à clusters octaédriques issus des calculs de Hughbanks (gauche)^[30] et Ogliaro *et al.* (droite).^[35]

Les motifs à clusters sont souvent décrits par leur nombre d'électrons de valence (VEC, de l'anglais « valence electron count ») impliqués dans les liaisons M-M.^[29, 36] Dans le cas des motifs $[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a]^{4-}$, huit orbitales liantes présentent un caractère métal-métal. Le nombre d'électrons localisés dans ces orbitales dont le VEC associé est donc de 16, en vertu du principe d'exclusion de Pauli. Il correspond à une structure électronique thermodynamiquement stable pour ces motifs à clusters qui présente un large écart HOMO-LUMO. Il est également possible de calculer le VEC de façon simple pour un cluster à partir d'une composition chimique. Pour cela, il faut partir des électrons de valence du métal constituant le cluster et considérer un transfert électronique total de l'octaèdre vers les ligands et des cations vers le cluster. Prenons l'exemple du motif $[\{Nb_6Cl_{12}^i\}Cl_6^a]^{4-}$, chaque atome de niobium possède 5 électrons de valence, ce qui fait un total de 30 électrons disponibles. Il faut ensuite retirer les électrons partagés avec les ligands inneres et apicaux, soit 18. Enfin, il faut ajouter les électrons correspondants à la charge globale, 4 (pour une charge 4-). Nous obtenons alors un VEC = 16, comme détaillé dans l'équation 5.

$$\text{VEC de } [\{Nb_6Cl_{12}^i\}Cl_6^a]^{4-} = 6 \times 5 + 12 \times (-1) + 6 \times (-1) + (4) = 16 \quad (5)$$

Lorsque les motifs à clusters $[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a]^{4-}$ subissent une oxydation ou une réduction, la valeur du VEC change. Par exemple, les oxydations successives conduisant aux motifs $[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a]^{3-}$ et $[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a]^{2-}$ conduisent à des VEC de 15 et 14 respectivement. Ces deux valeurs de VEC sont assez courantes pour les motifs $[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a]^{n-}$ mais il est possible d'obtenir des motifs à VEC = 17 ou VEC = 13 dans des conditions particulières qui seront évoquées plus tard. Différentes propriétés découlent de ces variations des comptes électroniques. Par exemple, dans le cas de VEC pairs, les motifs à clusters sont diamagnétiques, et ils sont paramagnétiques dans le cas de VEC impairs.^[37] De plus, les propriétés optiques, qui sont au centre de ces travaux de thèse, sont impactées par un changement de degré d'oxydation et donc du VEC. L'évolution des propriétés optiques en fonction du VEC sera présentée en détail plus loin dans le manuscrit.

II – Étude des propriétés des motifs à clusters $[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a]^{n-}$

Les propriétés physico-chimiques des motifs à clusters $[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a]^{n-}$ dépendent principalement de la nature des atomes M et X mis en jeu et du VEC. Les prochains paragraphes sont dédiés à la présentation des propriétés spectroscopiques et électrochimiques en fonction de la nature chimique et électronique du motif à cluster mis en jeu.

II – 1 Propriétés spectroscopiques vibrationnelles des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$

L'utilisation d'analyses spectroscopiques pour caractériser les composés à clusters de métaux de transition est justifiée de par leur caractère moléculaire très fort. La connaissance des caractéristiques vibrationnelles des différents motifs à clusters apporte de nombreuses informations quant à la composition chimique du motif observé et à son degré d'oxydation. Les vibrations moléculaires sont directement impactées par les changements de géométries (raccourcissement ou élongation de liaison, changement de conformation (angle)). Les changements de symétrie ont un impact sur les modes actifs et sur l'intensité des bandes d'absorption. L'absence, la présence ou le déplacement de certaines bandes d'absorption permet d'étudier et de comparer les différents systèmes, à l'état solide ou en solution.

II – 1 – i Spectroscopie infrarouge

Suite aux premières investigations réalisées sur des halogénures et oxyhalogénures à base de niobium et de tantale comme $NbCl_5$,^[38] $[Et_4N][NbCl_6]$ ^[39] ou $NbOCl_3$,^[40] les premiers spectres infrarouges (IR) des composés à clusters présentant un cœur $\{M_6X^i_{12}\}^{n+}$ ont été enregistrés par Boorman *et al.*^[41] en 1966. Il s'agissait des spectres infrarouges des composés $[\{M_6X^i_{12}\}X^a_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$) et de dérivés (déshydratés, anhydres...). Boorman *et al.*^[41] mentionnent dans leur article la présence de quatre bandes caractéristiques entre 350 et 100 cm^{-1} communes à tous les composés (Tableau 4). Ils précisent cependant que l'attribution des bandes à un mode particulier a peu de sens puisque la contribution de vibrations M-M et M-L est attendue. L'analyse de spectroscopie IR permet néanmoins de certifier de la présence d'un cœur $\{M_6X^i_{12}\}^{n+}$ dans cette zone à très basse énergie. Suite à cette première étude, les travaux de Mackay *et al.*^[31, 42] et ceux de Mattes^[43] ont conduit à une analyse plus approfondie grâce à des changements de ligands apicaux et de degré d'oxydation du cœur. L'absence de données Raman, complémentaires aux données IR, rend l'assignation des vibrations compliquée. Mattes^[43] a proposé plusieurs assignations de vibrations, puis des suggestions de corrections ont été apportées par Fleming *et al.*^[44] Les spectres IR sont des outils qui permettent donc de prouver la présence de composés à clusters et de mettre clairement en évidence l'obtention de nouveaux composés (oxydation, substitution de ligands ou de contre-cations) grâce à l'observation du déplacement de certaines vibrations par rapport à d'autres spectres connus.^[45-51]

Tableau 4. Fréquences des maxima des bandes d'absorption infrarouge (cm⁻¹) des composés [M₆X₁₂]^aX₂(H₂O)₄·4H₂O. – absente ; * = épaulement ; noir = très intense ; rouge = intense ; vert = moyennement intense ; bleu = peu intense. Les bandes dont les valeurs des maxima d'absorption sont notées en gras sont de type fondamental.^[41]

[{Nb ₆ Cl ⁱ ₁₂ }Cl ^a ₂ (H ₂ O) ^a ₄]·4H ₂ O	343 331 *	280	256*, 244	206, 198	145	95
[{Nb ₆ Br ⁱ ₁₂ }Br ^a ₂ (H ₂ O) ^a ₄]·4H ₂ O	-	265	222*, 218*, 206	172	140	107
[{Ta ₆ Cl ⁱ ₁₂ }Cl ^a ₂ (H ₂ O) ^a ₄]·4H ₂ O	322 *, 326 , 313 *	284, 270	242 *, 232 , 214	189	164	142
[{Ta ₆ Br ⁱ ₁₂ }Br ^a ₂ (H ₂ O) ^a ₄]·4H ₂ O	-	262 , 251 , 230	180	154 *, 142	100	66

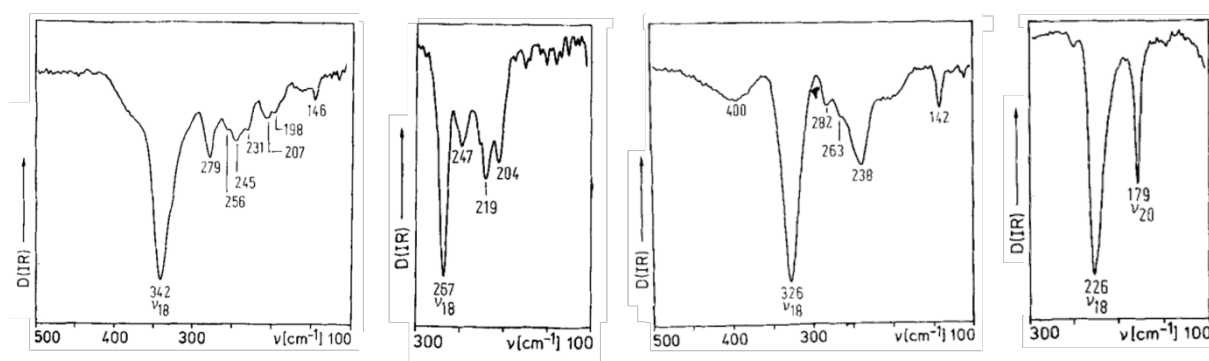


Figure 4. Spectres IR (295 K) des composés [M₆X₁₂]^aX₂(H₂O)₄·4H₂O. De gauche à droite, M/X = Nb/Cl, Nb/Br, Ta/Cl et Ta/Br.^[47]

Les spectres enregistrés par Harder et Pretz^[47] semblent en accord avec ce qui a été mesuré par Boorman *et al.*^[41] même si quelques différences sont notables pour [Ta₆Clⁱ₁₂]^aCl^a₂(H₂O)^a₄·4H₂O (Tableau 4 et figure 4). Il est possible qu'une dégradation du composé ait entraîné la modification partielle du spectre IR. Bien que les systèmes étudiés, [M₆X₁₂]^aX₂(H₂O)₄·4H₂O, soient assez proches d'un point de vue structural, leurs spectres IR présentent des différences notables en fonction du couple M/X.

- La forme du spectre et le nombre de bandes dépendent du type de ligand, plus que de celui de la nature du métal. Les spectres des composés chlorés s'étendent sur une plus large gamme de fréquences, et leur nombre de vibrations présentes sur les spectres est plus élevé que celui de leurs analogues bromés.
- À ligands identiques, les bandes se déplacent vers les basses fréquences entre les composés du niobium et ceux du tantale, en accord avec l'augmentation de la masse des atomes.

Les travaux de Mackay *et al.*^[31] concernent l'étude des spectres IR de [Et₄N]_n[{Nb₆Clⁱ₁₂}Cl^a₆] (2 ≤ n ≤ 4). Après démonstration que les vibrations IR dépendent du type de liaison (M-M, M-Lⁱ) et que les distances de ces liaisons évoluent avec le degré d'oxydation du cœur, Mackay *et al.* ont cherché à mieux comprendre la signature des composés à clusters en fonction de leur VEC (Tableau 5).

Tableau 5. Fréquences des maxima des bandes d'absorption infrarouge (cm⁻¹) des composés [Et₄N]_n{[Nb₆Clⁱ₁₂]Cl^a₆}. Rouge = intense ; vert = moyennement intense ; bleu = peu intense.^[31]

[Et ₄ N] ₄ {[Nb ₆ Cl ⁱ ₁₂]Cl ^a ₆ } (VEC = 16)	340	279	234	198	143
[Et ₄ N] ₃ {[Nb ₆ Cl ⁱ ₁₂]Cl ^a ₆ } (VEC = 15)	346	290	251	198	142
[Et ₄ N] ₂ {[Nb ₆ Cl ⁱ ₁₂]Cl ^a ₆ } (VEC = 14)	353	302	267	193	141

Nous remarquons que les bandes situées à des valeurs supérieures à 200 cm⁻¹ sont déplacées vers les plus hautes fréquences lorsque le degré d'oxydation augmente, et qu'à l'inverse, celles situées à des valeurs inférieures à 200 cm⁻¹ sont observées à des fréquences plus basses.

Les mesures reportées dans la littérature ne permettent pas de conclure sur la nature exacte de chaque vibration, bien que quelques propositions aient été faites. Nous remarquons par exemple que les bandes supérieures à 200 cm⁻¹ et celles inférieures à 200 cm⁻¹ sont probablement de natures différentes, puisqu'elles n'évoluent pas de la même manière en fonction du degré d'oxydation du motif à cluster. Même sans attribution exacte des bandes, l'ensemble des spectres IR nous informent sur la signature vibrationnelle IR d'une partie des composés à clusters étudiés.

II – 1 – ii Spectroscopie Raman

La diffusion Raman est une technique complémentaire à l'absorption infrarouge. Elle permet d'accéder à des modes de vibrations inactifs en infrarouge. Cette technique d'analyse donne une autre signature spectroscopique des composés à clusters. Malheureusement, la couleur très intense des composés à clusters peut rendre l'analyse Raman plus difficile (absorption potentielle du rayonnement).^[44] Il y a très peu d'études de spectroscopie Raman dans la littérature sur les composés à clusters auxquels nous nous intéressons. Parmi ces travaux, l'étude spectroscopique de de Harder et Preetz^[47] présente l'intérêt de combiner des mesures IR et Raman. Elle met en évidence de façon indiscutable les déplacements de maxima d'absorption précédemment décrits en fonction de la nature du couple M/X pour la série {[M₆Xⁱ₁₂]X^a₂(H₂O)^a]₄·4H₂O (M = Nb, Ta ; X = Cl, Br) (Figure 5).

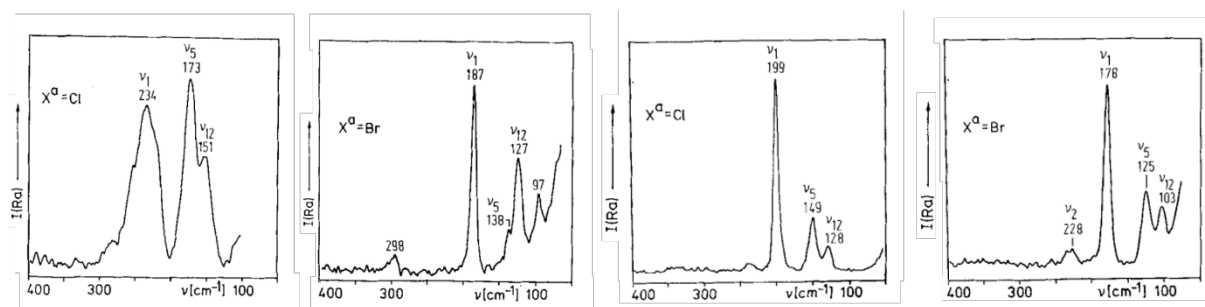


Figure 5. Spectres Raman (80 K) des composés {[M₆Xⁱ₁₂]X^a₂(H₂O)^a]₄·4H₂O. De gauche à droite, M/X = Nb/Cl, Nb/Br, Ta/Cl et Ta/Br.^[47]

Les spectres Raman présentés sur la figure 5 des composés aux ligands chlorés d'une part, et bromés d'autre part, montrent d'importantes similitudes comme cela a été observé pour les spectres IR. Un déplacement vers les basses fréquences est observé lorsque la masse des atomes augmente (Nb → Ta et Cl → Br) comme observés par spectroscopie IR.

Kamiguchi *et al.*^[52, 53] ont mesuré les spectres Raman de $[\{M_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ (M = Nb, Ta) en température, sous flux de N₂ (Figure 6). Nous remarquons qu'à température ambiante, les spectres sont similaires à ceux mesurés par Harder et Preetz,^[47] puis, nous observons un déplacement des bandes lorsque la température augmente, jusqu'à 400°C. Kamiguchi *et al.*^[52, 53] attribuent la vibration au-delà de 200 cm⁻¹ à un mode de vibration M-M et les deux bandes en deçà sont attribuées à des modes de vibration M-Clⁱ. L'analyse de ces travaux conduit aux conclusions suivantes :

- Les bandes du composé au niobium ne sont pas, ou très peu, affectées par la montée en température, contrairement aux bandes du composé au tantale qui subissent un déplacement non négligeable.
- D'après l'assignation proposée par les auteurs, les modes de vibrations impliquant les liaisons Ta-Clⁱ sont déplacés vers les petites valeurs de nombre d'onde lors de la montée en température, alors que c'est le contraire pour la bande attribuée à un mode de vibration Ta-Ta.
- Si nous comparons ces résultats à ceux de Mackay *et al.*^[31] sur l'évolution des spectres IR en fonction du VEC, nous pouvons supposer que le composé $[\{Ta_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ s'oxyde en température, entraînant une évolution de la longueur des liaisons.

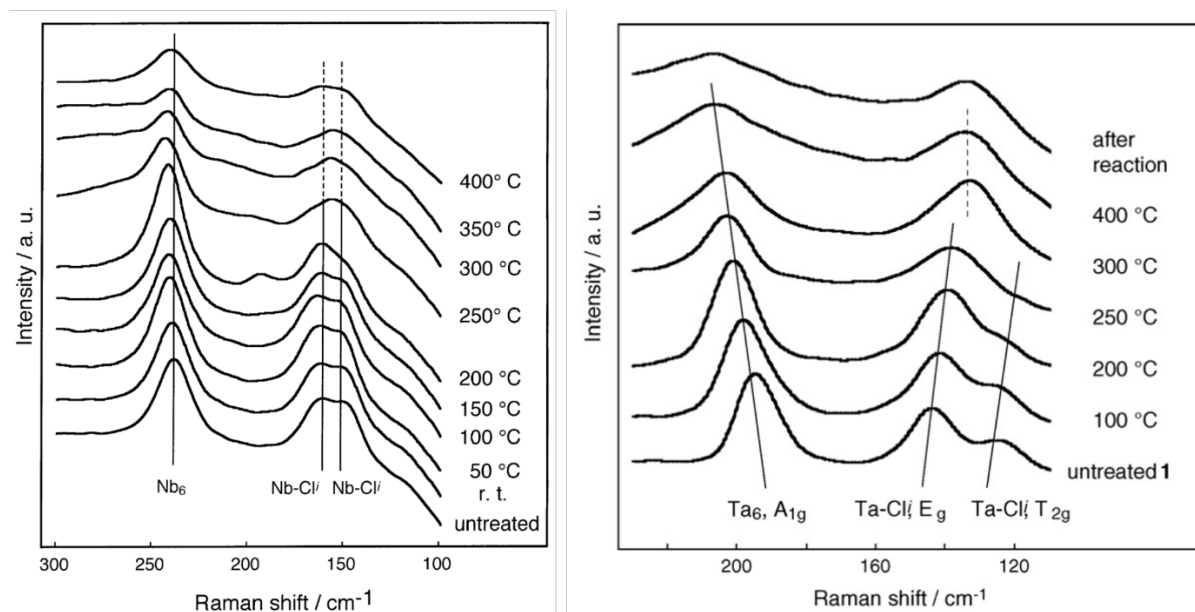


Figure 6. Spectres Raman en température des composés (gauche) $[\{Nb_6Cl_{12}\}Cl_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ et (droite) $[\{Ta_6Cl_{12}\}Cl_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$, sous flux d'azote.^[52, 53]

Il serait intéressant d'étudier l'effet de l'oxydation sur la signature Raman des composés à clusters de manière à vérifier l'hypothèse évoquée précédemment. Puisque le nombre de publications scientifiques traitant des propriétés spectroscopiques des composés à clusters est limité, nous nous appuyons sur ces travaux pour interpréter nos résultats, avant d'effectuer de nouvelles mesures pour compléter les données manquantes.

II – 2 Propriétés optiques des motifs à clusters $[\{M_6X_{12}\}X^a_6]^{n-}$

Chabrié^[9] s'est intéressé dès 1907 au comportement en solution de clusters hydratés à base de tantale. Initialement vert foncé, il a observé que la solution aqueuse pâlit avec le temps et qu'une poudre cristalline verte se dépose en présence d'acide chlorhydrique. La poudre brunie lorsqu'elle est laissée à l'air après filtration. Cette couleur est également observée lorsque la solution verte initiale est mise en présence d'acide nitrique. Chabrié propose d'interpréter ce changement de couleur par l'oxydation du motif à cluster. En revanche, lorsque la poudre brune est solubilisée dans une solution d'acide chlorhydrique en présence de chlorure stanneux ($SnCl_2$), elle redevient vert foncé. Enfin, un traitement à l'ammoniaque d'une solution préalablement oxydée par l'acide nitrique entraîne une décoloration de la solution et l'apparition d'un précipité brun. Les résultats de Chabrié ont conduit par la suite à de nombreux travaux visant à comprendre l'origine des propriétés d'absorptions des composés à clusters. Nous avons vu que l'approche théorique a permis de déterminer les diagrammes orbitaux des motifs à clusters. À partir de ces diagrammes, les transitions localisées sur le cœur $\{M_6X_{12}\}^{n+}$ ont été calculées afin de comprendre l'origine des

bandes d'absorption issues de ces transitions.^[26-28] Cette approximation permet de caractériser en partie le comportement des clusters en solution. À partir du modèle de cœur $\{M_6X^{i}_{12}\}^{n+}$, Robin *et al.*^[28] calculent les excitations électroniques permises et comparent leurs résultats avec les spectres expérimentaux des composés $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ enregistrés à $-100^\circ C$, après dissolution dans l'éthanol. Les transitions métal \rightarrow métal et ligand \rightarrow métal se retrouvent dans les domaines du visible (Vis) et proche IR (NIR, de l'anglais « near infrared ») et dans le domaine ultraviolet (UV) respectivement. Bien qu'électroniquement proches, Robin *et al.*^[28] observent des dissemblances entre les spectres des différentes phases à clusters hydrolysées. Une partie des bandes d'absorption observées pour les complexes au niobium se séparent en deux bandes pour les composés au tantale (Figure 7, droite). Ces subdivisions sont en accord avec la distorsion de l'octaèdre, et donc avec la levée de dégénérescence du niveau LUMO observée dans le cas des clusters de tantale. Un déplacement global est également observé des bandes des spectres des cœurs à clusters $\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}^{2+}$ par rapport à celles des cœurs $\{Ta_6Br^{i}_{12}\}^{2+}$ (Figure 7, droite). En revanche, le changement des ligands ($Cl^i \leftrightarrow Br^i$) conduit à des déplacements beaucoup plus modérés. Les bandes de nature métal-métal sont déplacées de moins de $0,062 \text{ eV}$ (500 cm^{-1}) alors que les transitions d'origines ligand-métal sont déplacées de plus de $0,111 \text{ eV}$ (900 cm^{-1}) (Figure 7, gauche).

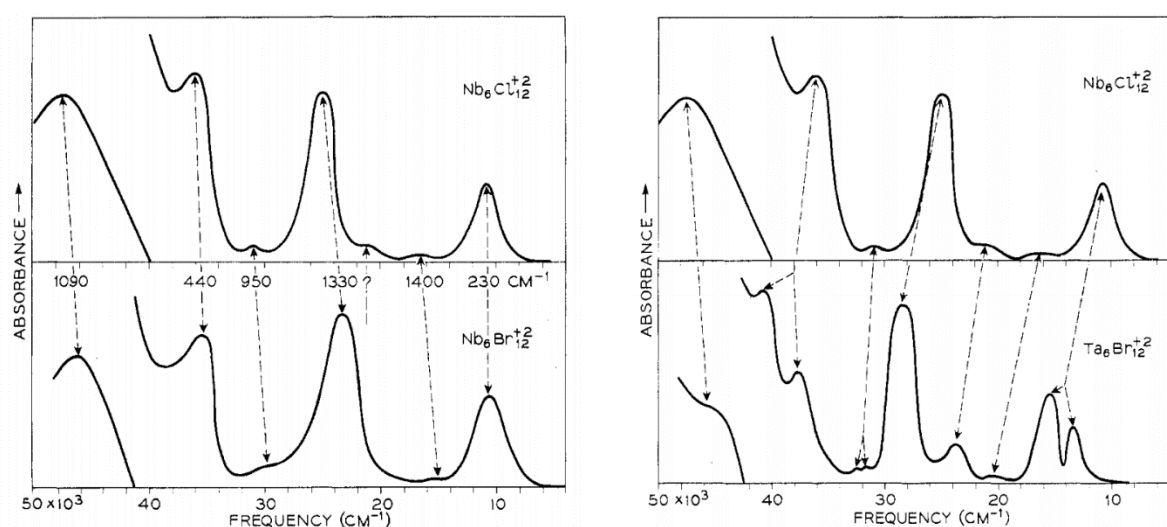


Figure 7. Spectres d'absorption des composés $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ enregistrés à $-100^\circ C$, après dissolution dans l'éthanol.^[28]

Afin d'essayer de rationaliser les phénomènes observés expérimentalement par Chabrie^[9] et ceux observés théoriquement,^[26-28] de nombreux travaux s'intéressent aux propriétés d'absorptions et aux propriétés redox des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$. Les premiers travaux réalisés par Schneider et Mackay^[54] ne prennent en compte que le cœur $\{M_6X^{i}_{12}\}^{n+}$, car il est parfois difficile de connaître avec certitudes la nature des ligands apicaux, sensibles à la substitution en solution. Le comportement en solution des motifs à clusters est étudié grâce à des dosages,^[55-60] à des mesures

électrochimiques^[31, 61–66] ou encore à des réactions de photolyse.^[67] Pour autant, assez peu de spectres d'absorption sont reportés dans ces travaux. Ce sont des données manquantes qui complexifient la rationalisation des propriétés des motifs en fonction de la composition et du degré d'oxydation. Malgré le manque d'information concernant la nature des ligands apicaux, l'analyse de l'ensemble de ces travaux permet d'interpréter la forme du spectre en fonction de la composition du motif à cluster et de son VEC.

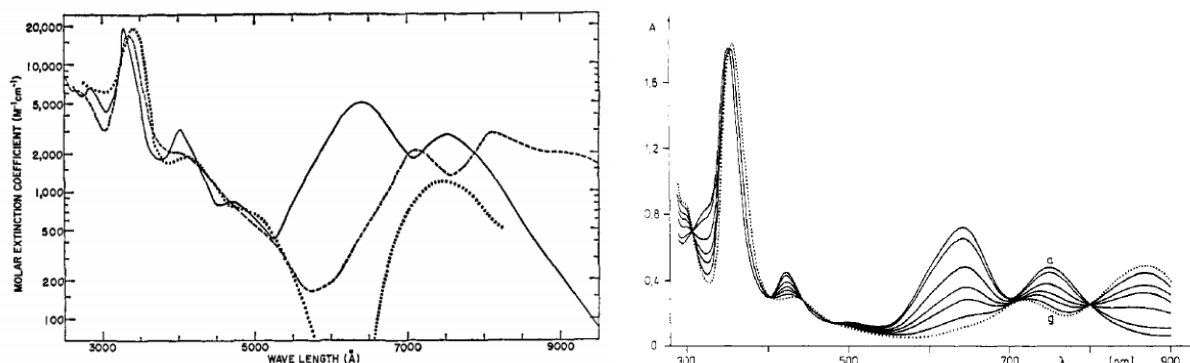


Figure 8. Gauche : spectres d'absorption des cœurs $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ (—), $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}$ (- -) et $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{4+}$ (···).^[55] Droite : évolution des spectres d'absorption du composé $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}^a_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par irradiation ($\lambda = 640$ nm) pendant 0 (a) à 35 (g) minutes.^[67]

Espenson *et al.*^[55] ont montré qu'il était possible d'oxyder stœchiométriquement $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ (VEC = 16) jusqu'à un VEC = 14, en présence de fer(III) en solution acide (Figure 8, gauche). Toujours en condition acide, Vogler *et al.*^[67] mettent en avant le passage d'un VEC = 16 à un VEC = 15 lorsque le composé $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}^a_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est solubilisé dans une solution acide puis irradié ($\lambda = 640$ nm pendant 35 minutes (Figure 8, droite).

Nous noterons également les travaux de Quigley *et al.*^[65] et Hussey *et al.*^[66] qui identifient différents motifs à clusters par voltammétrie cyclique en milieu de sel fondu, sur lesquels des mesures d'absorbance sont réalisées (Figure 9).

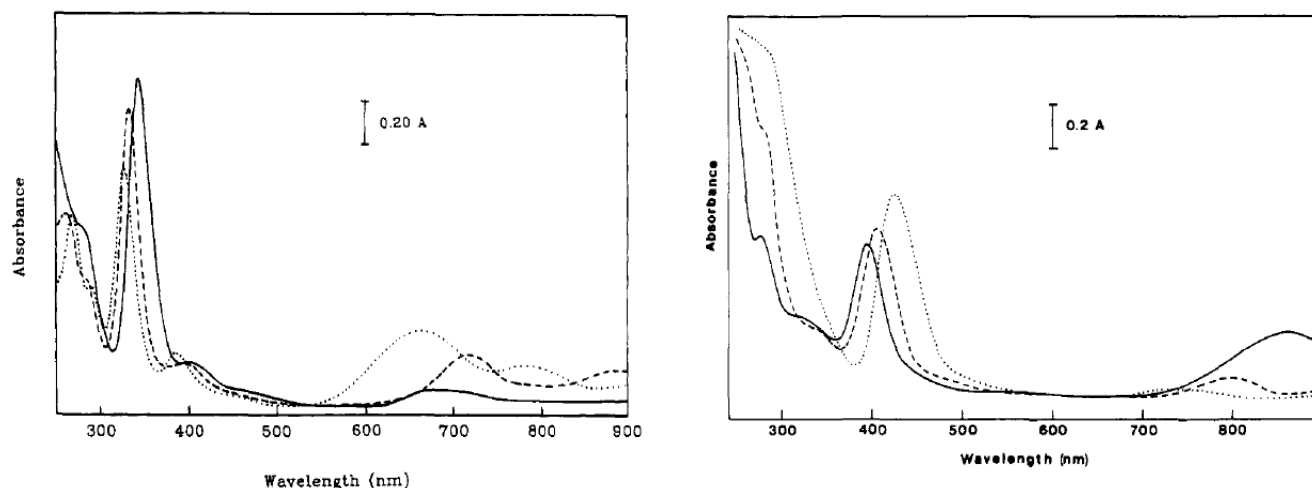


Figure 9. Spectres d'absorption des composés $[\text{MeEtim}]_2[\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}\text{Cl}^a_6]$ (gauche) et $[\text{MeEtim}]_3[\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}\text{Cl}^a_6]$ (droite) solubilisés dans un mélange AlCl_3 (60 mol %) – $[\text{MeEtim}]\text{Cl}$ avant et après réaction électrochimique. (Gauche) $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{4+}$ (—), $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}$ (- -) et $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ (···). (Droite) $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ (—), $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}$ (- -) et $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{4+}$ (···).^[65, 66]

Plusieurs conclusions sur l'évolution des spectres des motifs à clusters en fonction de leur composition chimique et du degré d'oxydation des clusters ressortent de ces travaux. Ils confirment les observations faites par Robin *et al.*^[28]

- Les spectres d'absorption des motifs $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}\text{X}^a_6]^{n-}$ présentent des similitudes à VEC égal, et sont régis par la nature du métal, plus que par celle des ligands.
- À VEC = 16, les spectres présentent une bande d'absorption fine et intense dans l'UV (M = Ta) ou le début du visible (M = Nb). Ainsi qu'une (M = Nb) ou deux (M = Ta) bandes dans le NIR ou dans la fin du spectre du visible, respectivement.
- L'oxydation des différents motifs à clusters entraîne systématiquement un déplacement des bandes vers les plus grandes longueurs d'onde.

Au regard de l'ensemble des travaux réalisés concernant les propriétés d'absorption des clusters de Nb et de Ta, il reste quelques désaccords quant à l'attribution des transitions électroniques, malgré les similitudes des structures électroniques entre les systèmes au niobium et ceux au tantale.^[54, 68-70] Les solutions contenant les cœurs $\{\text{Nb}_6\text{X}_{12}\}^{2+}$ ou $\{\text{Ta}_6\text{X}_{12}\}^{2+}$ sont vert olive ou vertes respectivement. Les solutions contenant les cœurs oxydés présentent des couleurs différentes. Les solutions contenant $\{\text{Nb}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$ et $\{\text{Nb}_6\text{X}_{12}\}^{3+}$ sont jaune-marron et les leurs homologues $\{\text{Ta}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$ et $\{\text{Ta}_6\text{X}_{12}\}^{3+}$ sont orange-rouge. L'attribution des transitions électroniques pour chaque bande d'absorption est rendue compliquée par les similitudes des spectres des motifs à VEC = 15 et à VEC = 14. Ces similitudes sont souvent exacerbées pour les solutions contenant des motifs à des degrés d'oxydation différents. En outre, les solutions de motifs avec un VEC = 16 sont connues pour leur forte coloration, même à faible concentration.^[9, 12] La détection par spectroscopie

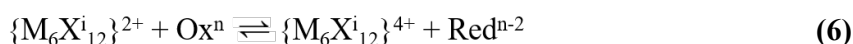
UV-Vis de motifs oxydés et coexistant dans des solutions avec des motifs de VEC = 16 est donc extrêmement délicate.

Les spectres d'absorption théoriques et expérimentaux des motifs $[\{M_6X_{12}\}X_6]^{n-}$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$; $2 \leq x \leq 4$) seront étudiés dans le chapitre 2.

II – 3 Propriétés électrochimiques des motifs à clusters $[\{M_6X_{12}\}X_6]^{n-}$

Les premières études portant sur les propriétés redox des composés à clusters de métaux de transitions ont été réalisées à partir de sels de sulfate $[\{M_6Cl_{12}\}L_6]SO_4$. Les ligands apicaux L ne sont pas connus précisément et dépendent principalement du choix de l'électrolyte.^[55, 61] Les études électrochimiques ont porté sur des réactions d'oxydoréduction entre les motifs à clusters et des sels d'éléments de transition $((NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ et $SnCl_2$) et sur les mesures des voltamogrammes en solutions acides. Ces études ont permis de mesurer les valeurs des potentiels électrochimiques des couples $\{M_6X_{12}\}^{2+}/\{M_6X_{12}\}^{3+}$ ($M = Nb$ et Ta) et $\{Nb_6Cl_{12}\}^{3+}/\{Nb_6Cl_{12}\}^{4+}$. Elles mettent en évidence :

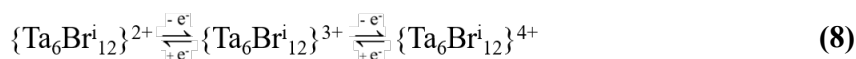
- Un transfert d'électrons entre les espèces :



- Un équilibre entre les différents degrés d'oxydation de motifs à clusters^[71, 72] :



- La réversibilité des deux vagues d'oxydation successives à un électron, pour $M = Ta$ ^[62] :



- La perturbation de la mesure par l'utilisation d'un solvant coordinant comme l'acétonitrile.^[66] Contrairement à un simple réarrangement structural lors du changement de VEC (équation 8), la substitution d'au moins un ligand apical chloré par une molécule d'acétonitrile génère un nouveau motif à cluster en solution (Figure 10).^[73] L'utilisation d'un solvant non-coordinant comme le méthylène permet de s'affranchir d'une potentielle substitution et d'obtenir des couples redox réversibles.

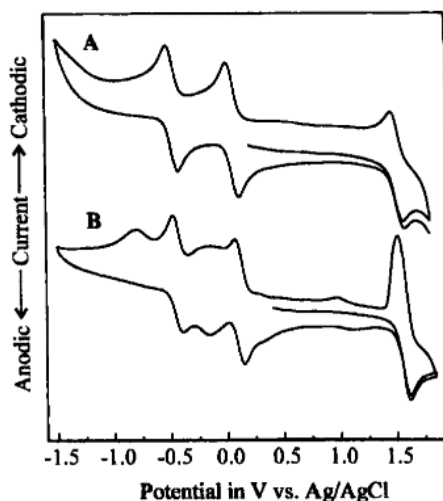


Figure 10. Voltammogrammes de $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}\text{Cl}_6]$ mesurés dans CH_2Cl_2 (A) et CH_3CN (B) à 0.10 V.s^{-1} .^[73]

Il est important de mentionner qu'à partir de $[\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]^{2-}$, les voltammogrammes enregistrés dans l'acétonitrile présentent deux réductions réversibles successives, sans apparition de nouvelles espèces en solution. Cela confirme que la liaison M-L^a puisse être plus ou moins forte en fonction de la nature du ligand apical.^[74]

De la même manière, l'utilisation de sels fondus lors de mesures de voltampérométrie cyclique entraîne un important déplacement des potentiels d'oxydation suite à la substitution de Cl^a par AlCl₄^a.^[65, 66] Les motifs à clusters octaédriques à arêtes pontées présentent plusieurs degrés d'oxydation de par leur grand nombre d'électrons de valence répartis dans des OMs proches en énergie. Les VEC = 16, 15 et 14 sont obtenus de manière réversible et des motifs à clusters ont été isolés. Il existe des conditions électrochimiques qui permettent d'obtenir des espèces présentant un cœur $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^+$ et $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{5+}$ (VEC = 17 et 13 respectivement).^[65, 66] Ces motifs à clusters sont peu stables (les réactions d'oxydoréductions entre les VEC = 17 et 16 et VEC = 14 et 13 ne sont pas réversibles).

Le tableau 6 regroupe une partie des différents couples redox et des potentiels d'oxydations associés reportés dans la littérature. Nous notons l'absence de données concernant les composés à clusters possédant un cœur $\{\text{Nb}_6\text{Br}_{12}\}^+$. Il sera donc intéressant dans le cadre de notre travail de compléter les données déjà publiées et de déterminer les potentiels redox manquants.

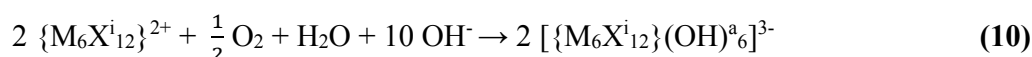
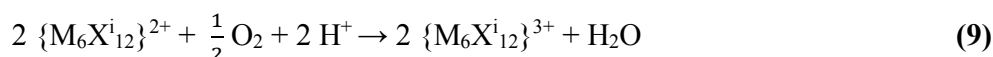
Tableau 6. Données électrochimiques des cœurs $\{M_6X_{12}\}^{n+}$ reportées dans la littérature. * Les valeurs de $E_{1/2}$ (V) vs ESH des expériences en sel fondu ne sont pas rapportées.

Composés à clusters initiaux	Couple Redox	Solvant	$E_{1/2}$ (V) rapporté	Electrode de ref.	$E_{1/2}$ (V) vs ESH	Ref.
$[Et_4N]_3[\{Nb_6Cl_{12}\}Cl^a]_6]$	$\{Nb_6Cl_{12}\}^{2+/3+}$ $\{Nb_6Cl_{12}\}^{3+/4+}$	MeCN	-0,17 +0,39	ECS	+0,07 +0,63	[64]
$[Bu_4N]_3[\{Nb_6Cl_{12}\}Cl^a]_6]$	$\{Nb_6Cl_{12}\}^{2+/3+}$ $\{Nb_6Cl_{12}\}^{3+/4+}$	CH_2Cl_2	-0,205 +0,330	Ag/AgCl	-0,006 +0,529	[75]
$[Bu_4N]_3[\{Nb_6Cl_{12}\}(NCS)^a]_6]$	$\{Nb_6Cl_{12}\}^{2+/3+}$ $\{Nb_6Cl_{12}\}^{3+/4+}$		+0,29 +0,74		+0,49 +0,94	
$[MeEtim]_2[\{Nb_6Cl_{12}\}Cl^a]_6]$	$\{Nb_6Cl_{12}\}^{2+/3+}$ $\{Nb_6Cl_{12}\}^{3+/4+}$	$AlCl_3$ (44.4 mol %) – [MeEtim]Cl	-0,020 +0,391	Al/Al(III)	*	[65]
$[\{Nb_6Cl_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a]_4 \cdot 4H_2O$	$\{Nb_6Cl_{12}\}^{2+/3+}$ $\{Nb_6Cl_{12}\}^{3+/4+}$	H_2O	+0,83 +1,12	ESH	+0,83 +1,12	[76]
$[MeEtim]_2[\{Ta_6Cl_{12}\}Cl^a]_6]$	$\{Ta_6Cl_{12}\}^{2+/3+}$ $\{Ta_6Cl_{12}\}^{3+/4+}$	MeCN	-0,835 -0,274	Ag/AgCl	-0,636 -0,075	[66]
$[MeEtim]_2[\{Ta_6Cl_{12}\}Cl^a]_6]$	$\{Ta_6Cl_{12}\}^{2+/3+}$ $\{Ta_6Cl_{12}\}^{3+/4+}$	$AlCl_3$ (60 mol %) – [MeEtim]Cl	+0,794 +1,158	Al/Al(III)	*	
$[\{Ta_6Cl_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a]_4 \cdot 4H_2O$	$\{Ta_6Cl_{12}\}^{2+/3+}$ $\{Ta_6Cl_{12}\}^{3+/4+}$	HBr (0,5 M) - H_2O	+0,49 +0,83	ESH	+0,49 +0,83	[76]
$[\{Ta_6Br_{12}\}Br^{a-}_2(H_2O)^a]_4 \cdot 4H_2O$	$\{Ta_6Br_{12}\}^{2+/3+}$ $\{Ta_6Br_{12}\}^{3+/4+}$	$HClO_4$	+0,35 +0,65	ECS	+0,59 +0,89	[62]
$[\{Ta_6Br_{12}\}Br^{a-}_2(H_2O)^a]_4 \cdot 4H_2O$	$\{Ta_6Br_{12}\}^{2+/3+}$ $\{Ta_6Br_{12}\}^{3+/4+}$	HBr (0,5 M) - H_2O	+0,59 +0,89	ESH	+0,59 +0,89	[76]

II – 4 Substitution des ligands des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$

Les sections II – 2 et II – 3 révèlent une certaine instabilité des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$ en solution en fonction du solvant et du VEC. En solution, le motif à cluster a tendance à se stabiliser suite à une réduction/oxydation et/ou une substitution d'un ou plusieurs de ses ligands apicaux. Il est à ce stade important d'ajouter que le pH joue également un rôle sur la stabilité des motifs en solution. Dès les premières expérimentations de Chabrié en 1907,^[9] il a été observé que la présence d'acide en solution pouvait entraîner une précipitation ou un changement de couleur.

À partir des composés $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^{a_2}(H_2O)^{a_4}] \cdot 3H_2O$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$), Allen *et al.*^[77] ont mis en évidence l'existence d'aquo-hydroxo complexes de la forme $[\{M_6X^{i}_{12}\}(OH)^a_n(H_2O)^a_p]^{(n-2)-}$. Ils peuvent être obtenus par ajout d'une base ou d'un acide après dissolution des composés $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^{a_2}(H_2O)^{a_4}] \cdot 3H_2O$ dans une solution acide ou basique respectivement. Allen et ses collaborateurs précisent dans leur article que la variable p représente un degré inconnu d'hydratation. De plus, le nombre n n'a pas été déterminé précisément à cause du phénomène de précipitation de certains motifs à clusters et de la lenteur de mise en place des équilibres associés. Une dizaine d'années plus tard, Brničević *et al.*^[78] ont réalisé des titrages basiques (NaOH) à partir des composés $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^{a_2}(H_2O)^{a_4}] \cdot 4H_2O$ en faisant varier le solvant (H_2O, CH_3COH et mélange équimolaire), l'atmosphère (air, N_2, O_2) et la température. De la même manière, ils observent des réactions acido-basiques et mentionnent un changement de couleur de certaines solutions lors du titrage, lié à l'oxydation du cœur $\{M_6X^{i}_{12}\}^{2+}$. Brničević *et al.*^[78] expliquent ces observations par deux réactions d'oxydation, par le dioxygène, en fonction du pH de la solution (9 – 10).



Les réactions d'oxydation proposées induiraient donc le passage d'un VEC = 16 à un VEC = 15. Il est également mentionné dans ces travaux qu'une oxydation jusqu'au VEC = 14 est possible en présence d' H_2O_2 ou d'un flux d' O_2 . L'un des points remarquables de ces expériences est que la substitution des ligands apicaux n'est pas toujours réversible et dépend des différents paramètres évoqués précédemment (solvant, atmosphère environnant et température). De plus, lors de certains titrages basiques, l'ajout trop important d'hydroxyde entraîne une destruction du cluster pouvant aller jusqu'à la formation de Nb_2O_5 .

Bien que difficilement identifiables, les ligands apicaux peuvent être substitués en solution. La substitution est parfois accompagnée d'une oxydation ou d'une réduction du cœur $\{M_6X^{i}_{12}\}^{n+}$.

Prokopuk *et al.*^[73] ajoutent que les réactions d'oxydoréduction non désirées peuvent mener à des mélanges de VEC et de ligands apicaux ce qui rend la substitution des six ligands (L^a) très délicate à maîtriser. De nombreuses méthodes de synthèses ont alors été développées dans l'optique d'obtenir, à l'état solide, de nouveaux composés à clusters présentant des substitutions des ligands apicaux. Une partie de ces synthèses sera détaillée dans la prochaine section. Pour autant, l'étude de ces composés en solution n'est que très rarement rapportée dans la littérature.

II – 5 Synthèses de motifs à clusters avec de nouvelles compositions à partir de $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$ comme précurseur

Le paragraphe précédent (II – 4) évoque la difficulté de contrôler l'état d'oxydation et la nature des ligands apicaux en solution. Diverses méthodes ont été développées pour contrôler ces paramètres, en utilisant des ligands spécifiques. Par exemple, la dissolution des composés $A_4[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ (A = métal alcalin ; M = Nb, Ta ; X = Cl, Br) dans l'éthanol, peut être suivie d'une métathèse conduisant à la substitution des ligands apicaux par des azotures ou des thiocyanates.^[79–81] Cependant, le temps de réaction est relativement long et le choix du ligand (de charge négative ou bien neutre) dépend de sa réactivité relative vis-à-vis du cœur $\{M_6X^{i_{12}}\}^{m+}$, ce qui a été assez peu étudié à ce jour.

En revanche, l'utilisation des complexes hydratés de la forme $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ obtenus par précipitation en milieu acide à partir des composés $A_4[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ (A = Na, K ; M = Nb, Ta ; X = Cl, Br)^[21] est beaucoup plus répandue. La dissolution des composés $A_4[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ est réalisée dans l'eau portée à ébullition, et en présence d'un sel d'étain (SnX_2 ; X = Cl, Br) de manière à forcer la précipitation, tout en gardant le cœur dans son état réduit, *i.e.* $\{M_6X^{i_{12}}\}^{2+}$. Les complexes hydratés sont solubles dans de nombreux solvants et les ligands aqueux peuvent être remplacés par des ligands de natures variées. Généralement solubilisés dans l'eau, l'éthanol ou le méthanol, ils sont utilisés comme précurseurs pour les synthèses d'un très grand nombre de composés dérivés.

À titre d'exemple, citons les composés dont les ligands apicaux ont été substitués par au moins un hydroxyde,^[50, 82–85] un alcool,^[86–91] une pyridine,^[92] une phosphine^[68] ou une molécule de DMSO.^[93] Certaines synthèses utilisent également le précurseur $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ pour former des composés de la forme $B_y[\{M_6X^{i_{12}}\}L^a_6]$ (M = Nb, Ta ; X = Cl, Br ; L = X, H_2O) où B peut être un cation azoté,^[20, 51, 70, 94–97] un arsonium,^[70, 98] un phosphonium,^[95] un éther-oxyde^[99] ou un alcalin.^[20] De nouvelles données cristallographiques ont été obtenues à partir des structures de ces nouveaux composés. Nous pourrions par exemple retenir l'évolution des distances Ta-Ta en fonction du degré d'oxydation à partir de 17 nouvelles structures^[93] (Figure 11) et l'obtention de structures

atypiques.^[93, 97, 99, 100] En maîtrisant les substitutions de ligands et les degrés d'oxydation, il a été possible d'obtenir des chaînes polymériques contenant des motifs à clusters^[93] (Figure 12), des structures contenant des ions cuivres^[97] (Figure 13, gauche), des paires cations-anions à base de motifs à clusters^[100] ainsi que des cristallisations qui sortent de l'ordinaire comme le tube macroscopique développé par König *et al.*^[99] (Figure 13, droite).

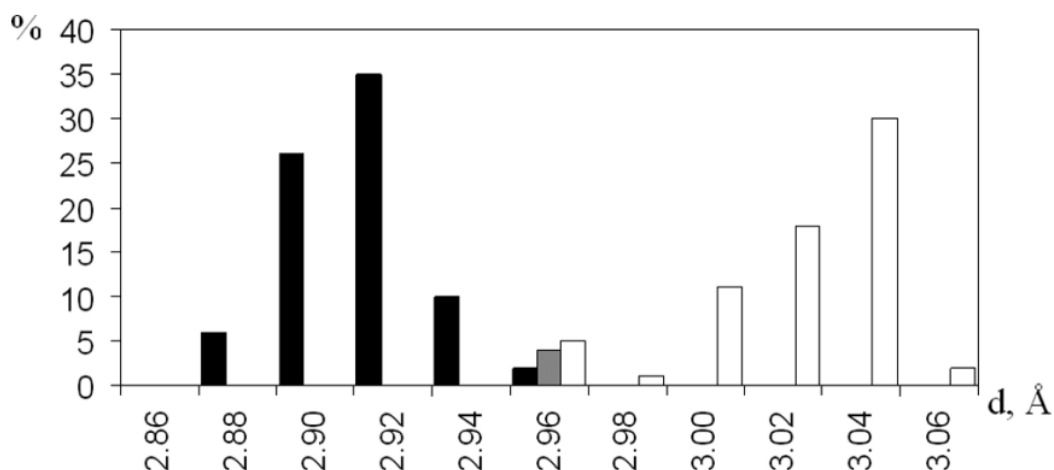


Figure 11. Histogramme de la répartition des longueurs de liaison Ta-Ta, à partir de 17 structures présentant le cœur $\{\text{Ta}_6\text{X}_{12}\}^{n+}$. Les cœurs chargés 2+ sont en noir, les 3+ en gris et les 4+ en blanc.^[93]

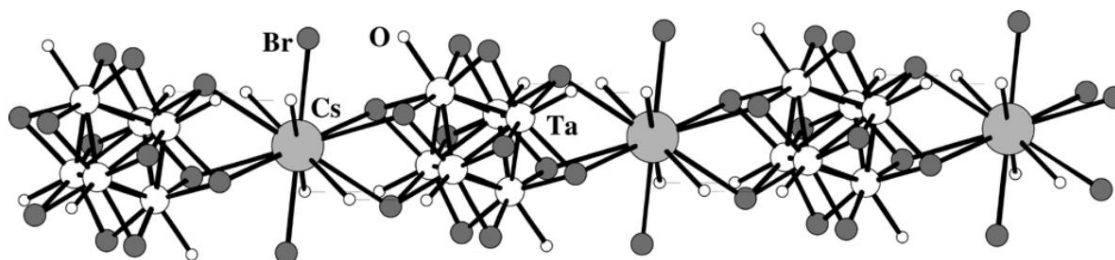


Figure 12. Représentation d'un fragment de la chaîne polymérique cationique $\{\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_4[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2\}^+$ du composé $\text{Cs}\{\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})_6\}\text{Br}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.^[93]

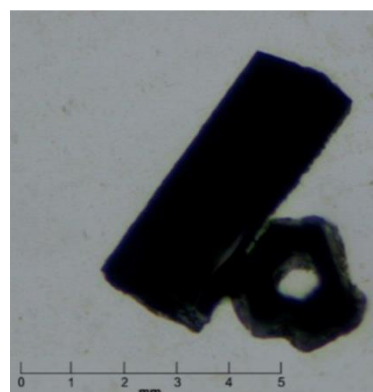
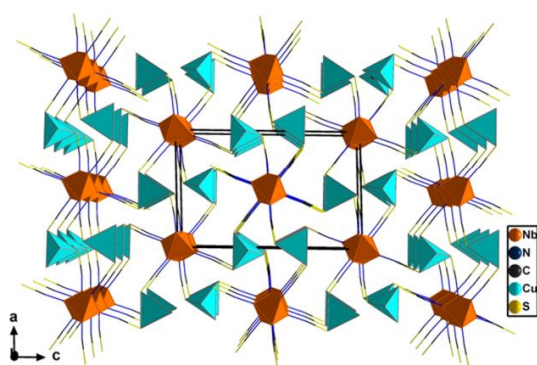


Figure 13. Gauche : représentation polyédrique de la structure de $[\text{BMIm}]_2[\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{NCS})_6]\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ selon l'axe b.^[97] Droite : cliché de microscopie optique d'un tube macroscopique de $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}]_2[\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}\text{Cl}_6]$.^[99]

Enfin, des clusters hétérométalliques ont été synthétisés par chimie du solide à l’instar des composés $A_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ décrit dans la partie I – 2. Une première tentative réalisée par Schäfer *et al.*^[101] a permis de mettre en évidence l’existence de composé à clusters hétérométalliques de la forme $[\{(Nb,Ta)_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$. En se basant sur les films Guinier et les spectres UV-Vis obtenus, Schäfer *et al.* ont conclu que les produits étaient différents d’un simple mélange de clusters homométalliques (Figure 14). Aucune autre mesure ne fut réalisée, car la séparation des composés à clusters n’était pas encore possible. Ce n’est que 25 ans plus tard que Preetz et Harder^[48] se sont intéressés à la synthèse et à la caractérisation de la série hétérométallique $Na_4[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ ($0 \leq x \leq 6$). Les différents motifs sont isolés par chromatographie échangeuse d’ions à l’aide d’une résine chargée positivement (cellulose diéthylaminoéthyle, DEAE). Les isomères cis/trans pour $x = 2$ et 4 ainsi que les isomères fac/mer pour $x = 3$ ne sont pas séparés entre eux. Aucune donnée cristallographique n’a été reportée pour ces systèmes ni pour les autres compositions où $x = 1$ et 5. Comme lors des travaux de Schäfer *et al.*^[101], Preetz et Harder^[48] justifient dans leur article l’obtention de composés hétérométalliques sur la base de mesures spectroscopiques (IR et Raman). Les bandes vibrationnelles évoluent avec la valeur de x , sans pour autant être une superposition des bandes de motifs homométalliques. Entre-temps, Meyer *et al.*^[102] ont synthétisé trois nouveaux composés à clusters hétérométalliques, à base de tantale et de molybdène. Les structures électroniques diffèrent entre le tantale et le molybdène, ce dernier possède un électron de valence supplémentaire. Les synthèses n’ont pas permis l’obtention de l’ensemble de la série des clusters $\{Ta_{6-x}Mo_x\}$ ($0 \leq x \leq 6$) comme c’est le cas pour le niobium et le tantale. Meyer *et al.* précisent que pour $x > 2$, les motifs à clusters pourraient être de la forme $\{Ta_{6-x}Mo_xCl^i_8\}^{n+}$ plutôt que de la forme $\{Ta_{6-x}Mo_xCl^i_{12}\}^{n+}$, en accord avec les synthèses de composés à clusters octaédriques de molybdène et tungstène. Par ailleurs, les mesures spectroscopiques et magnétiques sur les composés à clusters hétérométalliques permettent de comprendre l’évolution de leurs propriétés par comparaison avec celles des composés à motifs $[\{Ta_6Cl^i_{12}\}Cl^a_6]^{n-}$. De manière logique, les motifs $[\{Ta_5MoCl^i_{12}\}Cl^a_6]^{3-}$ et $[\{Ta_4Mo_2Cl^i_{12}\}Cl^a_6]^{2-}$ sont analogues au motif de VEC = 16, $[\{Ta_6Cl^i_{12}\}Cl^a_6]^{4-}$. Alors que le motif $[\{Ta_5MoCl^i_{12}\}Cl^a_6]^{2-}$ est analogue au motif de VEC = 15, $[\{Ta_6Cl^i_{12}\}Cl^a_6]^{3-}$ d’un point de vue magnétique et spectroscopique. Le fait de substituer un atome de tantale par un atome de molybdène avec un électron de valence supplémentaire n’entraîne pas une augmentation de VEC car le niveau LUMO reste antiliant. Le maintien du VEC = 16 est accompagné par une diminution de la charge du motif.

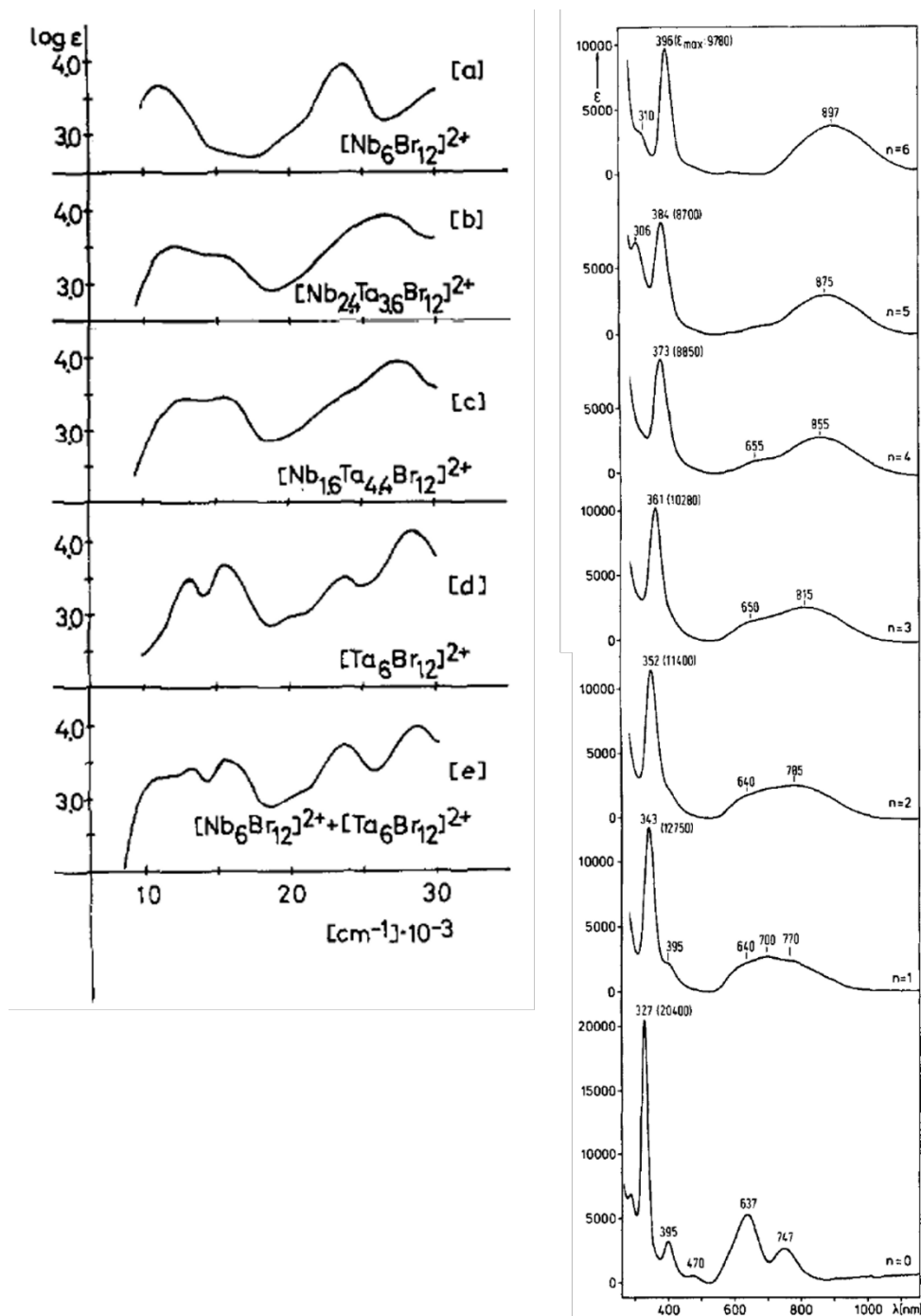


Figure 14. Gauche : spectres d'absorption UV-Vis des motifs à clusters $[\{(\text{Nb},\text{Ta})_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}^{a_2}(\text{H}_2\text{O})^{a_4}\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans l'éthanol (coefficient molaire = f (nombre d'onde)).^[101] Droite : spectres d'absorption UV-Vis des motifs à clusters $[\{\text{Ta}_{6-x}\text{Nb}_x\text{Cl}_{12}\}\text{Br}^{a_2}(\text{H}_2\text{O})^{a_4}\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq n \leq 6$) dans une solution de H_2SO_4 à 1M.^[48]

Dans le cadre de mes travaux de thèse et de l'ANR CLIMATE, portant sur l'utilisation de composés à clusters comme bloqueurs de radiation UV et NIR pour des applications de contrôle solaire, la mise en évidence de clusters hétérométalliques stables et de leurs propriétés optiques laissent entrevoir de nombreuses perspectives. Pour obtenir un contrôle solaire optimum, il est important de réussir à maximiser l'absorption dans le proche infrarouge et dans l'UV sans trop affecter la transmission dans le visible. Par ailleurs, nous avons vu au travers des paragraphes précédents qu'il n'était pas toujours évident de connaître avec certitude et donc de maîtriser en solution la nature des ligands apicaux et le degré d'oxydation du cluster. Pourtant, ces derniers paramètres sont ceux qui devront être maîtrisés afin de contrôler les propriétés optiques finales. La littérature autour des composés à clusters est abondante. Elle nous servira de support pour nous aider à comprendre les différents mécanismes qui régissent le comportement en solution des motifs à clusters $[\{M_6X_{12}\}L_6]^{n-/m+}$.

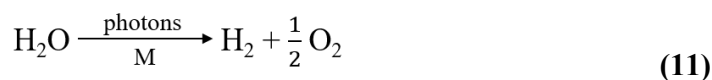
Il reste cependant des zones d'ombres et des données manquantes qui seront nécessaires à une meilleure compréhension de ces systèmes.

- Les données spectroscopiques ne sont pas systématiquement mesurées pour tous les composés à clusters. L'approche théorique de ces propriétés facilitera la compréhension des différents systèmes étudiés.
- Aucune donnée électrochimique n'est recensée dans la littérature pour les couples $\{Nb_6Br_{12}\}^{2+}/\{Nb_6Br_{12}\}^{3+}$ et $\{Nb_6Br_{12}\}^{3+}/\{Nb_6Br_{12}\}^{4+}$. De plus, l'utilisation de conditions différentes (précurseur, électrolyte, électrode de référence) pour chaque couple M/X rend les études comparatives difficiles.
- La nature des ligands apicaux en solution n'est pas toujours connue.

III – Applications potentielles des motifs à clusters $[\{M_6X_{12}\}X_6]^{n-}$

Depuis leur découverte au début du XX^e siècle, les composés à clusters ont été étudiés sous divers aspects, en fonction de leurs propriétés (structurales, magnétiques, spectroscopiques...). Différentes possibilités d'applications ont été proposées :

- En 1981, Gray *et al.*^[103] se sont intéressés aux réactions photochimiques de stockage d'énergie grâce à des complexes de métaux de transition. Le processus de craquage de l'eau (équation 11) permet de produire du dihydrogène en utilisant un complexe métallique (M).



Bolton^[104] suggère dans son article que l'état excité de M s'obtiendrait via une excitation électronique de 611 nm (2,03 eV), en accord avec l'équation 11 qui possède une énergie chimique de 2,46 V. Gray *et al.*^[103] évoque l'utilisation de composés à clusters possédant un cœur $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{n+}$ pour réaliser une réaction de photoréduction. Contrairement aux clusters mono ou binucléaire à base de molybdène ou de rhénium, le cluster au niobium peut subir des processus redox multiélectroniques simples sans changement structural majeur. L'idée de réaction photochimique est reprise par Vogler et Kunkely^[67] en 1984. À partir du composé $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}^a_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solubilisé dans une solution de HCl, ils mesurent la production d'hydrogène (par réaction avec PdCl_2) en réponse à un stimulus photoélectrique. Ils mettent en avant une dépendance du demi-ordre du rendement quantique par rapport à la concentration en acide chlorhydrique et à la formation du motif oxydé $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}$.

- Une nouvelle voie de synthèse d'argiles à pilier, une smectite présentant des cations (les piliers) intercalés entre deux couches d'argiles a été imaginé par Christiano *et al.*^[105] en utilisant des composés à clusters possédant un cœur $\{\text{M}_6\text{Cl}_{12}\}^{n+}$ (M = Nb, Ta ; n = 2, 3). Cette structure très poreuse est généralement utilisée pour des applications d'absorption moléculaire ou de catalyse. L'utilisation de cations du type $\{\text{M}_6\text{Cl}_{12}\}^{n+}$ est justifiée pour plusieurs raisons : une hydrolyse et une oxydation possible dans des conditions douces et des espaces d'intercalations plus larges que dans le cas d'argiles à piliers de silice. Christiano *et al.*^[105] observent une oxydation plus ou moins forte en fonction du métal et de l'atmosphère choisie lors des traitements thermiques. Pour des températures inférieures à 240°C, les motifs à clusters subissent, dans un premier temps, une déshydratation suivie d'une oxydation du cœur. Enfin, ils remarquent l'élimination quasi totale des liaisons M-Cl, sans pour autant altérer le rôle de pilier du cluster, ni même la distance de l'espace d'intercalation. Au-delà de 240°C, Christiano *et al.*^[105] relèvent la formation d'oxyde de cluster de la forme M_2O_5 dont le rôle de pilier est conservé jusqu'à 400°C. Bien que l'intercalation ne soit pas totalement uniforme, cette voie de synthèse est justifiée par l'obtention d'argile à pilier à base d'oxydes métalliques, différents des polyoxycations généralement utilisés comme précurseurs en solution aqueuse.
- De par leur forte concentration en électrons, les composés à clusters de tantale ont été utilisés dans la détermination de phase cristallographique de biomacromolécules. Löwe *et al.*^[106] se sont intéressés au composé $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}^a_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, puisqu'il possède une grande densité électronique, une bonne solubilité en solution aqueuse et qu'il est stable

sur une grande gamme de pH. À l'aide de la méthode MIR (Multiple Isomorphous Replacement) il est possible de comparer les données de diffractions d'un cristal de la protéine initiale et celles d'un cristal dérivé dans lequel des motifs à clusters sont fixés à la molécule de la protéine. L'ajout d'atomes lourds, sans déformation de géométrie, se retranscrit par des différences significatives des intensités de diffraction. Il faut ensuite déterminer la sous-structure des motifs à clusters puis la phase des facteurs de structure. La présence d'un motif à cluster dans un site (n° 7) a permis à Löwe *et al.*^[106] de déterminer la structure d'une protéase (20S) d'une bactérie de la famille des archées. La forte concentration en électrons des clusters de tantale a également intéressé Mullan *et al.*^[107] de manière à utiliser $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^{a}_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ en tant qu'agent de contraste radiographique. Les agents de contraste utilisés sont souvent iodés et présentent des inconvénients (toxicité, coût, manque de précision...) ce qui a conduit à proposer leur remplacement. Les mesures réalisées par Mullan *et al.*^[107] montrent qu'à 60 keV, une solution de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^{a}_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ à 0,0125 mol.L⁻¹ atténuée autant qu'une solution d'iohexol (la référence iodée commercialisée) cinq fois plus concentrée.

- En 2014, Nagashima *et al.*^[108] publient leurs résultats concernant les propriétés catalytiques des clusters de métaux de transition des groupes 5 à 7, et en particulier des clusters présentant un cœur $\{M_6X^i_8\}^{4+}$ ou $\{M_6X^i_{12}\}^{2+}$ (M = Nb, Ta, Mo, W ; X = Cl, Br). Les clusters des groupes 5 et 6 développent une activité catalytique à partir de 150-250°C et jusqu'à 350-450°C. Ils remarquent que le choix du métal et des ligands, à géométrie de cœur identique apporte peu de changement, sur les propriétés catalytiques. Dans le cas du composé $[\{Nb_6Cl^i_{12}\}Cl^{a}_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ (Figure 15), les mesures ont été effectuées sur 30 mg de produit, activés pendant 1 heure sous un courant d'hélium et déclenchées par l'introduction de 1-chloropentane (0,20 mL.h⁻¹) sans changement de température. L'activité catalytique augmente jusqu'à 300°C. À cette température, la désydrohalogénéation a une sélectivité de 99% vis-à-vis de l'obtention du 1-pentène et des cis/trans-2-pentènes. De bons résultats de sélectivité sont obtenus sous courant d'hydrogène et d'hélium, avec d'autres halogénures d'alcane (1-fluoro, 1-chloro, 1-bromo et 1-iodopentanes). La réactivité est d'autant plus grande que l'halogénure d'alcane est pauvre en électron (F >> Cl > Br > I), ce qui est l'inverse dans le cas d'hydrogénolyse sur platine.

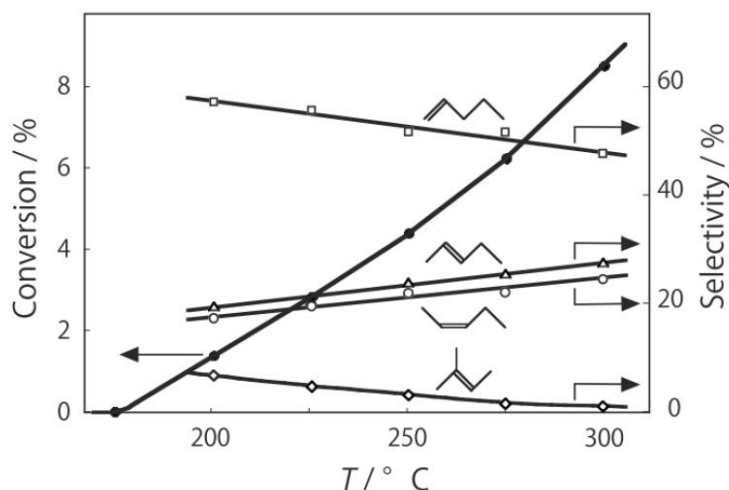


Figure 15. Effet de la température sur la réactivité et la sélectivité pour la déshydrohalogénéation du 1-chloropentane sur $[(\text{Nb})_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}^a_2(\text{H}_2\text{O})^a_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ après 5 heures de réaction.^[108]

Plus récemment, dans le cadre du projet « nanocomposites à base de clusters de métaux de transition » porté par l'unité mixte de recherche internationale IRL 3629 LINK dont l'ISCR est unité miroir, les propriétés optiques et redox des composés à clusters ont été revisités par l'équipe CSM, afin de développer de nouveaux matériaux pour le contrôle solaire avec le partenaire industriel Saint-Gobain. La totalité des travaux suivants a été menée à Rennes ou Tsukuba (Japon) dans le cadre du projet LINK.

- Dans le but de conserver les propriétés d'absorption des clusters, Chen *et al.*^[109] ont cherché à intégrer des motifs à clusters contenant un cœur $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ dans des nanoparticules de SiO_2 par microémulsion inverse. Cette dernière est obtenue à partir de $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}^a_2(\text{H}_2\text{O})^a_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solubilisé dans de l'eau distillée, d'heptane et d'un tensioactif (Brij® L4). Un mélange d'éthanol et d'ammoniaque est ensuite ajouté avant l'addition du précurseur de SiO_2 , le TEOS (orthosilicate de tétraéthyle). Les réactions d'hydrolyse et de condensation du TEOS se poursuivent pendant 72 heures à température ambiante, puis la microémulsion est déstabilisée par un large volume d'éthanol. Les particules récupérées par centrifugation sont lavées et analysées. Les différentes analyses (HAADF-STEM, EDS, XPS) mettent en avant la présence de motifs à clusters isolés et dispersés à l'échelle nanométrique à l'intérieur d'une coquille de SiO_2 d'environ 50 nm de diamètre (Figure 16). Concernant les motifs à clusters, les mesures d'ICP-OES/IC révèlent la présence d'oxyde de cluster, probablement décomposé par NH_4OH . De plus, les caractérisations par spectroscopie de réflectance diffuse attestent de la présence de cœur oxydé $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}$ dans les billes de SiO_2 . La microémulsion inverse est maîtrisée et assure l'insertion de motifs à clusters au centre des billes de silice, mais il est difficile

d'obtenir une concentration élevée en cluster à l'intérieur de ces billes. La présence de phase secondaire, de motif oxydé et l'apparition d'agrégats à l'extérieur des billes limitent la synthèse. Toutefois, ce procédé a été grandement amélioré récemment par l'ajout de nanocristaux d'ITO (oxyde d'indium-étain) au centre de la nanoparticule de SiO₂.^[110] Avec ces nanocomposites, ITO@{M₆Brⁱ₁₂}@SiO₂ (M = Nb, Ta) Chen *et al.* ont également développé les premières couches minces inorganiques sur substrat ITO@verre par dépôt électrophorétique (electrophoretic deposition ou EPD en anglais).

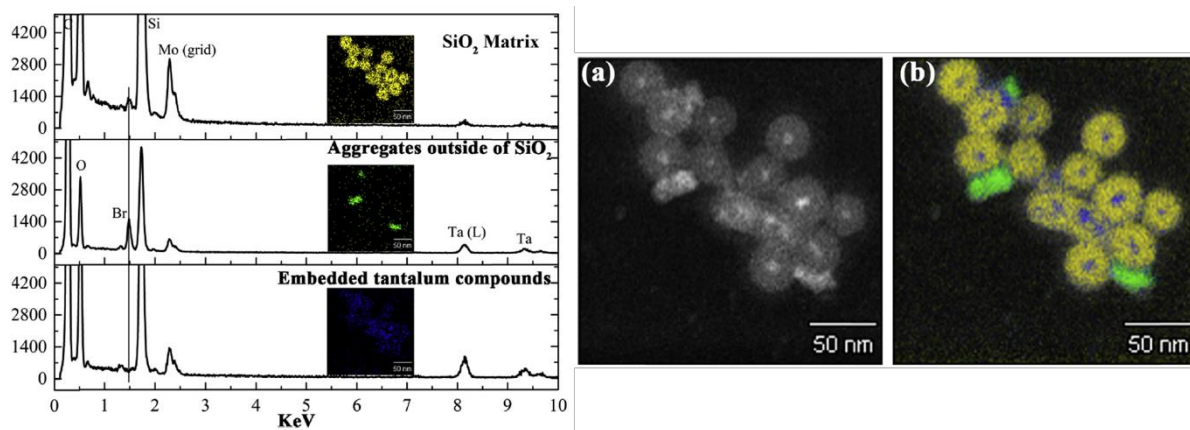


Figure 16. Gauche : spectres EDS des différentes phases détectées. Droite : image et cartographie EDS des billes de SiO₂ contenant des cœurs de la forme {Ta₆Brⁱ₁₂}²⁺.^[109]

- Nous avons vu que les propriétés optiques des cœurs {M₆Xⁱ₁₂}ⁿ⁺ ont été étudiées dans différents solvants^[69] et que ces cations peuvent subir des oxydations réversibles entraînant un changement de couleur lorsque l'on passe d'un VEC = 16 à un VEC = 15/14.^[55, 61] En se basant sur les propriétés optiques et redox du cœur {Ta₆Brⁱ₁₂}ⁿ⁺, Renaud *et al.*^[111] ont développé une cellule électrochromique à base de clusters de métaux de transition. La cellule est composée de deux électrodes séparées par un électrolyte contenant des motifs à clusters (Figure 17).

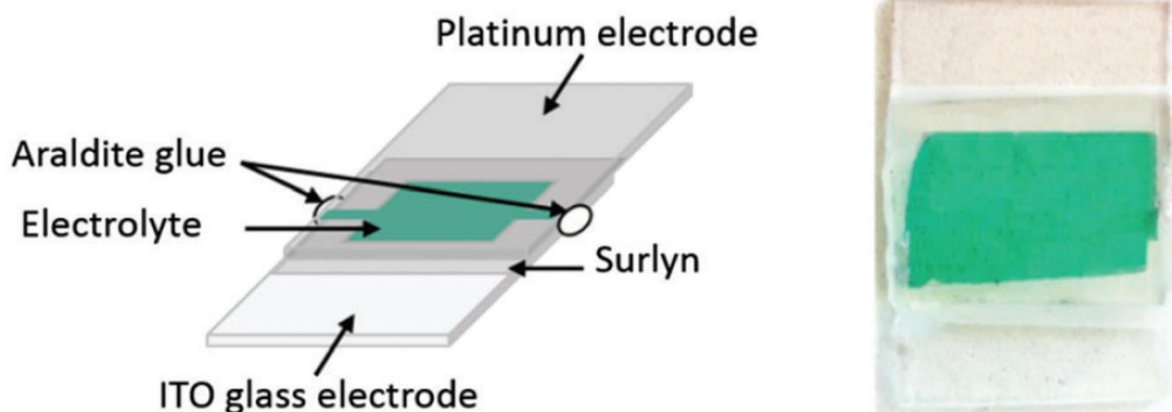


Figure 17. Schéma et photographie de l'architecture de la cellule électrochrome à base de cluster de tantale.^[111]

Les électrodes sont des verres recouverts d'un dépôt ITO de manière à les rendre conductrices. La contre-électrode possède un revêtement supplémentaire de platine. L'application d'un courant (jusqu'à 2,5 V) entraîne un changement de couleur de l'électrolyte, du vert émeraude au jaune-marron, indiquant un changement de degré d'oxydation des motifs à clusters. Cette réaction d'oxydation se fait quasiment instantanément et est réversible en moins de cinq secondes lorsqu'aucun potentiel n'est appliqué. De plus, aucune altération des propriétés n'est observée après cinq cycles et après deux semaines sans utilisation. En revanche, l'application d'un potentiel trop élevé ($\geq 3,0$ V) entraîne une dégradation des clusters. L'électrolyte devient marron foncé et perd sa réversibilité. Le passage des motifs à clusters d'un VEC = 16 à un VEC = 15/14 confère à la cellule un changement des propriétés d'absorption du domaine UV à celui du proche infrarouge (Figure 18). Enfin, l'évaluation de l'efficacité de la cellule à agir en tant qu'absorbeur pour le contrôle solaire révèle que les composites à base de cœur $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{n+}$ sont prometteurs pour cette application.^[111]

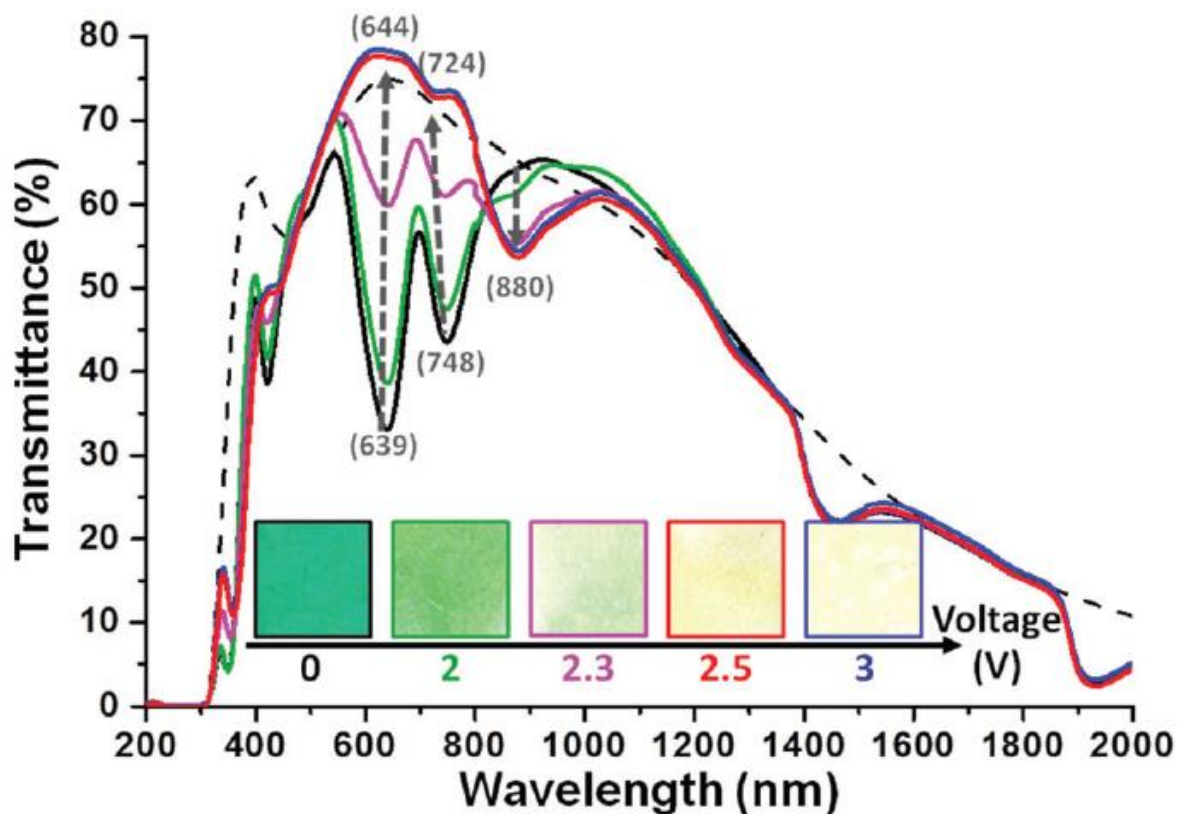


Figure 18. Spectres UV-Vis et photographies de la cellule électrochrome en fonction du voltage appliqué. La courbe en pointillé correspond à une cellule sans électrolyte.^[111]

- Nous venons de voir que l'utilisation des clusters de métaux de transition en tant qu'absorbants pour le contrôle solaire est légitime au vu de leurs propriétés d'absorption. Nguyen et al.^[112, 113] se sont intéressés, dès le départ du projet LINK, à l'intégration des différents cœurs $\{M_6X_{12}\}^{n+}$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$) dans des couches minces par EPD (Figure 19, gauche). Après une solubilisation des composés à clusters, deux électrodes sont plongées dans la solution. En fonction de la charge globale des motifs à clusters, le dépôt peut se faire sur l'anode ou la cathode (cataphorèse). L'électrode sur laquelle se fait le dépôt est un verre ITO et la contre-électrode est généralement en acier. Cette technique nécessite une longue optimisation des différents paramètres, mais permet l'obtention, de manière reproductible, de couches minces en un temps très court de l'ordre de la minute. L'un des principaux avantages de l'EPD réside dans l'utilisation de solution colloïdale faiblement concentrée en motifs à clusters (2 à 20 mg.L⁻¹) et donc de fabrication aisée. Dans le cas des clusters $\{Ta_6\}$ ou $\{Nb_6\}$, l'ajout d'une petite quantité de polymère assure la stabilité chimique et physique des motifs ainsi qu'une meilleure homogénéité de la couche mince. Par exemple, Nguyen *et al.*^[112] évoquent une oxydation du cœur $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en $\{Ta_6Br_{12}\}^{3+}$ ainsi qu'un phénomène de diffusion de la lumière en lien avec

la taille des particules en l'absence de polymère. Ils montrent, par spectroscopie UV-Vis, que l'ajout de polyvinylpyrrolidone (PVP) permet de passer outre ces effets indésirables. Le temps de dépôt (quelques dizaines de secondes à quelques minutes) et une tension constante appliquée régulent principalement l'épaisseur de la couche mince jusqu'à un maximum (au-delà duquel la couche peut même se délaminer). Nguyen *et al.*^[112] ont mis en avant ce phénomène en faisant varier le temps de dépôt à valeur de tension électrique constante (Figure 19, droite). Cette perte de linéarité entre la masse déposée et le temps de dépôt s'explique par plusieurs facteurs. Par exemple, un maximum peut être atteint soit par une diminution de la concentration en motifs à clusters dans la solution avec le temps, soit à cause de l'augmentation de la résistance électrique du système électrophorétique ce qui induit une variation du champ électrique. Nous remarquons néanmoins que l'épaisseur de la couche est proportionnelle aux propriétés d'absorption durant la première minute de dépôt et atteint déjà 3 microns d'épaisseur avec une concentration massique en clusters estimée à plus de 50% dans la couche.

- Enfin les travaux de thèse de Maxence Wilmet^[23] portant sur l'élaboration de revêtements transparents à base de clusters de métaux de transition seront développés ultérieurement puisqu'ils serviront de point de départ aux travaux de thèse présentés dans ce manuscrit.

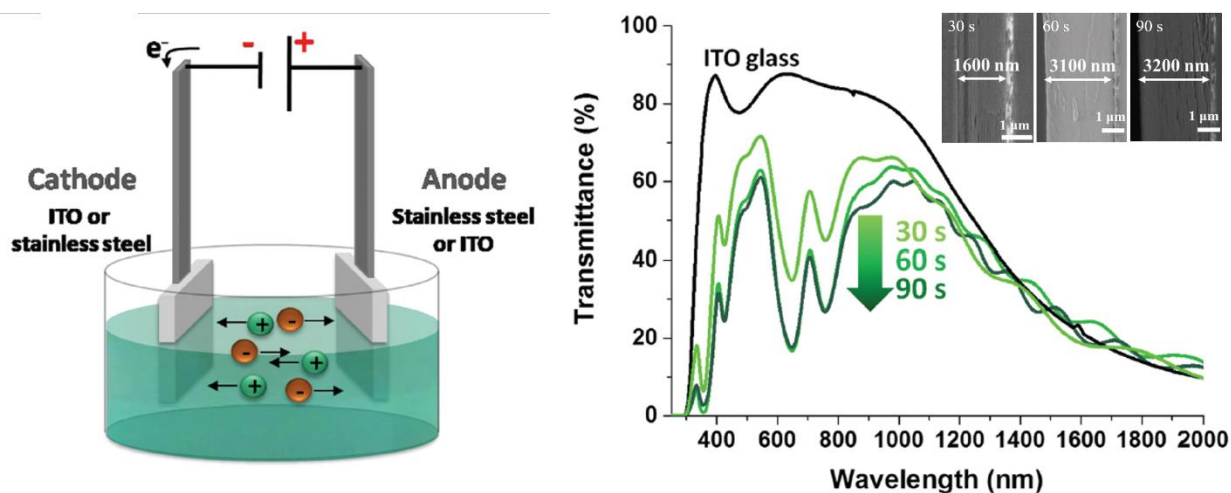


Figure 19. Gauche : représentation schématique d'un dépôt par cataphorèse ou EPD. Droite : spectres UV-Vis en transmission des couches minces de $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ sur verre ITO obtenues par EPD à 30 V pendant 30, 60 et 90 secondes. Les épaisseurs sont mesurées et photographiées par microscopie électronique à balayage.^[112]

Les diverses propriétés structurales et vibrationnelles des clusters ont motivé les travaux de plusieurs équipes de recherche pour leur utilisation dans des applications variées allant de la catalyse à la détermination de phase cristallographique de biomacromolécule en passant par l'élaboration de revêtement à contrôle solaire. Concernant cette dernière application, les résultats

présentés dans le projet LINK^[23, 110–113] révèlent un fort potentiel des clusters de métaux de transition en tant que bloqueur de rayonnement UV et NIR. La prochaine partie sera dédiée à l'étude de différents matériaux à contrôle solaire, afin de fournir les informations nécessaires à la compréhension des paramètres qui ont été identifiés comme paramètres influençant les propriétés optiques. L'intérêt des clusters de métaux de transition en tant que brique moléculaire pour la réalisation de matériaux sera développé tout au long de ce manuscrit.

IV – Matériaux à contrôle solaire

IV – 1 Généralités

Nous avons vu en introduction que la demande en énergie est en pleine croissance et que la consommation dans le domaine du bâtiment représentait environ 40% de la consommation mondiale.^[2] La part d'énergie la plus importante au cours de la vie d'un immeuble (de la construction à la démolition) provient de l'utilisation de ventilation et de climatiseur lorsqu'il est occupé, en particulier dans les immeubles de bureaux. Ces systèmes de refroidissement, couplés aux systèmes de chauffage, représentent plus de 50% de la consommation annuelle en énergie dans le cas d'un bâtiment standard.^[3] De nombreux procédés sont développés, à différentes échelles, pour amener à diminuer ces coûts. Les stratégies sont variables en fonction du type de climat, et prennent en compte le type de matériaux, l'orientation et le design du bâtiment ou encore l'optimisation de la ventilation naturelle.^[114–116]

Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement aux solutions proposées pour rendre le vitrage plus sélectif et permettre ainsi une meilleure isolation. Déjà au début des années 1990, Granqvist^[117] puis Greenberg^[118] font l'état des avancées technologiques concernant les fenêtres à haut rendement énergétique et sur l'ensemble des couches minces transparentes utilisés pour le contrôle solaire. Granqvist^[117] a publié une liste des possibilités disponibles ou envisageables en fonction des contraintes associées aux différences de climats en fonction des situations géographiques à l'échelle du monde. L'ensemble des matériaux et techniques qu'il a mentionné peuvent être appliqués séparément ou au contraire, en conjonction afin d'obtenir une fenêtre écoénergétique. Il recommande dans cet article l'utilisation du double vitrage, qui peut être combiné à une ou plusieurs couches minces (semi-conducteur, électrolyte polymère, oxyfluorures) et/ou à des gaz nobles. Greenberg^[118] dans un article de 1993 détaille l'avancée scientifique concernant les couches minces inorganiques obtenues par pyrolyse ou par technique de dépôt chimique ou physique en phase vapeur (CVD, PVD). Il y estime qu'un bon nombre de ces alternatives à un vitrage classique sont efficaces, mais que le prix et l'esthétique sont

des freins non négligeables pour une démocratisation de ce type de technologie. L'orientation et la localisation des bâtiments sont généralement les facteurs privilégiés pour le contrôle de la dépense énergétique.

Le développement de matériaux composites élaborés à partir d'une couche mince et d'additifs de taille nanométrique a permis la croissance de nanomatériaux à contrôle solaire qui sont classés en fonction de leurs propriétés et de leurs compositions (Figure 20). Les composés à clusters, une fois intégrés^[112, 113] possèdent des propriétés de revêtements transparents inorganiques absorbants. Dans le cadre de ces travaux, nous nous attarderons surtout sur les revêtements transparents inorganiques.

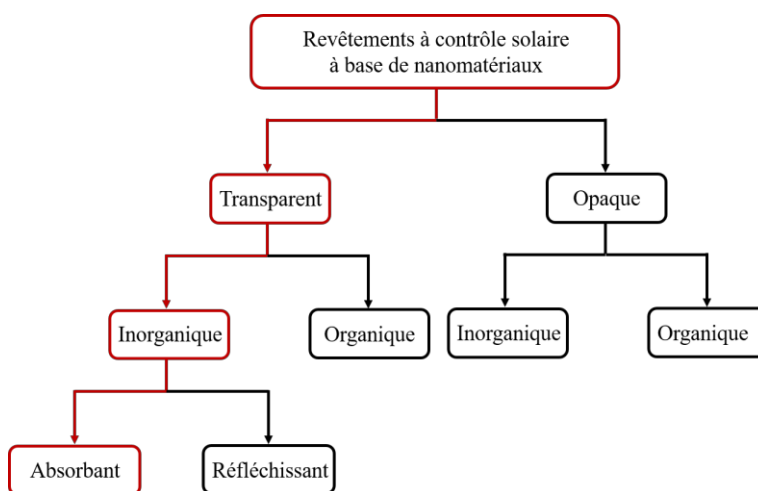


Figure 20. Classification des différents revêtements à contrôle solaire à base de nanomatériaux. Le schéma est inspiré de la classification de Zheng *et al.*^[119]

Avant de décrire les familles de revêtements, il est important de détailler les types de composés qui rentrent dans le champ des matériaux à contrôle solaire. Dans le cas de revêtements transparents, les nanoadditifs laissent la lumière traverser le vitrage, tout en bloquant (par absorption ou réflexion) la pénétration de la chaleur solaire, principalement apportée par le rayonnement NIR (domaine de 0,78 à 2,5 μm). Il est possible de quantifier cette imperméabilité en mesurant la transmission dans chaque partie du spectre du rayonnement solaire ou en simulant, à l'aide d'une enceinte close, l'élévation de température en fonction du vitrage par lequel l'enceinte est éclairée. La première quantification est généralement utilisée et permet de comparer les matériaux entre eux.

Pour cela, l'efficacité d'une couche mince ou d'un film est déterminée par différents facteurs de mérite (FOM) ; T_{vis} , T_{sol} et $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$. La valeur T_{vis} correspond à la transmittance dans le visible du matériau pondérée par le spectre de la réponse photopique de l'œil humain dont le maximum est à 555 nm et par le spectre de distribution d'énergie solaire normalisé (Figure 21). T_{sol} correspond à la transmittance solaire et est calculée de la même manière, mais le spectre enregistré est uniquement

pondéré par le spectre solaire. Les domaines d'intégration diffèrent également pour les deux facteurs. Les valeurs de T_{vis} et T_{sol} sont calculées à l'aide des équations 12 et 13.^[4, 120]

$$T_{vis} = \frac{\int_{380}^{760} T(\lambda)S(\lambda)Y(\lambda)d\lambda}{\int_{380}^{760} S(\lambda)Y(\lambda)d\lambda} \quad (12)$$

$$T_{sol} = \frac{\int_{300}^{2500} T(\lambda)S(\lambda)d\lambda}{\int_{300}^{2500} S(\lambda)d\lambda} \quad (13)$$

Les variables sont les suivantes :

- T correspond à la valeur de transmittance mesurée en fonction de la longueur d'onde, λ . Il est possible de transposer cette valeur de transmittance à une valeur d'absorbance ou de réflectance.
- S est le spectre solaire « Air Mass 1,5 » (AM) qui est équivalent au spectre des radiations solaires après avoir traversé perpendiculairement 1,5 fois l'atmosphère terrestre. C'est la valeur standard qui est également utilisée dans le cas de nos travaux.
- Y correspond à la réponse photopique de l'œil humain.

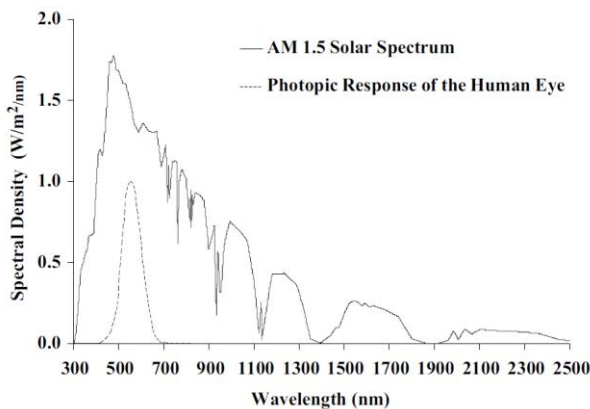


Figure 21. Spectre solaire « Air Mass 1,5 » et spectre de la réponse photopique de l'œil humain.^[4]

Enfin, le rapport T_{vis}/T_{sol} renseigne sur la capacité d'un matériau à bloquer une partie du spectre solaire (UV et NIR) tout en minimisant son impact (absorbance, réflectance) sur le spectre visible. Pour autant, comparer deux matériaux uniquement par le rapport T_{vis}/T_{sol} semble incorrect puisque deux matériaux peuvent avoir un rapport T_{vis}/T_{sol} identique et des valeurs de T_{vis} et T_{sol} drastiquement différentes. Dans le cas théorique et idéal où un matériau possède les caractéristiques suivantes :

$$\forall \lambda \in [300 ; 2500], T(\lambda) = \begin{cases} 0 & \text{si } \lambda \in [300 ; 380 [\cup]760 ; 2500] \\ 100 & \text{si } \lambda \in [380 ; 760] \end{cases} \quad (14)$$

Nous obtenons des valeurs de FOM idéales, égales à : $T_{\text{vis}} = 1$, $T_{\text{sol}} = 0,53$ et $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}} = 1,87$. Il est important d'ajouter que la transmittance à travers un vitrage de 4 mm est d'environ 90% entre 300 et 2500 nm.^[121] Si maintenant, nous recalculons les figures de mérite en passant $T(\lambda) = 100$ à $T(\lambda) = 90$ sur l'intervalle [380 ; 760], la valeur de T_{vis} passe de 1 à 0,9. Par ailleurs, la valeur de T_{sol} dépend également de $T(\lambda)$, ce qui donne $T_{\text{sol}} = 0,48$. Puisque ces valeurs sont dépendantes, nous retrouvons un rapport $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$ égal à 1,87. Dans le cas d'un matériau « parfait » (14) *i.e.* dont la valeur $T(\lambda)$ est nulle dans l'UV et le NIR, la valeur de $T(\lambda)$ dans le spectre du visible n'a pas d'influence sur le rapport $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$. Il est donc nécessaire de prendre en compte la valeur de T_{vis} lorsque l'on compare deux matériaux entre eux. D'autant plus que la valeur de T_{vis} doit être d'au moins 0,5 dans le cas d'applications industrielles.^[122] Enfin, 50 à 55% de l'énergie solaire entrante correspond à l'énergie de radiations située dans le proche infrarouge. La grande majorité est comprise entre 750 et 1100 nm.^[4] C'est pourquoi l'efficacité des matériaux à contrôle solaire doit être déterminée par l'ensemble des figures de mérite et par l'allure du spectre de transmittance (ou absorbance ou réflectance) du matériau.

IV – 2 Matériaux transparents

Nous avons vu au travers de la figure 20 que la classification des revêtements à contrôle solaire à base de nanomatériaux contenait des matériaux transparents et opaques. Ces derniers ne seront pas étudiés ici puisque leur utilisation est limitée aux murs en béton ou aux toits. Il est intéressant de les mentionner, mais les comparer avec des revêtements transparents à base de cluster de métaux de transition semble inadapté.

IV – 2 – i Matériaux organiques transparents

Généralement décriés pour leur manque de durabilité vis-à-vis des matériaux inorganiques, les matériaux organiques transparents sont étudiés pour leur possible application dans le domaine du vitrage intelligent. Les composés organiques sont généralement synthétisés à plus basse température que les matériaux inorganiques, de plus, l'absence de métaux favorise un bon transport des ondes électromagnétiques dans le bâtiment. Dans le cas du vitrage à contrôle solaire, plusieurs mécanismes ont été proposés afin de maintenir une température intérieure convenable. Nous pouvons par exemple citer les matériaux à changement de phase,^[123] les hydrogels,^[124] les aérogels,^[125] les matériaux thermotropes ou thermochromes^[126] ou les liquides piégés entre deux membranes.^[127] Les molécules organiques absorbant dans le NIR sont nombreuses et peuvent être intégrées de différentes manières. Les polyènes conjugués,^[128] les polyméthines^[128] ou les

complexes métalliques de nickel comme les dithiolènes^[129] sont de très bons candidats. En 2010, Fabian^[130] propose d'examiner, par DFT, la longueur d'onde d'absorption de 130 pigments organiques présentant des propriétés d'absorptions dans le visible et le NIR.

Nous avons vu dans la partie IV – 1 que les différents types de climats conduisent à des besoins différents en termes de matériaux à contrôle solaire. Par exemple, comme le mentionnent Khandelwal *et al.*^[124] l'absorption permanente des rayonnements NIR a son intérêt dans les climats chauds, car nous cherchons constamment à rejeter la chaleur. Mais l'utilisation d'un tel système a ses limites dans les climats plus modérés. Ils exposent alors différents systèmes organiques qui suite à un contrôle manuel, une réponse électrique ou une réponse automatique à une élévation de température s'adaptent et régulent la température intérieure. La plupart de ces technologies sont à l'état de recherche et nécessitent une mise à l'échelle des solutions plus abouties, sans perturbation des propriétés, avant d'être commercialisées.

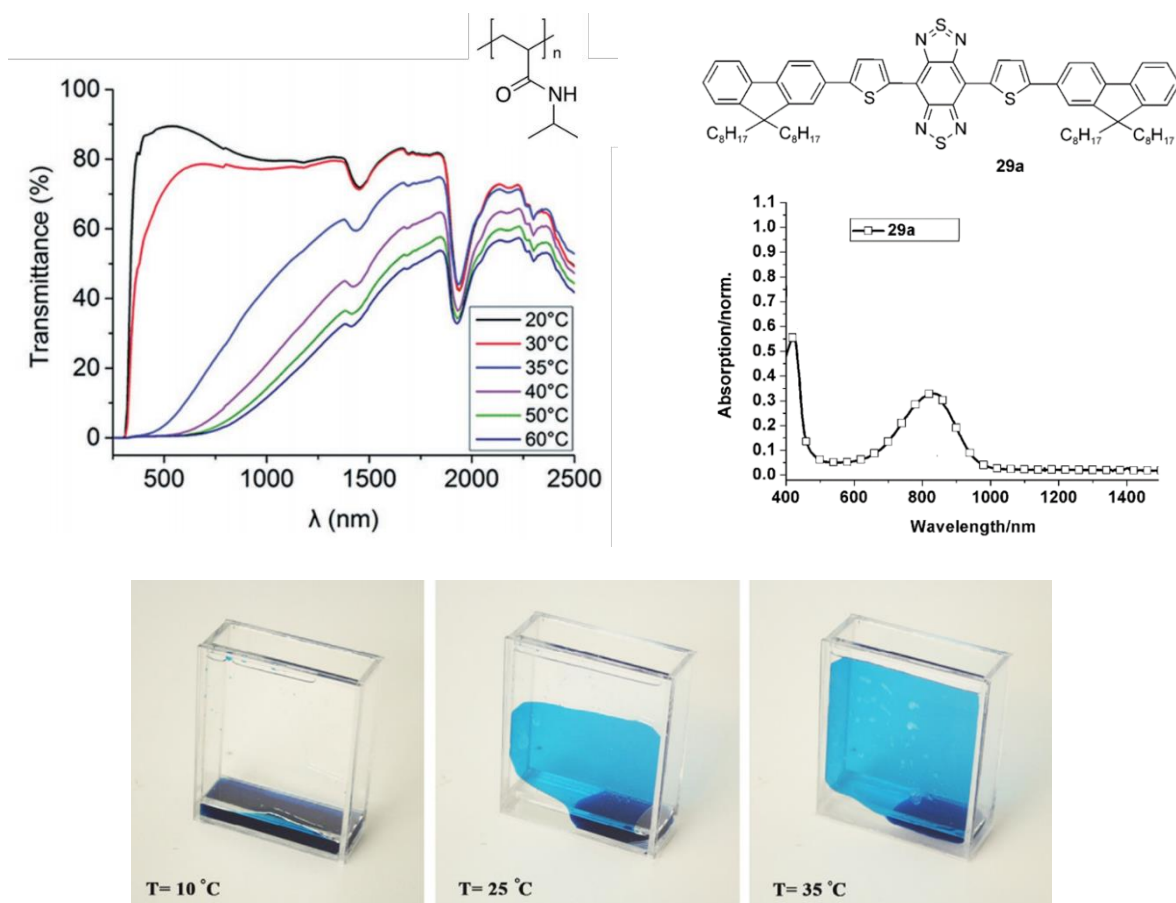


Figure 22. Gauche : spectres UV-Vis en transmission d'un hydrogel de 200 μm de poly(N-isopropylarylamide).^[124] Droite : spectre normalisé d'absorption UV-Vis d'un dérivé du benzo-bis(1,2,5-thiadiazole).^[128] (Bas) Photographies du prototype développé par Fazel *et al.*^[127]

IV – 2 – ii Matériaux inorganiques transparents réfléchissants

Les matériaux inorganiques transparents utilisés en tant que matériaux à contrôle solaire peuvent être classés suivant leur composition chimique ou suivant leur mécanisme de sélectivité (Figure 23). Dans cette partie, les matériaux réfléchissants les rayonnements NIR seront détaillés. Connus depuis longtemps, les métaux tels que le cuivre, le platine, l'aluminium, l'or ou l'argent ont d'excellentes propriétés de réflexion et de mauvaises propriétés d'absorption. D'un côté, les systèmes multicouches ultraminces à base d'argent font déjà l'objet d'une commercialisation dans des vitrages dits de basse émissivité (verre low E). Les nanoparticules d'or et d'argent, en fonction de leur taille et de leur morphologie, sont également propices à ce genre de propriétés. Des essais d'intégration dans des matrices organiques ou inorganiques ont été envisagés.^[131] Cependant, la préparation de couches ultraminces par CVD^[132] ou PVD^[133] conduit à l'oxydation de la couche, ce qui n'est pas souhaitable pour une utilisation directe dans les applications de contrôle solaire. Cette solution nécessite un empilement de couches relativement complexe.

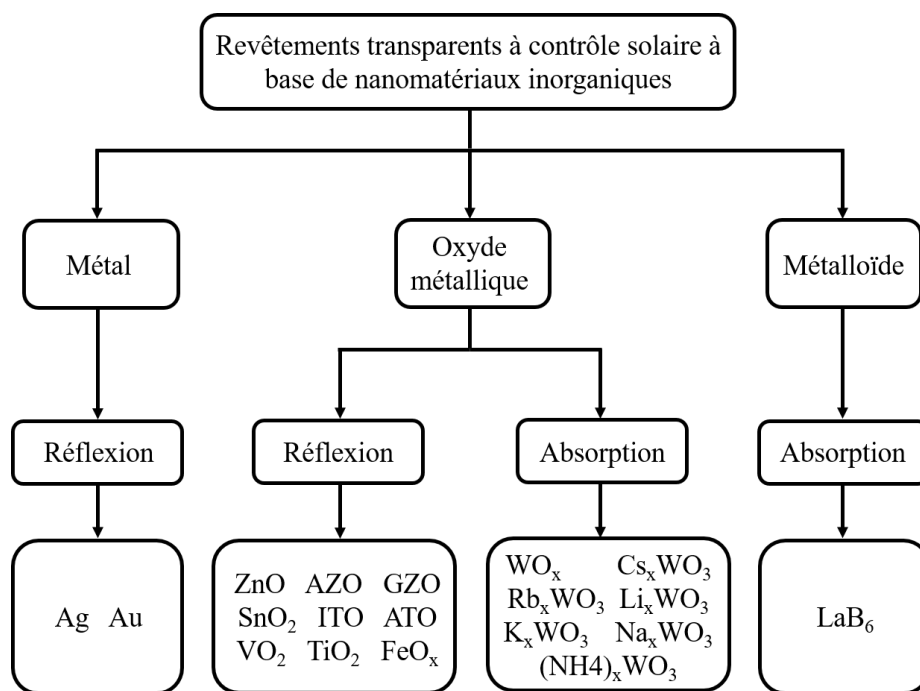


Figure 23. Classification des différents revêtements transparents à contrôle solaire à base de nanomatériaux inorganiques, excluant les métaux de transition issus de ce travail.^[119]

Les oxydes métalliques sont également étudiés pour le contrôle solaire en raison de leur propriété de réflexion dans le NIR. Les plus populaires d'entre eux sont les oxydes de zinc, d'indium et d'étain. Ils sont principalement obtenus par dépôts en couches minces. Leur intégration dans des matrices organiques (PMMA)^[134] ou dans des particules de MgF₂,^[135] par exemple, a également été évaluée. L'association de l'oxyde d'indium (In₂O₃) et de l'oxyde d'étain (SnO₂), le plus souvent

dans un ratio massique 9:1 permet l'obtention d'un oxyde indium-étain (ITO) qui est l'un des nanomatériaux les plus aboutis et des plus utilisés pour le contrôle solaire par réflexion. De par sa popularité, les propriétés d'ITO ont été améliorées afin d'accroître ses performances. Llordés *et al.*^[136] imaginent l'intégration d'ITO dans une phase amorphe d'oxyde de niobium. La solution colloïdale contenant des polyoxométalates liés aux nanocristaux est déposée par spin-coating sur un substrat avant de subir un traitement thermique. Llordés *et al.*^[136] montrent qu'il est possible de moduler les propriétés optiques des couches minces à l'aide d'un courant électrique. Cependant, la toxicité (une dose létale médiane par voie orale supérieure à 10 g/kg chez le rat),^[137] sa rareté et le prix élevé de l'oxyde d'indium freinent actuellement son développement. Des alternatives à base d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) ou de ZnO dopé Al ou Ga sont envisagées.^[138, 139] Enfin, malgré son manque de stabilité à température ambiante, l'oxyde de vanadium (VO_2) présente un fort intérêt en tant que matériau réfléchissant. En effet, VO_2 a une transition de phase à 60°C qui s'accompagne d'un changement de propriétés. Le passage d'un état de semi-conducteur transparent dans le NIR à un état métallique réfléchissant dans le NIR est compatible à une application de contrôle solaire. Gao *et al.*^[140] ont imaginé protéger l'oxyde de vanadium par une coquille de silice pour éviter l'oxydation, puis d'intégrer les nanoparticules dans un film flexible de polytéréphtalate d'éthylène (PET).

Nous venons de voir que les matériaux réfléchissants sont des matériaux à contrôle solaire efficaces, mais que leur coût élevé et/ou leur sensibilité à l'oxydation réduisent l'intérêt de développement. Par ailleurs, ce mécanisme de sélectivité présente un autre désavantage majeur, les rayonnements solaires et la chaleur sont réfléchis sur les alentours, élevant la température dans les villes. Nous pouvons noter par exemple la volonté de certaines villes, comme Sydney, de limiter la réflexion de la lumière visible à 20% par rapport à la lumière incidente.^[120] L'utilisation de matériaux absorbants est à privilégier dans ce cas-là, ils seront détaillés dans la prochaine partie.

IV – 2 – iii Matériaux inorganiques transparents absorbants

Les matériaux inorganiques transparents et absorbants les plus populaires sont les oxydes de tungstène (WO_3) et ses dérivés dopés par un métal alcalin (A_xWO_3). Leur découverte n'est pas nouvelle et leurs propriétés électrochromiques ont déjà été le sujet de plusieurs revues.^[141–143] La plupart des synthèses se font par voies hydrothermales à partir du précurseur H_2WO_4 , mais diverses méthodes ont été imaginées de manière à accéder à de nombreuses nanostructures (nanoparticules, nanoplaques, nanofils, couches minces nanoporeuses). Lors de ces cinq dernières années, plusieurs études ont été menées sur les bronzes de tungstène de formule Cs_xWO_3 . Ces oxydes de tungstène sont caractérisés par une large bande d'absorption NIR entre 800 et 1500 nm. À titre indicatif, les

simulations de mesure de température en enceinte close indiquent qu'un verre présentant un revêtement à base de Cs_xWO_3 diminue la température intérieure de $10^\circ C$ et $6^\circ C$ par rapport à un vitrage classique et à un vitrage ITO respectivement.^[144]

La dernière catégorie de matériaux inorganiques transparents regroupe les hexaborures de terre rare (RB_6) (R = terre rare). Les propriétés magnétiques et de superconductivité de ces matériaux sont étudiées depuis des dizaines d'années, mais l'utilisation des RB_6 pour leur propriété optique ne date que de 2003. Schelm *et al.*^[145] ont intégré des particules de LaB_6 dans une matrice de poly(butylal vinylique) (PVB), réalisant ainsi le premier vitrage à contrôle solaire à base d'hexaborures de terre rare (Figure 24). À taille de particule identique, la capacité à absorber dans le NIR en fonction de la nature de la terre rare est la suivante : $LaB_6 > CeB_6 > PrB_6 > NdB_6 > GdB_6$.^[146] La diminution de la taille des particules permet d'obtenir une meilleure absorption dans le NIR jusqu'à un certain minimum (120 – 18 nm). À partir de ce minimum, la capacité d'absorption est moins bonne si la taille des particules diminue (18 – 13 nm).^[146] Les très petites particules sont en effet sujettes à une plus importante oxydation et à une contamination par les impuretés provenant des billes de broyage, lors de la synthèse. Les oxydes de tungstène et les hexaborures de terre rare sont de très bons candidats pour des applications de contrôle solaire, mais des recherches sont encore nécessaires afin de promouvoir leur développement et leur commercialisation à grande échelle.

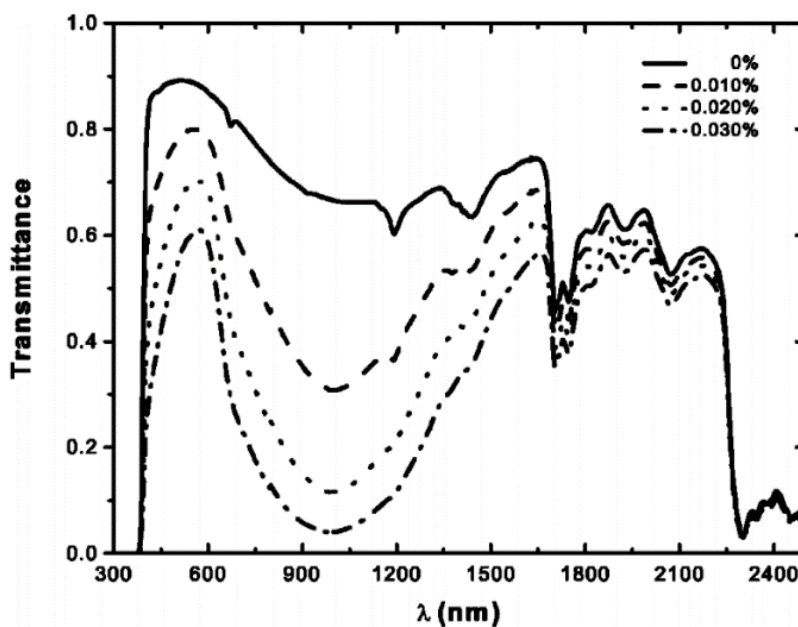


Figure 24. Spectres UV-Vis en transmission de différents échantillons présentant un revêtement $LaB_6@PVB$, en fonction du pourcentage massique de nanoparticules de LaB_6 .^[145]

IV – 3 Conclusion

Nous avons vu dans la partie IV – 1 que l'énergie consommée pendant la durée de vie d'un bâtiment dépend majoritairement de l'utilisation du chauffage et de la climatisation (Figure 25, gauche).^[124] Pour diminuer les coûts associés, l'isolation des bâtiments par du vitrage à contrôle solaire est une des solutions envisagées. Pour rappel, l'énergie solaire provient majoritairement des rayonnements NIR (50-55%) et en particulier entre 750 et 1100 nm (Figure 25, droite).^[4, 124] Les diverses classes de matériaux transparents à contrôle solaire ont été présentées dans les parties précédentes ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients.

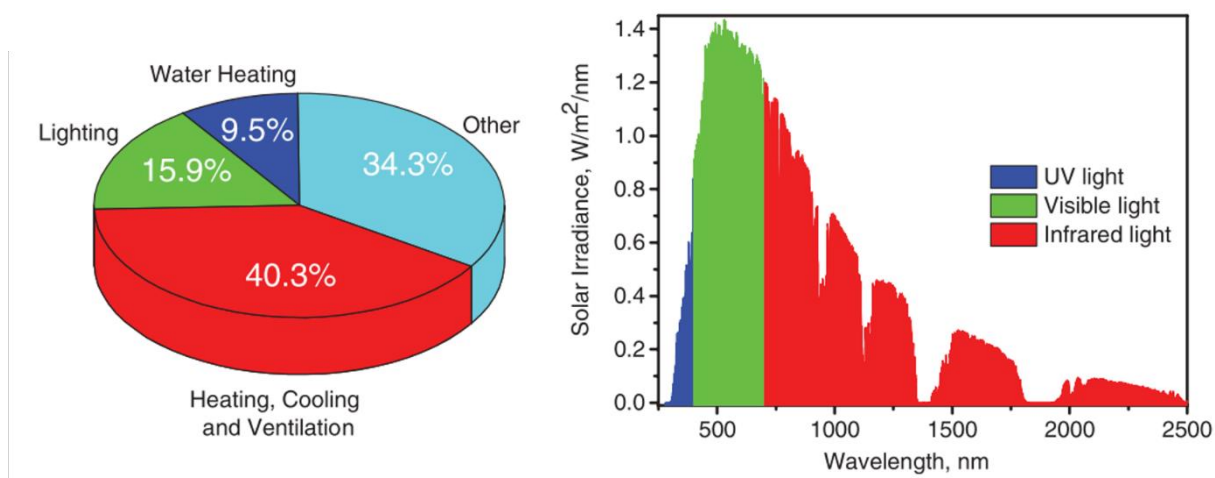


Figure 25. Gauche : schéma de la répartition de l'énergie utilisée dans un bâtiment américain en 2008. Droite : spectre solaire mesuré après avoir traversé l'atmosphère.^[124]

Zheng *et al.*^[119] ont calculé la période de temps nécessaire avant un retour sur investissement des matériaux à contrôle solaire les plus populaires (Figure 26). Les calculs sont principalement basés sur le prix des matériaux et la réduction de température observée pour une pièce de 27 m³ possédant une fenêtre de 1 m. Mis à part l'utilisation de particules d'or, les autres matériaux inorganiques sont rentabilisés en moins de 30 ans. Nous noterons tout de même que les matériaux absorbants (oxyde de tungstène et hexaborure de terre rare) sont les plus rentables. La période de temps de retour sur investissement se situe entre quatre et douze ans, ce qui est cohérent avec les produits du marché actuel (10 ans).^[119]

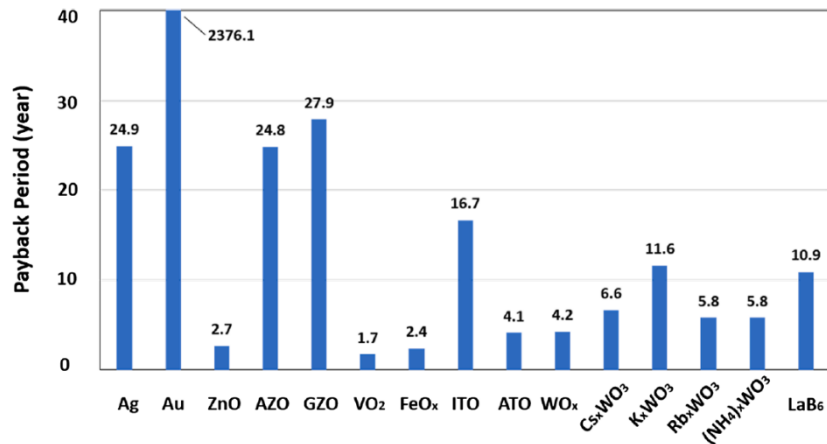


Figure 26. Histogramme représentant la période de temps nécessaire avant un retour sur investissement des plus populaires des matériaux à contrôle solaire.^[119]

Les travaux de cette thèse sont focalisés sur de nouveaux matériaux inorganiques transparents à contrôle solaire, les composés à clusters de métaux de transition. Leurs propriétés seront étudiées dans les chapitres 2 et 3 en utilisant une approche combinant études expérimentales et calculs quantiques. Leur intégration en tant que matériau à contrôle solaire sera détaillée dans le chapitre 4. Enfin, de nouvelles perspectives seront proposées dans le chapitre 5, afin de mettre en avant de nouvelles compositions de composés à clusters.

Chapitre 2 – Synthèses et caractérisations des composés à clusters $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ par une double approche théorique et expérimentale

I – Introduction

Dans le but de développer des matériaux à contrôle solaire à base de clusters de métaux de transition, il est nécessaire de rationaliser l'ensemble des propriétés mentionnées dans le chapitre 1 et d'apporter des connaissances supplémentaires quant au comportement des composés à clusters en solution. En effet, après obtention par chimie du solide à haute température, les composés à clusters de formule générale $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$) se présentent sous forme de poudre. Ces composés ont un comportement de type céramique : ils sont cassants et ils manquent d'élasticité. À l'état solide, les motifs $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$ et les contre-cations K^+ sont en interaction électrostatique, ce qui permet de les solubiliser dans différents types de solvants.

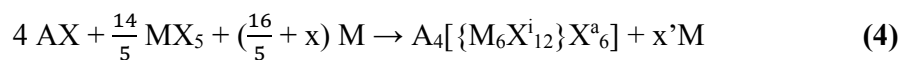
À partir des résultats issus de la littérature et de l'expérience de l'équipe CSM, notamment l'expérience acquise lors des travaux de thèse de Maxence Wilmet,^[23] nous avons mené les investigations expérimentales et théoriques qui permettront d'expliquer les échanges de ligands et les changements de degrés d'oxydation que subissent les clusters depuis leur mise en solution, leur intégration dans les matériaux composites jusqu'à leur dépôt sur des surfaces de verre. Précédemment, nous avons montré que plusieurs problématiques se posent comme notamment la substitution totale ou partielle des ligands apicaux. Celle-ci complique la détermination de la composition exacte des motifs à clusters en solution.^[54] Les composés $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ à l'état solide deviennent amorphes s'ils sont conservés à l'air (humidité) et il a été observé que les clusters ont tendance également à s'oxyder.

Les analyses des composés $K_4[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ et $K_4[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$ seront rapportées et détaillées de façon exhaustive dans ce manuscrit. Dans un souci d'allègement du manuscrit, les analyses concernant $K_4[\{Nb_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$ et $K_4[\{Ta_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ ne seront pas détaillées de façon aussi précise, mais elles seront utilisées afin de permettre des comparaisons pertinentes avec les deux autres systèmes. L'influence de la nature du métal et de l'halogène sur les différentes propriétés sera discutée.

II – Synthèses des composés $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ et de leurs dérivés

Les premières synthèses de $K_4[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ utilisaient les précurseurs Nb_3Cl_8 ou Nb_6Cl_{14} et KCl , une atmosphère réductrice, une température de synthèse élevée ($800^\circ C$)^[16] ou un long temps de synthèse (4 jours).^[16] Comme nous l'avons vu, des synthèses alternatives ont été proposées par Fleming *et al.*^[19] puis par Parson *et al.*^[22] de manière à réduire le nombre de précurseurs de départ

et à simplifier le protocole expérimental de la réaction. La méthode de synthèse de l'ensemble des composés $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ a été revisitée dans l'équipe CSM de l'ISCR, de manière à réduire la quantité d'excès métallique (terme « x » dans la réaction 4) et la température de synthèse.^[23]



La réduction du précurseur MX_5 est possible grâce à la présence d'un excès métallique dans le tube de silice dans lequel se fait la réaction. Une réaction stœchiométrique correspondrait à 3,2 équivalents métalliques, mais les quantités expérimentales optimisées au cours des travaux de l'équipe CSM sont de 7,5 et 4 équivalents. Ce sont les quantités optimales pour améliorer le rendement des synthèses de $K_4[\{Nb_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ et $K_4[\{Ta_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ respectivement. Notons que les quantités d'excès métalliques rapportées par Koknat *et al.*^[21] sont largement plus importantes (Tableau 7).

Tableau 7. Nombres d'équivalents métalliques utilisés par Koknat *et al.*^[21] par rapport à ceux utilisés lors des travaux de thèse.

Nombre d'équivalents de métal utilisé (M)	$A_4[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$	$A_4[\{Nb_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$	$A_4[\{Ta_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$	$A_4[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$
Koknat <i>et al.</i> ^[21]	17	16,1	6,1	10
Ce travail	7,5	7,5	4	4

Les réactifs sont pesés, mélangés dans un mortier en agate à l'aide d'un pilon avant d'être introduits dans un tube de synthèse en silice, le tout sous atmosphère contrôlée d'argon, en boîte à gants. Le tube est ensuite scellé sous vide et placé dans un four à synthèse tubulaire. Le traitement thermique appliqué est le suivant : une montée en température de $1^\circ C \cdot min^{-1}$ jusqu'au palier de $600^\circ C$ qui sera maintenu pendant 24 heures avant un refroidissement jusqu'à température ambiante par inertie thermique.

Les poudres « brute de synthèse » obtenues sont caractérisées par DRX à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance en configuration Bragg-Brentano θ - 2θ . Le diffractomètre est équipé d'un monochromateur de germanium (plan (111)) de manière à sélectionner la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) ainsi que d'un détecteur Lynx-Eye. L'analyse des poudres « brute de synthèse » permet de mettre en évidence la présence majoritaire de composés à clusters $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ ainsi que celle des précurseurs qui n'ont pas réagi (KX et M).

Il est alors possible d'affiner les paramètres structuraux des phases présentes dans l'échantillon par la méthode « Profile Matching » ou affinement de profil. La méthode de Le Bail^[147] nécessite peu d'information pour affiner les paramètres structuraux. Une estimation du bruit de fond,

l'approximation des paramètres de la maille élémentaire ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), le groupe d'espace du composé cristallisé et les paramètres propres au diffractomètre suffisent. Cette méthode d'affinement ne renseigne pas sur la position des atomes, contrairement à l'affinement Rietveld, mais est suffisante si la structure cristallographique a déjà été résolue. L'analyse et l'affinement des clichés de diffractions ont été effectués à l'aide de la suite de programmes FullProf et WinPlotr, développés par Carvajal^[148] et Roisnel.^[149] Les paramètres structuraux des phases à clusters $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ synthétisées sont regroupés dans le tableau 8, et comparés avec les paramètres reportés dans la littérature. Pour rappel, aucune donnée de paramètres de maille n'a été publiée concernant $K_4[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$. Ces paramètres ont été affinés au cours de ce travail par la méthode de Le Bail.^[150]

Tableau 8. Paramètres de mailles des phases à clusters $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ obtenus après affinement par la méthode Le Bail des profils des diffractogrammes des poudres « brute de synthèse » synthétisées au cours de ce travail et pour comparaison celles reportées dans la littérature (rouge).

Composé	$K_4[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ ^[16]		$K_4[\{Nb_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$ ^[24]		$K_4[\{Ta_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ ^[25]		$K_4[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$
Système cristallin	Monoclinique		Monoclinique		Monoclinique		Monoclinique
Groupe d'espace, Z	$C2/m, 2$		$C2/m, 2$		$C2/m, 2$		$C2/m, 2$
a / Å	9,966(0)	9,97(3)	10,510(1)	10,427(1)	9,991(0)	9,9000(12)	10,46(1)
b / Å	16,546(1)	16,51(5)	17,207(1)	17,222(3)	16,499(1)	16,5228(18)	17,19(2)
c / Å	9,455(0)	9,47(3)	9,963(1)	10,996(1)	9,461(0)	9,4745(10)	9,99(1)
β / °	114,816(5)	115,0(5)	115,004(7)	124,84(6)	115,073(6)	115,005(8)	114,89(1)
V / Å ³	1414,5(2)	1412,76	1633,1(3)	1620,8(5)	1412,7(2)	1417,3(3)	1629,1(3)
χ^2	1,28		2,51		1,68		2,94

Les phases à clusters $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ sont solubles dans divers solvants et sont utilisées comme précurseurs de plusieurs autres phases. Ce chapitre s'attèle à étudier les propriétés physico-chimiques de ces solutions et les composés solides résultants en fonction de la nature du métal, des ligands et du degré d'oxydation du cœur $\{M_6X^{i}_{12}\}^{n+}$. Les différentes synthèses effectuées sont résumées sur la figure 27 et décrites dans les paragraphes suivants.

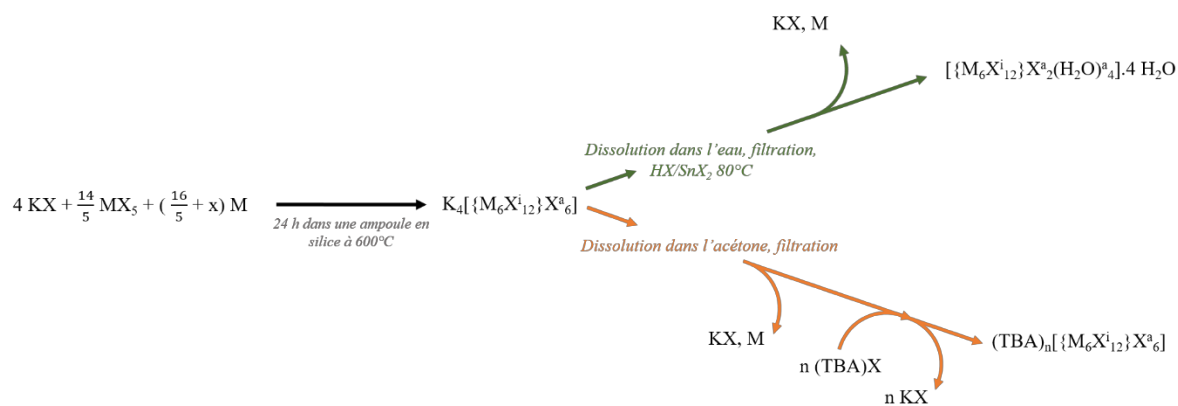


Figure 27. Schéma de la synthèse des composés $K_4[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ et des dérivés $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot yH_2O$ et $(TBA)_n[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$. TBA = tétrabutylammonium.

II – 1 Synthèses des aquo-complexes $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot yH_2O$

À partir de la poudre « brute de synthèse » contenant la phase à cluster $K_4[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$, les aquo-complexes de la forme $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot yH_2O$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$; $y \geq 3$) ont été obtenus. Le nombre de molécules d'eau de cristallisation (y) dépend de la méthode de synthèse, mais les structures finales des composés obtenus sont assez proches. Pour rappel, Koknat *et al.*^[21] ont proposé une voie de synthèse des composés $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$, précurseurs de nombreux composés à clusters. Ici, la dissolution de la poudre « brute de synthèse » dans une solution aqueuse est suivie d'une filtration afin d'éliminer les résidus métalliques (M). Le filtrat est traité en trois étapes par une solution d'acide concentrée (HX) contenant un excès de sel d'étain (SnX_2) (Figure 29). L'ajout d'un réducteur permet de maintenir un VEC = 16 en compensant les conditions oxydantes du milieu acide à 80°C. Après le troisième ajout de la solution acide (Figure 29), le ballon est plongé dans un bain de glace et la poudre microcristalline précipite. Elle est récupérée et lavée avec une solution acide (HX), afin d'éliminer les derniers résidus de KX , avant d'être séchée par une solution d'éther puis sous vide sur P_2O_5 . L'avantage de cette méthode est de s'affranchir des impuretés présentes dans la poudre « brute de synthèse » (M et KX) en isolant un intermédiaire stable. Les analyses par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des éléments lourds (Nb, Ta, Br et Cl) indiquent une composition atomique moyenne de 70% pour l'halogène et 30% pour le métal, en accord avec le composé $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ (Valeurs théoriques pour M_6X_{14} , 30:70). Dans le cas de $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$, le nombre de molécules d'eau de cristallisation est confirmé par analyse élémentaire ($\%H_{exp} : 0,71$; $\%H_{theo} : 0,69$) et par analyse thermogravimétrique (ATG). La perte des huit molécules d'eau se fait en deux étapes, d'abord les quatre molécules d'eau de cristallisation (jusqu'à 125°C), puis des quatre ligands

apicaux (jusqu'à 275°C). L'enregistrement des diffractogrammes en température confirme une modification de structure aux températures indiquées. La formation d'un composé à cluster de la forme $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4]$ se traduit par le déplacement des pics de diffraction aux plus hauts angles par rapport au composé hydraté $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$. Un tel déplacement indique une contraction de la maille, en accord avec un la perte de molécules d'eau. Au-delà de 275°C, l'ensemble des pics de diffraction disparaît et se traduit par l'amorphisation de l'échantillon.

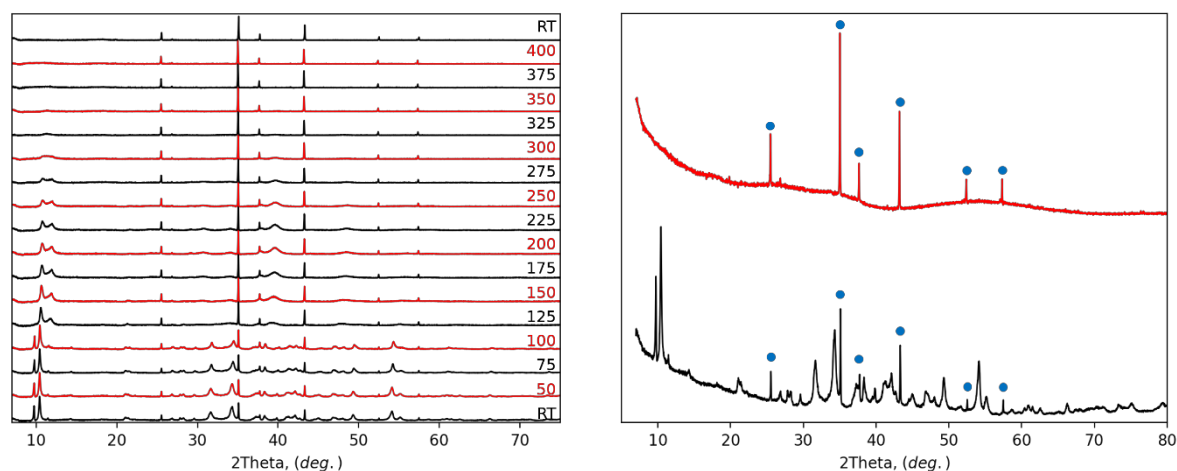


Figure 28. Gauche : diffractogrammes en température de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ mesurés sous courant de N_2 de 25°C à 400°C sur un porte-échantillon en alumine. Droite : agrandissement des digrammes à 25°C et 400°C. Les pics de diffraction correspondants à l'alumine sont indexés par des ronds bleus.

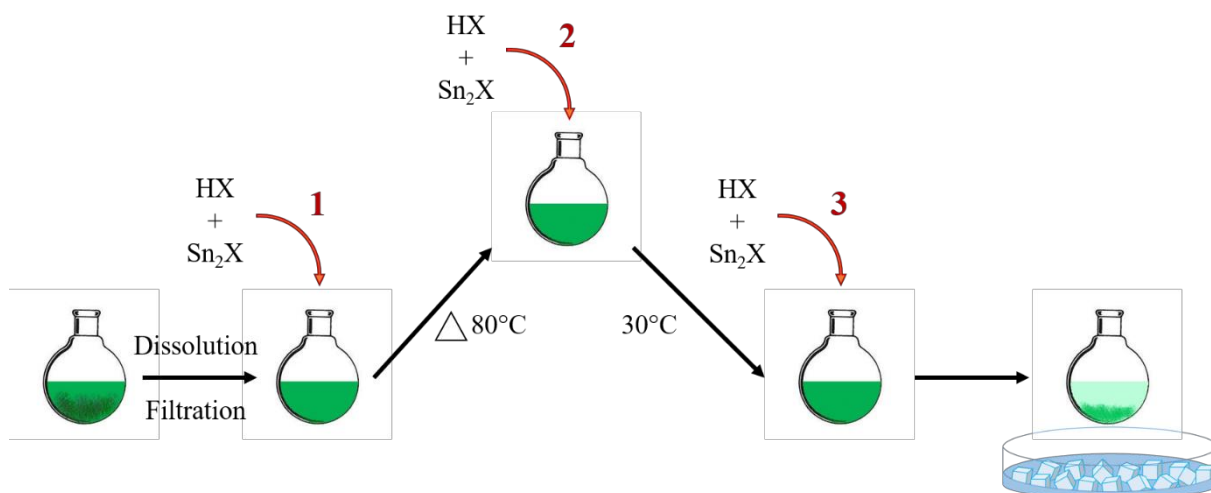


Figure 29. Schéma des différentes étapes de synthèse de $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$.

Aucune donnée cristallographique sur les aquo-complexes n'a été reportée depuis les travaux de Koknat *et al.*^[21] Les composés sont caractérisés par gravimétrie et titrage potentiométrique afin de quantifier M et X respectivement. Par ailleurs, la structure de $[\{Ta_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 3H_2O$ a été reportée par Burbank,^[151] et plus récemment, celle de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 3H_2O$ a été obtenue dans le cadre du projet « nanocomposites à bases de clusters de métaux de transition ». ^[150] Dans le cas du motif bromé $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 3H_2O$, la méthode de synthèse est complètement

différente par rapport à celle décrite précédemment. En effet, elle fait appel à l'utilisation d'acétone et d'un tensioactif, le chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAC) afin de précipiter le composé à cluster avec seulement 3 molécules d'eau de cristallisation. À partir des positions cristallographiques de la structure $[\{Ta_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 3H_2O$ reporté par Burbank, un affinement de type Rietveld a été réalisé par Pierric Lemoine (ISCR – CSM) pour le composé $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 3H_2O$ (Figure 30) et un affinement de type Le Bail pour le composé $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ (Figure 31). Les coordonnées atomiques et distances interatomiques de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 3H_2O$ sont données en Annexe (1 et 2).

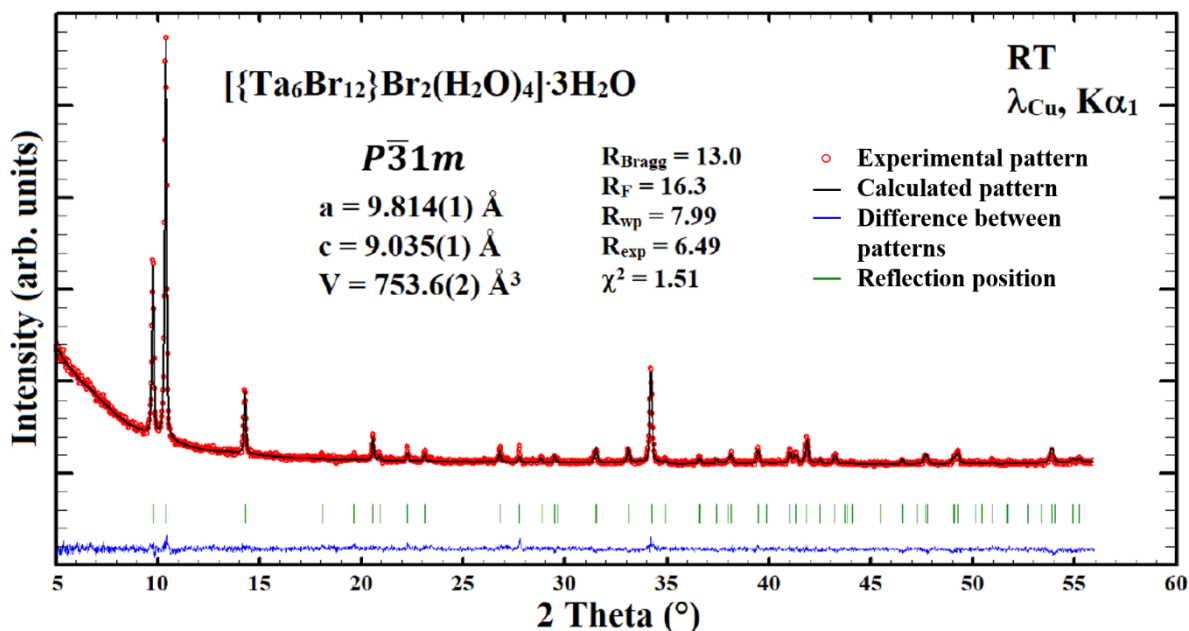


Figure 30. Résultat de l'affinement du diffractogramme d'un échantillon du composé $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 3H_2O$ sous forme de poudre par la méthode de Rietveld.^[150]

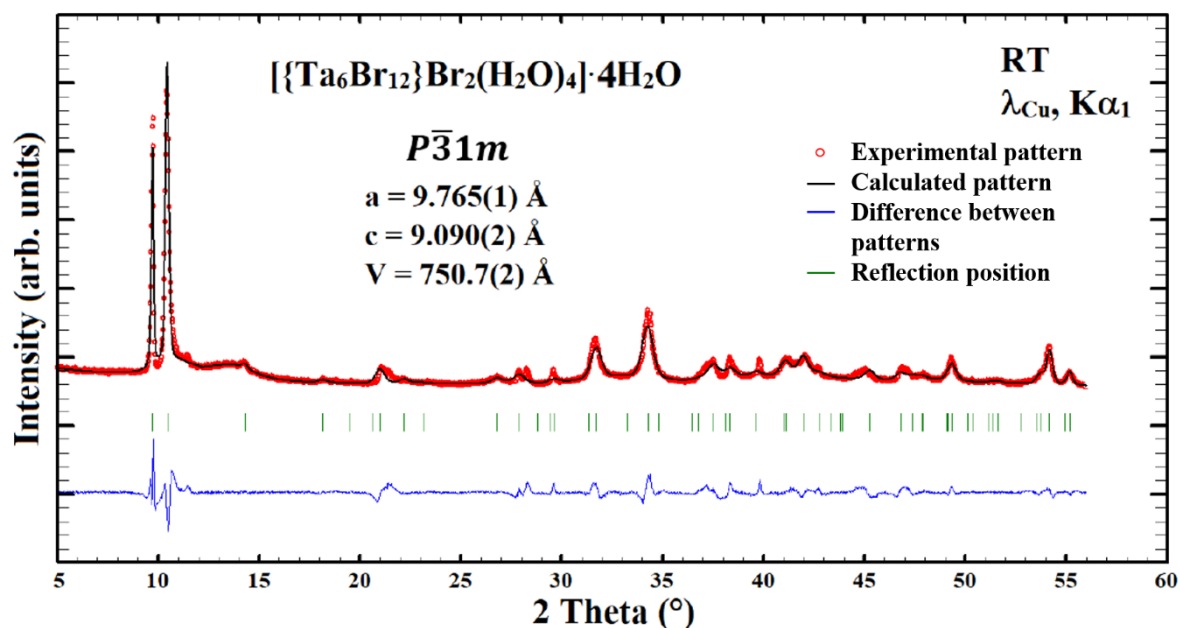


Figure 31. Résultat de l'affinement du diffractogramme d'un échantillon du composé $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ sous forme de poudre par la méthode de Le Bail.^[150]

Les deux structures issues d'une solubilisation dans l'eau sont similaires et contiennent un motif neutre $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4]$. Une fois le motif $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]^{4-}$ solubilisé dans l'eau, les ligands bromes apicaux sont substitués par des molécules d'eau pour former le motif $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$. Après recristallisation, le motif devient $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot yH_2O$ ($y = 3$ ou 4) en fonction de la méthode de synthèse. Il est important de noter que la distance Ta-Br^a, dans le cas de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 3H_2O$, est relativement élevée (2,8 Å). Les molécules d'eau de cristallisation interagissent fortement avec les Br^a et affaiblissent la liaison Ta-Br^a. Dans la structure, la distance la plus courte entre Br^a et O(H₂) est de 2,77 Å, soit du même ordre de grandeur que la distance Ta-Br^a. Il peut être ainsi suggéré que les bromes apicaux sont partiellement solvatés par les molécules d'eau de cristallisation et stabilisés dans un réseau de liaisons hydrogène.

II – 2 Synthèses des composés $(TBA)_n[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$

Comme il l'a été mentionné dans le chapitre 1 (II – 5), il est possible d'obtenir des composés de la forme $B_y[\{M_6X^{i}_{12}\}L^a_6]$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$; $L = X, H_2O$) avec B un cation azoté^[20, 51, 70, 94–97] à partir du composé $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$. Ici, nous allons nous intéresser à une voie de synthèse différente, permettant d'obtenir les composés $(TBA)_n[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ en partant des composés $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ comme précurseurs. Le but est de s'affranchir d'une étape de chloration ou de bromation des ligands apicaux. La dissolution à l'air dans l'acétone de la poudre « brute de synthèse » contenant $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ entraîne une oxydation du cœur $\{M_6X^{i}_{12}\}^{n+}$, accompagnée d'un changement de couleur de la solution. Après 24 heures d'agitation, une filtration est nécessaire pour éliminer les impuretés métalliques et d'halogénure de potassium excédentaires. En fonction du VEC des motifs à clusters présents dans la solution, deux ou trois équivalents d'halogénure de tétrabutylammonium $((C_4H_9)_4NX$, et noté TBAX) sont ajoutés pour réaliser une réaction de métathèse cationique permettant de remplacer les cations inorganiques K^+ par les cations tétrabutylammonium. L'agitation est prolongée pendant 24 heures, puis le précipité formé (KX) est éliminé par filtration. Le filtrat est ensuite amené à sec par évaporation du solvant sous vide. Enfin, le produit sec est solubilisé dans le dichlorométhane avant d'être placé dans une enceinte close contenant de l'éther diéthylique $((C_2H_5)_2O)$. Les premiers cristaux sont obtenus par diffusion de solvant après quelques heures. 24 à 48 heures sont nécessaires pour une décoloration totale du filtrat contenant les motifs à clusters oxydés. La structure des monocristaux à base de clusters de niobium a été résolue par Vincent Dorcet et Marie Dallon (ISCR). Les données cristallographiques des phases à clusters $(TBA)_3[\{Nb_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ ($X = Cl, Br$) sont regroupées dans le tableau 9, ainsi que les données concernant la phase $(TBA)_2[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$, issues de la thèse de Maxence Wilmet.^[23] La figure 32 regroupe les représentations des projections de la maille cristallographique du composé $(TBA)_3[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ dans le plan (b,c) (gauche) et dans le plan (a,c) (droite).

Les analyses des données cristallographiques nous permettent de conclure que :

- Les phases à clusters au niobium ont un VEC = 15, alors que celles au tantale ont un VEC = 14. Cela se traduit par une sensibilité à l'oxydation différente en fonction de la nature du cluster. Des études électrochimiques confirmant la plus grande sensibilité à l'oxydation des clusters de tantale par rapport aux clusters de niobium seront menées dans la suite de ces travaux de thèse.
- Les composés à clusters semblent cristalliser dans un système cristallin qui dépend principalement de la nature des ligands.

L'obtention de tels composés permet d'étudier en solution diverses propriétés (structurales, spectroscopiques...) des composés à clusters en fonction du degré d'oxydation du cluster métallique. En effet, l'oxydation des motifs à clusters s'accompagne d'une augmentation des distances métal-métal et d'une diminution des distances métal-ligand (inner et apical), sans modification de la nature des atomes mis en jeu dans le motif à cluster $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$ comme reporté dans le tableau 10.

Tableau 9. Données cristallographiques des phases à clusters $(TBA)_3[\{Nb_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ obtenues par analyse DRX sur monocristal. * Résultats issus de la thèse de Wilmet.^[23]

Formule empirique	$(TBA)_3[Nb_6Cl_{18}]$	$(TBA)_3[Nb_6Br_{18}]$	$(TBA)_2[Ta_6Br_{18}]^*$
Système cristallin	Monoclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace, Z	$P2_1/m, 4$	$P\bar{1}, 4$	$P\bar{1}, 1$
a / Å	13,8221(10)	21,829(5)	9,2654(5)
b / Å	22,8804(17)	22,280(5)	13,2711(7)
c / Å	24,5205(15)	22,317(6)	15,5233(8)
α / °	90	95,759(9)	66,127(2)
β / °	101,648(2)	116,609(8)	81,129(2)
γ / °	90	116,747(8)	89,119(2)
V / Å³	7595,0(9)	8022(3)	1500,36(15)
Réflexions mes.	74301	112381	21011
Réflexions uniques	17257	36613	6822
R_{int}	0,0545	0,0724	0,0467
Observé [$I > 2\sigma(I)$]	12120	24804	5331
Paramètres affinés	699	1337	262
Contraintes	5	318	0
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0414 ; 0,0781	0,0450 ; 0,0893	0,0319 ; 0,0489
R_1, wR_2 (all data)	0,0742 ; 0,0930	0,0873 ; 0,1069	0,0520 ; 0,0535
χ^2/S	1,084	1,023	0,998

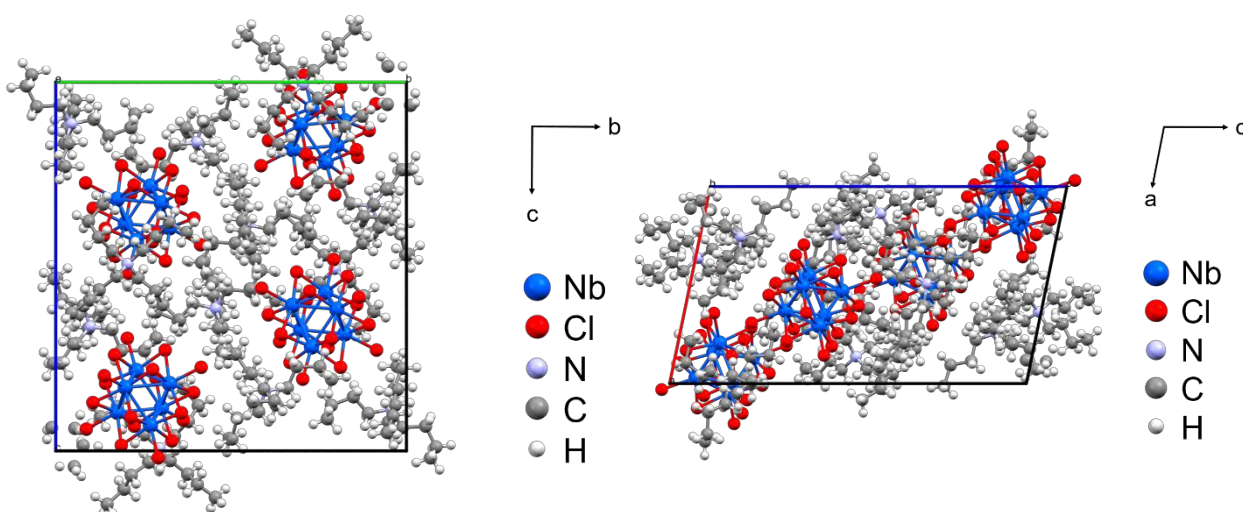


Figure 32. Représentations des projections de la maille cristallographique du composé $(TBA)_3[\{Nb_6Cl_{12}\}Cl_6]$ dans le plan (b,c) (gauche) et dans le plan (a,c) (droite).

Tableau 10. Principales longueurs de liaison des phases à clusters $(TBA)_3[\{Nb_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ synthétisées et $K_4[\{Nb_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ reportées dans la littérature (rouge).^[16, 24]

Composé	$(TBA)_3[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6] - K_4[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$	$(TBA)_3[\{Nb_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6] - K_4[\{Nb_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$
Nb – Nb (Å)	2,995 – 2,915	3,044 – 2,971
Nb – X ⁱ (Å)	2,434 – 2,483	2,579 – 2,592
Nb – X ^a (Å)	2,531 – 2,585	2,741 – 2,793

Cette voie de synthèse facilite l'élimination des impuretés métalliques et d'halogénure de potassium sans modification de ligands contrairement aux synthèses impliquant des aquo-complexes.

À partir de la synthèse des composés à clusters $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ et des dérivés $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot yH_2O$ et $(TBA)_n[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$, diverses propriétés seront étudiées dans les prochains paragraphes en particulier en fonction de la nature des ligands apicaux et du VEC.

III – Étude des propriétés des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$

Les différentes propriétés des motifs à clusters évoquées dans le chapitre 1 sont étudiées et approfondies dans cette partie de manière à enrichir les connaissances actuelles sur la chimie des clusters de motifs $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$ ($M = Nb, Ta ; X = Cl, Br ; 2 \leq n \leq 4$). Ces nouvelles connaissances sont indispensables pour optimiser les procédés d'intégration des clusters comme bloqueurs IR dans des matériaux à contrôle solaire.

III - 1 Analyse par spectrométrie de masse des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$

La spectrométrie de masse permet de déterminer la masse et la charge des ions présents en solution ainsi que des fragments résultants du processus « electrospray ». Il est alors possible de déterminer la masse moléculaire et la composition chimique des espèces chargées. Bien que les espèces neutres ne soient pas détectables, cette technique d'analyse nous a fourni des renseignements très importants sur les effets de substitution et d'oxydation observés jusqu'à présent dans la littérature et au cours de nos travaux en fonction du précurseur et du solvant utilisés. Dans le tableau 11, les précurseurs utilisés en fonction des solvants sont indiqués. Les études en solutions aqueuses ont été réalisées à partir de la dissolution de $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ et $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$. Les études dans l'acétone ont été réalisées à partir de la dissolution de $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ et $(TBA)_n[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$. Les études dans le dichlorométhane (DCM) ont été réalisées à partir de la dissolution de $(TBA)_n[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$.

L'ensemble des mesures de spectrométrie de masse a été effectué par Clothilde Zerbino à l'Institut Lumière Matière (ILM) de l'université de Lyon 1, dirigé par Philippe Dugourd, dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de spectrométrie des biomolécules et agrégats. Le processus de volatilisation/ionisation a été effectué soit par electrospray ou nanospray. L'analyse est ensuite effectuée par un spectromètre de masse qui utilise des analyseurs en temps de vol combinés à un filtre de masse quadripolaire (Q-TOF). Le mode d'ionisation dépend du solvant : les solutions dont le solvant est relativement volatil (acétone et dichlorométhane) sont ionisées par nanospray alors que les autres (eau, éthanol et méthanol) sont ionisées par electrospray.

Les différents composés à clusters analysés sont solubilisés dans l'eau et/ou l'acétone. Les solutions sont filtrées si cela est nécessaire, puis elles sont diluées de manière à atteindre une concentration finale d'environ $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$, avant d'être analysées par spectrométrie de masse. Dans le cas d'ionisation par electrospray, les solutions sont introduites à l'aide d'une seringue ($180 \mu\text{L.h}^{-1}$) et d'un gaz sec (80°C), alors que celles ionisées par nanospray sont directement introduites dans l'appareil à l'aide d'un gaz sec (55°C). Chaque échantillon est mesuré en mode positif et en mode négatif. Pour rappel, les molécules ou fragments moléculaires neutres ne sont pas détectés.

Les mesures de spectrométrie de masse permettent de donner des informations sur la nature des ligands apicaux en solution, ainsi que sur la nature et la valeur de la charge des motifs à clusters. Il est intéressant de caractériser les différents composés à clusters synthétisés et décrits dans les paragraphes précédents. Si nous prenons l'exemple des composés à clusters présentant un cœur $\{\text{Ta}_6\text{Br}^{i_{12}}\}^{n+}$, l'ensemble des ions majoritaires est regroupé dans le tableau 11. Dans le cas de $K_4[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{i_{12}}\}\text{Br}^a_6]$ ou $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{i_{12}}\}\text{Br}^a_2(\text{H}_2\text{O})^a_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en solution aqueuse, aucun signal n'a été détecté en mode négatif. En revanche, en mode positif, l'ion majoritaire détecté correspond au motif $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{i_{12}}\}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$. Des fragments avec uniquement 4 ou 5 molécules d'eau ont aussi été détectés. Nous observons une substitution totale des ligands apicaux halogénés par des molécules d'eau, peu importe le composé à cluster de départ ($K_4[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{i_{12}}\}\text{Br}^a_6]$ ou $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{i_{12}}\}\text{Br}^a_2(\text{H}_2\text{O})^a_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Dans les solvants organiques (acétone et DCM), nous observons un très faible signal en mode positif pour $(\text{TBA})_2[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{i_{12}}\}\text{Br}^a_6]$ lié à la dégradation du composé à cluster.^[150] Par contre, nous remarquons que le fragment majoritaire détecté en mode négatif est $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{i_{12}}\}\text{Br}^a_6]^{2-}$. Aucune substitution des ligands apicaux n'est détectée pour les composés à clusters $K_4[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{i_{12}}\}\text{Br}^a_6]$ et $(\text{TBA})_2[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{i_{12}}\}\text{Br}^a_6]$. Le fragment majoritaire est de VEC = 14, ce qui confirme l'oxydation du motif $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{i_{12}}\}\text{Br}^a_6]^{4-}$ en $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{i_{12}}\}\text{Br}^a_6]^{2-}$ lorsque l'on dissout $K_4[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{i_{12}}\}\text{Br}^a_6]$ à l'air dans l'acétone.

Tableau 11. Liste des ions majoritaires détectés par spectrométrie de masse en mode positif et négatif de solution contenant les composés à clusters présentant un cœur $\{Ta_6Br^{i_{12}}\}^{n+}$; $2 \leq n \leq 4$.

Composé à cluster	Solvant	Mode	Fragment
$K_4[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	Eau	Positif	$[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}(H_2O)^a_x]^{2+}$
	Acétone	Négatif	$[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]^{2-}$
$[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^{a_2}(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$	Eau	Positif	$[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}(H_2O)^a_x]^{2+}$
$(TBA)_2[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	Acétone	Négatif	$[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]^{2-}$
	Dichlorométhane	Négatif	$[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]^{2-}$

Parmi les fragments minoritaires non mentionnés dans le tableau 11, il est intéressant d'évoquer la présence de $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_5]^{2-}$ (VEC = 15) et de $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_5(H_2O)(OH)]^{2-}$ dans les deux solutions d'acétone. La détection de ce premier fragment confirme l'oxydation des motifs $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]^{4+}$ après la dissolution de $K_4[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$, qui s'accompagne d'un changement de couleur (vert émeraude à orange-marron). Le deuxième fragment indique que la présence, même faible, d'eau dans un solvant organique peut conduire à la substitution partielle des ligands bromés apicaux par des molécules d'eau et/ou d'hydroxyde et l'hydrolyse. Les deux solutions obtenues à partir de $(TBA)_2[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$ possèdent une tendance grandissante à former des fragments hydratés avec le temps. Cela s'accompagne par la formation d'un aquo-complexe de tantale (V) qui précipite en se décolorant.

Cette étude de spectrométrie met en avant les deux mécanismes principaux que l'on retrouve lorsqu'un composé à cluster est dissous dans une solution : l'oxydation du cœur $\{Ta_6Br^{i_{12}}\}^{n+}$ et/ou la substitution des ligands apicaux par des molécules de solvant. Dans le cas du cœur $\{Ta_6Br^{i_{12}}\}^{n+}$, nous ne trouvons que deux fragments majoritaires ($[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ et $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]^{2-}$) qui dépendent du solvant plutôt que du choix de composé à cluster que l'on souhaite dissoudre ($K_4[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$, $(TBA)_2[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$ et $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^{a_2}(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$).

Des résultats de spectrométrie de masse effectuée sur les composés $K_4[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$) dans l'eau et l'acétone avaient déjà été reportés par Wilmet^[23] indiquant que la nature du métal et des ligands avait une influence sur les mécanismes d'oxydation et de substitution. Les composés de type $K_4[\{M_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ ($M = Nb, Ta$) semblent s'oxyder plus facilement que les bromures et ils semblent moins sensibles à la fragmentation que leurs homologues au brome. D'après les ions majoritaires détectés par spectrométrie de masse, les composés $K_4[\{M_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$

évoluent de la même façon que leurs analogues bromés après solubilisation dans les différents solvants.

Les résultats majeurs sont confirmés par spectrométrie de masse. Les motifs à clusters subissent une substitution des ligands apicaux dans l'eau et une oxydation, sans substitution dans l'acétone (Figure 33). Notons la présence d'ions $[\{Nb_6X^{i_{12}}\}(H_2O)_5(OH)^a]^{1+}$ ($X = Cl, Br$) contenant un groupement OH et cinq molécules d'eau dans les solutions aqueuses de $K_4[\{Nb_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$. Les motifs homologues au tantale n'ont pas été détectés.

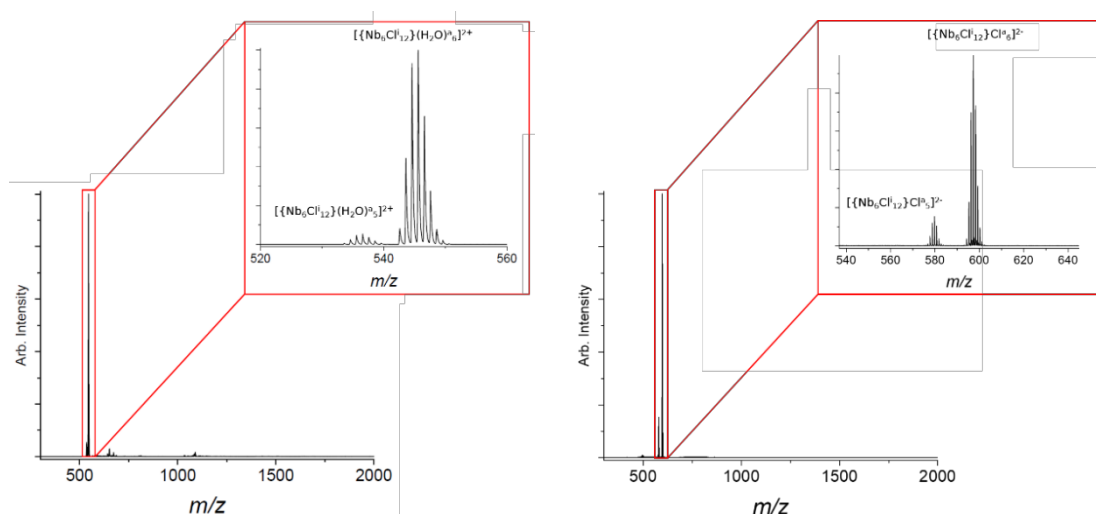


Figure 33. Spectres de masse de $K_4[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ après dissolution dans l'eau en mode positif (gauche) et dans l'acétone en mode négatif (droite).

III – 2 Propriétés électrochimiques des motifs à clusters $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$

Plusieurs données électrochimiques sur les clusters de métaux de transition ont été décrites dans le chapitre 1 (II – 3). Aucune étude comparative qui s'intéresse aux mesures électrochimiques de l'ensemble des 4 motifs à clusters $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$ ($M = Nb, Ta ; X = Cl, Br$) effectuées dans des conditions identiques n'a été rapportée. Les données mesurées par spectrométrie de masse et les données de spectroscopie Raman en température reportées par Kamiguchi *et al.*^[52, 53] montrent une sensibilité à l'oxydation propre à la nature du métal et des ligands. Il semble judicieux de quantifier cette sensibilité en mesurant les couples redox mis en jeu pour chaque motif à cluster $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$. Les mesures de voltampérométrie cyclique permettent d'étudier les processus redox consécutifs à un électron pour ces systèmes (15).



Nous avons vu dans le chapitre 1 (II – 3) que la substitution de ligands apicaux par des molécules de solvant peut perturber la mesure en générant un nouveau motif à cluster dans la solution ou en décalant la valeur des potentiels redox en fonction de la nature des ligands apicaux.^[66, 73] Les mesures de voltampérométrie cyclique sont donc réalisées dans un solvant non aqueux et non-coordinant afin d'éviter les substitutions de ligands. De plus, afin d'éviter une perturbation de la mesure par la présence d'impuretés, les potentiels redox sont déterminés à partir de cristaux de composés à clusters $(TBA)_n[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ préalablement solubilisés dans le dichlorométhane.

Les caractérisations électrochimiques sont effectuées à température ambiante à l'aide d'une cellule à trois électrodes contenant la solution électrolytique (Figure 34). L'électrode de travail est en carbone vitreux et la contre-électrode est un fil de platine. L'électrode de référence utilisée est une électrode au chlorure d'argent. Toutes les valeurs de potentiels indiquées dans la suite de cette partie sont annoncées par rapport au couple redox Ag/AgCl. La solution électrolytique contient 1 mM d'un composé à cluster $(TBA)_n[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ pour chaque couple M/X et 0,1 M d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ($TBA[PF_6]$), comme sel de fond, solubilisé dans le dichlorométhane, purifié par chromatographie sur colonne. Cette solution est préalablement dégazée à l'aide d'un flux de diazote. Les voltamogrammes sont enregistrés à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ par un potentiostat Metrohm Autolab PGSTAT30. Nous avons vu qu'après avoir été oxydés dans l'acétone, les motifs à clusters forment des composés $(TBA)_n[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ qui contiennent des motifs $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$ dont la charge, et donc le degré d'oxydation dépendent de la nature du système M/X. Les motifs à clusters à base de tantale $[\{Ta_6X^{i_{12}}\}X^a_6]^{2-}$ (VEC = 14) cristallisent avec deux cations de tétrabutylammonium alors que les motifs au niobium $[\{Nb_6X^{i_{12}}\}X^a_6]^{3-}$ (VEC = 15) cristallisent avec trois cations de tétrabutylammonium. Dans le cas des motifs au tantale, l'enregistrement est obtenu suite à un balayage cathodique, des valeurs de potentiels positives vers les valeurs négatives. Les voltamogrammes des motifs au niobium sont quant à eux enregistrés à l'aide d'un balayage cathodique et anodique, de manière à déceler un potentiel impact sur les propriétés électrochimiques. Par souci de clarté, seuls les voltamogrammes enregistrés avec un balayage cathodique sont représentés (Figure 35). L'ensemble des potentiels redox associés à ces enregistrements sont reportés dans le tableau 12.

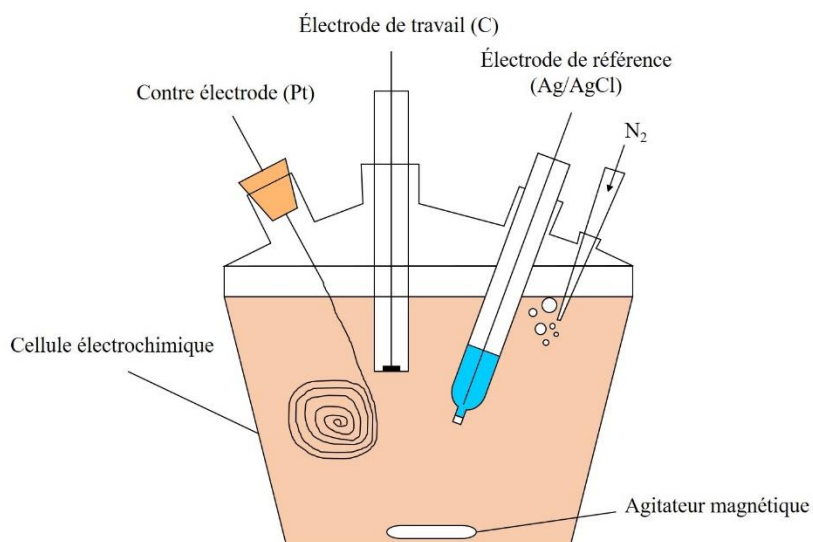


Figure 34. Schéma du montage de la cellule électrochimique à 3 électrodes.

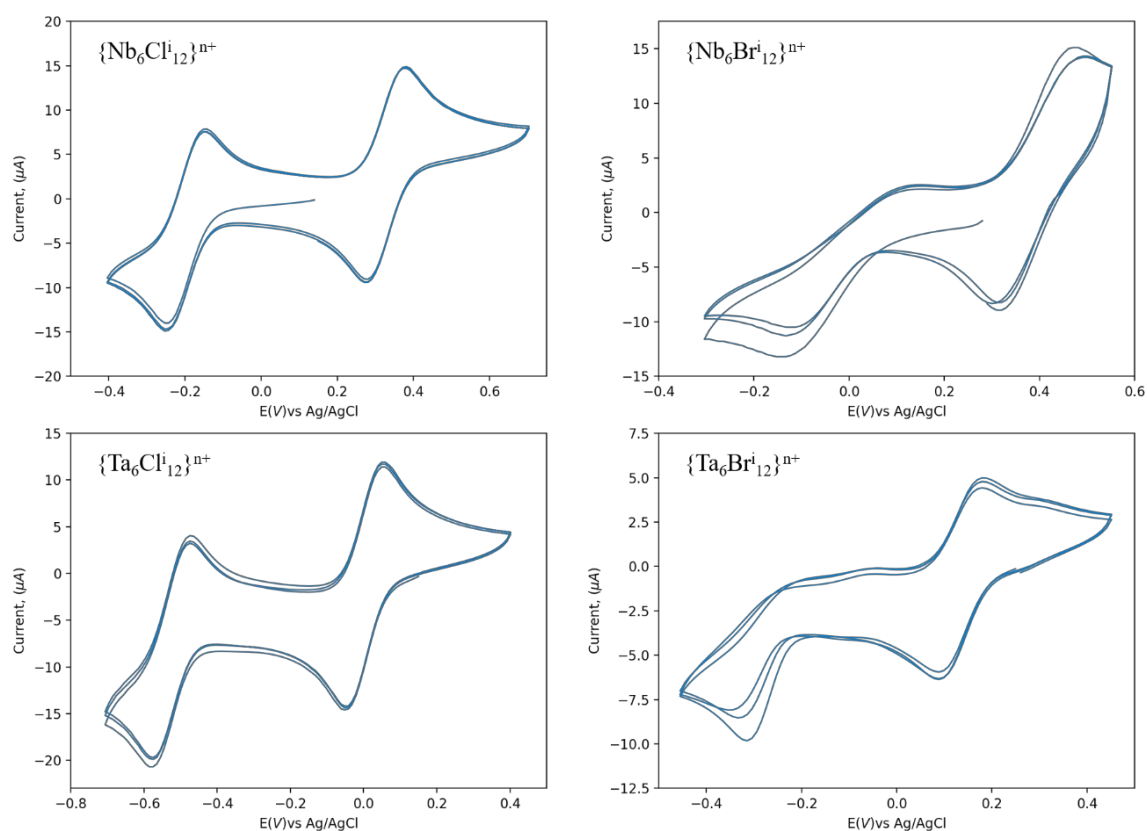


Figure 35. Voltammogrammes des solutions de $(TBA)_n[\{M_6X^i_{12}\}X^a_6]$ à 1 mM dans le dichlorométhane (électrolyte $TBA[PF_6]$ à 0,1 M) enregistrés en appliquant un balayage cathodique.

Tableau 12. Données électrochimiques obtenues à partir des solutions de $(TBA)_n[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ à 1 mM dans le dichlorométhane (électrolyte $TBA[PF_6]$ à 0,1 M) enregistrés en appliquant un balayage cathodique. Les valeurs de potentiels indiqués par un astérisque sont mal définies à cause de la réversibilité partielle des vagues ($\pm 0,02$ V).

Composés à clusters	Couple Redox	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	$E_{1/2}$ (V)
$(TBA)_3[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$	$\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}^{2+/3+}$	-0,14	-0,25	-0,19
	$\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}^{3+/4+}$	0,38	0,27	0,32
$(TBA)_3[\{Nb_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$	$\{Nb_6Br^{i}_{12}\}^{2+/3+}$	0,13*	-0,13*	0,00*
	$\{Nb_6Br^{i}_{12}\}^{3+/4+}$	0,49	0,31	0,40
$(TBA)_2[\{Ta_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$	$\{Ta_6Cl^{i}_{12}\}^{2+/3+}$	-0,47	-0,58	-0,52
	$\{Ta_6Cl^{i}_{12}\}^{3+/4+}$	0,05	-0,05	0,00
$(TBA)_2[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$	$\{Ta_6Br^{i}_{12}\}^{2+/3+}$	-0,05*	-0,32	-0,18*
	$\{Ta_6Br^{i}_{12}\}^{3+/4+}$	0,18	0,09	0,13

L'analyse du tableau 12 permet d'établir les comportements électrochimiques des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ en fonction de leur composition.

- Deux transferts réversibles à un électron sont observés dans le cas des composés chlorés, là où il n'y a qu'un seul transfert réversibile pour les composés bromés.
- Les oxydations $\{Nb_6Br^{i}_{12}\}^{2+} \rightarrow \{Nb_6Br^{i}_{12}\}^{3+} + 1 e^-$ et $\{Ta_6Br^{i}_{12}\}^{2+} \rightarrow \{Ta_6Br^{i}_{12}\}^{3+} + 1 e^-$ ne sont pas réversibles.
- Pour les couples $\{Nb_6Br^{i}_{12}\}^{2+/3+}$ et $\{Ta_6Br^{i}_{12}\}^{2+/3+}$, l'intensité du pic anodique est très faible, alors que le pic cathodique associé est relativement bien décrit même s'il perd en intensité à chaque cycle. Ce phénomène est accompagné par la formation d'un précipité vert pâle caractéristique des motifs à clusters présentant le cœur $\{M_6X^{i}_{12}\}^{2+}$. La formation de cette espèce insoluble dans le dichlorométhane peut perturber la surface de l'électrode de travail, ce qui explique le résultat obtenu. L'espèce formée peut correspondre à $(TBA)_4[\{M_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$ puisque c'est le seul contre-cation présent dans la solution. Cependant, la formation d'un aquo ou hydroxo complexe n'est pas à exclure puisque la présence de tels motifs a été détectée lors des mesures de spectrométrie de masse.
- À couple redox identique, les potentiels d'oxydoréduction évoluent de manière croissante en modifiant la nature du métal et des ligands inners : $E_{1/2}(Nb_6Br^{i}_{12}) > E_{1/2}(Nb_6Cl^{i}_{12}) > E_{1/2}(Ta_6Br^{i}_{12}) > E_{1/2}(Ta_6Cl^{i}_{12})$, en accord avec la sensibilité à l'oxydation des clusters. Par ailleurs, il est important de mentionner que les valeurs de potentiels mesurées sont relativement décalées vers les potentiels négatifs par rapport à celles reportées en solutions aqueuses.^[62, 76] Ce phénomène est généralement observé pour les solvants organiques et le décalage est proportionnel à la propriété électrophile de solvant. Cependant, l'écart de potentiel varie entre 0,6 et 0,8 V et ne peut pas être uniquement expliqué par le changement de solvant. La

substitution des ligands apicaux joue également un rôle dans le déplacement des potentiels, comme il avait été observé et mentionné dans le chapitre 1 (II – 3).^[65, 66]

III – 3 Propriétés spectroscopiques vibrationnelles des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^n$

L'absorption infrarouge et la diffusion Raman renseignent sur les différents modes de vibration actifs propres à ces méthodes. Ces méthodes d'analyses spectroscopiques permettent de confirmer ou non la présence de composés à clusters dans un échantillon donné, car, comme nous allons le voir leurs signatures Raman et dans l'infrarouge lointain sont très spécifiques. L'absence ou le décalage de certaines fréquences, en comparaison avec des spectres connus utilisés comme références, permet même dans certains cas de remonter à la composition des composés à clusters. L'attribution des modes de vibration des bandes observées est souvent faite de façon approximative comme il l'a été mentionné précédemment. Dans ce chapitre, des simulations de chimie quantique seront utilisées pour affiner ces attributions et permettre une rationalisation des données expérimentales. Les propriétés spectroscopiques des composés $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$, $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ et $(TBA)_n[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ seront mesurées et comparées entre elles ainsi qu'avec les spectres vibrationnels simulés.

Les calculs quantiques ont été réalisés grâce à la suite de programme « Amsterdam Density Functional » (ADF) développé par l'entreprise SCM aux Pays-Bas.^[152, 153] Les simulations sont effectuées au niveau de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT de l'anglais « Density Functional Theory »). La fonctionnelle d'échange et de corrélation (XC) combine l'approximation de la densité locale (LDA, de l'anglais « Local Density Approximation »)^[154] complétée par l'introduction du gradient de la densité (GGA, de l'anglais « Generalized Gradient Approximation »).^[155] La première permet de considérer la densité de charge en chaque point de l'espace alors que la deuxième prend en compte des termes dépendants supplémentaires, correspondant à la dérivée de la densité de la charge. Parmi les fonctionnelles GGA, la fonctionnelle revPBE^[156] issue de la fonctionnelle développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)^[157] a été utilisée, car elle permet un bon compromis entre coût calculatoire et accord avec les résultats expérimentaux comme l'a montré une récente étude sur les systèmes apparentés $[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]^{2-}$ et $[\{Mo_6Br^i_8\}(NCS)^a_6]^{2-}$.^[158, 159] Les effets relativistes sont partiellement pris en compte par la correction scalaire « Zeroth Order Regular Approximation » (ZORA).^[160, 161] L'ensemble des électrons (cœur et valence) est pris en compte. La base d'orbitale atomique (OA) est construite par des fonctions de type slateriennes. Les orbitales atomiques sont décrites par la combinaison linéaire de quatre fonctions de Slater (quadruple- ζ STO) auxquelles s'ajoutent quatre fonctions de polarisation par atomes (base ZORA/QZ4P).

Une optimisation de la géométrie du motif à cluster est effectuée pour chaque composition et chaque charge étudiées. Aucune symétrie n'est imposée (C_1). Cependant, pour les géométries présentant des éléments de symétrie (à 0,001 Å près), une deuxième optimisation est réalisée en imposant la symétrie. Elle est ensuite validée en comparant l'énergie totale des deux motifs à clusters et en calculant les fréquences de vibration pour s'assurer que la géométrie correspond à un minimum d'énergie potentielle. Les propriétés spectroscopiques sont simulées à l'aide des modules implémentés dans le logiciel d'ADF.^[162–166] Les calculs vibrationnels actif Raman sont réalisés en considérant une excitation à 1,958 eV (633 nm) en accord avec mesures expérimentales. L'approximation « restricted DFT » est utilisée pour les motifs à clusters à couche fermée (MO doublement occupées). Les systèmes à couche ouverte (VEC = 15 ou triplet) sont calculés en mode non restreint (« unrestricted » ; structure électronique basée sur des spinorbitales (SO)).^[167, 168]

III – 3 – i Spectroscopie IR

Dans un premier temps, les spectres IR des aquo-complexes $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ obtenus dans ce travail sont comparés aux spectres des aquo-complexes reportés dans la littérature. Dans un second temps, ils sont confrontés aux spectres théoriques obtenus par calcul quantique. Ensuite, les spectres des poudres « brute de synthèse », contenant les composés $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$, et ceux des composés $(TBA)_n[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ sont comparés aux spectres expérimentaux des aquo-complexes précédents. Les simulations des spectres permettent d'interpréter ces résultats et de quantifier d'une part l'effet d'oxydation du cœur $\{M_6X^{i}_{12}\}^{2+}$ et d'autre part celui de la substitution des ligands apicaux sur le déplacement des bandes caractéristiques des spectres IR. Les spectres des différents composés sont mesurés par spectroscopie FIR en réflectance totale atténuée (ATR, de l'anglais « Attenuated Total Reflectance »), entre 125 et 500 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre Vertex 70v (Bruker).

Les positionnements des fréquences des maxima d'absorption infrarouge obtenus pour les composés $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ (Tableau 13, figure 36, gauche) sont très semblables à ceux reportés par Boorman *et al.*^[41] (Tableau 4) et Harder *et al.*^[47] (Figure 4). Cependant, de nouvelles bandes au-delà de 300 cm^{-1} sont détectées pour les composés bromés et pourraient refléter la présence d'impuretés ou la dégradation des composés dans le temps.

Tableau 13. Fréquences des maxima des bandes d'absorption infrarouge (cm^{-1}) des composés $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4].4H_2O$. – absente ; * = épaulement ; rouge = intense ; vert = moyennement intense ; bleu = peu intense.

$[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4].4H_2O$	332	277	238	198	143
$[\{Nb_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4].4H_2O$	357, 328*	258	223	193*	-
$[\{Ta_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4].4H_2O$	310	-	228	195*	137
$[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4].4H_2O$	347, 326, 307	250	217	174	144

La modélisation des motifs aquo-complexes par chimie quantique est délicate puisqu'il n'existe pas de structure expérimentale résolue pour les phases $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4].4H_2O$ permettant de positionner les molécules d'eau de cristallisation. Ces dernières doivent pourtant être prises en compte dans l'analyse et l'interprétation des résultats, car elles forment des liaisons hydrogène avec les ligands du motif à cluster. Nous allons tout d'abord calculer les géométries des motifs $[\{M_6X^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ isolés. Leurs géométries sont ensuite optimisées et leurs propriétés spectroscopiques simulées, puis comparées aux résultats expérimentaux (Figure 36, droite).

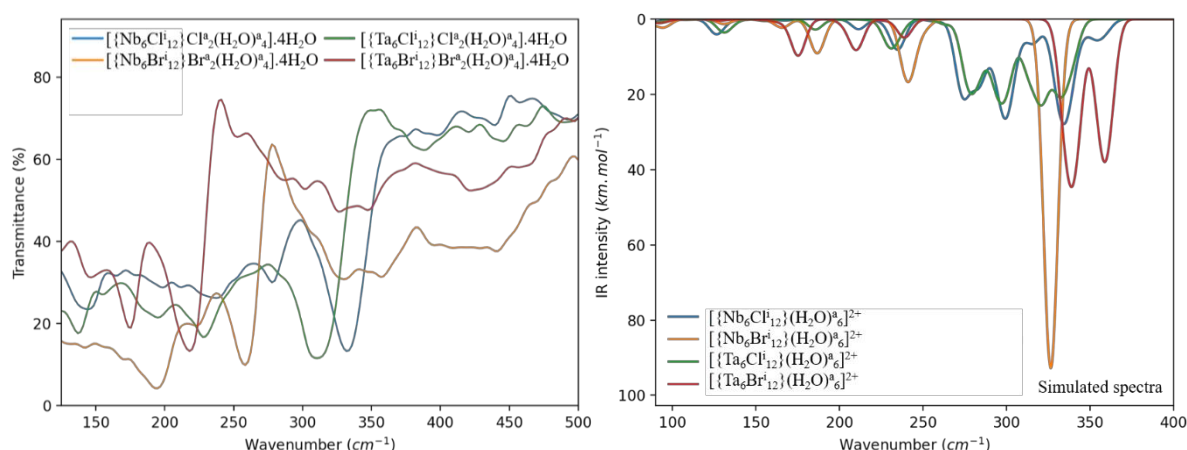


Figure 36. Gauche : spectres FIR mesurés des phases à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4].4H_2O$. Droite : spectres FIR simulés des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$.

La résolution des spectres expérimentaux en transmittance rend difficile l'extraction d'informations précises pour permettre la comparaison entre les systèmes. Au niveau théorique, des simulations des motifs $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4]$ ont été tentées pour essayer d'apporter des informations complémentaires. Il s'est avéré impossible d'obtenir des géométries ne présentant pas de fréquence imaginaire. Ces motifs n'étant pas stables dans le vide. Il apparaît nécessaire pour mener à bien ces simulations de prendre en compte les interactions avec l'environnement cristallin, notamment les molécules d'eau de cristallisation qui forment un réseau de liaisons hydrogène, mettant en jeu les halogènes et les ligands apicaux H_2O .

Les fréquences des absorptions infrarouges simulées des motifs $[\{M_6X^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ stables et présents en solution sont reportés dans le tableau 14. Comme attendu pour ces familles de clusters octaédriques de tantale et de niobium, la signature IR calculée dans l'IR lointain, est située dans la même zone que celle mesurée pour les composés $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$. De plus, le spectre expérimental de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^{a}_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ présente de fortes similitudes avec le spectre simulé de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ (Annexe 3). En effet, le positionnement des bandes expérimentales les plus intenses (347, 326, 217 et 174 cm^{-1}) est comparable aux positions des pics simulés (359, 339 210 et 175 cm^{-1}).

Tableau 14. Fréquences des maxima des bandes d'absorption infrarouge (cm^{-1}) des motifs simulés $[\{M_6X^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]$. – absente ; * = épaulement ; rouge = intense ; vert = moyennement intense ; bleu = peu intense.

$[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]$	334	300	275	235	211	166	126
$[\{Nb_6Br^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]$	-, 326	-	241	-	187	165	131
$[\{Ta_6Cl^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]$	332, 321	297	279	231	185	155	131
$[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]$	359, 339	-	239	210	175	-	128

L'ensemble des spectres FIR mesurés des composés $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ et $(TBA)_n[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ est regroupé dans la figure 37. Les maxima relevés sur ces spectres IR expérimentaux sont reportés dans les tableaux 15 et 16 respectivement. Ces spectres sont très similaires avec un décalage des bandes principales d'une vingtaine de cm^{-1} maximum entre les systèmes. Les changements de structure électronique et de géométrie (distances interatomiques) en fonction de l'état d'oxydation du cœur $\{M_6X^{i}_{12}\}^{n+}$ entraînent une variation des modes de vibration (fréquence et intensité) que des calculs de chimie quantique peuvent estimer. La différence de nature des ligands apicaux peut également intervenir dans la variation des modes de vibrations.

Ces résultats expérimentaux sont comparés aux maxima obtenus par calcul quantique pour les motifs $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$ ($2 \leq n \leq 4$; géométrie optimisée) dans les tableau 15 et 16. Globalement, les spectres simulés sont en accord avec les résultats expérimentaux, malgré un décalage dans la valeur des fréquences calculées et mesurées. De plus, un mode de vibration supplémentaire est détecté expérimentalement (entre 200 et 250 cm^{-1}) que l'on ne retrouve pas sur les spectres calculés. Il est possible que cette vibration corresponde à la contribution de motifs oxydés ou hydratés présents en surface des microcristallites sachant que les composés $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ sont sensibles à l'air (humidité et O_2).

Tableau 15. Fréquences des maxima des bandes d'absorption infrarouge (cm^{-1}) des composés $K_4[\{M_6X^{i12}\}X^a_6]$. – absente ; * = épaulement ; rouge = intense ; vert = moyennement intense ; bleu = peu intense. Les fréquences obtenues par calcul quantique, à partir des motifs $[\{M_6X^{i12}\}X^a_6]^{4+}$, sont indiquées entre parenthèses.

$K_4[\{Nb_6Cl^{i12}\}Cl^a_6]$	323 (312)	274 (247)	234 (-)	195, 180 (209)	138 (149)
$K_4[\{Nb_6Br^{i12}\}Br^a_6]$	-	257 (241)	205 (-)	195*, 171* (189)	137 (-)
$K_4[\{Ta_6Cl^{i12}\}Cl^a_6]$	300 (291)	274 (240)	212 (-)	172 (175)	140 (151)
$K_4[\{Ta_6Br^{i12}\}Br^a_6]$	-	-	216 (207)	178 (164)	139 (141)

Tableau 16. Fréquences des maxima des bandes d'absorption infrarouge (cm^{-1}) des composés $(TBA)_n[\{M_6X^{i12}\}X^a_6]$. – absente ; * = épaulement ; rouge = intense ; vert = moyennement intense ; bleu = peu intense. Les fréquences obtenues par calcul quantique, à partir des motifs $[\{M_6X^{i12}\}X^a_6]^{n-}$ ($n = 2$ ou 3), sont indiquées entre parenthèses.

$(TBA)_3[\{Nb_6Cl^{i12}\}Cl^a_6]$	340 (319)	287 (259)	248 (217)	196 (176)	139 (-)
$(TBA)_3[\{Nb_6Br^{i12}\}Br^a_6]$	-	257 (241)	208* (190)	165 (151)	130 (-)
$(TBA)_2[\{Ta_6Cl^{i12}\}Cl^a_6]$	322 (313)	285 (270)	234* (233)	163 (147)	134 (126)
$(TBA)_2[\{Ta_6Br^{i12}\}Br^a_6]$	-	226 (214)	193 (175)	157 (140)	131 (118)

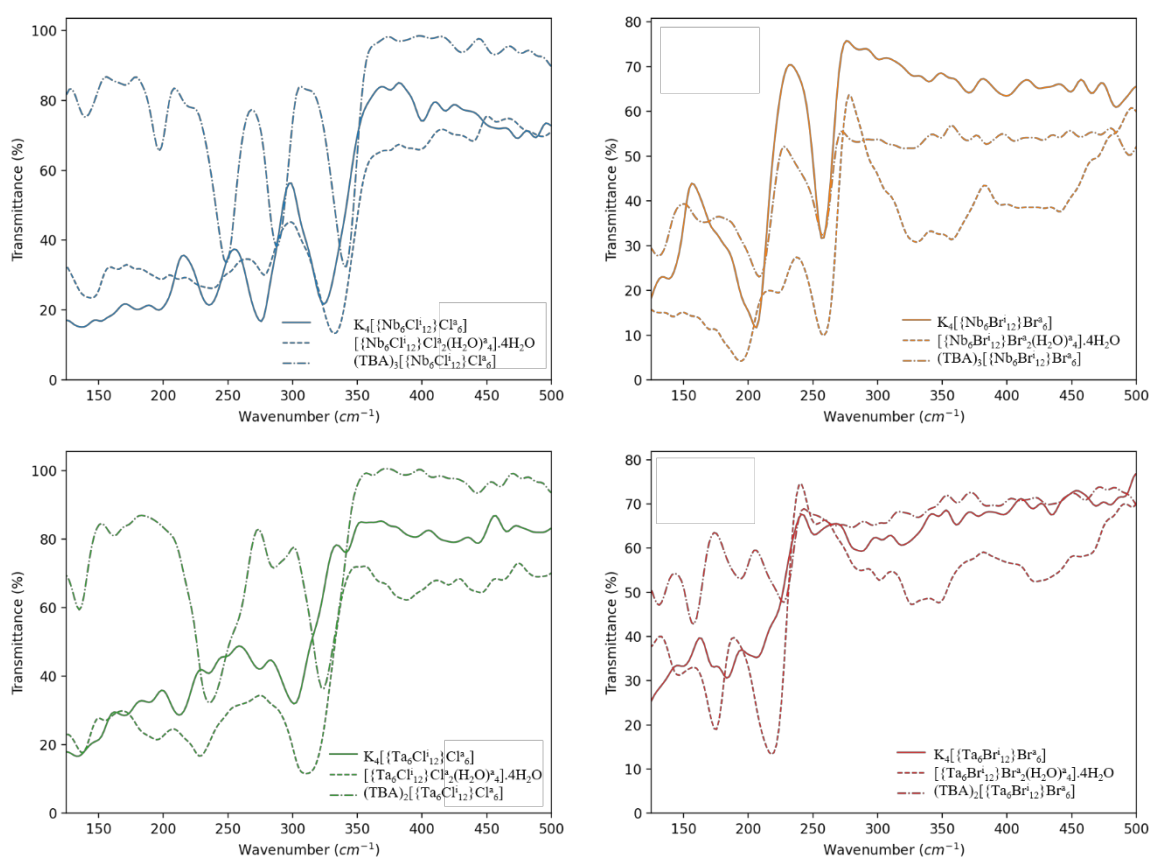


Figure 37. Spectres FIR mesurés des différentes phases à clusters contenant le cœur $\{M_6X^{i12}\}^{n+}$. De haut en bas et de gauche à droite, $M/X = Nb/Cl, Nb/Br, Ta/Cl$ et Ta/Br .

III – 3 – ii Spectroscopie Raman

Une analyse en spectroscopie Raman est menée pour compléter l’analyse vibrationnelle IR. Les spectres Raman des composés $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ ont été enregistrés. Ils ont été réalisés par Bertrand Lefeuvre (ISCR) entre 100 et 1100 cm^{-1} à température ambiante à l’aide d’un spectromètre LabRamHigh couplé à un microscope confocal (Horiba Jobin Yvon) et d’un laser He-Ne à 633 nm. La calibration du spectromètre est effectuée à 520 cm^{-1} à l’aide d’un échantillon de silicium. La durée d’exposition et le nombre d’accumulations varient entre 50 - 200 secondes et 1 - 3 respectivement, en fonction de la sensibilité des composés à clusters vis-à-vis de la puissance du laser. Les spectres et les nombres d’ondes associés aux pics principaux sont reportés respectivement sur la figure 38 et dans le tableau 17. Comme pour les propriétés IR, ces résultats sont très similaires à ceux reportés par Harder *et al.*^[47] pour ces mêmes composés. Des pics supplémentaires au-delà de 300 cm^{-1} sont observés en particulier pour les composés au tantale. Comme indiqué précédemment, le contact de la poudre à l’air peut favoriser l’hydrolyse et l’oxydation des composés en surface. Les spectres des composés $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ et $(TBA)_n[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ ont également été enregistrés, mais ils ne seront pas tous étudiés dans ce manuscrit. L’échauffement de la surface par le laser d’un composé $(TBA)_n[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ est beaucoup plus important que celui de la surface de la poudre « brute de synthèse » qui, rappelons-le, contient non seulement les composés $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$, mais aussi des impuretés métalliques (M) et de sel (KX).

Tableau 17. Maxima relevés sur les spectres Raman dans l’infrarouge lointain (cm^{-1}) pour les composés $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$. * = épaulement ; rouge = intense ; vert = moyennement intense ; bleu = peu intense.

$[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$	-	230, 217	168	148	-
$[\{Nb_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$	-	-	185	138, 125	99
$[\{Ta_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$	393, 340	247	198	155, 146	126
$[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$	397, 345	294, 247	225*	177	124, 118

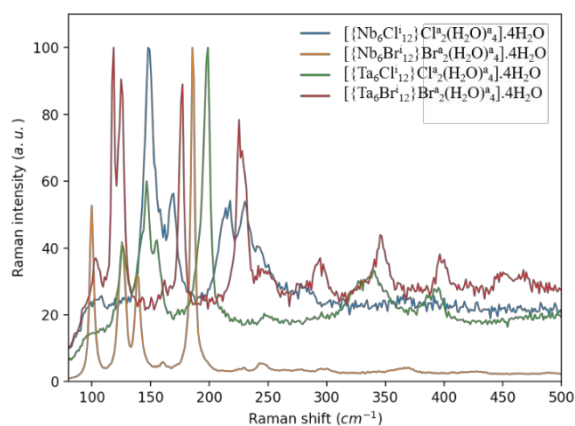


Figure 38. Spectres Raman mesurés des phases à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$.

Les études électrochimiques ont mis en évidence que les motifs à clusters à base de tantale et de chlore sont les motifs les plus sensibles à l'oxydation à l'air. Il est intéressant de regarder comment cela se traduit au niveau du spectre Raman du composé $K_4[\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ en fonction de la durée d'exposition à l'air. Une observation au microscope optique met en évidence des taux d'oxydation plus ou moins avancée de la poudre « brute de synthèse » en fonction de sa couleur (Figure 39, gauche). Les zones vertes attestent d'un VEC = 16 et celles orange-marron indiquent une oxydation des motifs à clusters (VEC = 15 ou 14). La surface sondée par le laser est suffisamment petite pour mesurer un spectre relatif à chaque zone (verte ou orange) de la poudre.

Les spectres Raman sont mesurés pour chaque zone et ils sont ensuite comparés au spectre d'une poudre « brute de synthèse » stockée en boîte à gants (VEC = 16) et au spectre du composé $(TBA)_2[\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ (VEC = 14) (Figure 39, droite). La comparaison avec le spectre Raman mesuré sur une poudre stockée en boîte à gants révèle l'existence de vibrations supplémentaires, qui sont plus intenses pour les poudres qui n'ont pas été protégées du dioxygène et de l'humidité de l'air. Ces mêmes vibrations sont présentes sur le spectre de $(TBA)_2[\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$. Le nombre de vibrations semble plus important sur les spectres des poudres stockées à l'air. Nous pouvons par exemple noter le déplacement d'une bande de 185 cm^{-1} à 174 cm^{-1} ($1,36\text{ meV}$) entre les composés $K_4[\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ et $(TBA)_2[\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$, suite à l'oxydation du motif. Tandis que les deux spectres de la poudre stockée à l'air présentent deux pics, plus ou moins distincts, entre 175 cm^{-1} et 185 cm^{-1} , indiquant une oxydation partielle de la poudre. L'ensemble de ces mesures Raman justifie une conservation en boîte à gants ou une mise en solution rapide de manière à éviter ces phénomènes.

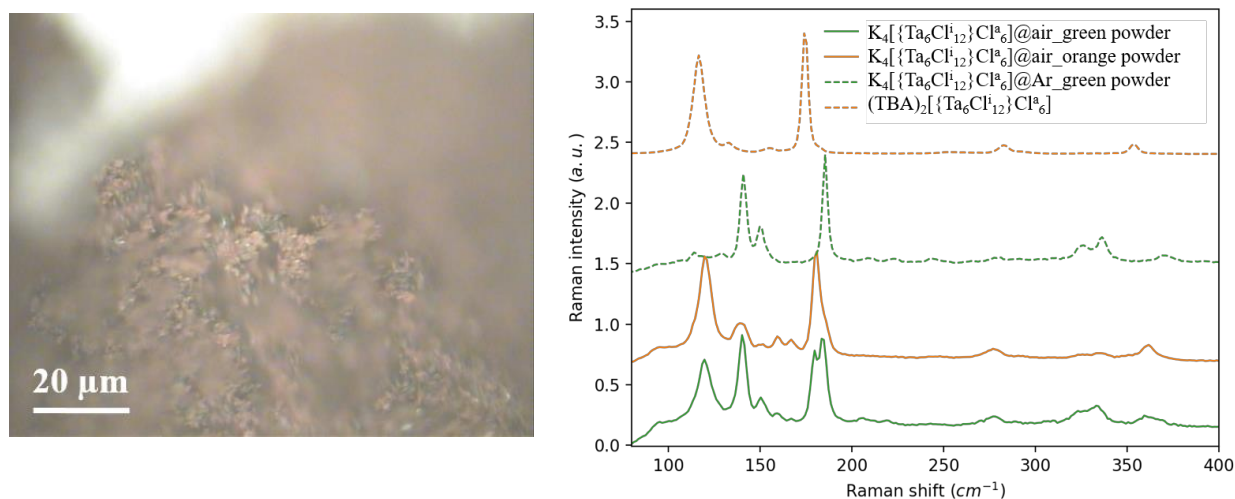


Figure 39. Gauche : image obtenue par microscopie optique de la poudre « brute de synthèse » contenant les composés à clusters $K_4[\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$. Droite : spectres Raman mesurés des poudres « brute de synthèse » contenant la phase à clusters $K_4[\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ stocké à l'air (—) ou (—) et stocké sous argon (- -). Ainsi que le spectre Raman mesuré de $(TBA)_2[\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ (- -).

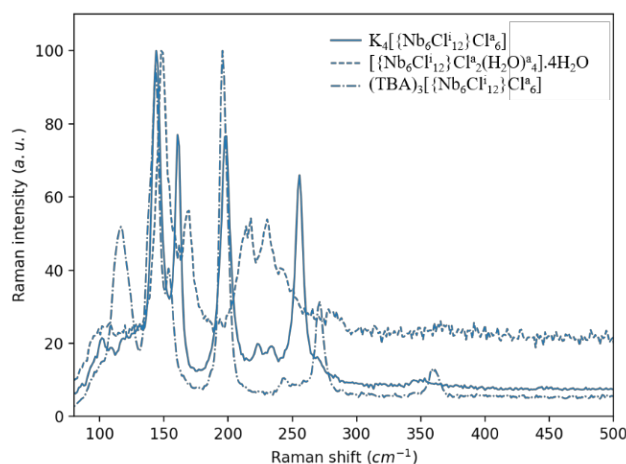


Figure 40. Spectres Raman mesurés des phases à clusters $K_4[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ (—), $[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ (- -) et $(TBA)_3[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ (- ·).

La comparaison des spectres Raman expérimentaux des trois composés contenant le cœur $\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}^{n+}$ met en évidence des similitudes et des différences entre les bandes de vibration de ces systèmes (Tableau 18, figure 40). Les composés $K_4[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ et $[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ partagent le même degré d'oxydation (VEC = 16) et certaines de leurs bandes sont similaires $144/148\text{ cm}^{-1}$ et $196/198\text{ cm}^{-1}$ respectivement. Les spectres Raman de $K_4[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ et $(TBA)_3[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ sont très similaires de par leur nature proche liée à la présence d'un motif chloré $[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]^{n-}$. Cependant, nous observons un faible décalage de certaines bandes en accord avec une charge différente du motif pour chaque composé et donc avec un degré d'oxydation différent, *i.e.* 4^- (VEC = 16) et 3^- (VEC = 15) pour $K_4[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ et $(TBA)_3[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ respectivement. Le spectre Raman de $K_4[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ présente des bandes d'absorption proches de celles du spectre de l'aquo-complexe $[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$. Ceci indiquerait qu'une hydratation partielle des composés à clusters a eu lieu au moment de la mesure.

Tableau 18. Maxima des bandes d'absorption relevés sur les spectres Raman dans l'infrarouge lointain (cm^{-1}) pour les composés contenant le cœur $\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}^{n+}$. Rouge = intense ; vert = moyennement intense ; bleu = peu intense.

$K_4[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$	352	255	234, 224	198	161	144	118
$[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$	-	-	230, 217	-	168	148	-
$(TBA)_3[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$	360	271	243	196	154	143	117

Les fréquences vibrationnelles actives en spectroscopie Raman des motifs à clusters isolés ont été calculées. Ces calculs permettent d'obtenir l'énergie et l'intensité des vibrations, mais également de visualiser les déplacements atomiques associés. Les propriétés vibrationnelles sont très sensibles à de faibles variations de géométrie des molécules et elles sont particulièrement sensibles à la symétrie. Pour une comparaison optimale avec les données expérimentales, il faudrait pouvoir rendre compte des modifications de géométrie imposées par l'environnement du motif à cluster.

Les spectres simulés pour le motif $[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]^{4-}$ ont été calculés à partir de la géométrie optimisée, qui est de symétrie O_h (géométrie la plus stable à 0 K dans le vide) et de la géométrie extraite de la structure de $K_4[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ (groupe d'espace $C2/m$) obtenue par diffraction RX reportée par Simon *et al.*^[16] qui est de géométrie C_{2h} (Figure 41, gauche). Les principaux changements entre les deux géométries sont : i) un décalage des pics vers les plus hautes énergies pour la structure expérimentale qui s'explique par la variation de +0,1 Å sur la distance Nb – Cl^a moyenne (Tableau 19), ii) et un nombre de pics moins important pour la géométrie de symétrie O_h , les règles de sélection interdisant certaines transitions.

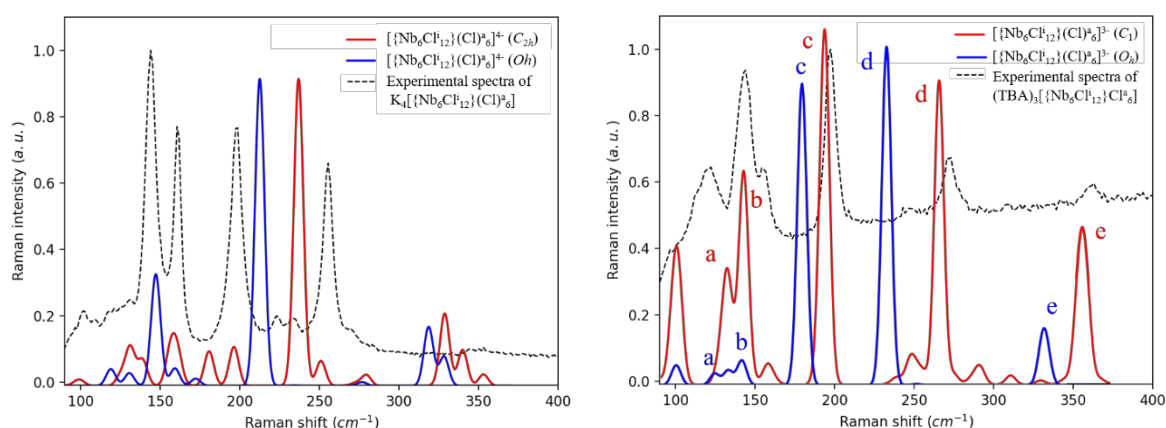


Figure 41. Gauche : spectres Raman normalisés simulés du motif à cluster $[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]^{4-}$ issu de la structure RX, de géométrie C_{2h} (rouge) et optimisé dans une symétrie O_h (bleu). Droite : spectres Raman simulés du motif à cluster $[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]^{3-}$ issu de la structure RX de géométrie C_1 (rouge) et optimisé dans une symétrie O_h (bleu). Les spectre Raman expérimentaux de $K_4[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ (gauche) et $(TBA)_3[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ (droite) sont également représentés à titre de comparaison (- -). Les modes de vibrations sont assignés à une lettre (a – e).

Tableau 19. Longueurs de liaisons principales du motif à cluster $[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]^{4-}$ issues de la structure RX ($K_4[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$) de géométrie C_{2h} et de la géométrie optimisée dans une symétrie O_h .

$[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]^{4-}$	Géométrie issue de la structure RX (C_{2h}) ^[16]	Géométrie optimisée (O_h)
Nb – Nb (Å)	2,915	2,986
Nb – Cl ⁱ (Å)	2,483	2,496
Nb – Cl ^a (Å)	2,585	2,707

De la même manière, les spectres Raman simulés du motif $[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]^{3-}$ sont obtenus pour deux géométries : la géométrie optimisée (O_h) et l'arrangement issu de la structure de $(TBA)_3[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ (C_1) (Figure 41, droite). Les distances interatomiques optimisées sont toutes plus courtes que les distances expérimentales, de -0,03 à -0,04 Å selon les liaisons (Tableau 20), à l'inverse de ce qui a été observé précédemment pour $[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]^{4-}$. Un décalage vers les plus basses énergies est donc observé avec l'apparition de nouveaux pics liés à la perte de symétrie. Les bandes entre 130 et 150 cm^{-1} sont les moins affectées par ce décalage. La comparaison entre les spectres simulés de $[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]^{4-}$ et de $[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]^{3-}$ dans leur géométrie

optimisée de symétrie O_h révèle que les différences les plus significatives sont le décalage de plusieurs dizaines de cm^{-1} des pics les plus intenses vers les plus basses énergies et l'apparition d'une bande entre 200 et 250 cm^{-1} . Ces différences doivent être associées au changement de degré d'oxydation.

Tableau 20. Longueurs de liaisons principales du motif à cluster $[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]^{3-}$ issues de la structure RX $((TBA)_3[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6])$ de géométrie C_{2h} et de la géométrie optimisée dans une symétrie O_h .

$[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]^{3-}$	Géométrie issue de la structure RX (C_1)	Géométrie optimisée (O_h)
Nb – Nb (Å)	3,034	2,995
Nb – Cl ⁱ (Å)	2,479	2,433
Nb – Cl ^a (Å)	2,601	2,531

Les déplacements atomiques associés aux principaux modes de vibration actifs en Raman ont été calculés pour le motif $[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]^{3-}$ en considérant la symétrie C_1 . Ils sont représentés sur la figure 42. La vibration située à 135 cm^{-1} (mode *a*, figure 42) correspond à un mouvement couplé : un déplacement de tous les atomes des pseudo-axes C_2 vers le centre de l'octaèdre, associé à l'éloignement de tous les atomes d'un des deux axes C_2 vers le centre de l'octaèdre. La bande suivante située à 143 cm^{-1} (mode *b*, figure 42) englobe trois modes quasi-dégénérés. Ils correspondent à la même vibration à 90° près qui consiste, dans chacun des *pseudo*-plans de symétrie coupant l'octaèdre respectivement, au rapprochement de deux des ligands Clⁱ en *trans* vers le centre de l'octaèdre et du mouvement opposé des deux autres. Initialement en arrangement carré, les atomes de niobium contenus dans le plan considéré (Nb₄) se déplacent de façon plus modérée et conduisent à la formation d'un arrangement parallélogramme. Le mode de vibration associé à la bande la plus intense à 195 cm^{-1} (mode *c*, figure 42) implique uniquement les ligands apicaux qui se rapprochent du centre de l'octaèdre sans mouvement des atomes de niobium. La bande à 265 cm^{-1} (mode *d*, figure 42) correspond à un mode de vibration impliquant un déplacement de l'ensemble des atomes du motif à cluster. Les atomes du cœur $\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}^{3+}$ se rapprochent du centre de l'octaèdre tandis que les ligands apicaux s'en éloignent simultanément. Enfin, la bande la plus énergétique à environ 355 cm^{-1} (mode *e*, figure 42) est similaire au mode *b*, mais cette fois la déformation du plan Nb₄ est associée à l'étirement asymétrique de l'unité Clⁱ-Nb-Clⁱ.

Comme indiqué précédemment, la poudre « brute de synthèse » contenant $K_4[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ est très sensible à l'oxydation et l'hydrolyse au contact de l'atmosphère. Les spectres Raman expérimentaux sont donc difficilement comparables à ceux calculés pour l'entité $[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]^{4-}$ seule qui n'est pas le seul cluster présent en surface. Ce n'est pas le cas pour $(TBA)_3[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ pour lequel le spectre Raman expérimental est en très bon accord avec le spectre simulé du motif $[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]^{3-}$ (C_1) confirmant bien que le composé synthétisé soit de VEC = 15.

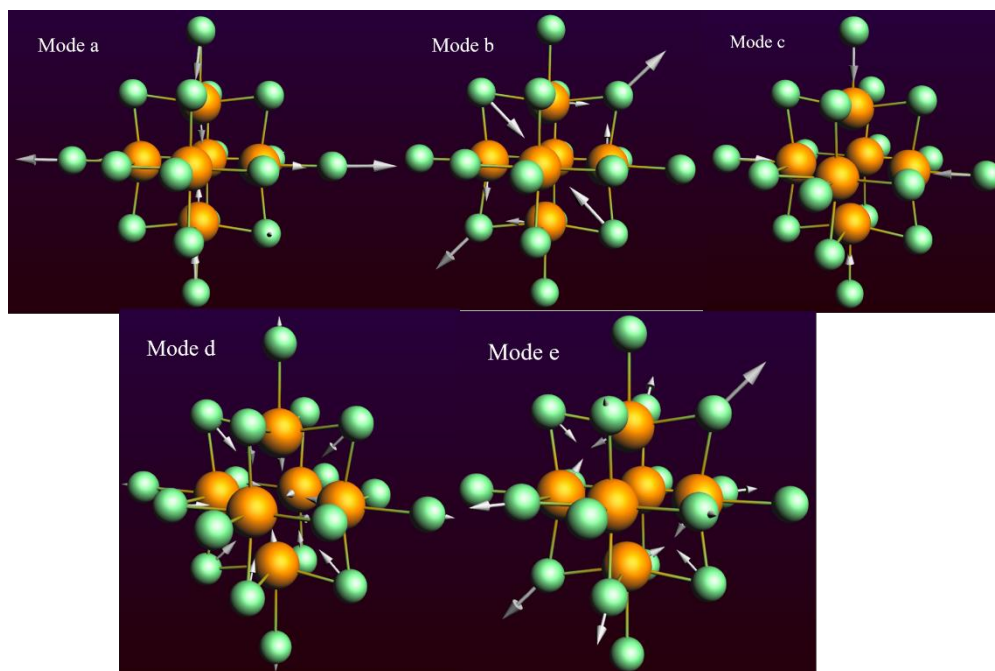


Figure 42. Représentation des modes de vibrations actifs Raman du motif à cluster $[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]^{3-}$ en symétrie C_1 .

De la même manière, les spectres Raman expérimentaux de $K_4[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$ et $(TBA)_2[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$ sont comparés aux spectres Raman simulés des motifs $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]^{4-}$ et $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]^{2-}$ respectivement (Figure 43, gauche). Le spectre Raman simulé de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]^{2-}$ en utilisant la géométrie issue de la structure RX de $(TBA)_2[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$ est en bon accord avec les données expérimentales. Pour $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]^{4-}$, des bandes supplémentaires sont présentes sur le spectre expérimental de $K_4[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$ par rapport au spectre Raman calculé à partir de la géométrie issue de la structure expérimentale. Là encore, la spectroscopie Raman sondant la surface de l'échantillon, le spectre Raman enregistré est probablement une combinaison des signatures de plusieurs espèces résultant de l'oxydation et de l'hydrolyse à l'air des clusters à la surface de la poudre. Comme pour les motifs à clusters à base de Nb/Cl, il est possible d'identifier la nature des modes de vibrations. Dans le cas de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]^{4-}$, les modes de vibrations compris entre 115 et 120 cm^{-1} correspondent à trois modes quasi-dégénérés dans lesquels la respiration d'un plan Ta_4 est associée à l'élongation du pseudo-axe C_4 (mode *a*, figure 43, droite). La bande suivante à 170 cm^{-1} est assimilée à la respiration du cœur $\{Ta_6Br^{i}_{12}\}^{2+}$ sans mouvement des liaisons $Ta-Br^a$. La cage Ta_6 se contracte, lorsque les liaisons $Ta-Br^i$ s'étirent (mode *b*, figure 43, droite). La bande la plus intense à 230 cm^{-1} est similaire au mode de vibration précédent et peut être attribuée à l'étirement de l'ensemble du cœur $\{Ta_6Br^{i}_{12}\}^{2+}$ (mode *c*, figure 43, droite). Enfin, la bande moins intense à 250 cm^{-1} regroupe 3 modes de vibrations quasi-dégénérés dans

lesquels l'inclinaison d'un plan Ta_4 est associée à l'étirement symétrique de l'unité $Br^i-Ta-Br^i$ (mode d , figure 43, droite).

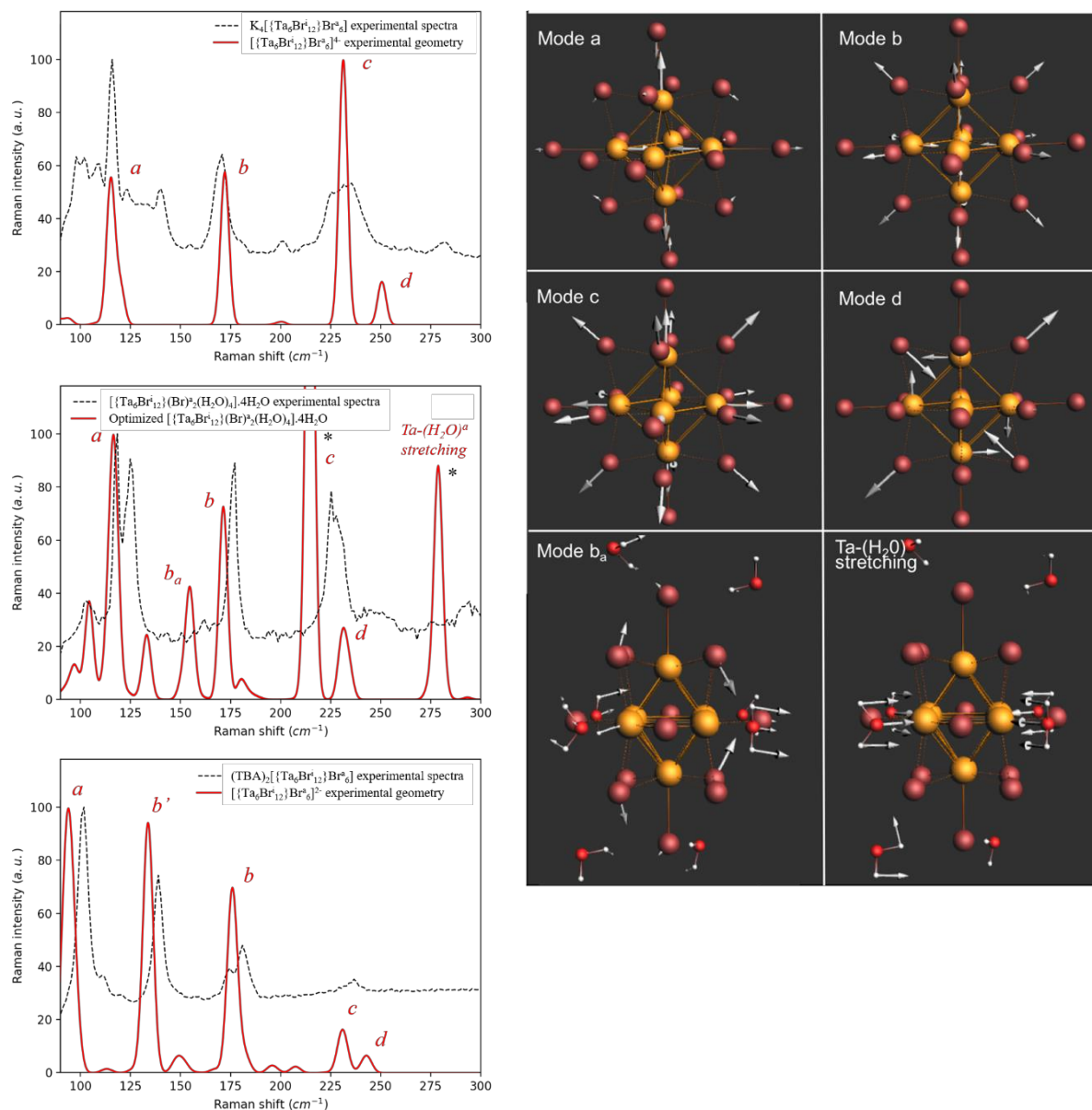


Figure 43. Gauche : spectres Raman simulés des motifs à clusters $[\{Ta_6Br^{i12}\}Br^{a6}]^{4+}$, $[\{Ta_6Br^{i12}\}Br^{a2}(H_2O)^{a4}].(H_2O)_4$ et $[\{Ta_6Br^{i12}\}Br^{a6}]^{2-}$ (rouge) comparés aux spectres Raman des composés $K_4[\{Ta_6Br^{i12}\}Br^a_6]$, $[\{Ta_6Br^{i12}\}Br^{a2}(H_2O)^{a4}].(H_2O)_4$ et $(TBA)_2[\{Ta_6Br^{i12}\}Br^a_6]$ (noir) respectivement. * Les modes de vibrations associées aux modes de rotation des molécules d'eau liées aux ligands Br^a par liaison hydrogène ont une intensité très élevée. Droite : représentation des modes de vibrations actifs Raman des motifs à cluster $[\{Ta_6Br^{i12}\}Br^{a6}]^{4+}$, $[\{Ta_6Br^{i12}\}Br^{a2}(H_2O)^{a4}].(H_2O)_4$ et $[\{Ta_6Br^{i12}\}Br^{a6}]^{2-}$.

Pour le motif oxydé $[\{Ta_6Br^{i12}\}Br^{a6}]^{2-}$, les modes de vibrations actifs sont similaires à ceux de $[\{Ta_6Br^{i12}\}Br^{a6}]^{4+}$ avec un décalage énergétique lié à l'oxydation qui entraîne un allongement des liaisons Ta-Ta et un raccourcissement des liaisons Ta- Br^a . Les bandes liées aux modes a , b , c et d sont décalées à 90-100 cm^{-1} , 175 cm^{-1} , 230 cm^{-1} et 245 cm^{-1} respectivement. Un nouveau mode b' est détecté à 135 cm^{-1} , proche du mode b , mais avec l'implication des liaisons Ta- Br^a (mode b' ,

figure 43, droite). Ce mode b' est bien distinct des autres bandes et permet donc de repérer la présence de cluster oxydé dans un spectre.

Les calculs d'optimisation de la géométrie du motif $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^{a_2}(H_2O)^a_4]$ conduisent à une distance calculée Ta-Br^a moyenne de 2,689 Å. L'optimisation de géométrie du motif isolé ne tient pas en compte des liaisons hydrogène présentes dans l'arrangement du composé $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^{a_2}(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ à l'état cristallin. Notamment, il ne prend pas en compte les interactions entre les atomes de bromes apicaux des motifs $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^{a_2}(H_2O)^a_4]$ et les molécules d'eau de cristallisation. Cela a pour conséquence de sous-estimer la distance moyenne Ta-Br^a observée expérimentalement (2,80 Å). Afin d'améliorer la comparaison entre la mesure expérimentale Raman sur poudre et le spectre simulé et donc son interprétation, quatre molécules d'eau ont été positionnées autour du motif $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^{a_2}(H_2O)^a_4]$ en s'appuyant sur les données expérimentales (Figure 44).^[151] Des corrections de dispersion de type Grimme^[165] ont été appliquées, pour rendre compte de ces interactions faibles. L'optimisation de géométrie de cet arrangement conduit à une distance moyenne Ta-Br^a de 2,814 Å, en bon accord avec les observations expérimentales pour $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^{a_2}(H_2O)^a_4] \cdot 3H_2O$. La simulation du spectre Raman associé à cet arrangement $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^{a_2}(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ est comparée au résultat expérimental sur la gauche de la figure 43.

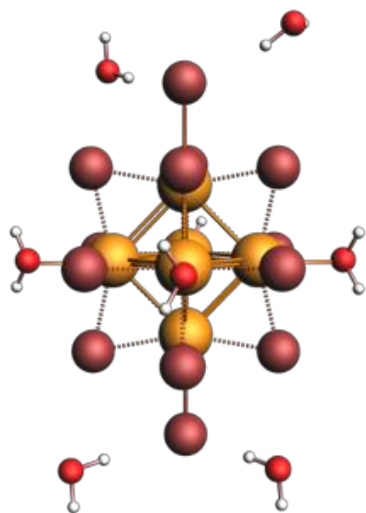


Figure 44. Représentation de la géométrie optimisée du composé à cluster $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^{a_2}(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$.

Les modes de vibrations communs aux motifs $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]^{4-}$ et $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]^{2-}$ sont présents dans le spectre Raman du composé $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^{a_2}(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$. Une bande supplémentaire est détectée à 155 cm^{-1} et est attribuée au mode b_a . Le mode de vibration b_a est proche du mode b auquel s'ajoute un déplacement de cisaillement des unités $Br^i-Ta-Br^i$. La deuxième bande est située à 280 cm^{-1} et est associée à mode d'étirement Ta-(H₂O)^a, lui-même couplé à la rotation d'une molécule d'eau de cristallisation (Figure 43, droite). Il est important de garder à l'esprit que ce modèle ne prend pas en compte les interactions existantes à l'état solide entre les différents motifs à clusters

et leurs molécules d'eau de cristallisation. L'intensité des bandes marquées d'un astérisque (Figure 43, gauche) est modifiée par ces mouvements non contraints. Cependant, cette perturbation de l'intensité ne remet pas en cause la nature de la bande située à 280-290 cm^{-1} , qui témoigne de la présence d'un mode de vibration associé à Ta-(H₂O). Nous remarquons d'ailleurs, sur le spectre Raman expérimentale de $K_4[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$, une petite bande située à 280 cm^{-1} qui confirme la dégradation (hydratation) du composé à clusters et la possible combinaison de plusieurs espèces dans la signature du spectre Raman.

III – 4 Propriétés optiques des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$

III – 4 – i Introduction

Les signatures spectroscopiques vibrationnelles IR et Raman des composés à clusters étudiées dans les paragraphes précédents permettent de mettre en évidence les modifications structurales des motifs à clusters en fonction du degré d'oxydation et de la nature des ligands. De plus, ces mesures sont en accord avec les quelques résultats reportés dans la littérature et apportent de nouvelles informations. Nous avons vu dans le chapitre 1 (II – 1) que les propriétés spectroscopiques vibrationnelles des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$ (M = Nb, Ta ; X = Cl, Br ; $2 \leq n \leq 4$) sont également impactées par les phénomènes d'oxydation et de substitution.

De la même manière que pour les propriétés spectroscopiques vibrationnelles, les résultats expérimentaux obtenus seront confrontés aux résultats théoriques simulés par la méthode TD-DFT. Cette méthode calcule la réponse du système à une perturbation électromagnétique, comme décrit dans le paragraphe III – 3. L'analyse et la compréhension des propriétés optiques des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]^{n-}$ en fonction de la nature des ligands et du degré d'oxydation sont indispensables pour optimiser l'intégration des motifs en tant que bloqueurs IR dans des matériaux à contrôle solaire.

La solubilité des composés $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$, présents dans la poudre « brute de synthèse » varie en fonction du solvant et de la nature du métal et des ligands. La concentration en motifs à clusters en solution est difficilement déterminée avec exactitude. Pour permettre de s'affranchir en partie des incertitudes de concentration, les spectres d'absorption UV-Vis seront normalisés en se basant sur la bande d'absorption la plus intense comprise entre 300 et 500 nm. Les propriétés optiques des motifs à clusters issus de la dissolution dans l'eau et l'acétone des poudres « brute de synthèse » sont regroupées sur la figure 45 et le tableau 21.

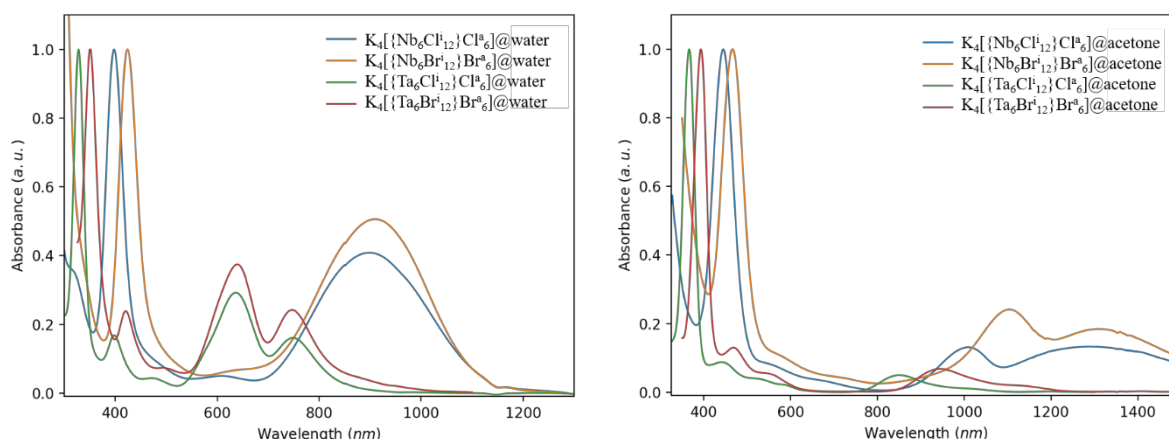


Figure 45. Spectres d'absorption UV-Vis des composés à clusters $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ après dissolution dans l'eau (gauche) ou l'acétone (droite).

Les bandes d'absorption sont en accord avec les simulations quantiques reportées dans la littérature par Robin *et al.*^[28] Il est possible de décrire l'allure des spectres en fonction de la nature du couple M/X et du degré d'oxydation :

- Les spectres enregistrés après dissolution de $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ dans l'eau (VEC = 16) présentent une bande d'absorption fine et intense dans l'UV (M = Ta) ou le début du visible (M = Nb). Une (M = Nb) ou deux (M = Ta) bandes situées dans le NIR ou dans la fin du spectre du visible respectivement sont également des caractéristiques des composés de VEC = 16..
- Les spectres enregistrés après dissolution de $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ dans l'acétone (VEC = 15 ou 14) sont caractérisés par un déplacement des bandes observées sur les spectres de ce même composé dissous dans l'eau vers les plus grandes longueurs d'onde, en accord avec l'oxydation des motifs à clusters (Figure 45).

Tableau 21. Maxima relevés sur les spectres d'absorption UV-Vis pour les composés $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ après dissolution dans l'eau (vert) ou l'acétone (rouge).

$K_4[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$	398 / 445	-	899 / 1010, \approx 1290
$K_4[\{Nb_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$	424 / 466	-	910 / 1100, \approx 1310
$K_4[\{Ta_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$	328 / 366	398 / 441	636, 749 / 850
$K_4[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$	352 / 393	420 / 468	640, 746 / 945

À VEC = 16, les bandes d'absorption situées dans le visible et le proche-infrarouge sont similaires pour un même métal quelle que soit la nature des ligands. Des déplacements et des variations d'intensité notables sont observés pour les bandes dans l'UV qui semblent donc dépendre à la fois de la nature du métal et des ligands. En revanche, lorsque les motifs à clusters sont oxydés, les excitations électroniques associées aux bandes dans le NIR semblent dépendre à la fois de la nature

du métal et des ligands. Les calculs d'excitations électroniques par la méthode TD-DFT devraient permettre de rationaliser la nature des excitations électroniques des motifs $[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]^{n-}$ et $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]^{n-}$. Ils seront détaillés et comparés aux spectres expérimentaux dans la partie suivante.

III – 4 – ii Étude expérimentale des propriétés d'absorption des motifs $[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$ et $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$

La mise en solution des composés $K_4[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ entraîne une coloration de la solution qui varie en fonction du degré d'oxydation des motifs à clusters et de la nature des ligands substitués. Par exemple, les spectres d'absorption UV-Vis expérimentaux de $K_4[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$ dans l'acétone et de $(TBA)_2[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$ dans l'acétone et le dichlorométhane (Figure 46, gauche) sont superposables et contiennent le même motif à cluster en solution, *i.e.* $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]^{2-}$. De même, les spectres d'absorption UV-Vis mesurés pour les composés $K_4[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$ et $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^{a_2}(H_2O)^{a_4}] \cdot 4H_2O$ dans l'eau sont identiques (Figure 46, droite). Ils correspondent à la signature du motif $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}(H_2O)^{a_6}]^{2+}$. Ces résultats sont en accord avec les résultats de spectrométrie de masse.

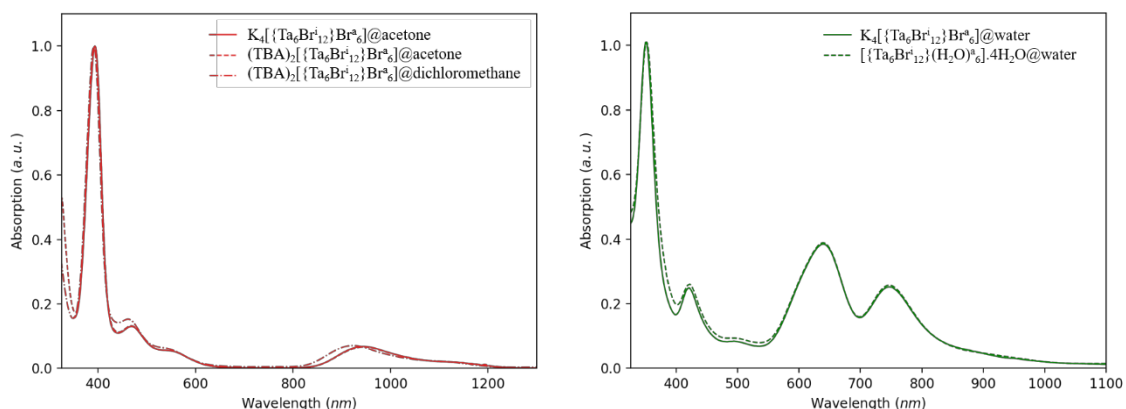


Figure 46. Gauche : spectres d'absorption UV-Vis mesurés des composés $K_4[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$ et $(TBA)_2[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$ dissous dans l'acétone et/ou le dichlorométhane. Droite : spectres d'absorption UV-Vis mesurés des composés $K_4[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$ et $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^{a_2}(H_2O)^{a_4}] \cdot 4H_2O$ dissous dans l'eau.

Pour rappel (chapitre 1, II – 2), Robin *et al.*^[28] justifie la différence d'allure entre les spectres des motifs à clusters de niobium et de tantale par la distorsion de l'octaèdre de tantale. Par ailleurs, la dissolution de $K_4[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$ ou $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^{a_2}(H_2O)^{a_4}] \cdot 4H_2O$ dans l'eau entraîne une acidification de l'eau, proportionnelle à la concentration en motifs à clusters. Cette acidité a pour origine la déprotonation des ligands H_2O du motif $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}(H_2O)^{a_6}]$. Nous chercherons alors à simuler les propriétés optiques des motifs $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}(H_2O)^{a_5}(OH)]^+$ et $[trans-\{Ta_6Br^{i_{12}}\}(OH)^{a_2}(H_2O)^{a_4}]^0$ potentiellement formés par la perte d'un ou de deux protons respectivement. La présence potentielle des motifs $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}(H_2O)^{a_5}(OH)]^+$ et/ou $[trans-$

$\{Ta_6Br^i_{12}\}(OH)_2(H_2O)_4]^0$ pourraient être à l'origine de la séparation en deux de certaines bandes d'absorption. Ce phénomène d'acidification a déjà été reporté par Xie et Hughbanks^[169] pour les clusters centrés de zirconium qui se comportent comme des acides faibles de Brønsted. Ici, l'acidité du composé $[\{Ta_6Br^i_{12}\}Br^a_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ a été évaluée en mesurant le pH d'une solution aqueuse ($1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) après sa dissolution (pH = 3,5). Les différents pKa ont été évalués par titration à l'aide d'une solution de KOH. Le premier pKa est estimé à 3,9, mais les pKa suivants n'ont pas pu être déterminés à cause d'équilibres relativement longs à mettre en place et surtout de précipitations partielles, voire totales, des motifs $[\{Ta_6Br^i_{12}\}(H_2O)_x(OH)^{a-x}]^{n-/m+}$. S'il est présent en solution, le motif $[\{Ta_6Br^i_{12}\}(OH)_2(H_2O)_4]^0$ n'a pas pu être détecté par spectrométrie de masse, car de charge neutre. À titre de comparaison, les aquo-complexes à base de niobium présentent eux aussi une certaine acidité. Lorsque l'on solubilise $K_4[\{Nb_6X^i_{12}\}X^a_6]$ ou $[\{Nb_6X^i_{12}\}X^a_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ dans l'eau. Le premier pKa de $[\{Nb_6Cl^i_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$ est à environ 3,2 pour une solution à $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

III – 4 – iii Étude théorique des transitions électroniques dans les motifs $[\{Nb_6Cl^i_{12}\}X^a_6]^{n-}$ et $[\{Ta_6Br^i_{12}\}X^a_6]^{n-}$

Les excitations électroniques des motifs $[\{Ta_6Br^i_{12}\}Br^a_6]^{n-}$ ($2 \leq n \leq 4$) et $[\{Ta_6Br^i_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$ sont calculées par la méthode TD-DFT. Les spectres simulés sont comparés aux spectres expérimentaux de $K_4[\{Ta_6Br^i_{12}\}Br^a_6]$ obtenus après dissolution dans l'eau et l'acétone. Les spectres simulés sont représentés sur la figure 47. Dans le cas de $[\{Ta_6Br^i_{12}\}Br^a_6]^{4-}$ (VEC = 16), 4 bandes principales sont identifiées entre 350 et 800 nm. Elles sont labellisées **A**, **B**, **C** et **D** par ordre d'énergie croissante. Les transitions orbitales décrivant les excitations électroniques relatives aux bandes **A**, **B**, **C** et **D** sont présentées sur la figure 48. La bande **A** est décrite par une transition entre le niveau HOMO et le niveau LUMO qui sont principalement délocalisés sur l'octaèdre Ta_6 . La HOMO a un caractère métal-métal liant, tandis que les trois orbitales moléculaires dégénérées constituant la LUMO ont un caractère antiliant (* = antiliant) métal-métal, en accord avec ce qui a été reporté dans la littérature et le chapitre 1 (I – 4). Ces OMs ont un caractère des atomes Br^i respectivement de 10 % et 31 %. L'excitation correspondant à la bande **B** peut se décrire par une transition de $(Ta_6-Br^a)^*$ à (Ta^*_6) . La transition décrivant l'état excité constituant la bande **C**, qui est beaucoup plus intense, est un transfert électronique des ligands Br^a vers le cluster Ta^*_6 . Enfin, la bande **D** centrée à 340 nm, correspond à une excitation électronique décrite principalement par la transition entre les orbitales $(Ta_6-Br^a)^*$ et $(Ta-Br^a)^*$. Nous remarquons alors l'importance de prendre en compte les ligands Br^a dans la description des OMs, en particulier pour les excitations de plus hautes énergies.

Les spectres d'absorption UV-Vis simulés des motifs à clusters $[\{Ta_6Br^i_{12}\}Br^a_6]^{n-}$ ($2 \leq n \leq 4$) (Figure 47) révèlent un déplacement de la bande la moins énergétique par les oxydations successives. La

bande à 670 nm calculée pour $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]^{4-}$ disparaît (Figure 46) au profit d'une nouvelle excitation centrée vers 840 nm (noté **A'**) pour la première oxydation (VEC = 15) et vers 1230 nm (notée **N**) pour la seconde oxydation (VEC = 14). Dans le cas où $n = 3$ (VEC = 15), la bande **A'** présente une nature assez similaire à la bande **A** observée précédemment et provient de la transition de la SOMO (de l'anglais « singly occupied molecular orbital »). Cette dernière est issue de la réorganisation géométrique et électronique après le dépeuplement d'un électron de la HOMO de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]^{4-}$ vers les LUMO qui sont peu affectées par l'oxydation (Figure 48). Pour $n = 2$ (VEC = 14), la LUMO de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]^{2-}$ provient du dépeuplement de la HOMO de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]^{4-}$. La transition observée pour la bande **A** ne peut plus exister et de nouvelles transitions vers cette orbitale engendrent l'existence d'excitations électroniques absentes pour les systèmes à VEC = 16 et à VEC = 15. Le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]^{2-}$ est schématisé sur la figure 48. La transition énergétique autorisée la plus basse en énergie est notée **N**. Elle correspond à une transition entre la HOMO-5 et la nouvelle LUMO, de caractère $(Ta_6-Br^a)^*$ et Ta_6 respectivement. La présence des bandes **A'** et **N** à de plus grandes longueurs d'onde (840 nm et 1230 nm) sont donc des reflets de l'oxydation des motifs à clusters $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]^{3-}$ et $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]^{2-}$. Les mêmes évolutions des excitations électroniques après oxydation sont calculées pour les motifs à clusters $[\{Ta_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]^{n-}$ (Figure 49). Les excitations de basse énergie formant les bandes **A**, **A'** et **N** influent sur la partie de la densité électronique autour des métaux. La densité électronique autour des ligands est quant à elle peu impactée.

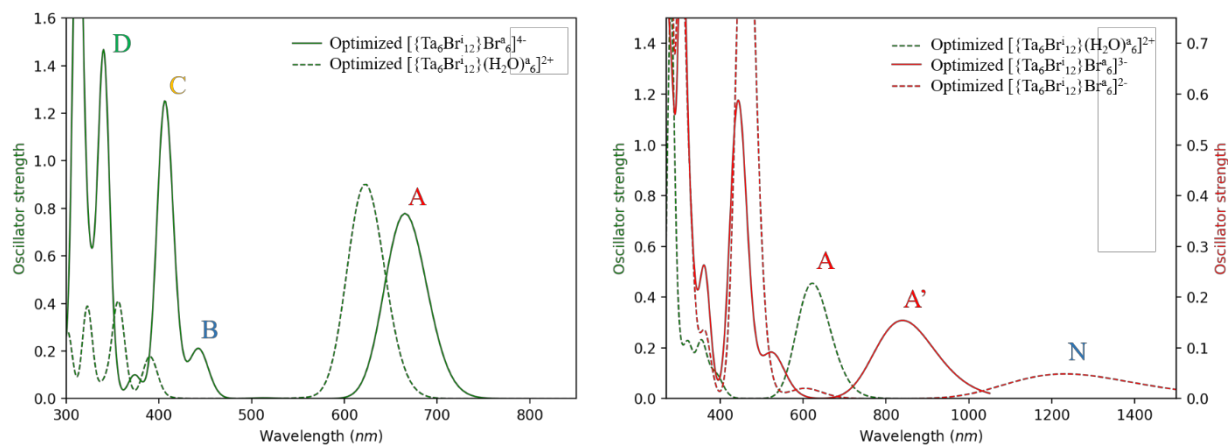


Figure 47. Spectres d'absorption UV-Vis simulés des motifs à clusters $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]^{n-}$ ($2 \leq n \leq 4$) et $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$ après optimisation de géométrie.

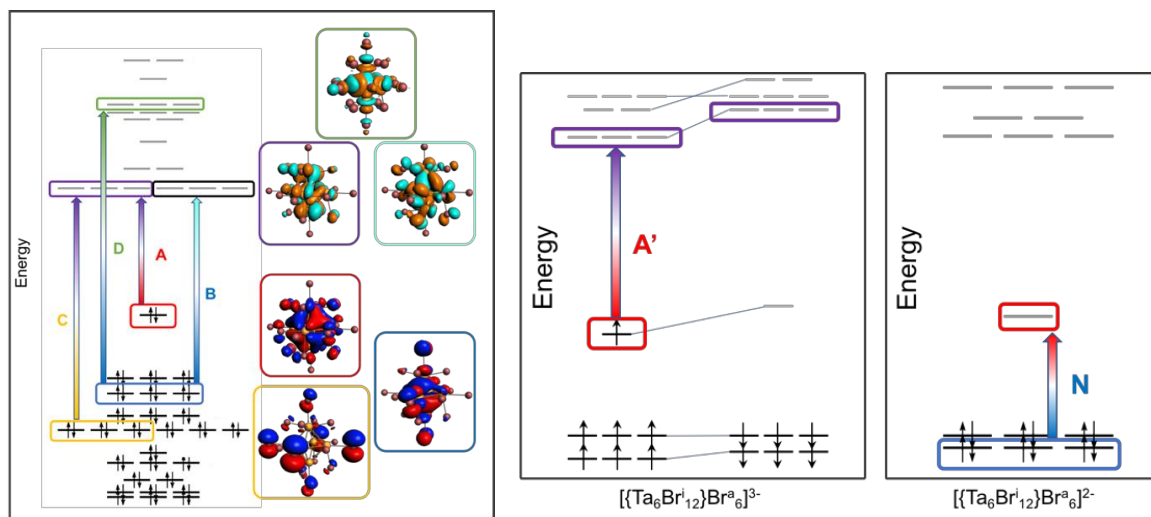


Figure 48. Schéma des transitions électroniques calculées des orbitales moléculaires de $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]^{4+}$ (gauche), $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]^{3-}$ (milieu) et $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]^{2-}$ (droite). La représentation des orbitales moléculaires de $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]^{4+}$ est également donnée avec un contour des isosurfaces de $\pm 0,02 \text{ e.bohr}^{-3/2}$. Par souci de clarté, les orbitales moléculaires dégénérées ne sont décrites que dans une seule symétrie.

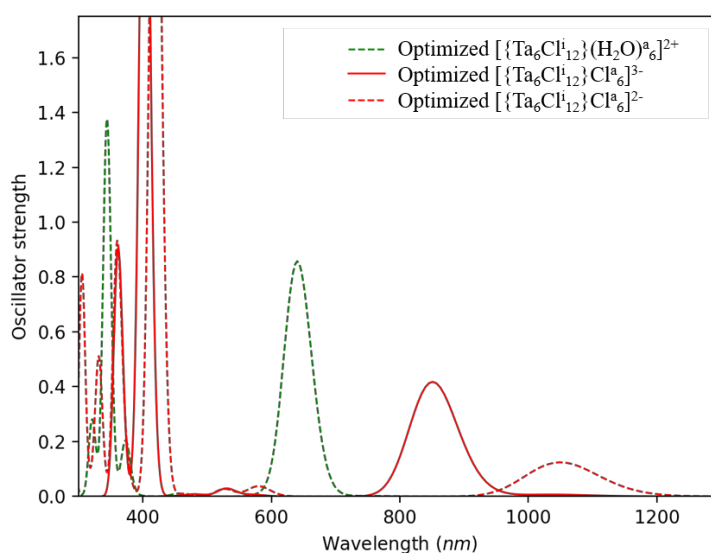


Figure 49. Spectres d'absorption UV-Vis simulés des motifs à clusters $[\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]^{n-}$ ($3 \leq n \leq 4$) et $[\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}(H_2O)_6]^{2+}$ après optimisation de géométrie.

Le spectre d'absorption UV-Vis simulé de $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]^{2-}$ représenté sur la figure 47 (droite) reproduit assez bien les observations expérimentales (Figure 46, gauche) avec un décalage de 0,25 eV sur le maximum de la bande N, qui est de l'ordre de la précision attendu à ce niveau de calcul.

Le spectre calculé du motif $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}(H_2O)_6]^{2+}$ ne présente qu'une seule bande au-delà de 600 nm (Figure 49) et ne permet pas d'expliquer les deux bandes observées expérimentalement et reportées de la sorte.^[28, 67] Nous avons émis l'hypothèse que la distorsion de l'octaèdre, et donc de la séparation des bandes, pouvait provenir de la substitution de ligands H₂O par des hydroxydes, en

lien avec la perte de protons et donc avec l'acidité de la solution. Les longueurs moyennes des liaisons des motifs à cluster $[\{Ta_6Br^i_{12}\}(H_2O)^a_x(OH)^a_{6-x}]^{n-/m+}$ optimisés sont reportées dans le tableau 22. Nous remarquons que les liaisons Ta-O(H) sont beaucoup plus courtes que les liaisons Ta-O(H₂) et que cela s'accompagne d'une élongation des liaisons Ta(H₂O)-Ta par rapport aux liaisons Ta(OH)-Ta. Ces déformations entraînent une déviation de la géométrie O_h initiale ainsi qu'une modification du diagramme des OMs. La HOMO présente un caractère (O(H)) notable pour les motifs à clusters comportant des ligands (OH)^a.

Tableau 22. Longueurs moyennes des liaisons des motifs à cluster $[\{Ta_6Br^i_{12}\}(H_2O)^a_x(OH)^a_{6-x}]^{n-/m+}$ optimisés.

Composés à clusters	$[\{Ta_6Br^i_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$	$[\{Ta_6Br^i_{12}\}(H_2O)^a_5(OH)]^+$	$[trans-\{Ta_6Br^i_{12}\}(OH)^a_2(H_2O)^a_4]^0$
Ta(H ₂ O) – Ta (Å)	2,906 (×12)	2,890 (×8)	2,872 (×4)
Ta(OH) – Ta (Å)	-	2,920 (×4)	2,950 (×8)
Ta – O(H ₂) (Å)	2,401 (×6)	2,432 (×5)	2,467 (×4)
Ta – O(H) (Å)	-	1,997 (×1)	2,019 (×2)

Les spectres d'absorption UV-Vis simulés des différents aquo-hydroxo-complexes optimisés sont représentés sur la figure 50 (gauche). Le spectre de $[\{Ta_6Br^i_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ présente un pic d'absorption relativement fin et intense à 622 nm, là où les spectres de $[\{Ta_6Br^i_{12}\}(H_2O)^a_5(OH)]^+$ et $[trans-\{Ta_6Br^i_{12}\}(OH)^a_2(H_2O)^a_4]^0$ ont des pics plus élargis, et moins intenses dans cette zone. Pour autant, le double pic observé expérimentalement n'est pas retrouvé dans ces simulations. Nous pouvons supposer qu'un traitement dynamique incluant les liaisons hydrogène, les molécules d'eau du solvant et les contre-ions seraient nécessaires pour mieux prendre en compte les changements de géométrie et l'abaissement de la symétrie. La déprotonation ne semble pas expliquer la double bande observée expérimentalement pour les motifs $[\{Ta_6Br^i_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$. De plus, aucune fragmentation du pic d'absorption présent dans le visible/NIR du motif $[\{Nb_6Cl^i_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ n'est détectée malgré l'acidité des solutions aqueuses.

Afin d'éviter la déprotonation des ligands apicaux (H₂O)^a, le composé à cluster $K_4[\{Ta_6Br^i_{12}\}Br^a_6]$ est dissous dans une solution aqueuse acide (HBr). Pour éviter d'oxyder les motifs à clusters, l'ajout d'un sel d'étain (SnBr₂), en tant que réducteur, est nécessaire. Après 24 h d'agitation, le spectre d'absorption UV-Vis est enregistré et comparé à celui de $K_4[\{Ta_6Br^i_{12}\}Br^a_6]$ dissous dans l'eau (Figure 50, droite). Aucun effet n'a été détecté, les spectres sont superposables.

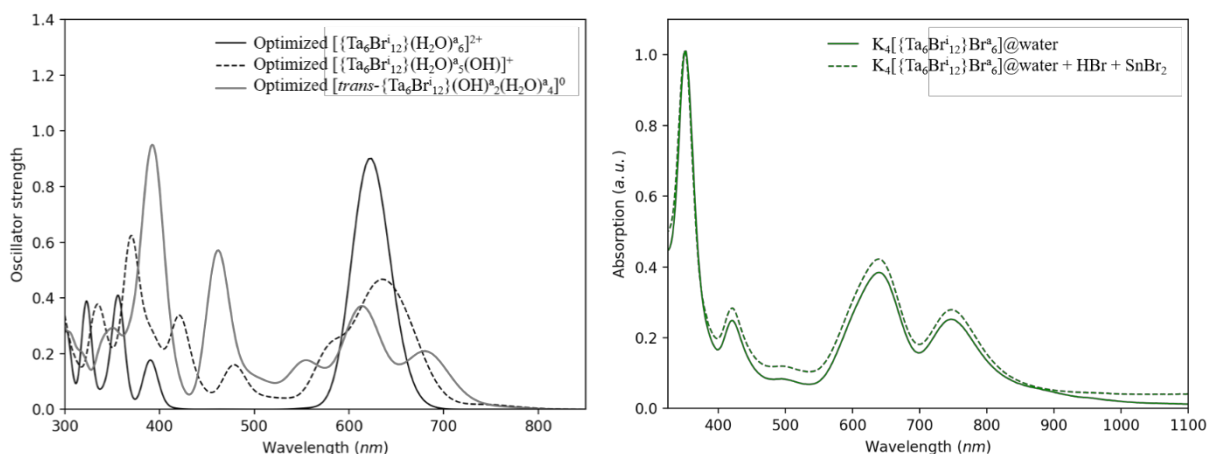


Figure 50. Gauche : spectres d'absorption UV-Vis simulés des motifs à clusters $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]^+$, $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}(H_2O)^a_5(OH)]^+$ et $[trans-\{Ta_6Br^{i}_{12}\}(OH)^a_2(H_2O)^a_4]^0$ après optimisation de géométrie. Droite : spectres d'absorption UV-Vis mesurés des composés $K_4[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_6]$ dans l'eau avec et sans ajout d'acide (HBr) et de sel d'étain ($SnBr_2$).

III – 4 – iv Effet du pH sur le VEC des motifs à clusters ; Utilisation d'agents oxydants ou réducteurs pour le contrôle du VEC

Nous venons de voir que les composés à clusters $K_4[\{M_6X^i_{12}\}X^a_6]$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$) subissent une oxydation ou une substitution des ligands apicaux en fonction du solvant dans lequel ils sont dissous. Dans l'acétone, les motifs à clusters sont oxydés et l'intégrité du motif à cluster est préservée tandis que dans l'eau, les motifs ne sont pas oxydés et les ligands apicaux sont substitués par des molécules d'eau. Ces phénomènes sont accompagnés d'un changement de couleur, lié à un déplacement des bandes d'absorption ou à de nouvelles transitions électroniques lorsque la structure électronique est modifiée par oxydation du système. Pour les motifs de $VEC = 16$, la bande de plus basse énergie (≥ 650 nm) est majoritairement décrite par une transition HOMO-LUMO, et par un caractère métallique. Les autres bandes (≤ 450 nm) sont issues de transitions dont les orbitales moléculaires sont délocalisées sur l'ensemble du motif à cluster, *i.e.* l'octaèdre métallique (M_6), les ligands inners (X^i) et apicaux (X^a). Nous retrouvons ces caractéristiques sur les spectres d'absorption UV-Vis mesurés expérimentalement lorsque les composés à clusters $K_4[\{M_6X^i_{12}\}X^a_6]$ sont dissous dans l'eau (Figure 45, gauche). Nous retrouvons également ces caractéristiques sur les spectres d'absorption UV-Vis simulés à partir des géométries optimisées de $[\{M_6X^i_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ (Figure 51). Les mesures électrochimiques (dans le dichlorométhane) montrent que les potentiels d'oxydoréduction s'ordonnent de la manière suivante $E_{1/2}(Nb_6Br^{i}_{12}) > E_{1/2}(Nb_6Cl^{i}_{12}) > E_{1/2}(Ta_6Br^{i}_{12}) > E_{1/2}(Ta_6Cl^{i}_{12})$ en fonction de la nature du métal et des ligands. Ceci conduit à des comportements différents en solution, les motifs à clusters de tantale s'oxydant du $VEC =$

16 au VEC = 14 dans l'acétone alors que les motifs à clusters de niobium ne perdent qu'un électron lorsqu'ils sont solubilisés dans l'acétone (VEC = 15).

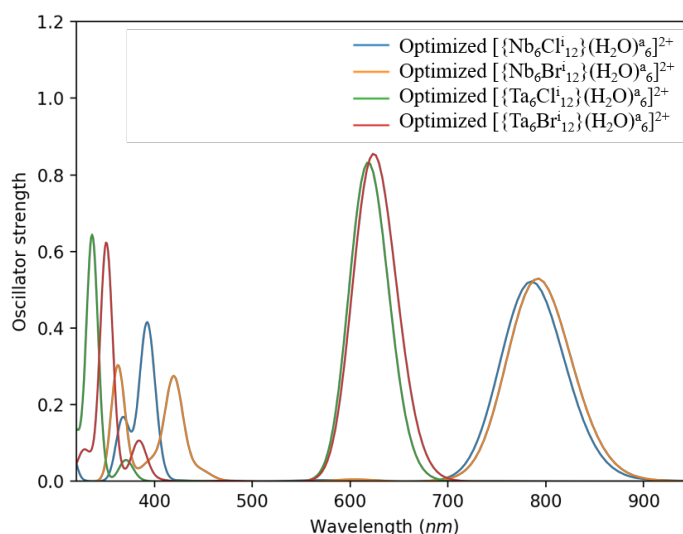


Figure 51. Spectres d'absorption UV-Vis simulés des motifs à clusters $[\{M_6X^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ après optimisation de géométrie (O_n).

La solubilisation des composés à clusters dans l'eau entraîne une acidité de l'eau liée à une déprotonation partielle des ligands apicaux. Les résultats de spectrométrie de masse indiquent la présence d'ions $[\{Nb_6X^{i}_{12}\}(H_2O)^a_5(OH)^a]^{1+}$ ($X = Cl, Br$) dans les solutions aqueuses de $K_4[\{Nb_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$. Ces aquo-hydroxo complexes de la forme $[\{M_6X^{i}_{12}\}(H_2O)^a_x(OH)^{a-x}]^{n-/m+}$ sont mentionnés dans le chapitre 1 (III – 4 – iii). Ils ont été mis en évidence lors des titrages acido-basiques réalisés par Allen *et al.*^[77], puis par Brničević *et al.*^[78] Ces auteurs mentionnent la difficulté à maîtriser l'obtention d'un seul motif en solution à cause de la précipitation de certains motifs et de la lenteur de mise en place des équilibres entre espèces chimiques. Lors de ses travaux de thèse, Maxence Wilmet^[23] a mis en évidence la possibilité de moduler les propriétés optiques et structurales des motifs à clusters en solution à travers le titrage acido-basique de $[\{Ta_6Cl^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ couplé à des mesures spectroscopiques. Ceci est possible en utilisant un spectrophotomètre pouvant enregistrer un spectre toutes les 10 ns. Il met en évidence l'oxydation des motifs d'un VEC = 16 à un VEC = 15 et la substitution des ligands apicaux suite aux précipitations et aux changements de couleur observés.

À partir des mesures d'acidité des solutions aqueuses de $[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ et $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$, des titrages basiques ont été effectués pour mesurer le pKa associé à la déprotonation des ligands apicaux. Le premier pKa de chaque solution a été estimé à 3,2 et 3,9 respectivement, mais les suivants n'ont pas pu être déterminés. Dans le cas de

$[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$, la précipitation des premières espèces apparait à partir de pH 6, sans changement de couleur (vert olive). Les espèces sont à nouveau solubilisées un peu avant d'atteindre un pH = 7. Cette redissolution est accompagnée d'un changement de couleur qui s'intensifie lorsque le pH augmente. La solution finale (à pH = 10,5) ne présente aucune turbidité et ressemble visuellement à une solution contenant les motifs $[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]^{3-}$ (VEC = 15) de par sa couleur orange. Pourtant, le spectre d'absorption UV-Vis mesuré atteste de la présence d'espèces de VEC = 16 d'après les conclusions précédentes (Figure 52). La bande d'absorption dans le NIR est associée au caractère métallique du motif à cluster, sa forme et sa position (en nm) sont intimement liées au degré d'oxydation du cœur $\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}^{2+}$. La diminution en intensité de la bande peut être corrélée à la modification du caractère de la HOMO. Nous avons vu au travers des modélisations des motifs à cluster $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}(H_2O)^a_x(OH)^a_{6-x}]^{n-/m+}$ que la présence de ligands $(OH)^a$ engendrait une augmentation du caractère (O(H)) de la HOMO et une diminution de l'intensité des pics. L'ensemble des autres bandes d'absorption (≤ 800 nm) subit un déplacement bathochrome (vers les plus grandes longueurs d'onde). Les OMs mises en jeu dans les transitions électroniques à l'origine de ces bandes possèdent un caractère à la fois métal et ligand. Une modification de la structure, en accord avec la déprotonation des ligands apicaux $(H_2O)^a$, décrite par Allen *et al.*^[77] (16-17), peut expliquer un tel déplacement de bandes.

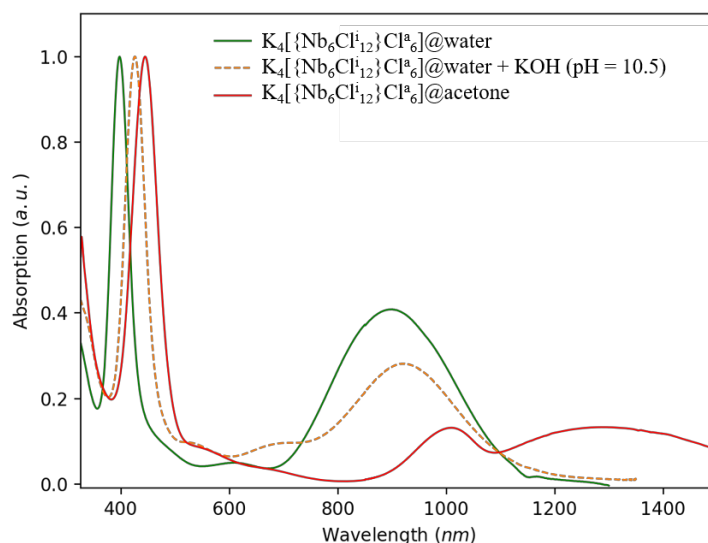
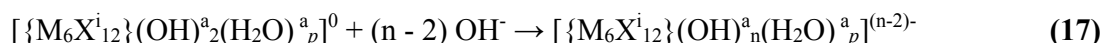
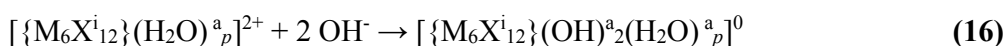


Figure 52. Spectres d'absorption UV-Vis mesurés du composé à cluster $K_4[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ solubilisé dans l'eau avant (vert) et après (orange) titration par une solution de KOH. Le spectre du même composé solubilisé dans l'acétone est représenté à titre de comparaison (rouge).

L'absence de bandes d'absorption au-delà de 1100 nm confirme le degré d'oxydation (VEC = 16) des aquo-hydroxo complexes. La couleur des solutions n'est donc pas le seul indicateur du degré d'oxydation des motifs à clusters. Il est important de noter que la couleur des motifs $\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}^{n+}$ dépend principalement de l'énergie associée au pic d'absorption fin et intense situé entre 400 et 500 nm. Les autres bandes d'absorption sont situées dans le NIR et sont moins énergétiques. Elles ne sont donc pas à l'origine de la modification de la couleur de la solution.

Les propriétés optiques des motifs à clusters varient en fonction de la nature du métal et des ligands qui les composent et de leur degré d'oxydation. En fonction des applications visées, il est important de comprendre les différents mécanismes mis en jeu et surtout, de réussir à les maîtriser. La dissolution des composés à clusters $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ dans l'eau conduit à la conservation du VEC = 16. La dissolution des composés à clusters $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ dans l'acétone conduit à une oxydation des motifs vers un VEC = 15 et un VEC = 14 pour les clusters de niobium et tantale respectivement.

Il est ainsi possible d'optimiser les conditions de synthèse et de mise en forme des matériaux pour cibler un degré d'oxydation des motifs à clusters et donc les propriétés optiques recherchées. Par exemple, l'utilisation d'un oxydant comme le nitrate de fer (III) dans une solution aqueuse contenant les motifs $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ permet de les oxyder à un VEC = 15 et d'accéder à de nouvelles propriétés optiques (Figure 53), différentes de celles obtenues pour un VEC = 14 dans l'acétone. De la même manière, l'ajout progressif de nitrate de fer (III) dans une solution aqueuse contenant les motifs $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ permet d'obtenir un mélange de motifs à clusters en solution d'espèce de degré d'oxydation différent. Le potentiel d'oxydation standard de Fe^{3+}/Fe^{2+} est $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,771$ V vs. ESH. Les potentiels d'oxydation standard de $\{Ta_6Br^{i}_{12}\}^{4+}/\{Ta_6Br^{i}_{12}\}^{3+}$ et $\{Ta_6Br^{i}_{12}\}^{3+}/\{Ta_6Br^{i}_{12}\}^{2+}$ en solution aqueuse sont égaux à +0,598 et +0,898 V vs ESH. respectivement. Dans le cas des motifs à clusters de tantale, la transmission dans le spectre du visible et l'absorption dans le NIR sont plus importantes à VEC = 15 qu'à VEC = 16. L'intégration de tels motifs sera étudiée dans le chapitre 4. L'ajout de nitrate de fer permet de moduler et de contrôler le degré d'oxydation des motifs à clusters. En revanche, il est inutilisable avec les clusters au niobium qui possèdent des potentiels d'oxydation trop élevés ($E^\circ(\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}^{3+}/\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}^{2+}) = +0,83$ V vs. ESH).

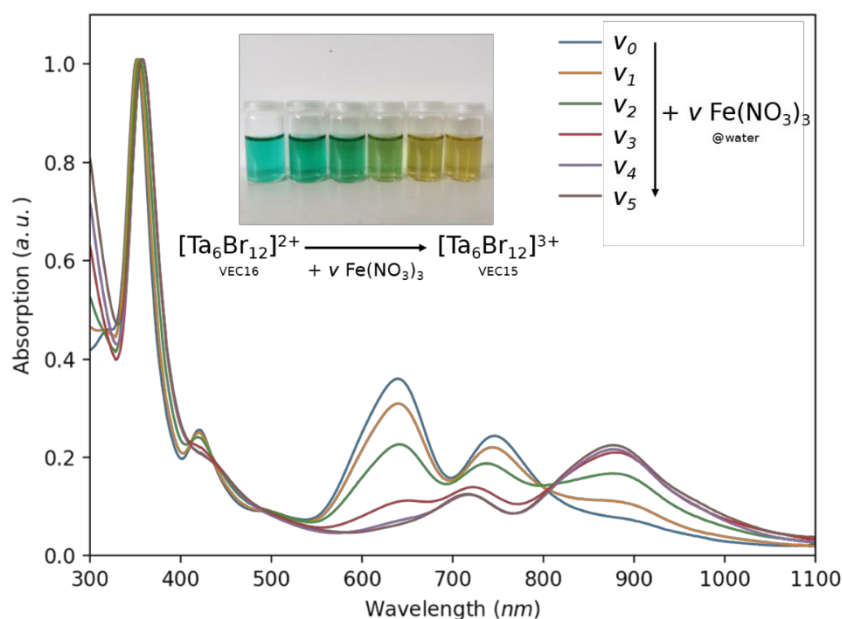


Figure 53. Spectres d’absorption UV-Vis mesurés du composé à cluster $K_4[\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ solubilisé dans l’eau, en fonction de la concentration en nitrate de fer (III).

L’utilisation d’oxydant et de réducteur sera à nouveau mentionnée et détaillée dans le chapitre 4, lorsque nous traiterons de l’incorporation des composés à clusters dans des matrices organiques et hybrides pour des applications de matériaux à contrôle solaire dans le but de conserver des propriétés optiques idéales pour l’application visée et éviter une dégradation des motifs à clusters.

IV – Modulation des propriétés optiques : simulation de motifs à clusters hétérométalliques

L’étude des composés à clusters $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ et de ses dérivés a mis en évidence les relations existantes entre la structure du motif à cluster et les propriétés optiques résultantes. Divers effets ont été observés quant à la modification de la structure du motif. Ils sont liés à la nature du métal et des ligands et au degré d’oxydation du motif à cluster. Ces effets résultent de la méthode de synthèse utilisée, du choix du solvant dans lequel le composé à cluster est solubilisé et des conditions de manipulations (pH, milieu oxydant/réducteur). Cependant, la signature du spectre optique des différents motifs à clusters étudiés dépend principalement de la composition du cluster : soit Nb_6 , soit Ta_6 . Nous avons vu que pour un VEC = 16, les spectres associés présentent une bande d’absorption fine et intense située dans l’UV ($M = Ta$) ou le début du visible ($M = Nb$). Une ($M = Nb$) ou deux ($M = Ta$) bandes sont également observées dans le NIR ou dans la fin du spectre du visible, respectivement.

Dans le but de moduler les propriétés optiques des motifs à clusters, nous allons nous intéresser aux compositions de motifs à clusters hétérométalliques. L'objectif étant d'obtenir des motifs à clusters capables de combiner les propriétés d'absorptions des rayonnements dans le NIR des clusters $\{Nb_6\}$ et celles d'absorption dans l'UV des clusters $\{Ta_6\}$. Cet objectif doit être atteint tout en augmentant la transmission dans le spectre du visible comme schématisé sur la figure 54.

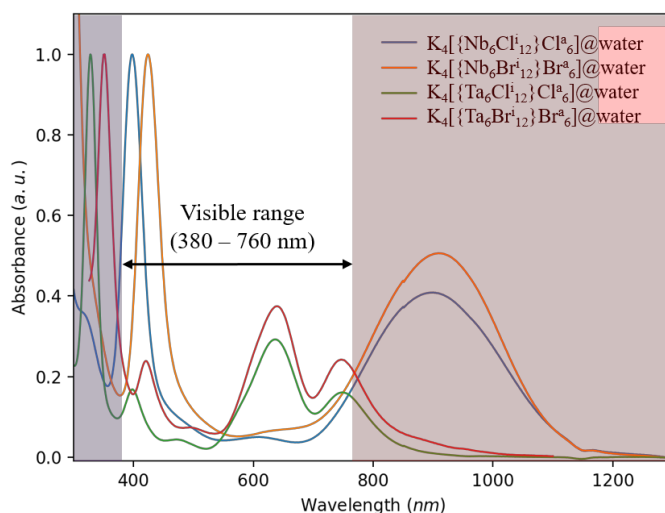


Figure 54. Spectres d'absorption UV-Vis des composés à clusters $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ après dissolution dans l'eau. Les domaines UV, NIR et visible sont représentés à titre de comparaison.

Assez logiquement, les clusters $\{Nb_{6-x}Ta_x\}$ semblent pouvoir remplir les critères évoqués précédemment pour la réalisation de matériaux à contrôle solaire. Nous avons vu dans le chapitre 1 (II – 5) que Schäfer *et al.*^[101] puis Preetz et Harder^[48] se sont intéressés à la mise en évidence de composés à clusters contenant un octaèdre hétérométallique. Les propriétés optiques des composés obtenus diffèrent de celles d'un simple mélange de clusters homométalliques. Dans ses travaux de thèse, Maxence Wilmet,^[23] a simulé les propriétés optiques des motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xCl_{12}\}Cl^a_6]^{4-}$ ($0 \leq x \leq 6$) par la méthode TD-DFT de manière à déterminer quels sont les motifs à clusters les plus prometteurs pour être incorporés dans des matériaux à contrôle solaire. Les spectres d'absorption UV-Vis simulés des motifs $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i}_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ sont représentés sur la figure 55. La fenêtre de transparence dans le visible est maximale pour $x = 1$ ou $x = 2$ d'après ces calculs. La synthèse de composés à clusters hétérométalliques et les premières caractérisations ont été entreprises lors de la thèse de Maxence Wilmet.^[23] Ces travaux serviront de base à l'étude

développée dans le chapitre 3 concernant la recherche d'une composition optimisée en vue d'application pour le contrôle solaire.

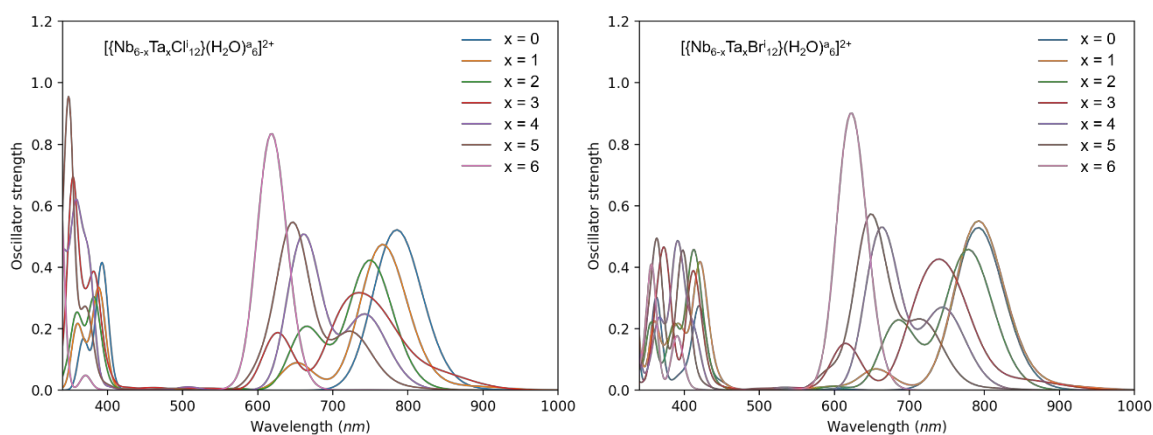


Figure 55. Spectres d'absorption UV-Vis simulés des motifs à clusters $[(Nb_{6-x}Ta_xCl_{12})(H_2O)_6]^{2+}$ (gauche) et $[(Nb_{6-x}Ta_xBr_{12})(H_2O)_6]^{2+}$ (droite) avec $0 \leq x \leq 6$.

V – Conclusion

À partir de la synthèse des composés à clusters $K_4[\{M_6X^i_{12}\}X^a_6]$ ($M = Nb, Ta ; X = Cl, Br$) et de ses dérivés $[\{M_6X^i_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ et $(TBA)_n[\{M_6X^i_{12}\}X^a_6]$ ($n = 2$ ou $n = 3$), différentes propriétés physico-chimiques ont été mesurées afin de mettre en évidence l'impact des phénomènes de substitution et/ou d'oxydation sur les motifs à clusters une fois mis en solution.

La mise en solution des composés à clusters $K_4[\{M_6X^i_{12}\}X^a_6]$ est accompagnée d'une oxydation du cluster et/ou d'une substitution des ligands apicaux (X^a) en fonction du solvant. Les motifs à clusters $[\{M_6X^i_{12}\}X^a_6]^{4-}$ en solution subissent ces modifications chimiques pour former des espèces stables. L'analyse par spectrométrie de masse permet de caractériser les différents motifs mis en jeu en solution en fonction du solvant. La mesure des potentiels d'oxydations chimiques des motifs à clusters permet de quantifier les équilibres et donc la stabilité de ces motifs en solution.

Par ailleurs, les modifications chimiques liées aux phénomènes d'oxydation et/ou de substitution entraînent une évolution des distances interatomiques et des propriétés spectroscopiques. Ces dernières ont été mesurées expérimentalement et simulées théoriquement. Ces caractérisations ont permis de déterminer les signatures spectroscopiques des motifs à clusters en fonction de leur VEC et de la nature des ligands apicaux, ce qui nous sera utile pour déterminer la nature des motifs tout au long du processus qui mène à l'obtention de matériau à contrôle solaire.

Enfin, nous avons observé qu'il existait différentes solutions pour moduler les propriétés optiques des motifs à clusters de métaux de transition (nature des atomes, solvant, pH, changement de VEC...). Nous avons également montré qu'il était possible de former des motifs à clusters hétérométalliques $\{Nb_{6-x}Ta_x\}$ aux propriétés optiques modulables en fonction de la valeur de x . Les propriétés optiques ont été simulées par la méthode TD-DFT.

VI – Annexes

Annexe 1 : Coordonnées atomiques affinées de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 3H_2O$ obtenues par affinement Rietveld à température ambiante

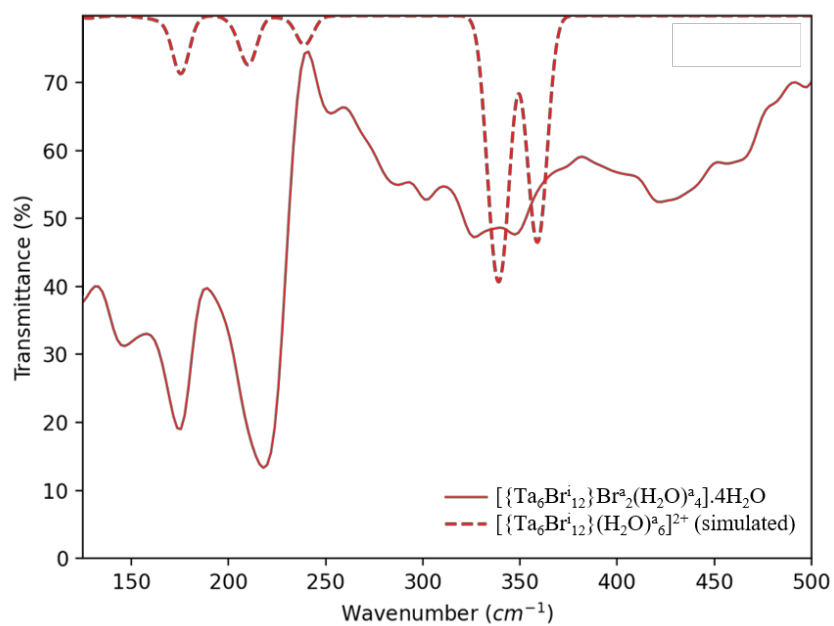
Atome	Site	x	y	z	SOF
Ta1A	6k	0,223(3)	0	0,192(3)	0,33
Ta1B	6k	0,164(2)	0	0,103(2)	0,67
Br1A	6k	0,120(5)	0	0,0812(5)	0,33
Br1B	6k	0,211(2)	0	0,662(3)	0,67
Br2	6i	0,211(1)	0,789(1)	0	1,00
Br3	6k	0,414(5)	0	0,0314(5)	0,33
O1	6k	0,368(10)	0	0,0417(12)	0,67
O2	6j	0,156(6)	0,844(6)	0	0,50

Annexe 2 : Distances interatomiques (Å) du motif $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4]$ obtenues à partir de l'affinement Rietveld à température ambiante

Ta1A-Ta1B	3,392(30) (×4)
	3,307(33) (×4)
Ta1B-Ta1B	2,793(22) (×2)
	2,463(24) (×2)
d_{Ta-Ta}	3,11
Ta1A-Br1B	2,501(3) (×4)
Ta1A-Br2	2,664(9) (×4)
Ta1B-Br1A	1,636(13) (×4)
Ta1B-Br1B	2,837(10) (×4)
Ta1B-Br2	2,516(7) (×8)
d_{Ta-Br^i}	2,45
Ta1A-Br3	2,18(8)
Ta1A-O1	2,49(17)
Ta1B-Br3	3,11(7)

Ta1B-O1	3,47(16)
d_{Ta-X^a}	3,00

Annexe 3 : Comparaison des spectres IR expérimental de $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ (—) et théorique du motif $[\{Ta_6Br^{i}_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4]^{2+}$ (---)



Chapitre 3 – Synthèses et
caractérisations des composés à
clusters hétérométalliques
 $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12}\}X^a_6]$ ($1 \leq x \leq$
5)

I – Introduction

La synthèse des composés à clusters $K_4[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ ($M = Nb, Ta ; X = Cl, Br$) ainsi que les différentes propriétés des divers motifs à clusters $[\{M_6X^{i_{12}}\}L^a_6]^{n-/m+}$ ($L = X, H_2O$) ont été présentés dans le chapitre précédent. Les propriétés spectroscopiques mesurées expérimentalement et simulées par la méthode DFT se sont révélées être des signatures propres à chaque motif à cluster dépendant de la composition chimique et du VEC. Ces signatures permettent identification en solution ou une fois les motifs incorporés dans une matrice comme nous le verrons par la suite.

Les matériaux à contrôle solaire doivent filtrer au maximum les rayonnements solaires indésirables *i.e.* UV et NIR, tout en étant le plus transparent possible dans le spectre du visible, propriétés que nous allons chercher à optimiser pour les composites à base de clusters de métaux de transition. Nous avons vu qu'il était possible de moduler les propriétés d'absorption UV-Vis avec plus ou moins d'amplitude par des mécanismes d'oxydation du motif à cluster ou de substitution des ligands apicaux. Cependant, les propriétés d'absorption dépendent principalement de la nature du métal constituant le cluster (Nb ou Ta).

L'objectif du travail de ce troisième chapitre est de synthétiser et de caractériser les composés à clusters hétérométalliques $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ ($1 \leq x \leq 5$) et de confronter ces résultats aux résultats théoriques et expérimentaux obtenus pour les clusters homométalliques présentés dans le chapitre 2. Les propriétés physico-chimiques des motifs à clusters $[\{Nb_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ et $[\{Ta_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ présentent des potentiels redox et des propriétés d'absorption différentes. Elles devraient permettre d'optimiser les performances de matériaux à contrôle solaire en intégrant ces deux types de motifs en proportions différentes dans des matrices. Nous nous attendons à des propriétés physico-chimiques intermédiaires pour les composés hétérométalliques. Néanmoins, il a clairement été montré que les propriétés spectroscopiques des motifs à clusters hétérométalliques diffèrent d'un simple mélange de motifs à clusters homométalliques.^[23, 48, 101] La modulation des propriétés d'absorption UV-Vis à l'aide des mécanismes d'oxydation et de substitution mis en évidence pour les clusters homométalliques dans le chapitre 2 devrait être applicable pour les clusters hétérométalliques.

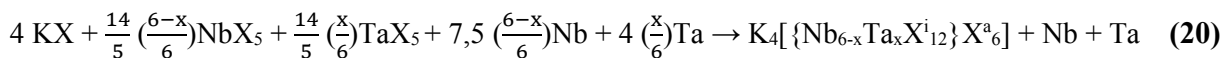
L'étude des propriétés optiques des motifs à clusters hétérométalliques $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}L^a_6]$ ($1 \leq x \leq 5$) va également servir à cibler le ou les motifs les plus efficaces pour être utilisés dans l'élaboration de matériaux à contrôle solaire. L'obtention de composites à base de composés à clusters sera étudiée dans le chapitre 4, sur la base des résultats de ce chapitre. Une partie des résultats, concernant l'étude des motifs à cœurs $\{Nb_{6-x}Ta_xBr^{i_{12}}\}^{n+}$, ont été obtenus dans le cadre du stage de M2 de Karim Abbas (février 2021 – juillet 2021) que j'ai encadré.

II – Synthèses des composés à clusters hétérométalliques

Les méthodes de synthèses des composés à cluster $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ ($X = Cl, Br ; 1 \leq x \leq 5$) présentées dans ce travail diffèrent de celles présentées par Preetz et Harder^[48] pour synthétiser les composés $Na_4[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$. Les protocoles développés par ces auteurs consistent en la réduction d'un halogénure de niobium, ou tantale par le tantale, ou le niobium respectivement, en présence de chlorure de sodium (équation 18-19). Les proportions stœchiométriques indiquées sont celles rapportées par Preetz et Harder. Ils mentionnent que la température de réaction, entre 700 et 860°C, permet de former majoritairement les motifs riches en tantale ou en niobium respectivement.



Dans le cadre de mes travaux de thèse, nous avons choisi un protocole de synthèse des composés à clusters hétérométalliques dérivé de la synthèse des composés à clusters $K_4[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$. En fonction du ratio Nb/Ta visé, ce protocole permet d'adapter les quantités de pentahalogénure métallique selon l'équation 20.



De la même manière que pour la synthèse des composés homométalliques, les précurseurs sont pesés et mélangés dans un mortier en agate en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon. Puis, la poudre homogénéisée est introduite dans un tube en silice qui est scellé sous vide avant d'être lui-même introduit dans un four tubulaire pour subir un traitement thermique. Le tube subit une montée en température de 1°C.min⁻¹ de la température ambiante jusqu'à 600°C. Ce palier est maintenu pendant 24 heures avant un refroidissement par inertie thermique jusqu'à température ambiante. Le tube est finalement ouvert en boîte à gants, de manière à conserver la poudre « brute de synthèse » sous gaz inerte et ainsi éviter une oxydation et/ou une hydrolyse des composés à clusters ainsi synthétisés. Les réactions ont été conduites pour $1 \leq x \leq 5$ afin d'obtenir les composés à clusters de formule $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ avec $X = Cl$ ou $X = Br$.

Les poudres « brute de synthèse » ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre. Les diffractogrammes sont regroupés sur la figure 56. Les pics de diffraction correspondant aux précurseurs de départ qui n'ont pas réagi sont indiqués sur la figure 56. Il est important de préciser pour la suite du manuscrit que les motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^n$ sont toujours donnés avec la valeur de x visée lors des synthèses. Cependant, comme il sera détaillé plus loin, si la poudre « brute de synthèse » contient majoritairement l'espèce de valeur x, les espèces de valeurs x-1 et x+1 sont également détectables. Les synthèses des dérivés chlorés sont presque totales. Les poudres

issues de ces synthèses contiennent, en plus des composés à cluster, les métaux mis en excès pour réduire les précurseurs pentachlorés et le sel KCl sous forme de trace. En revanche les poudres « brute de synthèse » des dérivés bromés présentent plus d'impuretés (KBr et excès métallique), indiquant que les réactions ne sont pas totales. Les tentatives d'optimisation de ces réactions par augmentation de température ou de durée de palier conduisent à l'apparition de phases secondaires non désirées.^[23] Nous avons vu dans le chapitre 2 qu'il était possible d'éliminer les sels de potassium et les métaux en excès par des mises en solution adaptées suivies de filtrations ou par synthèses d'aquo-complexes comme intermédiaires réactionnels. Il est alors préférable de privilégier la diminution du rendement de la synthèse plutôt que de favoriser l'apparition de phases secondaires qui peuvent être plus difficiles à éliminer.

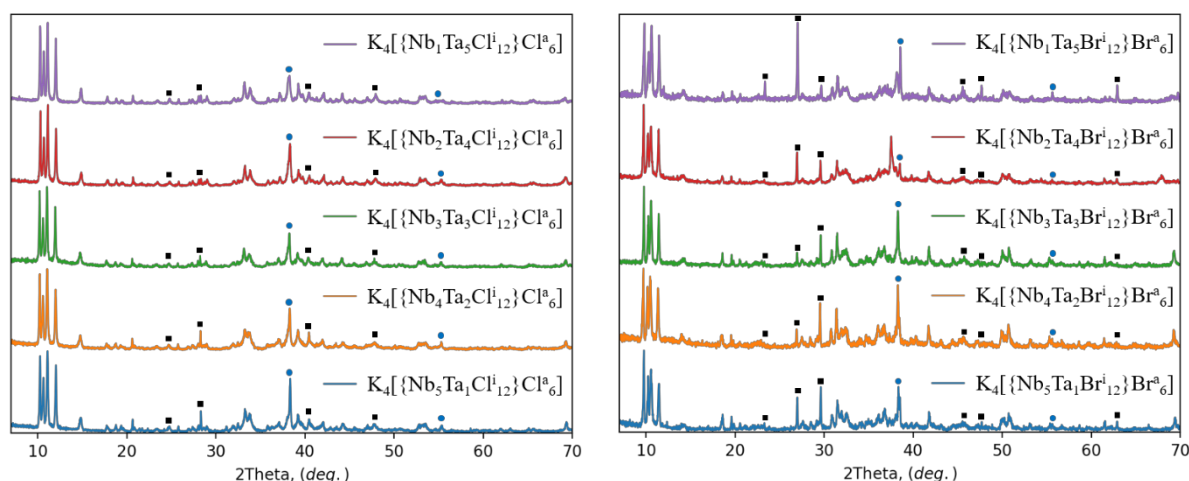


Figure 56. Diffractogrammes des poudres « brute de synthèse » contenant les motifs à clusters $K_4\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i}_{12}\}X^a_6$ avec $X = Cl$ (gauche), Br (droite) et $1 \leq x \leq 5$. Les pics de diffraction correspondant au sel KX sont indiqués par des carrés noirs et ceux correspondant au métal M par des ronds bleus.

Les paramètres de profils de chaque diffractogramme ainsi que les paramètres de maille des composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i}_{12}\}X^a_6]$ (monoclinique, $C2/m$, $Z = 2$) ont été affinés par la méthode Le Bail. À ligands inners et apicaux identiques, les paramètres de maille des composés à clusters $K_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ sont très proches (Tableau 1 et tableau 8, chapitre 1 (I – 3) et chapitre 2 (II) respectivement). Il en va donc logiquement de même pour les composés à cluster hétéronucléaires $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i}_{12}\}X^a_6]$ (Tableau 23). Ainsi, les paramètres de mailles affinés sont très proches et aucune évolution significative en fonction de x n'est observée (Tableau 23). Il n'est donc pas possible de déterminer la valeur de x en s'appuyant uniquement sur l'évolution des paramètres de maille obtenus par l'analyse de diffraction des rayons X des poudres « brute de synthèse » contenant les composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i}_{12}\}X^a_6]$.

Tableau 23. Paramètres de mailles des composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ obtenus après affinement par la méthode Le Bail des profils des diffractogrammes des poudres « brute de synthèse ». Les paramètres pour $x = 0$ et $x = 6$ sont rappelés.

$K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$	$x = 0$	1	2	3	4	5	6
$a / \text{Å}$	9,966(0)	9,944(1)	9,935(1)	9,965(1)	9,976(0)	9,978(0)	9,991(0)
$b / \text{Å}$	16,546(1)	16,540(1)	16,550(1)	16,522(2)	16,523(1)	16,514(1)	16,499(1)
$c / \text{Å}$	9,455(0)	9,436(0)	9,434(0)	9,447(1)	9,453(0)	9,451(0)	9,461(0)
$\beta / ^\circ$	114,816(5)	114,779(6)	114,760(7)	114,896(9)	114,954(6)	115,008(5)	115,073(6)
$V / \text{Å}^3$	1414,5(2)	1409,3(2)	1408,7(2)	1411,0(3)	1412,8(2)	1411,5(1)	1412,7(2)
χ^2	1,28	1,60	1,56	2,42	1,59	1,61	1,68

$K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xBr^{i_{12}}\}Br^a_6]$	$x = 0$	1	2	3	4	5	6
$a / \text{Å}$	10,510(1)	10,519(1)	10,517(1)	10,528(1)	10,522(1)	10,524(1)	10,46(1)
$b / \text{Å}$	17,207(1)	17,175(2)	17,183(2)	17,178(2)	17,181(2)	17,166(2)	17,19(2)
$c / \text{Å}$	9,963(1)	9,981(1)	9,974(1)	9,983(1)	9,979(1)	9,983(1)	9,99(1)
$\beta / ^\circ$	115,004(7)	115,046(7)	115,040(6)	115,120(7)	115,083(7)	115,129(9)	114,89(1)
$V / \text{Å}^3$	1633,1(3)	1633,8(3)	1633,1(3)	1634,8(3)	1634,3(4)	1633,0(4)	1629,1(3)
χ^2	2,51	1,81	1,53	1,94	1,95	1,39	2,94

De la même manière que pour les composés à clusters homométalliques, les poudres « brute de synthèse » obtenues ont été caractérisées par des méthodes d'analyses complémentaires. Afin d'étudier les propriétés électrochimiques des motifs à clusters hétérométalliques, les composés $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ ($2 \leq n \leq 3$) ont également été synthétisés par métathèse cationique pour toutes les valeurs de x . Concernant les aquo-complexes $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^{a_2}(H_2O)^{a_4}] \cdot 4H_2O$, nous présenterons ici à titre d'exemple uniquement les résultats pour $X = Cl$ et $x = 1$.

II – 1 Synthèses des aquo-complexes $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^{a_2}(H_2O)^{a_4}] \cdot 4H_2O$

La mise en solution des composés à clusters $K_4[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$ et $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_2(H_2O)^{a_4}] \cdot 4H_2O$ dans l'eau mènent à des aquo-complexes hexasubstitués $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}(H_2O)^{a_6}]^{2+}$ en solution. Les spectres d'absorption UV-Vis des solutions sont donc identiques, en accord avec les résultats de spectrométrie de masse du chapitre 2 (III – 1) mettant en évidence l'espèce $[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}(H_2O)^{a_6}]^{2+}$. L'ensemble des aquo-complexes ($X = Cl, Br$; $1 \leq x \leq 5$) devrait pouvoir être synthétisé, mais leur obtention ne présente pas d'intérêt particulier en matière de propriétés optiques en solution, comme cela a été montré pour le couple Ta/Br. Cependant, afin de vérifier si la synthèse des aquo-complexes est applicable aux motifs à clusters hétérométalliques, la poudre « brute de synthèse » contenant le composé à cluster $K_4[\{Nb_5Ta_1Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ est mise en solution dans l'eau afin d'obtenir l'aquo-complexe $[\{Nb_5Ta_1Cl^{i_{12}}\}Cl^a_2(H_2O)^{a_4}] \cdot 4H_2O$. La méthode est détaillée dans le chapitre 2 (II – 1) et repose sur le traitement de la solution aqueuse contenant les motifs à clusters

$[\{Nb_5Ta_1Cl^{12}\}(H_2O)^a_6]$ par une solution acide (HCl), en présence d'un excès de sel d'étain ($SnCl_2$). Le traitement est réalisé à $80^\circ C$ avant un refroidissement dans un bain de glace. La poudre est récupérée par filtration sur Büchner, lavée puis séchée sous vide sur P_2O_5 . Le composé à cluster obtenu est caractérisé par DRX. Le diffractogramme obtenu est comparé à celui de $[\{Nb_6Cl^{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ (Figure 57).

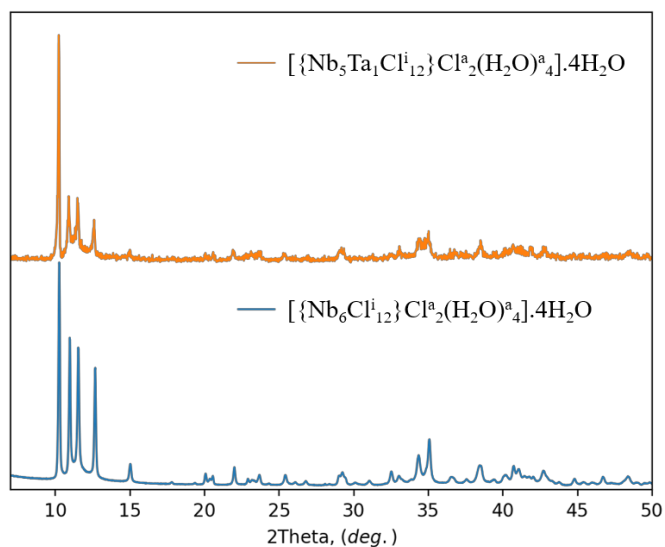


Figure 57. Diffractogrammes des composés à clusters $[\{Nb_6Cl^{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ (bleu) et $[\{Nb_5Ta_1Cl^{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ (orange). La différence de bruit de fond entre les deux diffractogrammes provient principalement de la différence de temps d'acquisition qui sont de 24 heures et 15 minutes respectivement.

Pour rappel, aucune donnée cristallographique n'existe concernant le composé à cluster $[\{Nb_6Cl^{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$, malgré les nombreuses publications traitant de ce système.^[21, 52, 53, 78, 99] Ici, aucun affinement n'a été réalisé sur la phase $[\{Nb_5Ta_1Cl^{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$, mais le cliché de DRX permet de confirmer l'élimination des impuretés (KCl et Nb) et l'obtention d'une phase dont la structure serait très proche de celle de $[\{Nb_6Cl^{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$.

Les cristallites obtenues sont relativement homogènes, de forme hexagonale de 5 à 7 μm avec une épaisseur de 2 à 3 μm d'après les mesures réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 58). L'analyse EDS des éléments lourds, *i.e.* Nb, Ta et Cl de cristallites sélectionnées donne une composition atomique moyenne de 27% en niobium, 4% en tantale et 69% en chlore, en accord avec la composition théorique de $[\{Nb_5Ta_1Cl^{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ (25:5:70).

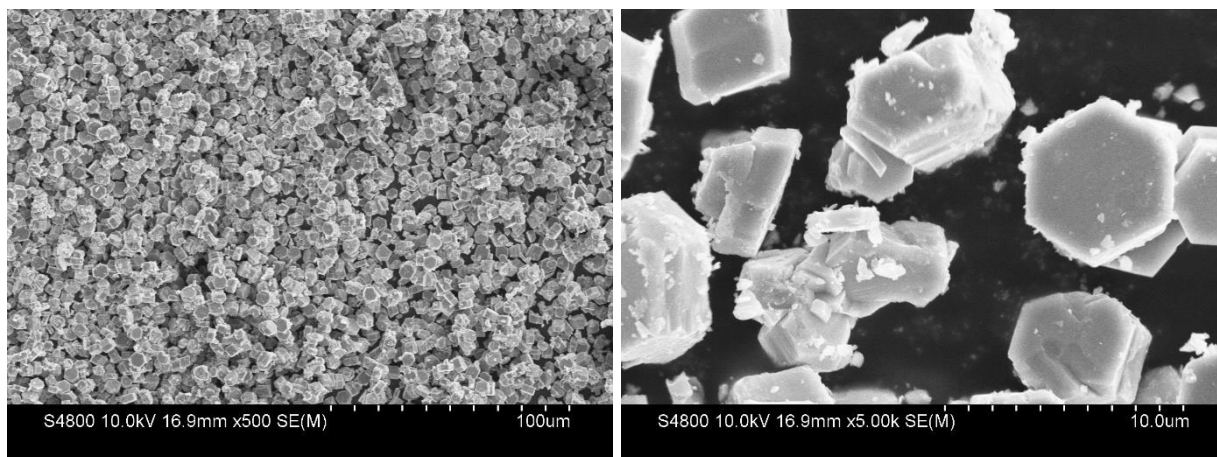


Figure 58. Images obtenues par microscopie électronique à balayage du composé à cluster $[\{Nb_5Ta_1Cl^{i_{12}}\}Cl^{a_2}(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$.

II – 2 Synthèses des composés $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$

Nous avons vu dans le chapitre 2 (II – 2) que la synthèse des composés à clusters $(TBA)_n[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ est réalisée à partir de $K_4[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ par substitution des contre-cations potassium par le tétrabutylammonium après avoir oxydé les motifs à clusters dans l'acétone. Cette réaction dans l'acétone permet l'élimination des précurseurs n'ayant pas réagi lors de la synthèse en tube scellé, car ils sont insolubles dans ce solvant. Les monocristaux obtenus à l'issue de la recristallisation ont été caractérisés par DRX sur monocristal et par des techniques de spectroscopie (IR, Raman). Ils ont été utilisés comme sources de motifs à clusters $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$ pour les expériences de voltampérométries.

De la même manière, les poudres « brute de synthèse » contenant les composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ sont solubilisées dans l'acétone pendant 24 heures, puis une première filtration permet d'éliminer les impuretés non solubles (M, KX). Pour rappel, dans l'acétone, les motifs à clusters (homométalliques) de tantale sont à VEC = 14 tandis que ceux de niobium sont à VEC = 15. Dans le cas des clusters hétérométalliques, trois équivalents d'halogénure de tétrabutylammonium ($C_{16}H_{36}NX$, et noté TBAX) sont ajoutés de manière à être en excès étant donné que le degré d'oxydation des motifs à clusters hétérométalliques dans l'acétone n'est pas connu. L'agitation est prolongée pendant 24 heures et le précipité de sel de potassium KX formé est filtré. Le filtrat est ensuite amené à sec par évaporation du solvant sous vide. Le produit sec est resolubilisé dans le dichlorométhane, puis placé dans une enceinte close contenant de l'éther diéthylique ($(C_2H_5)_2O$). Les premiers cristaux sont obtenus par diffusion de solvant après quelques heures, mais 24 à 48 heures sont nécessaires pour une décoloration totale du filtrat contenant les motifs à clusters

oxydés. La structure des monocristaux a été résolue par Marie Dallon (CDFIX Rennes). Le rapport Nb/Ta a été déduit après affinement des taux d'occupation du niobium et du tantale sur chaque position métallique. Ils ont été affinés pour toutes les structures en considérant une distribution statistique des atomes de niobium et de tantale sur les sommets de l'octaèdre constituant le cluster. Les affinements structuraux ne permettent pas de déterminer la proportion d'isomères cis/trans et fac/mer, mais ils renseignent sur le ratio Nb/Ta au sein du monocristal. Les données cristallographiques des composés à clusters $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i}_{12}\}Cl^a_6]$ et $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xBr^{i}_{12}\}Br^a_6]$ sont regroupées dans les tableaux 24 et 25 respectivement.

Tableau 24. Données cristallographiques des composés à clusters (TBA)_n{[Nb_{6-x}Ta_xCl₁₂]Cl⁶⁻} obtenues par analyse DRX sur monocristal.

Formule empirique	(TBA) ₃ [Nb ₅ Ta ₁ Cl ₁₈]	(TBA) ₃ [Nb ₄ Ta ₂ Cl ₁₈]	(TBA) ₃ [Nb ₃ Ta ₃ Cl ₁₈]	(TBA) ₃ [Nb ₂ Ta ₄ Cl ₁₈]	(TBA) ₃ [Nb ₁ Ta ₅ Cl ₁₈]
Formule affinée	(TBA) ₃ [Nb _{4,81} Ta _{1,19} Cl ₁₈]	(TBA) ₃ [Nb _{4,18} Ta _{1,83} Cl ₁₈]	(TBA) ₃ [Nb _{2,98} Ta _{3,02} Cl ₁₈]	(TBA) ₃ [Nb _{1,93} Ta _{4,07} Cl ₁₈]	(TBA) ₃ [Nb _{1,10} Ta _{4,90} Cl ₁₈]
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique
Groupe d'espace, Z	$P2_1/m, 4$	$P2_1/m, 4$	$P2_1/m, 4$	$P2_1/m, 4$	$P\bar{1}, 2$
a / Å	13,8066(1)	13,8098(1)	13,8120(1)	13,7960(7)	12,9716(1)
b / Å	22,8623(19)	22,882(3)	22,8484(1)	22,8699(1)	13,7598(1)
c / Å	24,490(2)	24,501(3)	24,508(2)	24,4939(1)	27,747(3)
α / °	90	90	90	90	92,037(6)
β / °	101,602(3)	101,622(4)	101,693(3)	101,577(2)	100,283(4)
γ / °	90	90	90	90	117,576(8)
V / Å³	7572,3(10)	7583,5(15)	7573,8(11)	7570,9(7)	4279,5(8)
Réflexions mes.	77217	71788	64525	72091	74047
Réflexions uniques	17349	17338	17288	17341	16124
R_{int}	0,0925	0,0869	0,0634	0,0689	0,0564
Observé [$I > 2\sigma(I)$]	10890	11458	11744	11874	14386
Paramètres affinés	706	625	643	693	413
Contraintes	2	1	0	2	104
R₁, wR₂ [$I > 2\sigma(I)$]	0,0512 ; 0,0914	0,0562 ; 0,1201	0,0463 ; 0,0914	0,0492 ; 0,0990	0,1045 ; 0,2572
R₁, wR₂ (all data)	0,1034 ; 0,1112	0,0982 ; 0,1454	0,0842 ; 0,1085	0,0866 ; 0,1180	0,1137 ; 0,2616
ρ^{bS}	1,038	1,011	1,054	1,073	1,338
ρ_{max} ; ρ_{min} (e⁻·Å⁻³)	1,418 ; -1,094 e ⁻ ·Å ⁻³	2,070 ; -2,277 e ⁻ ·Å ⁻³	2,260 ; -1,363 e ⁻ ·Å ⁻³	2,490 ; -1,619 e ⁻ ·Å ⁻³	7,184 ; -3,434 e ⁻ ·Å ⁻³

Tableau 25. Données cristallographiques des composés à clusters (TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xBrⁱ₁₂\}Br^a]₆ obtenues par analyse DRX sur monocristal.

Formule empirique	(TBA) ₃ [Nb ₅ Ta ₁ Br ₁₈]	(TBA) ₃ [Nb ₄ Ta ₂ Br ₁₈]	(TBA) ₂ [Nb ₂ Ta ₄ Br ₁₈]	(TBA) ₂ [Nb ₁ Ta ₅ Br ₁₈]
Formule affinée	(TBA) ₃ [Nb _{5,02} Ta _{0,98} Br ₁₈]	(TBA) ₃ [Nb _{4,40} Ta _{1,60} Br ₁₈]	(TBA) ₂ [Nb _{2,04} Ta _{3,96} Br ₁₈]	(TBA) ₂ [Nb _{1,07} Ta _{4,93} Br ₁₈]
Système cristallin	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Groupe d'espace, Z	$P\bar{1}, 2$	$P\bar{1}, 4$	$P\bar{1}, 1$	$P\bar{1}, 1$
a / Å	21,7486(12)	21,7535(15)	9,2786(11)	9,8658(13)
b / Å	22,2163(15)	22,2132(12)	13,2874(17)	13,1070(16)
c / Å	22,2929(16)	22,2897(14)	13,5361(15)	13,5362(18)
α / °	117,300(2)	117,226(2)	66,080(4)	67,923(4)
β / °	94,757(2)	94,793(2)	81,159(4)	71,846(4)
γ / °	116,433(2)	116,437(2)	89,064(5)	82,085(4)
V / Å³	7993,6(9)	7998,4(9)	1505,4(3)	1540,9(3)
Réflexions mes.	97970	98402	20637	21234
Réflexions uniques	30239	30262	6762	6971
R_{int}	0,1358	0,1061	0,0572	0,0719
Observed $I > 2\sigma(I)$	16149	17315	5188	5200
Paramètres affinés	1023	1142	265	265
Contraintes	39	46	72	0
R₁, wR₂ $I > 2\sigma(I)$	0,0948 ; 0,1568	0,0589 ; 0,1042	0,0360 ; 0,0599	0,0433 ; 0,0752
R₁, wR₂ (all data)	0,1933 ; 0,2012	0,1378 ; 0,1316	0,0550 ; 0,0668	0,0655 ; 0,0840
^bS	1,046	1,017	0,969	0,966
ρ_{max} ; ρ_{min} (e⁻·Å⁻³)	3,464 ; -3,478 e ⁻ ·Å ⁻³	2,400 ; -2,078 e ⁻ ·Å ⁻³	1,162 ; -1,437 e ⁻ ·Å ⁻³	1,447 ; -1,765 e ⁻ ·Å ⁻³

De la même manière que pour les composés à clusters homométalliques, les composés à clusters de la forme $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ ont été obtenus. L'analyse des données cristallographiques de ces nouveaux composés conduit aux conclusions cristallographiques suivantes :

- Les rapports Nb/Ta visés lors des synthèses des composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ sont effectivement obtenus dans les composés finaux.
- Les composés chlorés cristallisent dans un groupe d'espace de plus haute symétrie ($P2_1/m$) que les composés bromés ($P-1$).
- L'ensemble des composés de la série chlorée $(TBA)_3[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ sont basés sur des motifs de VEC = 15, à l'image de $(TBA)_3[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$. Pour la série bromée $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xBr^{i_{12}}\}Br^a_6]$, le VEC dépend de la valeur de x. Pour x = 1 et 2, n = 3 et par conséquent les phases $(TBA)_3[\{Nb_5Ta_1Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$ et $(TBA)_3[\{Nb_4Ta_2Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$ sont basés sur des motifs de VEC = 15. Pour x = 4 et 5, n = 2 et par conséquent les phases $(TBA)_2[\{Nb_2Ta_4Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$ et $(TBA)_2[\{Nb_1Ta_5Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$ sont basés sur des motifs de VEC = 14. Aucune structure n'a pu être affinée pour x = 3, malgré l'obtention de cristaux. Pour cette valeur, il est possible que les deux valeurs de VEC coexistent.

III – Étude des propriétés physico-chimiques des motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$

Les caractérisations des poudres « brute de synthèse » contenant des motifs à clusters hétérométalliques et les dérivés $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ seront étudiées dans cette partie. L'objectif est de comparer les propriétés électrochimiques et spectroscopiques de ces composés à clusters à celles des composés à clusters homométalliques. Nous venons de voir au travers des synthèses que les paramètres de mailles des composés $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ ne présentent que très peu de variations avec celles des composés à clusters homométalliques. Dans le cas des composés à clusters oxydés $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$, le nombre de contre-cation, et donc le VEC associé au motif, varie au sein de la série des composés bromés. Ceci conduit à des différences structurales importantes. Il est aussi important de noter que le rapport Nb/Ta, et par conséquent la valeur de x, a pu être déterminée grâce aux affinements structuraux. Les simulations des propriétés optiques indiquent une évolution des spectres UV-Vis qui est dépendante de la valeur de x. Elles seront mesurées expérimentalement et comparées à celles simulées.

III – 1 Analyse par spectrométrie de masse des motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$

Les paramètres de mailles obtenus après affinement des diffractogrammes des composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ ne permettent pas de déduire la valeur de x et donc ne permettent pas d'obtenir la composition du cluster $\{Nb_{6-x}Ta_x\}$. Cependant, il est possible de déterminer les espèces chargées présentes en solution par spectrométrie de masse et ainsi renseigner sur le ou les motifs à clusters issus de la mise en solution des composés $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$. Les mesures de spectrométrie ont été effectuées en collaboration avec l'Institut Lumière Matière de l'université de Lyon 1, dans des conditions identiques à celles décrites dans le chapitre 2 (III – 1). Pour rappel, les solutions sont ionisées (nanospray ou electrospray) et chaque échantillon est mesuré en mode positif et en mode négatif.

Les premières mesures ont été réalisées sur des solutions aqueuses de $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ par Maxence Wilmet lors de ses travaux de thèse.^[23] L'analyse par spectrométrie de masse est qualitative et ne permet pas de déterminer avec précision la proportion de chaque motif. En revanche, elle permet de donner des tendances quant aux phénomènes de substitution et d'oxydation qui ont lieu, en fonction des différents motifs détectés. Pour compléter cette étude préliminaire, j'ai participé à la réalisation des mesures de spectrométrie de masse à l'ILM. Les mesures ont été effectuées après dissolution des composés à clusters hétérométalliques dans des solutions d'éthanol et d'acétone.

Les premiers résultats d'études par spectrométrie de masse des motifs $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}(L)^a_6]^{n-/m+}$ dans l'eau ont montré des similitudes avec les composés à clusters homométalliques, *i.e.* une substitution totale des ligands apicaux par des molécules d'eau ($[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$) et aucun signal en mode négatif. Il est à noter que pour $x = 1$, nous avons détecté la présence des motifs $[\{Nb_5Ta_1X^{i_{12}}\}(H_2O)^a_5(OH)^a_1]^+$ ($X = Cl, Br$) en solution aqueuse. Pour $x = 1$, le comportement des motifs à clusters à cœur $\{Nb_5Ta_1X^{i_{12}}\}^{2+}$ est analogue à celui des motifs homométalliques à cœur $\{Nb_6X^{i_{12}}\}^{2+}$. En effet, comme mentionné dans le chapitre 2 (III – 1), le motif analogue $[\{Nb_6X^{i_{12}}\}(H_2O)^a_5(OH)^a_1]^+$ contenant un groupe hydroxyde et 5 molécules d'eau a été isolé par spectrométrie de masse. Il est cependant à noter qu'aucun motif contenant un ligand hydroxyle n'a été détecté pour les valeurs de $x > 1$. Pour chaque solution analysée, plusieurs motifs à clusters sont détectés, mais l'ion présentant le signal le plus intense est toujours celui dont la composition x a été visée lors de la synthèse à l'exception des compositions des motifs chlorés pour $x = 3$ et $x = 4$. Pour ces valeurs, le signal le plus intense correspond au motif de composition $x+1$. Ces écarts peuvent provenir de la méthode de mesure par spectrométrie de masse qui implique la solubilisation des

espèces à analyser. Il est possible que les espèces de composition $x = 3$ et $x = 4$ soient moins stables ou moins solubles que les autres espèces pour des valeurs de x différentes.

Les résultats d'études par spectrométrie de masse des motifs $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$ dans l'acétone ont également montré des similitudes avec les composés à clusters homométalliques, *i.e.* une oxydation des motifs à clusters sans substitution ligands apicaux. Les résultats sont regroupés dans le tableau 26.

L'analyse de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

- Pour une composition initiale ciblée (*i.e.* pour une valeur ciblée de x), le composé brut final contient majoritairement des motifs de cœur $\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}$. Cependant, il contient également dans une moindre mesure des motifs avec des valeurs de x inférieur ($x-1$) et supérieur ($x+1$). À partir du moment où la synthèse initiale contient à la fois des précurseurs à base de niobium et de tantale, nous retrouvons un mélange de plusieurs motifs à clusters.
- De manière plus surprenante, l'ensemble des motifs (homo- et hétérométalliques) observés en MS dans l'acétone sont de VEC = 14 (charge 2-) alors qu'il existe des structures de la forme $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ avec $n = 3$. L'étude électrochimique menée sur les composés $(TBA)_3[\{Nb_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ indique qu'à l'équilibre, la solution contient les motifs $[\{Nb_6X^{i_{12}}\}X^a_6]^{3-}$. Nous pouvons alors supposer qu'une oxydation des motifs est induite par les conditions de mesure par spectrométrie de masse.

La multiplication des motifs à clusters détectés par spectrométrie de masse complique l'analyse et l'attribution des pics. Il est également délicat de faire une conclusion générale sur les résultats obtenus puisque chaque solution contient un mélange de motifs à clusters et que chaque motif se comporte différemment en fonction du solvant et de la nature des métaux et des ligands.

Tableau 26. Bilan des résultats obtenus par spectrométrie de masse réalisée sur les solutions issues de la dissolution de $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX_{12}\}X_6^a]$ dans l'acétone, en mode négatif. ■ = ion majoritaire, ○ = second ion le plus présent, – = ion absent. Avec X = Cl en bleu et X = Br en rouge.

Espèces identifiées	x = 0	1	2	3	4	5	6
$[\{Nb_6X_{12}\}X_6^a]^{2-}$	■	–	–	–	–	–	–
$\{\{Nb_5Ta_1X_{12}\}X_6^a\}^{2-}$	–	○	–	–	–	–	–
$\{\{Nb_4Ta_2X_{12}\}X_6^a\}^{2-}$	–	○	○	○	○	–	–
$\{\{Nb_3Ta_3X_{12}\}X_6^a\}^{2-}$	–	■	○	○	○	–	–
$\{\{Nb_2Ta_4X_{12}\}X_6^a\}^{2-}$	–	○	■	■	○	○	–
$\{\{Nb_1Ta_5X_{12}\}X_6^a\}^{2-}$	–	–	○	■	■	■	–
$[\{Ta_6X_{12}\}X_6^a]^{2-}$	–	–	–	○	–	–	■

Pour X = Cl ; présence du fragment $[\{Nb_6Cl_{12}\}Cl_5]^{2-}$ pour x = 0
 Pour X = Br ; forte agrégation pour x = 0, présence de fragments avec une perte de Br pour $1 \leq x \leq 5$

III – 2 Propriétés électrochimiques des motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$

La chimie des composés à clusters hétérométalliques à base de niobium et de tantale est très peu développée, et aucune donnée électrochimique n'a été rapportée dans la littérature. Nous allons ici nous intéresser à la détermination des potentiels d'oxydation des motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$. Les données électrochimiques des clusters pour $x = 3$ et $x = 4$ seront comparées avec celles des clusters homométalliques de niobium et de tantale. Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées dans un solvant peu coordinant et non-aqueux, *i.e.* le dichlorométhane. Comme pour les clusters homométalliques, les potentiels d'oxydation ont été déterminés à partir des composés à clusters $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$.

Nous nous attendons à avoir une évolution linéaire des potentiels au sein de chaque série de motifs à clusters. Cependant, nous avons vu dans le chapitre précédent qu'au potentiel d'équilibre le VEC des motifs à clusters $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$ varie en fonction de la nature du métal ($M = Nb, Ta$). Les motifs à clusters à base de niobium ont un VEC = 15 et ceux au tantale ont un VEC = 14, en accord avec les structures des cristaux obtenus. En ce qui concerne les structures des composés à clusters hétérométalliques $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$, les motifs chlorés ont un VEC = 15 et les motifs bromés ont un VEC = 15 ou 14, en fonction du rapport Nb/Ta.

Le protocole des enregistrements des voltamogrammes est détaillé dans le chapitre 2 (III – 2). Pour rappel, les mesures sont réalisées à l'aide d'une cellule à trois électrodes et les valeurs de potentiels sont indiquées par rapport au couple Ag/AgCl. Les voltamogrammes sont obtenus en utilisant un balayage cathodique lorsque le composé solubilisé a un VEC = 14 et en utilisant un balayage cathodique et anodique lorsque le composé a un VEC = 15. Une partie des résultats est représentée sur la figure 59. L'ensemble des potentiels d'oxydation associés à ces enregistrements sont reportés dans le tableau 27.

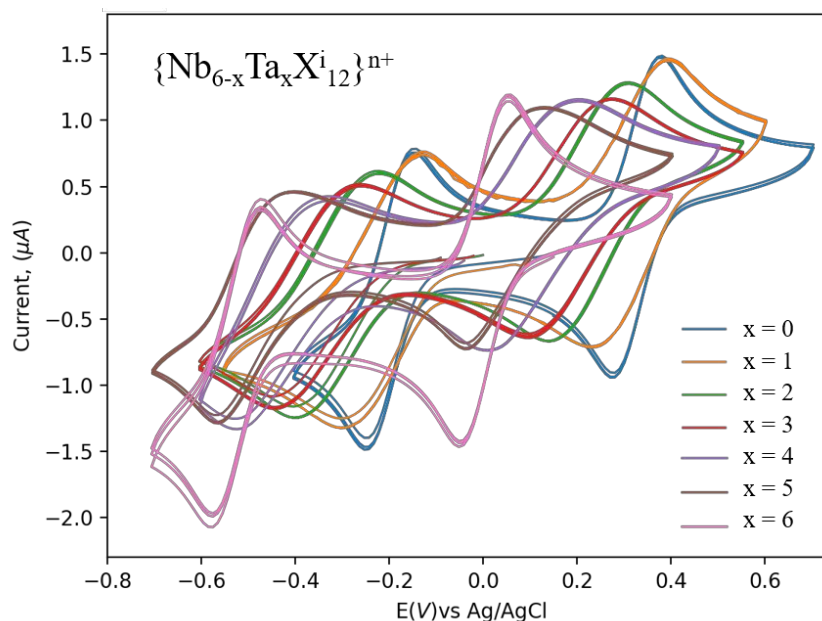


Figure 59. Voltammogrammes des solutions de $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i12}\}Cl^a_6]$ ($0 \leq x \leq 6$) à 1 mM dans le dichlorométhane (électrolyte TBA[PF₆] à 0,1 M) enregistrés en appliquant un balayage cathodique.

Tableau 27. Données électrochimiques des solutions de $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i12}\}X^a_6]$ ($0 \leq x \leq 6$) à 1 mM dans le dichlorométhane (électrolyte TBA[PF₆] à 0,1 M) enregistrés en appliquant un balayage cathodique. Les valeurs de potentiels en bleues sont mal définies.

Composés à clusters	Couple Redox	E _{ox} (V)	E _{red} (V)	E _{1/2} (V)
$(TBA)_3[\{Nb_6Cl^{i12}\}Cl^a_6]$	$\{Nb_6Cl^{i12}\}^{2+/3+}$	-0,14	-0,25	-0,19
	$\{Nb_6Cl^{i12}\}^{3+/4+}$	0,38	0,27	0,32
$(TBA)_3[\{Nb_5Ta_1Cl^{i12}\}Cl^a_6]$	$\{Nb_5Ta_1Cl^{i12}\}^{2+/3+}$	-0,13	-0,30	-0,21
	$\{Nb_5Ta_1Cl^{i12}\}^{3+/4+}$	0,39	0,23	0,31
$(TBA)_3[\{Nb_4Ta_2Cl^{i12}\}Cl^a_6]$	$\{Nb_4Ta_2Cl^{i12}\}^{2+/3+}$	-0,22	-0,40	-0,31
	$\{Nb_4Ta_2Cl^{i12}\}^{3+/4+}$	0,31	0,14	0,22
$(TBA)_3[\{Nb_3Ta_3Cl^{i12}\}Cl^a_6]$	$\{Nb_3Ta_3Cl^{i12}\}^{2+/3+}$	-0,26	-0,44	-0,35
	$\{Nb_3Ta_3Cl^{i12}\}^{3+/4+}$	0,27	0,09	0,18
$(TBA)_3[\{Nb_2Ta_4Cl^{i12}\}Cl^a_6]$	$\{Nb_2Ta_4Cl^{i12}\}^{2+/3+}$	-0,33	-0,52	-0,42
	$\{Nb_2Ta_4Cl^{i12}\}^{3+/4+}$	0,20	0,01	0,10
$(TBA)_3[\{Nb_1Ta_5Cl^{i12}\}Cl^a_6]$	$\{Nb_1Ta_5Cl^{i12}\}^{2+/3+}$	-0,40	-0,56	-0,48
	$\{Nb_1Ta_5Cl^{i12}\}^{3+/4+}$	0,13	-0,04	0,04
$(TBA)_2[\{Ta_6Cl^{i12}\}Cl^a_6]$	$\{Ta_6Cl^{i12}\}^{2+/3+}$	-0,47	-0,58	-0,52
	$\{Ta_6Cl^{i12}\}^{3+/4+}$	0,05	-0,05	0

Composés à clusters	Couple Redox	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	$E_{1/2}$ (V)
$(TBA)_3[\{Nb_6Br^{i12}\}Br^a_6]$	$\{Nb_6Br^{i12}\}^{2+/3+}$	0,13	-0,13	0
	$\{Nb_6Br^{i12}\}^{3+/4+}$	0,49	0,31	0,40
$(TBA)_3[\{Nb_5Ta_1Br^{i12}\}Br^a_6]$	$\{Nb_5Ta_1Br^{i12}\}^{2+/3+}$	0,08	-0,18	-0,05
	$\{Nb_5Ta_1Br^{i12}\}^{3+/4+}$	0,41	0,27	0,34
$(TBA)_3[\{Nb_4Ta_2Br^{i12}\}Br^a_6]$	$\{Nb_4Ta_2Br^{i12}\}^{2+/3+}$	0,04	-0,18	-0,07
	$\{Nb_4Ta_2Br^{i12}\}^{3+/4+}$	0,45	0,19	0,32
$(TBA)_3[\{Nb_3Ta_3Br^{i12}\}Br^a_6]$	$\{Nb_3Ta_3Br^{i12}\}^{2+/3+}$	0,03	-0,11	-0,04
	$\{Nb_3Ta_3Br^{i12}\}^{3+/4+}$	0,41	0,22	0,31
$(TBA)_2[\{Nb_2Ta_4Br^{i12}\}Br^a_6]$	$\{Nb_2Ta_4Br^{i12}\}^{2+/3+}$	0	-	-
	$\{Nb_2Ta_4Br^{i12}\}^{3+/4+}$	0,37	0,10	0,23
$(TBA)_2[\{Nb_1Ta_5Br^{i12}\}Br^a_6]$	$\{Nb_1Ta_5Br^{i12}\}^{2+/3+}$	-0,01	-0,23	-0,12
	$\{Nb_1Ta_5Br^{i12}\}^{3+/4+}$	0,30	0,08	0,19
$(TBA)_2[\{Ta_6Br^{i12}\}Br^a_6]$	$\{Ta_6Br^{i12}\}^{2+/3+}$	-0,05	-0,32	-0,18
	$\{Ta_6Br^{i12}\}^{3+/4+}$	0,18	0,09	0,13

L'évolution des potentiels d'oxydation et de réduction des cœurs $\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i12}\}^{n+}$ ($1 \leq x \leq 5$) est en accord avec les valeurs des potentiels pour les valeurs limites $x = 0$ et $x = 6$. Tous les voltamogrammes contiennent deux vagues d'oxydation réversibles. Cependant, pour chaque valeur de x , nous remarquons que les vagues d'oxydation et de réduction sont plus larges que celles des compositions limites $[\{Nb_6Cl^{i12}\}Cl^a_6]^{n-}$ et $[\{Ta_6Cl^{i12}\}Cl^a_6]^{n-}$. Cet élargissement est lié à la présence de motifs de composition correspondant aux valeurs $x+1$ et $x-1$ mise en évidence par spectrométrie de masse. Les différents potentiels de demi-vagues $E_{1/2}$ des couples redox $\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i12}\}^{2+/3+}$, $\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i12}\}^{3+/4+}$ et $\{Nb_{6-x}Ta_xBr^{i12}\}^{3+/4+}$ sont représentés sur la figure 60, en fonction de la valeur de x . Les fonctions affines ($y = ax + b$) obtenues par régression linéaire sont tracées pour chaque série. Nous observons une pente similaire entre les séries de couples $\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i12}\}^{2+/3+}$ et $\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i12}\}^{3+/4+}$ ($a = -0,0586$ et $-0,0579$ respectivement).

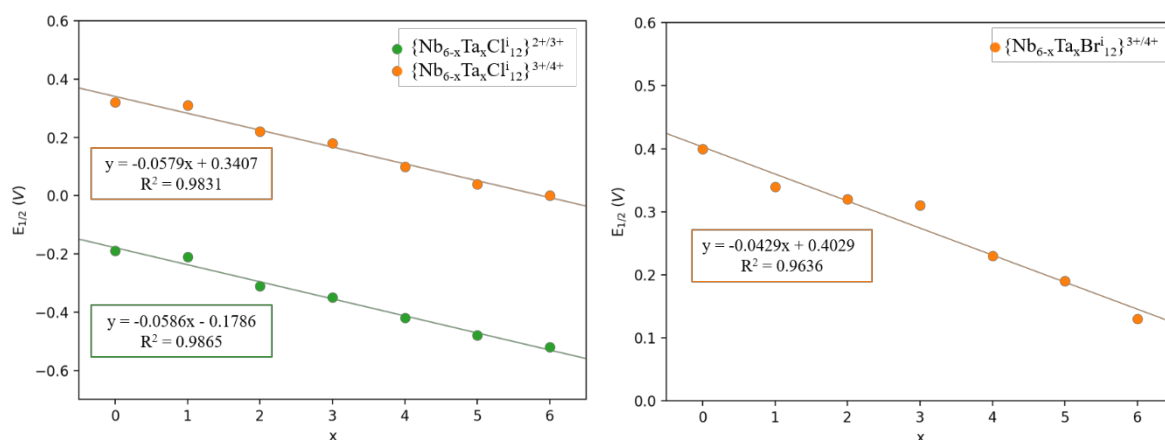


Figure 60. Représentation des potentiels de demi-vagues $E_{1/2}$ des couples redox $\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i12}\}^{2+/3+}$ (gauche, vert) $\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i12}\}^{3+/4+}$ (gauche, orange) et $\{Nb_{6-x}Ta_xBr^{i12}\}^{3+/4+}$ (droite, orange) en fonction de la valeur de x .

La détermination des propriétés électrochimiques des composés bromés est relativement plus compliquée. Nous avons vu précédemment que les oxydations des motifs $\{M_6Br^{i_{12}}\}^{2+} \rightarrow \{M_6Br^{i_{12}}\}^{3+} + 1 e^-$ ($M = Nb, Ta$) ne sont pas réversibles. Nous retrouvons également une oxydation non réversible pour les motifs $\{Nb_{6-x}Ta_xBr^{i_{12}}\}^{2+} \rightarrow \{Nb_{6-x}Ta_xBr^{i_{12}}\}^{3+} + 1 e^-$. Nous observons également la formation d'un précipité de couleur vert pâle après plusieurs cycles. Cette espèce insoluble présente un cœur $\{Nb_{6-x}Ta_xBr^{i_{12}}\}^{2+}$ et peut correspondre à $(TBA)_4[\{Nb_{6-x}Ta_xBr^{i_{12}}\}Br^a_6]$. Comme pour les motifs chlorés, nous observons aussi un élargissement des vagues d'oxydation et de réduction qui peut être interprété par la présence de plusieurs motifs à clusters en solution et de compositions correspondant aux valeurs $x+1$ et $x-1$.

Assez logiquement, les composés à clusters $(TBA)_2[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ de VEC = 14 et $(TBA)_3[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ de VEC = 15 conservent leur degré d'oxydation au potentiel d'équilibre (avant de démarrer la mesure). Cependant, nous avons vu dans le chapitre 2 (III – 2) qu'à couple redox identique on a $E_{1/2}(Nb_6Br^{i_{12}}) > E_{1/2}(Nb_6Cl^{i_{12}}) > E_{1/2}(Ta_6Br^{i_{12}}) > E_{1/2}(Ta_6Cl^{i_{12}})$. Il est donc assez surprenant de n'avoir aucun composé chloré basé sur des motifs à VEC = 14 alors qu'il en existe deux bromés ($(TBA)_2[\{Nb_2Ta_4Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$ et $(TBA)_2[\{Nb_1Ta_5Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$). Pour autant, les valeurs de potentiels d'équilibres sont cohérentes avec ce qui avait été observé pour les composés à clusters homométalliques. À valeur de x constante, nous observons que $E_{1/2}(Nb_{6-x}Ta_xBr^{i_{12}}) > E_{1/2}(Nb_{6-x}Ta_xCl^{i_{12}})$.

III – 3 Propriétés spectroscopiques vibrationnelles des motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$

Les propriétés spectroscopiques vibrationnelles (IR et Raman) et les propriétés optiques (UV-Vis) des motifs à clusters hétérométalliques devraient être différentes pour chaque composition puisqu'elles sont le reflet de la structure électronique de chacun. Nous avons vu qu'une substitution des ligands ou qu'un changement de géométrie lié à une déformation suite à l'oxydation du motif à cluster entraîne un décalage des bandes d'absorption ou l'apparition de nouvelles bandes. Afin de comparer les propriétés spectroscopiques des motifs à clusters hétérométalliques $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$ ($X = Cl, Br ; 1 \leq x \leq 5$) à celles des motifs à clusters homométalliques ($x = 0$ et 6), des mesures expérimentales et des calculs théoriques ont été réalisés et confrontés à ceux présentés dans le chapitre 2.

III – 3 – i Spectroscopie IR

Les données d'absorption infrarouge rapportées précédemment par Preetz et Harder^[48] ne concernent que les composés à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i_{12}}\}Br^{a_2}(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$. Ils ne sont donc pas directement comparables aux données des composés à clusters synthétisés lors de ces travaux de thèse. Cependant il est possible, comme dans les paragraphes précédents de comparer les spectres IR avec ceux des composés à clusters homométalliques (chapitre 2, III – 3 – i).

Tableau 28. Fréquences des maxima des bandes d'absorption infrarouge (cm^{-1}) des composés $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$.

– absente ; * = épaulement ; rouge = intense ; vert = moyennement intense ; bleu = peu intense. Les fréquences calculées, à partir des motifs $[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]^{4+}$, sont indiquées entre parenthèses.

$K_4[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$	323 (312)	274 (247)	234 (-)	195, 180 (209)	138 (149)
$K_4[\{Nb_5Ta_1Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$	322 (310)	278 (249)	236 (212)	197, 180 (199)	139 (153)
$K_4[\{Nb_4Ta_2Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$	316 (308-288)	278 (246)	236, 217 (212)	192 (178)	136 (160, 155, 143)
$K_4[\{Nb_3Ta_3Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$	309* (302, 295*)	277 (249)	233, 217 (205)	198, 177 (180)	139 (152, 141)
$K_4[\{Nb_2Ta_4Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$	308 (306, 294)	276 (244)	236, 218 (215)	194, 173 (177)	139 (159, 143)
$K_4[\{Nb_1Ta_5Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$	334, 306 (310, 293)	275 (244)	238, 214 (212)	190, 172 (176)	137 (158, 147)
$K_4[\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$	300 (291)	274 (240)	212 (-)	172 (175)	140 (151)
$K_4[\{Nb_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	-	257 (241)	205 (-)	195*, 171* (189)	137 (-)
$K_4[\{Nb_5Ta_1Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	-	257 (263, 242)	206 (226)	194 (195, 187)	137 (160, 147)
$K_4[\{Nb_4Ta_2Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	-	256 (242)	210 (205)	189 (194)	141 (167, 138)
$K_4[\{Nb_3Ta_3Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	-	253* (258, 232)	207 (212)	185 (192, 177)	150, 138 (155, 144)
$K_4[\{Nb_2Ta_4Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	-	256* (242)	210 (206)	184 (165)	151, 137 (141)
$K_4[\{Nb_1Ta_5Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	-	261 (249)	219 (213, 2017)	184 (188)	147, 129 (165)
$K_4[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	-	-	216 (207)	178 (164)	139 (141)

Les maxima des spectres FIR mesurés sur les poudres « brute de synthèse » contenant les composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ ($X = Cl, Br ; 0 \leq x \leq 6$) sont regroupés dans le tableau 28. Ils sont comparés aux maxima obtenus par simulation des motifs $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^{4+}$. Globalement, les spectres expérimentaux sont en accord avec ceux obtenus par le calcul et évoluent de manière logique vis-à-vis des spectres de $K_4[\{Nb_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ et $K_4[\{Ta_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$. Cependant, la présence de plusieurs clusters de la forme $\{Nb_{6-x}Ta_x\}$ dans chaque poudre a pour effet d'élargir les bandes et d'en augmenter le nombre.

En ce qui concerne les aquo-complexes, il a été mentionné que Preetz et Harder^[48] ont reporté les spectres infrarouges des composés à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i_{12}}\}Br^{a_2}(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ (avec $X^i \neq X^a$). Le nombre élevé de vibrations entre 100 et 400 cm^{-1} rend l'analyse et l'attribution des bandes plus compliquée. Afin de réduire le nombre de vibrations, les propriétés spectroscopiques simulées des motifs $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ ($X = Cl, Br$) ont été calculés avec les procédures évoquées dans

le chapitre 2 (III – 3 – i). Les spectres simulés présentent également de nombreuses vibrations sans évolution évidente d'un motif à un autre. En revanche, les vibrations actives en Raman sont moins nombreuses et seront étudiées dans la partie suivante, par une approche combinée expérimentale et théorique.

III – 3 – i Spectroscopie Raman

Les différents composés à clusters hétérométalliques synthétisés sont caractérisés par spectroscopie Raman, complémentaire à l'absorption infrarouge, de manière à obtenir leur signature et de la comparer à celles des composés à clusters homométalliques.

Les spectres Raman mesurés des poudres « brute de synthèse » contenant les composés à clusters hétérométalliques $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ ($X = Cl, Br ; 1 \leq x \leq 5$) sont représentés sur la figure 61 et les maxima sont regroupés dans le tableau 29. Afin de suivre l'évolution des spectres en fonction de la valeur de x , les spectres et les maxima des composés limites ($x = 0$ et $x = 6$) sont rappelés. Le décalage de certains pics d'absorption et l'apparition ou la disparition d'autres pics d'absorption en fonction de la valeur de x valide l'existence de motifs à clusters différents dans les poudres « brute de synthèses ». Cependant, l'élargissement de certaines bandes confirme la présence de plusieurs motifs correspondants aux compositions $(x-1)$, x et $(x+1)$ au sein d'une même synthèse, comme cela avait été détecté par spectrométrie de masse et confirmé par les mesures de voltamétrie cyclique. Par exemple, dans le cas de la série chlorée, le pic à 198 cm^{-1} (pour $x = 0$) s'élargit et se décale vers les plus petits nombres d'ondes (pour $x = 1$ et 2). Puis le pic devient de plus en plus fin (de $x = 3$ à $x = 5$) jusqu'à la disparition totale de l'épaulement (pour $x = 6$). Le spectre de $K_4[\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ ($x = 6$) est caractérisé par un pic fin et intense à 185 cm^{-1} . Les bandes des spectres de la série bromée sont globalement plus larges et moins bien définies que celles de la série chlorée. Cela peut s'expliquer par la présence d'impuretés (KBr, Nb et Ta) en quantités plus grandes comme nous l'avons vu lors de l'analyse des diffractogrammes.

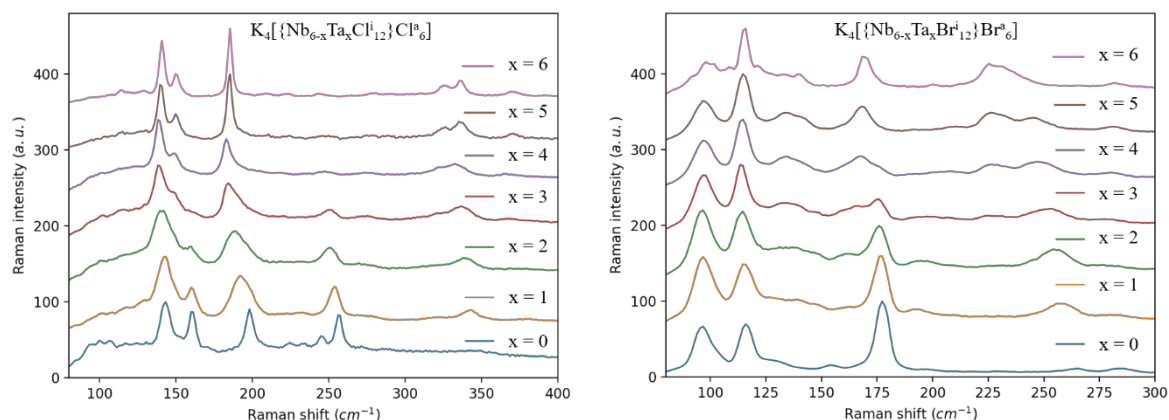


Figure 61. Spectres Raman mesurés des poudres « brute de synthèse » contenant les composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$, avec X = Cl (gauche) et X = Br (droite). Les lignes de base des spectres sont modifiées de manière à faciliter la comparaison entre les composés à clusters.

Tableau 29. Maxima relevés sur les spectres Raman dans l'infrarouge lointain (cm^{-1}) pour les composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$. – absente ; * = épaulement ; rouge = intense ; vert = moyennement intense ; bleu = peu intense.

$K_4[\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$	-	256, 245	198	160	143
$K_4[\{Nb_5Ta_1Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$	342	253	191	160	143
$K_4[\{Nb_4Ta_2Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$	339	250	189	160	140
$K_4[\{Nb_3Ta_3Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$	336*	250	184	148	139
$K_4[\{Nb_2Ta_4Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$	332, 322	247	182	149	139
$K_4[\{Nb_1Ta_5Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$	336, 326	-	185	149	140
$K_4[\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$	336, 326	-	185	150	141

$K_4[\{Nb_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	284, 264	177	-	115	96
$K_4[\{Nb_5Ta_1Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	258	177	-	115	96
$K_4[\{Nb_4Ta_2Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	255	176	-	114	96
$K_4[\{Nb_3Ta_3Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	253	175*	134*	114	97
$K_4[\{Nb_2Ta_4Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	247, 227	167*	134*	114	97
$K_4[\{Nb_1Ta_5Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	246, 226	168	141, 133	114	97
$K_4[\{Ta_6Br^{i_{12}}\}Br^a_6]$	227	169	140, 133	115	97

De la même manière, les composés à clusters $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ ont été caractérisés par spectroscopie Raman. Les spectres enregistrés sont reportés sur la figure 62. Les lignes de base des spectres sont modifiées de manière à faciliter la comparaison entre les composés à clusters et leurs maxima dans le tableau 30. Le degré d'oxydation reste constant au sein de la série $(TBA)_3[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ pour $1 \leq x \leq 5$, ainsi que pour $x = 0$ (VEC = 15). En revanche, pour $x = 6$, le composé à cluster obtenu est $(TBA)_2[\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ de VEC = 14. Comparer le spectre Raman de $(TBA)_2[\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}Cl^a_6]$ au reste de la série est donc moins pertinent puisqu'il existe un décalage des bandes en fonction du degré d'oxydation.

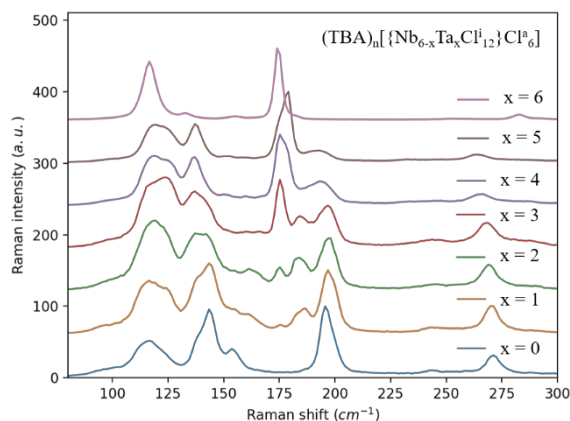


Figure 62. Spectres Raman mesurés des composés à clusters $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{12}\}Cl^a_6]$. Les lignes de base des spectres sont modifiées de manière à faciliter la comparaison entre les composés à clusters.

Tableau 30. Maxima relevés sur les spectres Raman dans l'infrarouge lointain (cm^{-1}) pour les composés $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{12}\}Cl^a_6]$. – absente ; * = épaulement ; rouge = intense ; vert = moyennement intense ; bleu = peu intense.

$(TBA)_3[\{Nb_6Cl^{12}\}Cl^a_6]$	270	195	-	-	154	143*	116*
$(TBA)_3[\{Nb_5Ta_1Cl^{12}\}Cl^a_6]$	270	196	186	174	161	143, 138	116*
$(TBA)_3[\{Nb_4Ta_2Cl^{12}\}Cl^a_6]$	269	197	183	174	161	142, 137	119*
$(TBA)_3[\{Nb_3Ta_3Cl^{12}\}Cl^a_6]$	268	197	184	175	-	136*	121*
$(TBA)_3[\{Nb_2Ta_4Cl^{12}\}Cl^a_6]$	265	193	-	175	-	136	120*
$(TBA)_3[\{Nb_1Ta_5Cl^{12}\}Cl^a_6]$	264	192	-	178	-	137	120
$(TBA)_2[\{Ta_6Cl^{12}\}Cl^a_6]$	282	-	-	174	-	132	116

Les spectres Raman évoluent en fonction de la valeur de x , *i.e.* une partie des pics caractéristiques du composé $(TBA)_3[\{Nb_6Cl^{12}\}Cl^a_6]$ disparaissent au profit de nouveaux pics lorsque x augmente. Contrairement à la série $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{12}\}Cl^a_6]$, la largeur des pics reste constante en fonction de x , en accord avec la pureté des composés. Cependant, il est assez difficile de conclure si le spectre mesuré correspond à la présence d'un ou de plusieurs motifs à clusters. Les spectres Raman de la série $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{12}\}Cl^a_6]$ sont enregistrés sur des cristaux dont la structure a été résolue par DRX sur monocristal. Ces cristaux sont obtenus après des processus de solubilisation qui n'affectent pas la composition chimique du cœur $\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{12}\}$, mais seulement son degré d'oxydation ou ses ligands apicaux. Il semble cohérent de retrouver plusieurs motifs à clusters, comme cela a été démontré en spectrométrie de masse. Néanmoins, la proportion des différents motifs à clusters peut être modérément affectée lors de la métathèse à cause d'éventuelles différences de solubilité entre les motifs.

III – 4 Propriétés optiques des motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^{n-}$

Dans le cadre d'une utilisation des clusters de métaux de transition en tant que matériaux à contrôle solaire, leur efficacité va dépendre principalement du spectre d'absorption associé au composé à cluster. Pour rappel, le matériau idéal doit posséder une large fenêtre de transparence dans la zone des longueurs d'ondes correspondant au visible, ainsi qu'une forte absorption dans l'UV et le NIR. Les spectres d'absorption UV-Vis simulés des motifs à cluster $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ sont calculés par la méthode TD-DFT, et représentés sur la figure 55 (chapitre 2, IV). L'objectif est de mettre en évidence les propriétés intrinsèques des nouveaux composés à clusters obtenus par chimie du solide et de faire ressortir les motifs à clusters les plus intéressants en matière d'application pour le contrôle solaire.

Expérimentalement, les poudres « brute de synthèse » contenant les composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ ($X = Cl, Br$) sont dissoutes dans l'eau ou dans l'acétone. Après filtration, les solutions sont ensuite caractérisées par spectrométrie UV-Vis. Les spectres UV-Vis de l'ensemble des séries chlorées et bromées sont représentés sur la figure 63. Ils sont normalisés par rapport au pic intense situé dans l'UV.

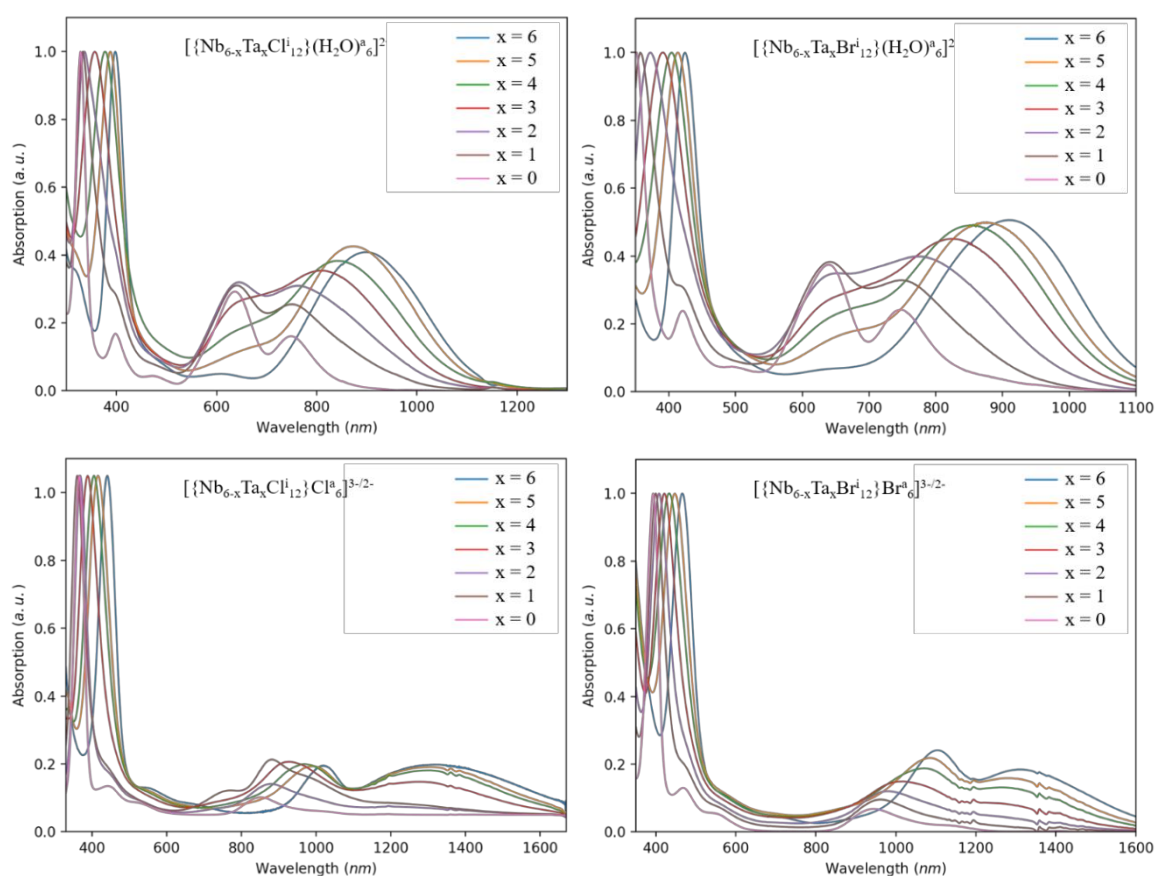


Figure 63. Spectres d'absorption UV-Vis des composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ après dissolution dans l'eau (haut) ou l'acétone (bas), avec $X = Cl$ (gauche) ou $X = Br$ (droite).

Pour faciliter l'analyse et la compréhension des spectres, les spectres des motifs à clusters homométalliques ($x = 0$ et $x = 6$) sont rappelés. Les spectres d'absorption UV-Vis sont différents en fonction de x , certains pics étant plus décalés que d'autres. Les spectres UV-Vis des motifs à clusters hétéométalliques ont des allures intermédiaires à celles observées pour les motifs à clusters homométalliques, comme prédit lors des simulations par TD-DFT (Figure 55). Cependant, comme nous allons le démontrer plus bas, l'allure des spectres des motifs à clusters hétérométalliques ne correspond pas à une superposition pondérée des spectres des motifs à clusters homométalliques.

Les travaux de Preetz et Harder^[48] concernant la synthèse de composés à clusters hétérométalliques mentionnent la présence d'isomères pour $x = 2, 3$ et 4 . Lors de la simulation des spectres UV-Vis par TD-DFT, différentes géométries ont été optimisées, de manière à explorer les spectres UV-Vis des isomères *cis/trans* (pour $x = 2$ et 4) et *fac/mer* (pour $x = 3$). Les spectres simulés des motifs $[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i_{12}}\}(H_2O)_6]^{2+}$ pour $2 \leq x \leq 4$ sont comparés aux spectres expérimentaux (Figure 64).

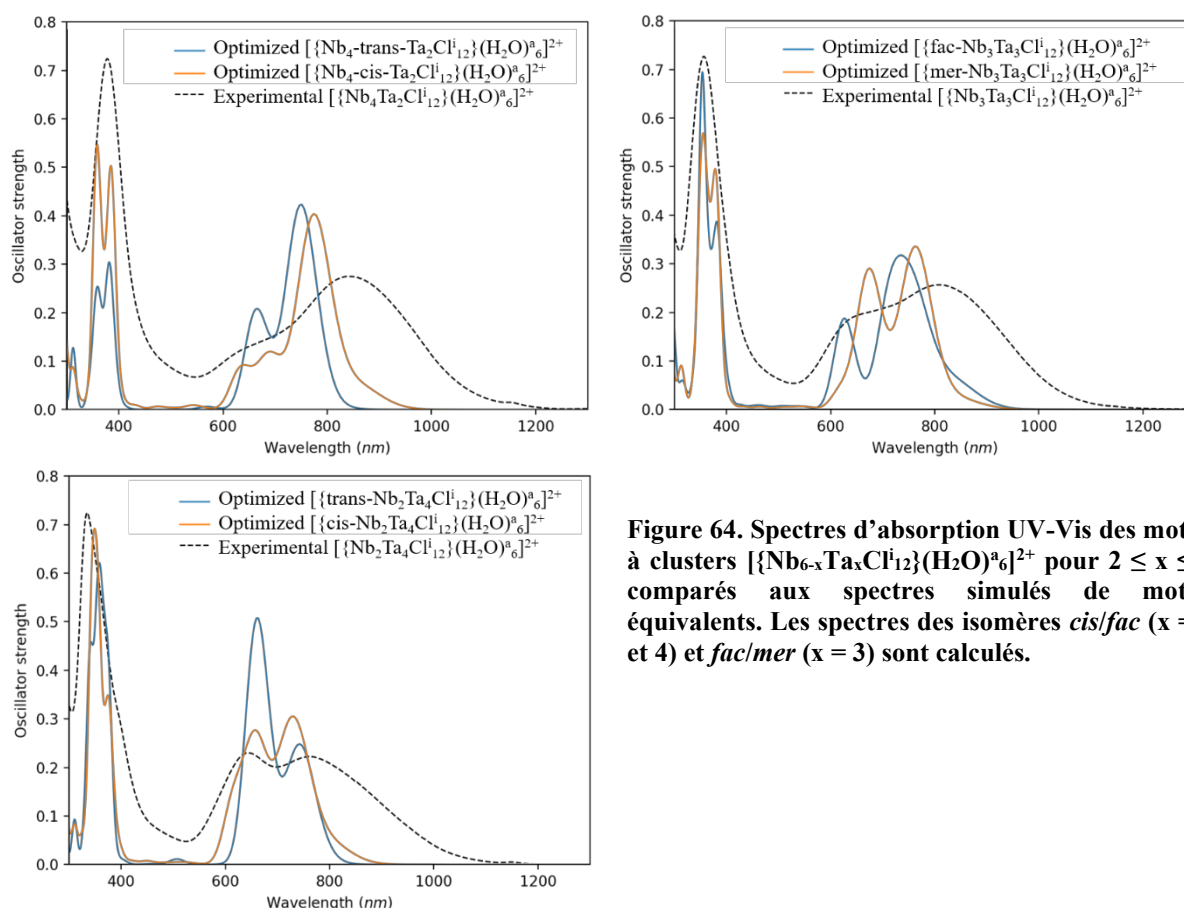


Figure 64. Spectres d'absorption UV-Vis des motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i_{12}}\}(H_2O)_6]^{2+}$ pour $2 \leq x \leq 4$ comparés aux spectres simulés de motifs équivalents. Les spectres des isomères *cis/fac* ($x = 2$ et 4) et *fac/mer* ($x = 3$) sont calculés.

Les pics observés expérimentalement sont trop larges pour pouvoir affirmer qu'un seul motif isomère est présent en solution. De plus, à valeur constante de x , les spectres UV-Vis simulés sont assez similaires. En revanche, lorsque l'on compare ces spectres simulés avec ceux du reste de la

série $[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ ($0 \leq x \leq 6$), les spectres des isomères *trans* et *fac* sont en meilleurs adéquations que ceux des spectres *cis* et *mer* respectivement (Figure 65). Plus généralement, les simulations par les méthodes DFT et TD-DFT réalisées à partir des géométries *trans* et *fac* sont plus proches des résultats expérimentaux. Sur cette base et pour faciliter la lisibilité, les isomères *trans* et *fac* uniquement seront présentés lors de ces travaux.

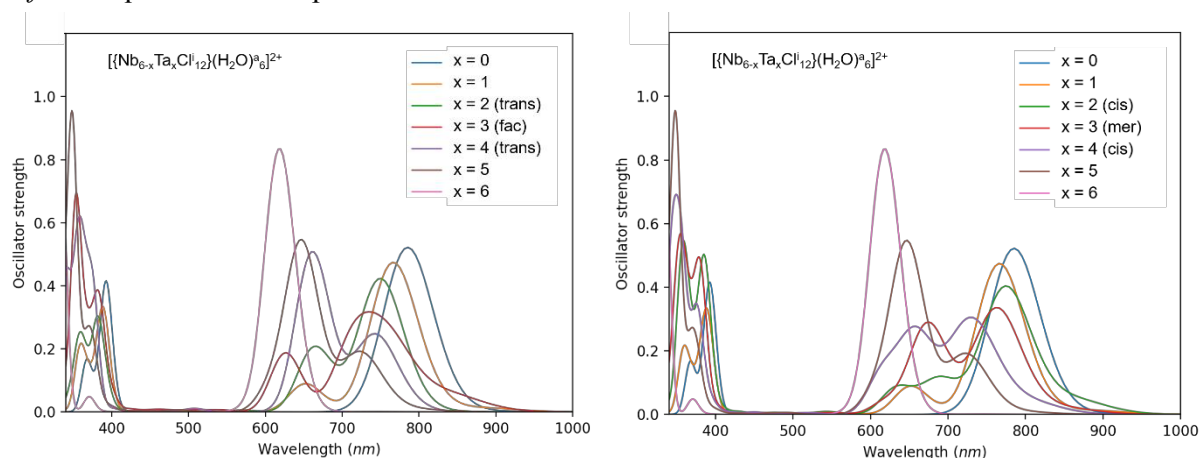


Figure 65. Spectres d'absorption UV-Vis simulés des motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ ($0 \leq x \leq 6$) avec les isomères *trans/fac* (gauche) et *cis/mer* (droite).

La caractérisation par spectroscopie vibrationnelle permet de mettre en évidence l'obtention de nouveaux composés à clusters, aux propriétés intrinsèques qui sont différentes de la simple combinaison des propriétés des composés à clusters homométalliques. Pour le mettre en évidence, un mélange équimolaire de $K_4[\{Nb_6Br^{i12}\}Br^a_6]$ et $K_4[\{Ta_6Br^{i12}\}Br^a_6]$ est dissous dans l'eau, agité pendant 24 heures, filtré, puis caractérisé par spectrométrie UV-Vis. La même expérience est réalisée à partir de la poudre « brute de synthèse » contenant le composé à cluster $K_4[\{Nb_3Ta_3Br^{i12}\}Br^a_6]$. Les spectres sont présentés sur la figure 66.

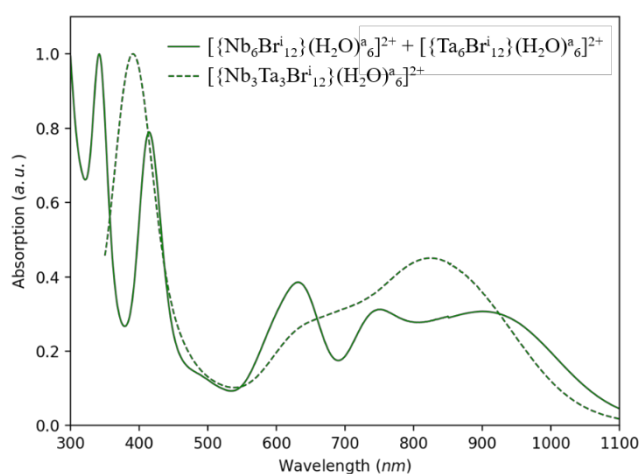


Figure 66. Spectres d'absorption UV-Vis du motif à cluster $[\{Nb_3Ta_3Br^{i12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ (- -) et du mélange équimolaire de motifs à clusters $[\{Nb_6Br^{i12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ et $[\{Ta_6Br^{i12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ (-).

Le spectre d'absorption UV-Vis du motif à cluster $[\{Nb_3Ta_3Br^{i_{12}}\}(H_2O)_6]^{2+}$ présente de nouvelles bandes d'absorption. Ces bandes sont différentes d'une superposition des pics d'absorption du mélange équimolaire. Le pic présent dans la zone des UV est plus large que pour les motifs à clusters homométalliques.

L'obtention de composés à clusters hétérométalliques permet d'élargir la fenêtre de transmission dans le visible, tout en présentant une forte absorption dans l'UV et le NIR. Pour rappel, l'objectif est d'obtenir un motif à cluster capable de combiner les propriétés d'absorption des rayonnements dans le NIR des clusters $\{Nb_6\}$ et celles d'absorptions dans l'UV des clusters $\{Ta_6\}$. D'après les simulations par la méthode TD-DFT et les caractérisations spectroscopiques, les motifs à clusters $[\{Nb_5Ta_1X^{i_{12}}\}(H_2O)_6]^{2+}$ et $[\{Nb_4Ta_2X^{i_{12}}\}(H_2O)_6]^{2+}$ ($X = Cl, Br$) sont les candidats les plus propices pour une application de contrôle solaire (Figure 67).

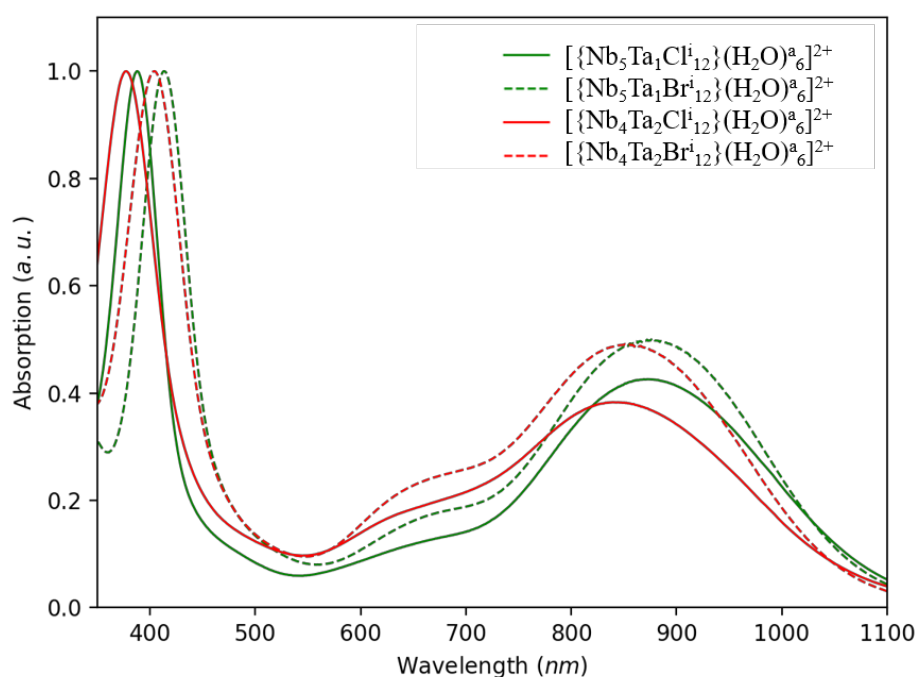


Figure 67. Spectres d'absorption UV-Vis des motifs à clusters $[\{Nb_5Ta_1X^{i_{12}}\}(H_2O)_6]^{2+}$ (vert) et $[\{Nb_4Ta_2X^{i_{12}}\}(H_2O)_6]^{2+}$ (rouge), avec $X = Cl$ (—) ou $X = Br$ (- -).

À valeur constante de x ($x = 1$ ou 2), les pics d'absorptions au-delà de 550 nm ne sont pas impactés par la nature des ligands inneres ($X^i = Cl, Br$). Par contre, la bande d'absorption dans l'UV est plus ou moins décalée en fonction de la nature des ligands inneres, comme cela avait déjà été mentionné pour les motifs à clusters hétérométalliques. L'intégration des composés à clusters dans des composites sera étudiée dans le prochain chapitre. L'étude sera réalisée principalement sur les composés à clusters présentant le cœur $\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i_{12}}\}$, avec $x = 0, 1$ et 2 .

IV - Conclusion

Ce troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats concernant les composés à clusters hétérométalliques à base de niobium et de tantale. Les synthèses des composés $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ ($X = Cl, Br ; 1 \leq x \leq 5$) ainsi que celles des dérivés $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^{a_2}(H_2O)^{a_4}] \cdot 4H_2O$ et $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ sont justifiées par la recherche de nouvelles propriétés intrinsèques. Dans la continuité du chapitre 2, ces différents composés à clusters ont été caractérisés par spectrométrie de masse, par voltammétrie cyclique et par spectroscopies (IR, Raman, UV-Vis). Les résultats obtenus sont directement comparés avec ceux des composés à clusters homométalliques.

Nous avons vu au travers de ce chapitre qu'il était possible de synthétiser de nouveaux composés à clusters hétérométalliques. Cependant, la synthèse par chimie du solide à haute température conduit à la formation concomitante des compositions $(x-1)$, x et $(x+1)$. La composition formée majoritairement correspond à la valeur de x ciblée. Cela a été mis en évidence par DRX sur monocristal des composés à clusters $(TBA)_n[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ ($X = Cl, Br ; n = 2$ ou 3) ainsi que lors des mesures électrochimiques et spectroscopiques. À partir des composés à clusters hétérométalliques $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$, nous avons montré que les phénomènes de substitution des ligands apicaux et d'oxydation des clusters sont similaires à ceux des composés à clusters homométalliques. Une partie des propriétés physico-chimiques des composés à clusters hétérométalliques ont été déterminées et s'avèrent être intermédiaires à celles des clusters homométalliques, à ligands et degré d'oxydation constant. Par exemple, les valeurs de potentiels des couples redox $\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}^{2+/3+}$ sont comprises entre celles des couples $\{Nb_6X^{i_{12}}\}^{2+/3+}$ et $\{Ta_6X^{i_{12}}\}^{2+/3+}$ et évoluent linéairement en fonction de la valeur de x . Concernant, les spectres d'absorption UV-Vis, la transparence dans le visible et l'absorption dans l'UV et le NIR dépendent de x . Puisque c'est une caractéristique qui nous intéresse particulièrement pour la réalisation de matériaux à contrôle solaire, la valeur de x doit être choisie en conséquence. Il est important de rappeler que les propriétés sont intermédiaires et intrinsèques à celles des motifs à clusters homométalliques. L'obtention de composites à base de composés à clusters sera étudiée dans le chapitre 4, en se basant sur les résultats obtenus dans ce chapitre. À partir des résultats obtenus dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur les composés à clusters présentant un cœur $\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{i_{12}}\}$, avec $x = 0, 1$ et 2 , car ils présentent la meilleure absorption dans le NIR et la plus grande transparence dans le visible.

Chapitre 4 – Élaboration de composites pour le contrôle solaire à base de clusters octaédriques de niobium ou de tantale

I – Introduction

Dans les chapitres 2 et 3, nous avons mis en évidence les phénomènes de substitution et d'oxydation subis par les composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ ($X = Cl, Br ; 0 \leq x \leq 6$), et en particulier pour les motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]^{4+}$, lorsqu'ils sont mis en solution. Ces phénomènes varient en fonction de la composition chimique du motif, de la nature du solvant utilisé ou du pH de la solution. Puisque nous cherchons à utiliser ces composés à clusters pour réaliser un matériau à contrôle solaire, il est important d'adapter les protocoles de synthèse afin de contrôler les propriétés optiques des motifs $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ depuis la synthèse à l'état solide jusqu'à l'intégration dans une matrice et *in fine* la mise en forme du composite.

Nous avons vu dans le chapitre 1 (IV) qu'il existait différentes techniques d'élaboration physique et chimique quant à la réalisation de matériaux à contrôle solaire. Dans notre cas, les composés à clusters se comportent comme des solides ioniques lorsqu'ils sont dissous. La séparation des cations et des anions en solution facilite l'intégration des composés à clusters dans une matrice de type sol-gel ou polymère par procédé de dépôt par voie liquide. Cependant, la fabrication d'un composite peut nécessiter l'utilisation d'un solvant spécifique ou d'un pH précis qui ne doivent pas altérer les propriétés d'absorption du motif à cluster.

Ce quatrième chapitre porte principalement sur l'élaboration de composites à clusters, notés clusters@SiO₂-PEG et clusters@PVP où les motifs à clusters $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ sont intégrés respectivement dans une matrice silice-poly(éthylène glycol) (PEG) et une matrice polyvinylpyrrolidone (PVP). La matrice silice-PEG est une matrice hybride organique/inorganique obtenue par procédé de type sol-gel et le PVP est un polymère organique commercial. Ces matrices répondent à des critères compatibles avec une application en contrôle solaire (transparence, mise en œuvre, coût...) et donc potentiellement d'intérêt pour la société Saint-Gobain. Les procédés d'intégration et de mise en forme ne doivent pas impacter les propriétés optiques des motifs à clusters. Nous nous focaliserons en particulier sur l'optimisation du processus d'incorporation des composés à clusters afin de contrôler le degré d'oxydation des motifs $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6]$ et donc leurs propriétés optiques. Notons que des travaux portant sur l'intégration des clusters dans une matrice polymère à base de poly méthacrylate acrylique (PMMA) ont été réalisés au sein de l'équipe CSM dans le cadre des travaux de collaboration avec Saint-Gobain et le LINK. Un manuscrit dont je suis co-auteur présentant ces travaux vient d'être soumis. Ces résultats ne sont pas exposés dans ce manuscrit mais peuvent être consultés dans l'annexe 4. La dernière partie de ce chapitre concernera l'évaluation des performances des propriétés optiques des films contenant les motifs à clusters pour des applications de vitrage à contrôle solaire, en fonction de la nature du couple M/X

et du degré d'oxydation des motifs. Nous donnerons en particulier les différents paramètres T_{vis} , T_{sol} (chapitre 1, IV – 1) et CIE en fonction de la composition des clusters et de la nature des matrices. Nous nous focaliserons principalement sur l'intégration des motifs à clusters présentant les cœurs $\{Nb_{6-x}Ta_xCl_{12}\}^{n+}$ et $\{Nb_{6-x}Ta_xCl_{12}\}^{n+}$ avec $x = 1$ et 2 car ils présentent les meilleures potentialités pour le contrôle solaire (bonne absorption dans le NIR et une importante transparence dans le visible, voir chapitre 3).

II – Incorporation des composés à clusters dans une matrice hybride de type silice-PEG par procédé sol-gel

II – 1 Présentation

Il existe un très grand nombre de matériaux composites fonctionnels hybrides organiques-inorganiques dont les propriétés atteignent voire surpassent les propriétés des matériaux « classiques » que sont les métaux, les céramiques ou les plastiques.^[170] Les applications associées à ces matériaux hybrides sont très nombreuses : santé, stockage d'énergie, microélectronique... Il est possible de moduler les propriétés des matériaux hybrides à l'échelle moléculaire afin d'obtenir des matériaux en adéquation avec l'application recherchée. Par exemple, l'utilisation de polymères peut apporter de la souplesse ou de la stabilité au matériau hybride. En revanche, l'utilisation de matériaux inorganiques peut rendre le matériau hybride plus résistant ou conducteur par exemple. De la même manière, des matrices hybrides ont été développées dans le but d'associer plusieurs propriétés ou d'améliorer les propriétés du matériau de base. Il est alors possible d'obtenir des matrices hybrides transparentes dont l'adhésion, la protection à la corrosion ou l'aspect esthétique ont été modifiés ou améliorés.^[171]

Dans notre cas, il est important de choisir une matrice adaptée et compatible avec le composé à intégrer avant d'optimiser le protocole d'intégration. Notre choix s'est porté sur la matrice silice-poly(éthylène glycole) (PEG). Il est justifié par le fait que ce polymère hybride organique-inorganique est transparent dans le visible et qu'il présente de bonnes propriétés mécaniques et d'adhésion à une surface de silice. L'utilisation de ce type de polymère permet d'augmenter l'élasticité, l'adhésion et l'hydrophilicité de matrice de type silice.^[172, 173] Le PEG est souvent utilisé dans le domaine médical et cosmétique. En effet, ses propriétés hydrosolubles et liposolubles permettent d'épaissir ou de gélifier les formulations dans lesquels il est utilisé. Il existe différents types de PEG qui sont différenciés par les longueurs des chaînes macromoléculaires qui les constituent en fonction de la valeur de n indiquant le nombre d'entités monomère dans la chaîne

(Figure 68). Les différents types de PEG sont donc généralement associés à leur masse molaire. Par exemple, le PEG noté PEG-600 correspond à un PEG de masse molaire moyenne de 600 g.mol⁻¹. De plus, les chaînes de PEG sont des entités connues pour complexer des petits cations. Dans la matrice silice-PEG, le rôle des entités PEG est donc non seulement d'apporter de la souplesse et de l'élasticité entre les entités SiO₄ mais il peut être aussi de stabiliser les motifs à clusters de charge positive, ou les contre-cations (K⁺) dans notre cas.^[174–176]

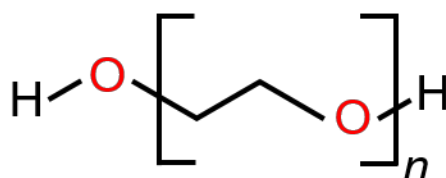
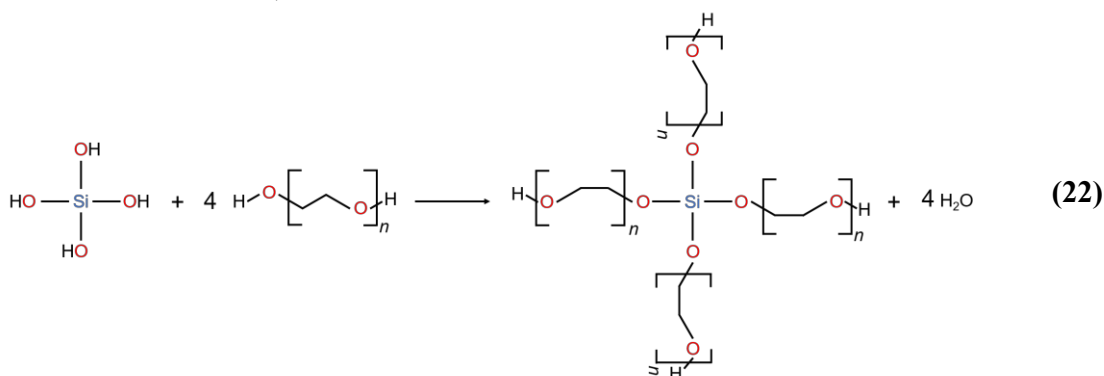
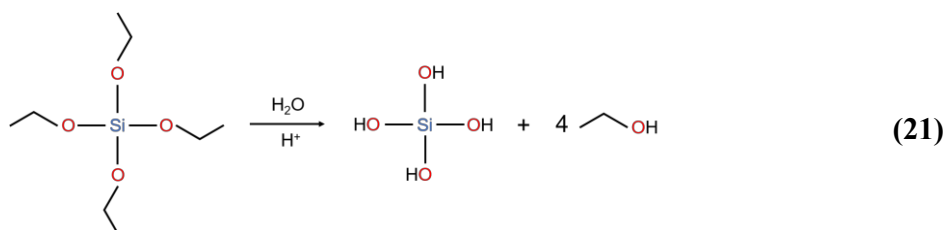


Figure 68. Structure du poly(éthylène glycol) (PEG) avec $n \geq 4$.

La synthèse de matrice hybride silice-PEG est basée sur des protocoles issus de la littérature et de l'expérience acquise dans l'équipe CSM.^[23, 177–182] La synthèse se déroule en deux étapes selon le « procédé sol-gel ». La première étape consiste en l'hydrolyse en milieu acide d'un alcoxyde de silicium, ici le tétraéthyle orthosilicate (Si(OC₂H₅)₄, TEOS), qui joue donc le rôle de précurseur de silice (équation 21). Les alcoxydes de silicium n'étant pas miscibles dans l'eau, leur solubilisation est réalisée à l'aide d'un co-solvant, généralement de même nature que l'alcool formé lors de l'hydrolyse. Nous privilégierons alors l'éthanol dans cette étude. L'hydroxyde de silicium (Si(OH)₄) réagit ensuite de manière spontanée pour former des ponts oxo entre les différentes entités ((OH)-Si-(OH)). Cette deuxième étape, appelée étape de condensation, est relativement lente en milieu acide. L'ajout d'un polymère tel que le PEG permet de le condenser aux précurseurs de silice (réaction 22). La solution ne gélifie qu'au bout de plusieurs semaines.



Pour une synthèse type, une vingtaine de millilitres d'une solution d'eau, éthanol, PEG et TEOS sont préparés en respectant un rapport molaire eau : éthanol : PEG : TEOS égal à 8 : 2 : 0,1 : 1. Le PEG utilisé lors des synthèses possède une masse molaire de 600 g.mol⁻¹. Dans un ballon, un mélange de 4,84 g (0,27 mol) d'eau et de 3,09 g (6,7.10⁻² mol) d'éthanol est mis sous agitation magnétique. Le pH est ensuite ajusté à pH = 2 à l'aide d'acide chlorhydrique à 37% massique. Puis, 2,02 g (3,4.10⁻³ mol) de PEG-600 sont ajoutés à la solution. Pour faciliter la manipulation du polymère, il peut être chauffé au-delà de sa température de fusion (20-25°C). L'agitation est maintenue jusqu'à homogénéisation, puis 7,00 g (3,4.10⁻² mol) de TEOS sont ajoutés. Le mélange d'environ 20 mL est d'abord biphasé avant de s'homogénéiser avec le temps (10 heures environ). L'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium est catalysée par l'acide chlorhydrique, ce qui entraîne un échauffement de la solution dans les premières minutes. Il est également possible de réaliser les étapes d'hydrolyse et de condensation en milieu basique, mais cela conduit à la formation de polymères à trois dimensions et à la formation de particules. En milieu acide, l'attaque des atomes de silicium se fait préférentiellement sur les atomes les moins substitués. Nous obtenons des polymères linéaires, propices à la formation de films. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 (III – 4 – iii), les motifs à clusters peuvent précipiter à partir d'un certain pH (*i.e.* ~ 6-7) suite à la formation de motifs neutres aquo-hydroxo. Ces motifs se dissolvent lorsque le pH devient basique. Le spectre d'absorption UV-Vis est alors impacté par le changement des ligands apicaux et/ou par l'oxydation des motifs à clusters liés à cette variation de pH (Figure 53, chapitre 2, III – 4 – iii). Pour ces diverses raisons, il sera préférable de travailler à pH acide.

Deux principales techniques de dépôt ont été étudiées lors de ces travaux de thèse : le dépôt par tire-film, à l'aide d'une barre de coating et le dépôt par « drop casting ». Pour cette deuxième technique, il est nécessaire de déposer la solution sur le substrat puis d'évaporer le solvant (à température ambiante ou par traitement thermique) afin d'obtenir un film.

Pour s'assurer de la bonne reproductibilité des dépôts réalisés à l'aide d'une barre de coating, un support en téflon a été usiné par Valérie Le Cam (ISCR – CSM). Le montage est représenté sur la figure 69. Le substrat de dimensions 10 cm × 15 cm est intercalé dans une cavité de manière à ce que la surface du substrat soit à la même hauteur que les « pieds » de la barre de coating (Figure 69). Il suffit ensuite de déposer la solution sur une extrémité du substrat et de faire coulisser la barre de coating pour homogénéiser le dépôt. La hauteur de la barre de coating permet de faire varier l'épaisseur du dépôt liquide entre 0 et 250 µm. Néanmoins, l'épaisseur du film final dépend de deux autres facteurs : i) l'épaisseur de départ de liquide, ii) le rapport entre la quantité de silice et la quantité de solvant (silice/solvant). Plus la concentration en silice est importante, plus l'épaisseur finale du film sera importante.

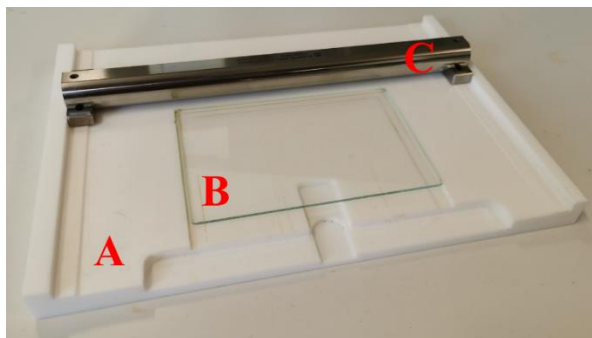


Figure 69. Montage de dépôt par tire-film. Support en téflon (A) (30 cm × 25 cm × 2 cm), substrat en verre (B) (15 cm × 10 cm × 0,2 cm) et barre de coating (C).

II – 2 Elaboration des composites clusters@SiO₂-PEG par intégration des composés à clusters dans une matrice SiO₂-PEG

L'intégration des composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i}_{12}\}X^a_6]$ ($X = Cl, Br ; 0 \leq x \leq 6$) dans la matrice SiO₂-PEG se fait selon un protocole dérivé de celui de la synthèse de la matrice SiO₂-PEG seule. Pour un volume total d'environ 20 mL, 200 mg de composés à clusters sont dissous dans le mélange acidifié eau-éthanol. La solution est alors mise sous agitation magnétique pendant 24 h, puis filtrée (0,2 μm). Le PEG et le TEOS sont ajoutés dans les mêmes conditions que pour la synthèse de la matrice seule. Notons qu'il est également possible d'utiliser les précurseurs de type aquo-complexe de la forme $\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i}_{12}\}X^a_2(H_2O)^a_4 \cdot 4H_2O$ à la place des composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i}_{12}\}X^a_6]$. Une fois l'homogénéisation de la solution atteinte, elle doit être utilisée avant l'étape de gélification, qui prend généralement 2 à 3 semaines. Les films sont obtenus par tire-film. Ils sont ensuite laissés à température ambiante pendant 24 heures de manière à évaporer le solvant et à former un film solide.

Cette méthode de dépôt est simple à mettre en place, mais trouve ses limites en termes de contrôle d'épaisseur. Dans le cas d'une matrice hybride SiO₂-PEG, la perte de masse 24 heures après le dépôt est d'environ 50% (équation 23) en accord avec les rapports molaires utilisés. Le type de barre de coating utilisé (0 – 250 μm) et la perte de masse associée au séchage limitent l'épaisseur théorique des films à 125 μm. Les premiers essais ont conduit à des films relativement fins (inférieurs à 20 μm) donc à une faible quantité de clusters (Figure 70).

$$\text{Masse sèche (\%)} = \frac{m(t=24h)}{m(t=0)} \times 100 \quad (23)$$



Figure 70. Photographie d'un film de $\{Nb_6Cl_{12}\}@SiO_2$ -PEG déposé sur un substrat en verre (10 cm × 10 cm).

La concentration en motifs à clusters étant limitée par la solubilité du composé à cluster dans le mélange eau-éthanol, il est possible d'éliminer, par évaporation, une partie du solvant afin de concentrer la solution après avoir ajouté le PEG et le TEOS. Pour rappel, l'épaisseur des dépôts réalisés à l'aide d'une barre de coating dépend de l'épaisseur du liquide déposé sur le substrat de verre. À l'aide d'un évaporateur rotatif, l'éthanol, puis une partie de l'eau distillée contenue dans la solution sont évaporés. La solution résultante est plus concentrée en motifs à clusters, mais elle est également plus visqueuse. Une solution de dépôt typique, décrite précédemment, possède une viscosité de 6,5 – 7,0 cP. En éliminant un pourcentage massique équivalent à 30 – 35 %, la solution devient trois à quatre fois plus visqueuse (valeurs mesurées : 18,4 et 22,7 cP). Il est difficile de contrôler avec précision la quantité de solvant évaporé, et donc la viscosité de la solution ce qui est assez problématique pour s'assurer une reproductibilité acceptable. Cependant, cette méthode est une méthode efficace pour obtenir des films plus épais et donc plus concentrés en motifs à clusters (Figure 71).



Figure 71. Photographies de films de $\{Nb_6Cl_{12}\}@SiO_2$ -PEG déposés sur un substrat en verre (15 cm × 10 cm).

Les propriétés optiques des films ont été évaluées en fonction de l'épaisseur en ajustant l'épaisseur de liquide à l'aide de la barre de coating, lors du dépôt (Figure 72). Les spectres en transmission obtenus sont en accord avec les spectres d'absorption présentés dans le chapitre précédent (chapitre 3, III – 4). Il est difficile de déterminer avec précision la nature des ligands apicaux une fois le film

formé, cependant, les positions des bandes dont les maxima sont à environ 400 et 900 nm confirment la présence de motifs à VEC = 16.

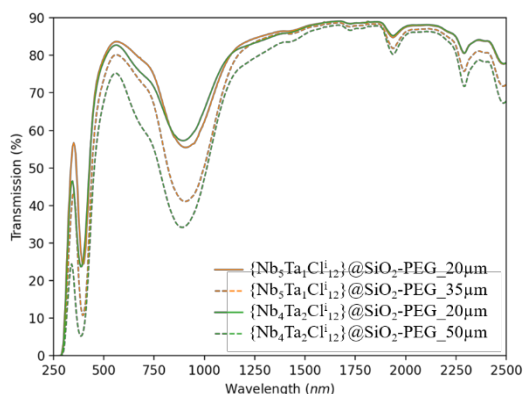


Figure 72. Spectres UV-Vis en transmission des films de $\{Nb_{6-x}Ta_xCl_{12}\}@SiO_2-PEG$ pour $1 \leq x \leq 2$.

En ce qui concerne les matrices hybrides SiO_2-PEG , la plupart des autres techniques de dépôt par voie liquide (spin-coating et dip-coating) n'ont pas permis l'obtention de films suffisamment épais. L'autre technique qui a été utilisée est la technique du « drop casting ». L'épaisseur des films ne dépend plus que du volume déposé sur la surface à recouvrir (et du rapport silice/solvant). Cette technique est simple et efficace, mais présente quelques limites vis-à-vis de la vitesse d'évaporation et de l'homogénéité du film, en particulier aux bords du substrat.

II – 3 Homogénéité des films hybrides clusters@ SiO_2-PEG

Visuellement, les films hybrides obtenus par la méthode tire-film ou la méthode « drop coating » semblent relativement homogènes sur le plan de l'épaisseur et de la concentration en cluster. Il est important de noter qu'il y a tout de même des imperfections liées aux effets de bords et aux conditions de manipulations. Afin d'évaluer et de quantifier ces phénomènes, des observations par différentes techniques d'imagerie ont été effectuées : microscope optique, microscopie électronique à balayage et microscopie électronique en transmission.

L'épaisseur des films est mesurée à l'aide d'un microscope optique au niveau de la tranche, à l'interface entre le substrat et le film, comme indiqué sur la figure 73. Puisque les spectres de transmission UV-Vis sont mesurés au centre de l'échantillon, l'épaisseur des films est évaluée au même endroit. Il est donc nécessaire de couper le substrat en deux pour réaliser la mesure d'épaisseur au niveau de la tranche. Les dépôts ont généralement été dupliqués de manière à « sacrifier » une partie des échantillons pour la mesure d'épaisseur.

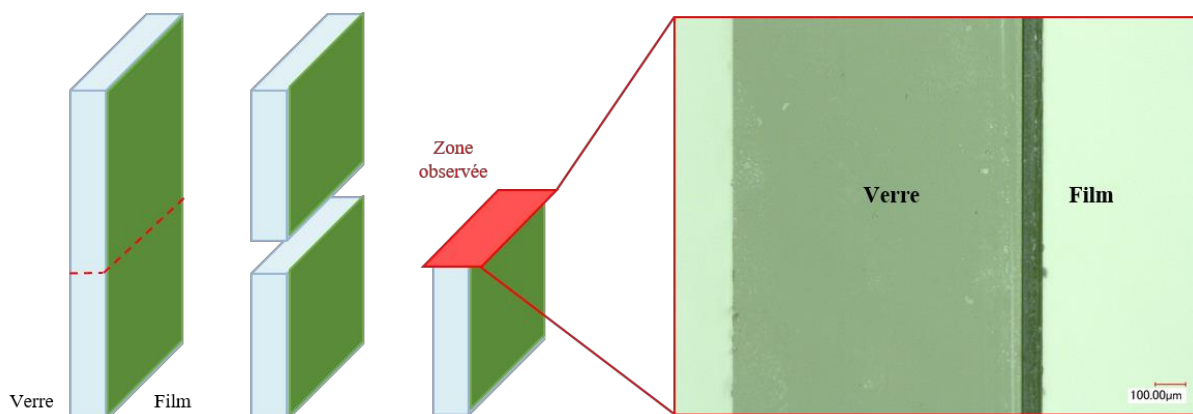


Figure 73. Schéma expliquant la manière dont les échantillons sont préparés pour la réalisation de la mesure de l'épaisseur du film.

Comme cela a été décrit précédemment, l'épaisseur des films varie entre le centre et le bord de l'échantillon à cause des effets de bords, notamment lors du séchage. En appliquant les protocoles de synthèse et de dépôt décrits précédemment, il a été possible de réaliser des films de même épaisseur au niveau du centre de l'échantillon, de manière à comparer les propriétés optiques des différents films. Le dépôt par tire-film permet d'obtenir des films d'une épaisseur allant d'environ 10 à 50 μm alors que la technique de « drop casting » nous a permis d'atteindre des films d'une épaisseur allant jusqu'à 250 μm, en fonction du volume de solution versé sur la surface du substrat.

Nous nous sommes ensuite interrogés sur l'homogénéité des motifs à clusters dans le film, bien que les observations UV-Vis ne montrent pas de différences notables. Des observations au microscope électronique couplées à des mesures de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ont été réalisées dans le but de sonder de potentielles irrégularités de composition chimique au sein du film. Les différents clichés sont reportés sur la figure 74.

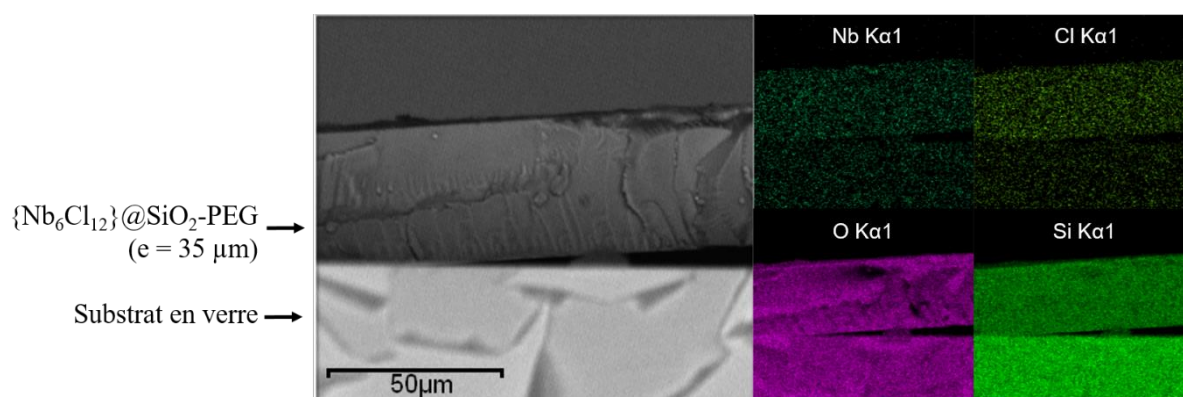


Figure 74. Clichés MEB et EDS d'un film de SiO_2-PEG contenant des motifs à clusters de cœur $\{Nb_6Cl_{12}\}$ déposé sur une surface en verre.

La mise sous vide de l'échantillon peut détériorer l'adhérence du film au substrat, ainsi qu'engendrer des fissures. Ces points seront abordés dans la partie suivante. Les analyses chimiques

par MEB-EDS ont été réalisées sur les parties homogènes des films. Les éléments chimiques du verre (Si, O, Na, Mg, Ca) ainsi que ceux du film (Si, O, C, Nb, Cl) ont été dosés (Figure 74). Le nombre de coups par seconde (CPS) enregistré pour les raies $K\alpha_1$ du niobium et du chlore ne présente que trop peu de différence entre le film et le substrat. La concentration en motifs à clusters dans le film est donc trop faible pour être correctement mesurée par EDS. Cette technique d'analyse ne permet pas de conclure quant à la bonne répartition des clusters dans le film. Le pourcentage atomique du niobium et du chlore ne représente que 2% par rapport au silicium et l'oxygène (98%).

Dans le but de déceler de potentiels agrégats de motifs à clusters dans le film, une deuxième approche a été mise en place lors de ma mission de six mois au LINK. L'objectif était d'observer, à l'aide d'un microscope électronique en transmission à haute résolution (HRTEM), la structure du film et la répartition des motifs à clusters dans le film. Les échantillons analysés sont préparés à l'aide d'une sonde ionique focalisée (« focused ion beam », FIB en anglais) de manière à amincir l'épaisseur des couches et pour les observer au HRTEM. Ces expérimentations sont longues et demandent une importante technicité. Elles ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Toru Hara et Yuka Hara au NIMS (National Institute for Materials Sciences, Tsukuba, Japon) dans le cadre de l'IRL 3629 LINK.

La matrice hybride SiO_2 -PEG a d'abord été déposée sur un substrat de dimensions $2,5\text{ cm} \times 2,5\text{ cm}$, puis un carré de dimensions $0,5\text{ cm} \times 0,5\text{ cm}$ est découpé en son centre une fois le film formé. Cet échantillon est ensuite préparé à l'aide de la sonde FIB dans le but d'être analysé par HRTEM. Trois sections transversales de films d'environ $10\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m} \times 0,1\text{ }\mu\text{m}$ ont été préparées par cette technique, comme illustré sur la figure 75. Puisque nous souhaitons évaluer l'homogénéité du film, les trois sections sont prélevées dans différentes zones : une première en contact avec le substrat (« bottom »), une deuxième au milieu (« middle ») et une dernière à l'interface entre le film et l'air (« top »). Une fois amincies et dimensionnées à l'aide de la sonde FIB, les sections de films sont déposées sur un plot en cuivre pour être observées par HRTEM (Figure 76).

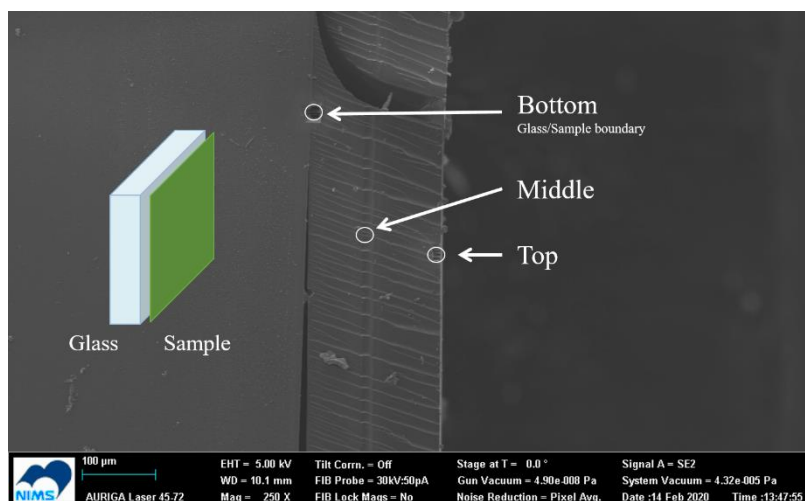


Figure 75. Cliché de microscopie électronique d'un film $\{Nb_6Cl^{12}\}@SiO_2$ -PEG déposé sur une surface en verre. Les cercles blancs représentent les zones de provenance des sections transversales.

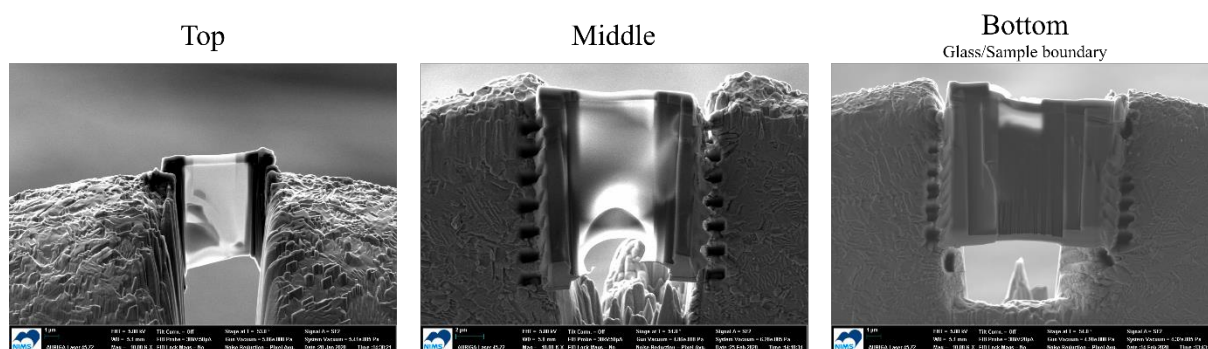


Figure 76. Clichés de microscopie électronique des trois sections transversales du film de $\{Nb_6Cl^{12}\}@SiO_2$ -PEG, après préparation par FIB.

Le caractère cassant des films a limité leur amincissement et il n'a pas été possible d'obtenir de surfaces parfaitement planes. De plus, les surfaces des sections transversales sont abîmées par la sonde FIB, ce qui diminue la résolution des images obtenues par HRTEM (points flous). Même à haute résolution (20 nm) il n'a pas été possible d'affirmer la présence d'agrégats dans les films, ni de détecter de différence entre les 3 zones analysées. Cela est également accentué par la faible concentration en clusters et probablement par leur bonne dispersion. L'inhomogénéité des films n'a pas pu être prouvée par FIB-TEM. Nous évaluerons à nouveau ce point à l'aide de la spectroscopie Raman dans la partie concernant l'intégration des composés à clusters dans des matrices polymères (PVP).

II – 4 Propriétés mécaniques des films hybrides SiO₂-PEG

Nous avons évoqué le fait que les matériaux fonctionnels hybrides organiques-inorganiques posséderaient des propriétés supérieures aux propriétés individuelles de la matrice et des composés à clusters. Par exemple, il n'est pas possible d'obtenir un film de silice pure, par procédé sol-gel, dont l'épaisseur dépasse le micron sans fissures. L'ajout d'une branche polymère organique entre les entités SiO₄, *i.e.* le PEG, permet d'obtenir des films dépassant l'épaisseur du micron. Le composite permet d'atteindre des concentrations plus grandes en motifs à clusters. Le rôle de la chaîne PEG est donc primordiale puisqu'elle conduit à un composite avec des propriétés d'absorption UV-Vis compatibles avec les applications visées ; ce qui est très difficile en intégrant directement les composés à clusters dans une matrice de silice seule.^[109, 110]

Un film épais ne présente pas que des avantages, car il est plus sensible à des craquellements. En effet, les contraintes mécaniques au sein du film sont plus importantes ce qui entraîne des fissures dans le film au bout de plusieurs jours ou semaines. Afin de limiter ces effets indésirables, nous avons testé un autre type d'acide au cours de la synthèse sol-gel. Nous avons utilisé l'acide oxalique au lieu de l'acide chlorhydrique. L'acide oxalique est un acide suffisamment fort pour induire l'étape d'hydrolyse du précurseur de silice et il permet un meilleur contrôle de l'étape de séchage par rapport à l'acide chlorhydrique. Ceci permet de retarder voire de prévenir l'apparition de fissures.^[183] De plus, l'acide oxalique possède des propriétés réductrices et chélatantes^[184] qui seront détaillées plus loin.

Des tests d'adhérence et de dureté aux rayures ont été réalisés afin de comparer les propriétés mécaniques des films hybrides obtenus avec l'acide chlorhydrique et l'acide oxalique.

- Le premier test a pour but de qualifier l'adhérence du film au substrat. Une zone de dimension 2 cm × 2 cm est quadrillée (espacement de 1 mm) à l'aide d'une lame. Un scotch adapté est ensuite appliqué sur la surface avant d'être retiré. La zone quadrillée est ensuite observée au microscope. La manière dont le revêtement est détaché du substrat est ensuite qualifiée selon les normes ISO2409 et ASTM D 3559-B.
- Le second test a pour but d'évaluer la résistance aux rayures du film à l'aide d'un appareil dédié (« universal scratch tester », Erichsen). L'échantillon est fixé sur un support qui effectue une rotation (360°) tandis qu'une pointe est posée à la surface de l'échantillon. Il est possible de modifier la force appliquée au bout de cette pointe (de 0,1 à 1 N). Une observation ultérieure au microscope permet de caractériser la réponse mécanique du film au passage de la pointe.

Les tests mécaniques ont été effectués sur des films hybrides dont l'hydrolyse a été catalysée soit par l'acide chlorhydrique, soit par l'acide oxalique. Ces études préliminaires mettent en évidence de meilleures propriétés mécaniques dans le deuxième cas. Comme observé sur la figure 77, les films préparés en présence de l'acide oxalique ont une meilleure adhérence avec le substrat. Dans les deux cas, le revêtement est écaillé au niveau des entailles réalisées lors du test d'adhérence. La partie du revêtement qui se détache lors du test est clairement moins importante dans le cas du film à l'acide oxalique (droite) par rapport au film à l'acide chlorhydrique (gauche).

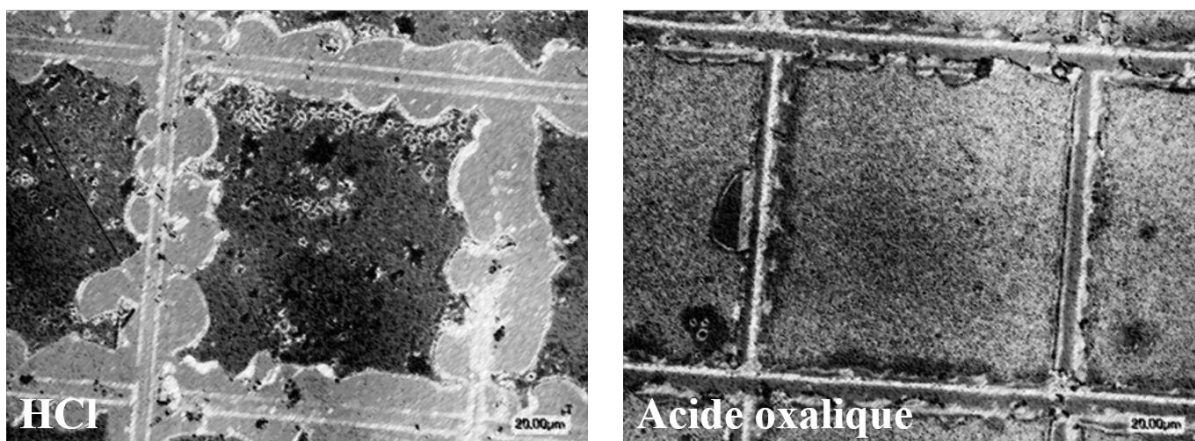


Figure 77. Clichés de microscopie optique de films hybrides SiO₂-PEG après un test d'adhérence. L'hydrolyse du précurseur de silice (TEOS) a été catalysée par l'acide chlorhydrique (gauche) ou l'acide oxalique (droite).

III – Incorporation des composés à clusters dans une matrice de type polymère (PVP)

III – 1 Présentation

L'intégration de composés inorganiques dans une matrice organique de type polymère conduit généralement à une ségrégation de phase et nécessite des étapes supplémentaires dans le processus de synthèse pour s'en affranchir.^[185, 186] L'intégration des composés à clusters à très haute concentration dans une matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) par copolymérisation nécessite la fonctionnalisation des motifs à clusters à l'aide d'un cation organique portant une fonction méthacrylate (Annexe 4). D'autres alternatives ont été proposées par Ngan *et al.*^[113] afin de déposer le composite $\{Nb_6X^{12}\}@PMMA$ sur des surfaces par la technique EPD. À l'inverse, il est possible d'incorporer directement des composés à clusters, pour des concentrations modérées voir élevées ($> 10 \text{ g.L}^{-1}$), dans une matrice de polyvinylpyrrolidone (PVP) (Figure 78) sans observer de ségrégation entre les phases organiques et inorganiques.^[23, 187, 188]

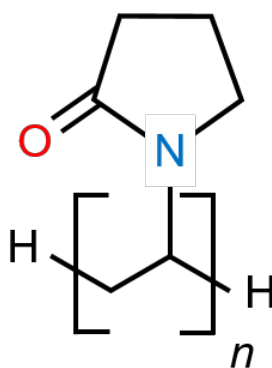


Figure 78. Représentation schématique de la structure du polyvinylpyrrolidone (PVP).

Le PVP est un polymère soluble dans plusieurs types de solvants, ce qui présente un avantage pour l'élaboration de matériau à contrôle solaire à base de clusters de métaux de transition. En effet, nous avons vu que les propriétés optiques des motifs à clusters sont modulables en fonction des ligands apicaux et/ou du degré d'oxydation des clusters. Il est donc possible de moduler les propriétés optiques en choisissant les conditions expérimentales adéquates des protocoles de synthèse. Maxence Wilmet lors de ces travaux de thèse,^[23] avait fait le choix de dissoudre les clusters et le PVP dans l'éthanol pour faciliter la mise en forme des films et accélérer l'évaporation. Nous nous sommes quant à nous focalisés sur l'utilisation de l'eau pour solubiliser le PVP et les composés à clusters, d'une part pour empêcher l'oxydation des clusters et d'autre part parce que le procédé est plus facilement transférable à des applications industrielles. La totalité des films de PVP a été obtenue par « drop casting », suivi d'une étape de séchage à température ambiante ou à température plus élevée lorsque cela est précisé. Trois masses moléculaires de PVP ont été comparées et étudiées, *i.e.* 10 000, 40 000 et 1 300 000 g.mol⁻¹. Pour la suite de ces travaux, ces trois polymères seront respectivement notés PVP_10k, PVP_40k et PVP_1M3. La mise en solution de ces polymères conduit à des spectres de transmission UV-Vis légèrement différents entre 250 et 550 nm en fonction de la masse moléculaire moyenne (Figure 79, gauche). Cela se traduit par un jaunissement de la solution qui disparaît lors de la solidification du film (Figure 79, droite). Les spectres de transmission UV-Vis des films ne diffèrent qu'au niveau de l'intensité des bandes dans le NIR, entre 1250 et 2500 nm, en accord avec le pourcentage massique et l'épaisseur des films. Différents pourcentages massiques ont été étudiés :

- De 5 à 50%_{wt} pour le PVP_10k et PVP_40k
- De 5 à 20%_{wt} pour le PVP_1M3

Les films dont le pourcentage massique est élevé présentent une meilleure homogénéité, jusqu'à une certaine limite. Ainsi, lorsque la solution devient trop visqueuse, il est compliqué de réaliser un dépôt homogène de quelques dizaines de micromètres. Afin d'obtenir une viscosité convenable sans pour autant trop diluer les motifs à clusters, le PVP_1M3 a été préféré aux deux autres. Enfin, le

pourcentage massique sélectionné pour la suite des travaux est de 10%_{wt} en raison des limitations induites par la viscosité.

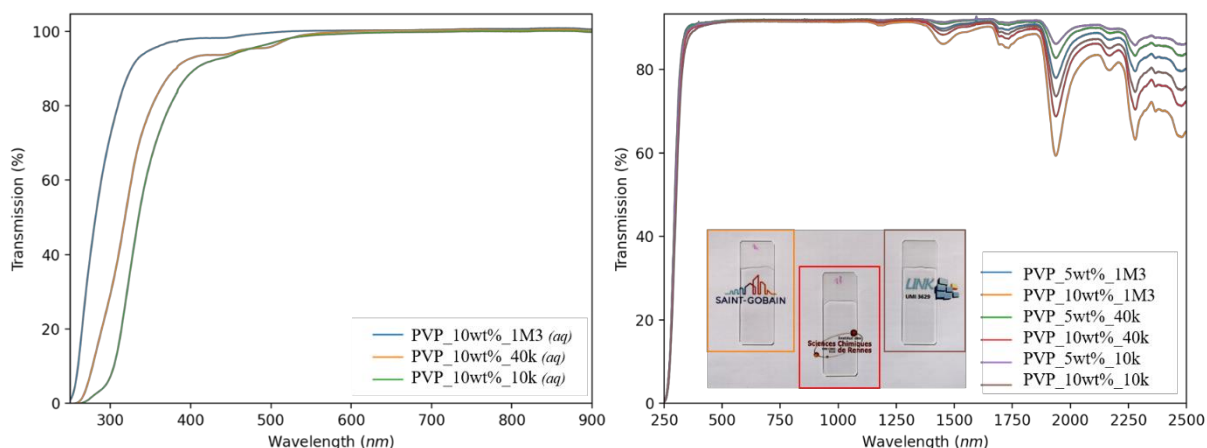


Figure 79. Spectres de transmission UV-Vis des solutions aqueuses à 10%_{wt} en PVP (gauche) et des films à 5 et 10%_{wt} en PVP (droite). Une photographie des films à 10%_{wt} des différents types de PVP (10k, 40k et 1M3) est ajoutée à titre d'illustration.

III – 2 Elaboration des composites clusters@PVP par intégration de composés à clusters dans une matrice PVP

Comme cela a déjà été mentionné, l'incorporation des composés à clusters chlorés est privilégiée à celle des analogues bromés, en accord avec les spectres optiques présentés dans le chapitre 2 (IV, figure 54) et le chapitre 3 (III – 4, figure 67). L'incorporation de ces composés dans une matrice polymère PVP a été réalisée en solution aqueuse, plutôt qu'en solution alcoolique, afin d'éviter l'oxydation (VEC = 15) des motifs à clusters au tantale. De plus, la solubilité des motifs à clusters chlorés dans l'eau est largement supérieure à celle dans l'éthanol. À masse solubilisée identique, les solutions d'éthanol sont bien moins colorées que les solutions aqueuses (Figure 80, droite). Les spectres d'absorption normalisés des composés à clusters $K_4[\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_6]$ et $K_4[\{Ta_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_6]$ solubilisés dans l'eau et l'éthanol sont représentés sur la figure 80. L'élargissement et le décalage des bandes d'absorption du spectre de $K_4[\{Ta_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_6]$ dans l'éthanol met en évidence l'existence de motifs de VEC = 16 et de VEC = 15. Les motifs à clusters $[\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_6]^{4-}$ sont moins sensibles à l'oxydation que les motifs à clusters $[\{Ta_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_6]^{4-}$. Les allures des spectres de $K_4[\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_6]$ dans l'éthanol et dans l'eau sont proches

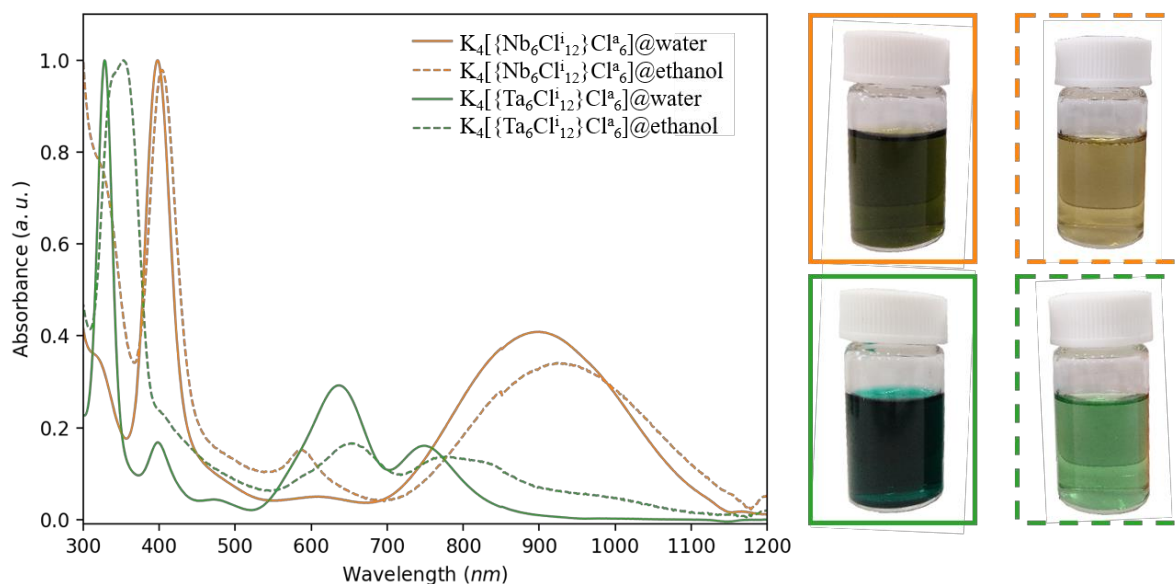


Figure 80. Spectres d'absorption UV-Vis des composés à clusters $K_4\{Nb_6Cl_{12}\}Cl_6$ (orange) et $K_4\{Ta_6Cl_{12}\}Cl_6$ (vert) après dissolution dans l'eau (—) ou l'éthanol (- -). Les photographies des solutions sont ajoutées à titre de comparaison et encadrées, en accord avec la légende des spectres d'absorption.

Les composés à clusters $K_4\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_6$ ou $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}X^a_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ sont dissous dans l'eau puis le PVP est ajouté. Pour le premier composé à cluster, une étape de filtration est au préalable nécessaire, afin d'éliminer les impuretés non solubles. Une fois la solution homogénéisée, un volume précis du mélange est déposé sur un substrat en verre de manière à atteindre une épaisseur finale comprise entre 50 et 100 μm , en fonction du pourcentage massique en PVP et du volume versé. Le protocole expérimental mis au point est le suivant : 1 mL de solution de PVP_1M3 à 10%_{wt} est déposé sur un substrat de 7,5 cm \times 2,5 cm. Contrairement à la synthèse sol-gel, cette voie de synthèse ne nécessite que très peu de réactifs, ce qui permet de garder une concentration en clusters très élevée et donc, de bonnes propriétés optiques pour un matériau à contrôle solaire.

Les films PVP_1M3 obtenus après dissolution des composés à clusters $K_4\{Nb_{6-x}Ta_xCl_{12}\}Cl_6$ à 5 g.L⁻¹ ainsi que les spectres UV-Vis en transmission associés sont représentés sur la figure 81. Dans l'ensemble, les spectres sont en accord avec les prévisions simulées par la méthode DFT et avec les spectres d'absorption des solutions aqueuses issues de la dissolution des composés $K_4\{Nb_{6-x}Ta_xCl_{12}\}Cl_6$. Nous pouvons noter que les films sont homogènes malgré quelques imperfections liées au séchage.

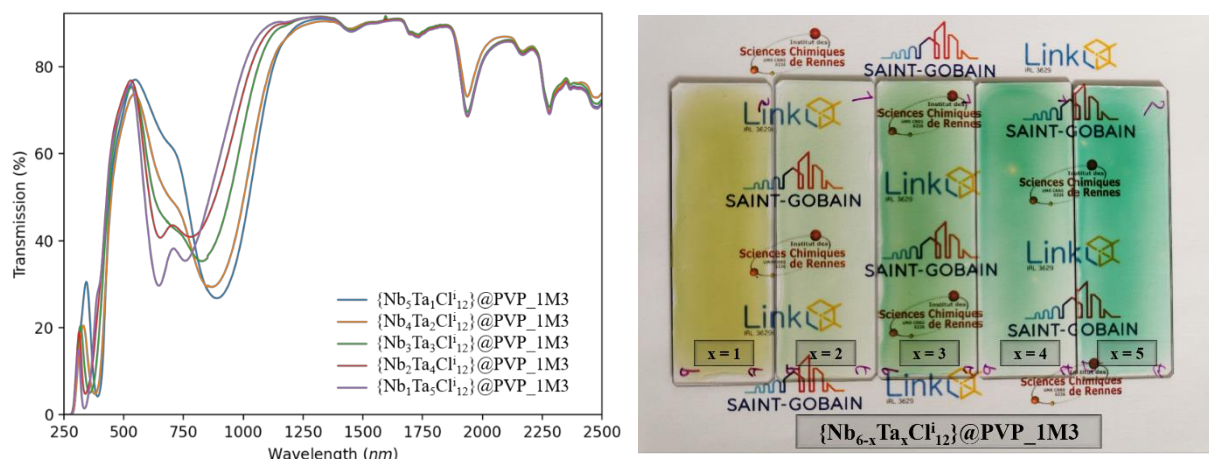


Figure 81. Gauche : spectres UV-Vis en transmission des films de $\{Nb_{6-x}Ta_xCl_{12}\}@PVP_1M3$ ($1 \leq x \leq 5$). Droite : photographies des films de $\{Nb_{6-x}Ta_xCl_{12}\}@PVP_1M3$ ($1 \leq x \leq 5$).

III – 3 Étude de l’homogénéité des films composites clusters@PVP

En appliquant le protocole de dépôt détaillé précédemment, les films obtenus ont une épaisseur d’environ $60 \mu m (\pm 5 \mu m)$. Une coupe transversale du film permet de déterminer l’épaisseur du film par microscopie, comme évoqué lors de l’intégration des composés à clusters dans les matrices hybrides de type silice-PEG. Lors d’un dépôt par « drop casting », le volume déposé est connu avec précision. Il est donc possible d’estimer la concentration en cluster dans la matrice puisque la concentration en cluster en solution et l’épaisseur moyenne du film sont connus. La solubilité des composés à clusters dans l’eau correspond à une concentration des motifs à clusters $[\{M_6X_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$ d’environ $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Après séchage, pour un film d’une épaisseur moyenne de $60 \mu m$ déposé sur une surface de $7,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$ ($0,11 \text{ cm}^3$), la concentration en motifs à clusters $[\{M_6X_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$ est de $9,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans la matrice PVP.

Aucune analyse EDS n’a été réalisée sur des films de PVP contenant des motifs à clusters. Des mesures de spectroscopie Raman ont par contre été effectuées. L’objectif est d’analyser la répartition des clusters dans la matrice de façon qualitative en comparant les spectres Raman de différentes zones du film, comme cela a été fait lors des observations à l’aide de la sonde FIB couplée au HRTEM. De la même manière, trois zones d’observation sont sélectionnées sur la tranche du film : une première en contact avec le substrat (« bottom »), une deuxième au centre du film (« middle ») et une dernière au niveau de la surface du film (« top »).

Prenons maintenant l’exemple d’un film de PVP_1M3 à 10%_{wt} préparé à partir d’une solution aqueuse dans laquelle a été dissous le composé à cluster $K_4[\{Nb_6Cl_{12}\}Cl^a_6]$. Les spectres Raman

associés aux trois zones, ainsi que le spectre Raman du PVP_1M3 sans motifs à clusters, sont présentés sur la figure 82 (gauche). Le spectre Raman de $[\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}\text{Cl}^{\text{a}_2}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}_4}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ est comparé à celui du spectre de la zone « bottom » (Figure 82, droite).

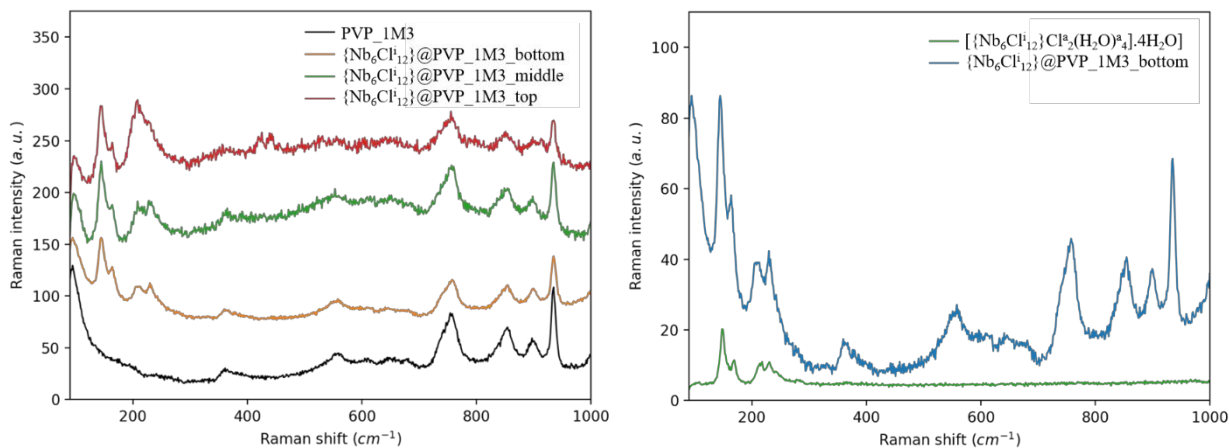


Figure 82. Spectres Raman d'un film de $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}@PVP_1M3$ comparés aux spectres Raman d'un film de PVP_1M3 pur (gauche) et du composé à cluster $[\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}\text{Cl}^{\text{a}_2}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}_4}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (droite).

La comparaison de ces différents spectres Raman nous permet de conclure que :

- Les bandes caractéristiques du composé à cluster $[\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}\text{Cl}^{\text{a}_2}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}_4}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ sont identiques à celles observées sur les spectres Raman du composite $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}@PVP_1M3$ obtenus à partir de la dissolution de $\text{K}_4[\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}\text{Cl}^{\text{a}_6}]$. Cela confirme la conservation du cœur $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}^{2+}$ des motifs à clusters dans le composite, mais révèle un échange partiel des ligands apicaux.
- Les bandes caractéristiques du PVP sont présentes sur les spectres Raman des films contenant les motifs à clusters confirmant la non altération de la matrice polymère.
- La densité de motifs à clusters est homogène dans tout le film de PVP_1M3, au niveau de résolution Raman. Le rapport d'intensité entre les bandes caractéristiques associées aux motifs à clusters et celles associées au PVP est constant quelle que soit la zone du film analysée, *i.e.* « top », « middle » et « bottom ».

Ces mesures spectroscopiques confirment l'absence de ségrégation importante entre la phase organique (PVP) et inorganique (clusters). De plus, les motifs à clusters incorporés conservent leur degré d'oxydation (VEC = 16) et leurs propriétés d'absorption associées.

IV – Propriétés optiques des films composites hybrides clusters@SiO₂-PEG et clusters @PVP en fonction du degré d'oxydation du cluster

Nous avons vu dans les premiers chapitres que les composés à clusters de formule $A_4[\{M_6X^{i}_{12}\}X^a_6]$ (A = alcalin ; M = Nb, Ta ; X = Cl, Br) sont instables à l'air et ont tendance à s'oxyder et/ou à s'hydrater partiellement. Dans le cas de matériaux à contrôle solaire, il est évidemment impératif de s'interroger sur la stabilité des motifs à clusters une fois intégrés dans un film hybride (silice-PEG) ou dans un film organique (PVP). En effet, nous avons montré que l'oxydation des motifs à clusters entraînait un décalage des bandes d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde. Ce phénomène modifierait donc les propriétés optiques. Il est donc important d'évaluer son ampleur et ses conséquences pour les propriétés de contrôle solaire recherchées.

Dans le cas d'application à contrôle solaire, le but est de maximiser l'absorption dans le NIR (760 – 2500 nm) et la transmission dans le visible (380 – 760 nm). La plupart des résultats présentés précédemment mettent en jeu les propriétés optiques des clusters de VEC = 16. Nous avons fait le choix d'intégrer les composés à clusters contenant les cœurs $\{Nb_6Cl^{i}_{12}\}^{2+}$, $\{Nb_5Ta_1Cl^{i}_{12}\}^{2+}$ et $\{Nb_4Ta_2Cl^{i}_{12}\}^{2+}$ (VEC = 16) sur la base de leur forte absorption dans le NIR. Il est important de noter que les motifs à clusters oxydés absorbent sur un plus grand domaine du spectre (UV-visible-IR). Nous verrons par exemple que les propriétés d'absorption des rayonnements NIR des clusters de tantale sont meilleures à VEC = 15 plutôt qu'à VEC = 16. Pour cela, il est impératif de contrôler les propriétés optiques tout au long du processus de synthèse, de la mise en solution des composés à clusters, jusqu'à la formation du film, puis durant son vieillissement. Dans cette partie nous nous intéresserons à conserver les degrés d'oxydation des clusters de niobium et des clusters hétérométalliques $\{Nb_{6-x}Ta_x\}$ où $x \leq 2$ à VEC = 16 à l'aide d'un agent réducteur. Nous nous intéresserons également à l'oxydation des clusters de tantale de VEC = 16 à VEC = 15 à l'aide d'un agent oxydant, avant de les intégrer dans une matrice. Le choix des agents réducteurs et oxydants s'appuie sur les valeurs de potentiels redox rapportées dans la littérature ou déterminées expérimentalement dans cette étude.

IV – 1 Films hybrides SiO₂-PEG

La porosité des films hybrides SiO₂-PEG et l'acidité requise pour l'hydrolyse du TEOS conduisent à une oxydation, plus ou moins lente, des motifs à clusters par le dioxygène de l'air. Ce phénomène d'oxydation est accentué lors de l'élévation de température, pendant l'étape de séchage par exemple.^[23] Afin d'essayer de limiter cet effet indésirable, l'acide chlorhydrique a été remplacé par différents acides. L'idée est de se placer à pH acide pour assurer l'hydrolyse du TEOS sans oxyder

les clusters selon la réaction de l'équation 9 (chapitre 1, II – 4). L'utilisation d'acide nitrique ou d'acide acétique ne permet pas de palier à l'oxydation des clusters sur le long terme. En revanche, l'acide oxalique est connu pour ses propriétés réductrices de cations métalliques.^[184] Le potentiel standard du couple $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est : $E^\circ(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,48 \text{ V vs. ESH}$.^[189] Nous avons déjà évoqué l'acide oxalique précédemment puisqu'il permet de contrôler le séchage des films et de limiter l'apparition de fissures dans les films.^[183] Ici, son utilisation permettrait de conserver les clusters à $\text{VEC} = 16$ et d'éviter que les clusters s'oxydent trop rapidement dans le temps. À température ambiante, l'oxydation de l'ensemble des motifs à clusters vers un $\text{VEC} = 15$ est lente et prends plusieurs semaines. Les spectres UV-Vis des films de $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}@\text{SiO}_2\text{-PEG}$ et $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}@\text{SiO}_2\text{-PEG}$ obtenus à l'aide d'acide chlorhydrique ou d'acide oxalique sont quasiment identiques 24 heures après le dépôt (Figure 83). L'apparition d'une nouvelle bande moins énergétique (au-delà de 1100 nm) et associée à des motifs à clusters de $\text{VEC} = 15$ permet de les différencier. Cette bande est plus intense pour la synthèse utilisant l'acide chlorhydrique. L'utilisation d'acide oxalique permet de prévenir l'oxydation comme observé dans le cas de $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}@\text{SiO}_2\text{-PEG}$ et $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}@\text{SiO}_2\text{-PEG}$.

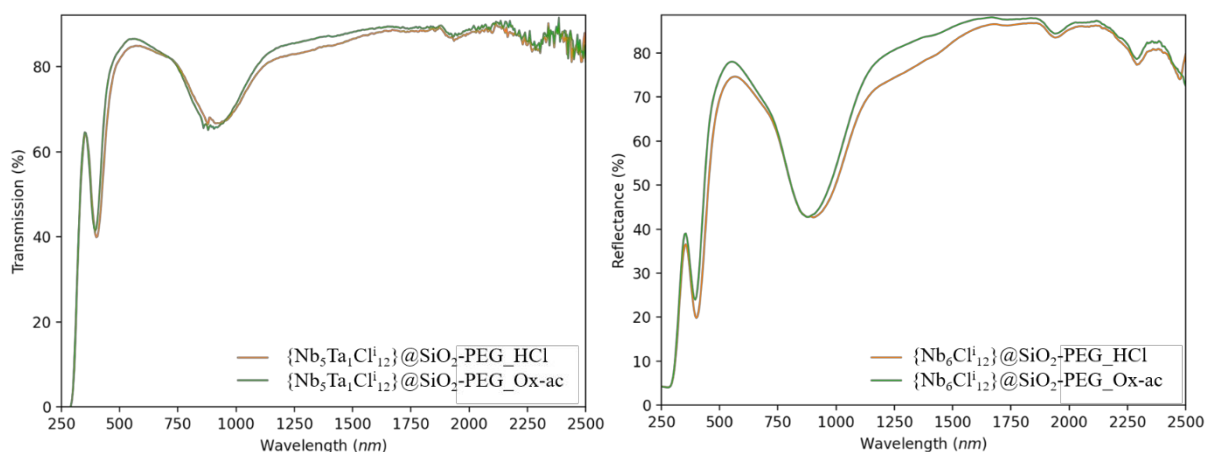


Figure 83. Spectres UV-Vis en transmission (gauche) et en réflectance (droite) des films de $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}@\text{SiO}_2\text{-PEG}$ (gauche) et $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}@\text{SiO}_2\text{-PEG}$ (droite) obtenus par catalyse acide, à l'aide d'acide chlorhydrique (orange) ou d'acide oxalique (vert).

En revanche, lors du séchage en température les motifs à clusters tendent à s'oxyder même en présence d'acide oxalique. Les dépôts de $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}@\text{SiO}_2\text{-PEG}$ sont réalisés sur des substrats en verre de dimensions $2,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$ (Figure 84, droite). Les spectres UV-Vis en transmission sont obtenus après 24 heures de séchage à température ambiante, puis pendant 2 heures et 100 heures à 50°C respectivement. Nous observons un changement de couleur progressif, du vert à l'orange, qui traduit une oxydation des motifs à clusters et donc une modification des propriétés optiques. Les spectres UV-Vis en transmission des films (Figure 84, gauche) confirment l'oxydation des clusters, du $\text{VEC} = 16$ ($\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}^{2+}$) au $\text{VEC} = 15$ ($\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}^{3+}$), en accord

avec les spectres d'absorption UV-Vis enregistrés après dissolution de $K_4\{Nb_5Ta_1Cl^{12}\}Cl^a_6$ dans l'eau et l'acétone respectivement.

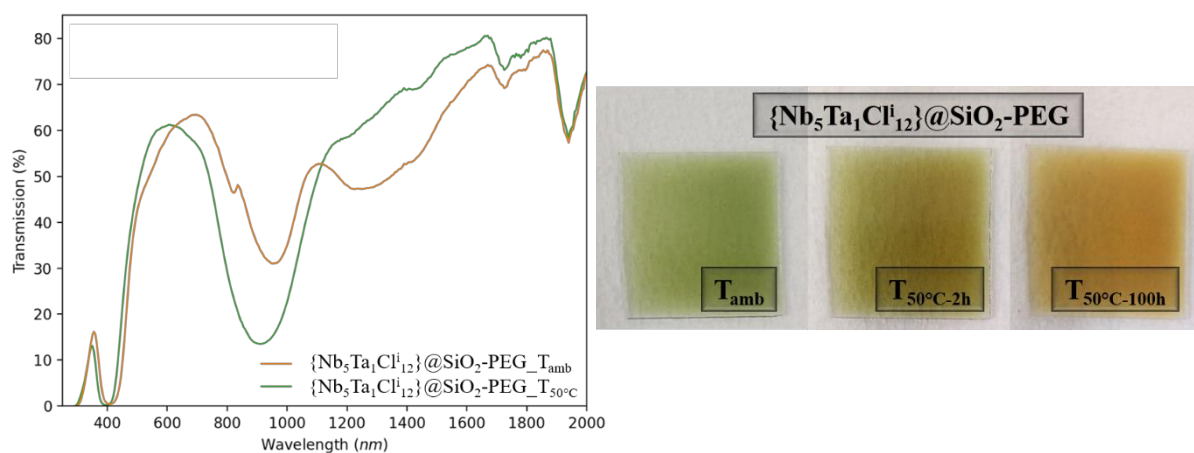


Figure 84. Gauche : spectres UV-Vis en transmission des films de $\{Nb_5Ta_1Cl^{12}\}@SiO_2-PEG$ obtenus par catalyse acide à l'aide d'acide oxalique. Les spectres sont enregistrés après un séchage pendant 24 heures à température ambiante (vert) et après 24 heures à température ambiante suivi d'un séchage de 100 heures à 50°C. Droite : photographie des films après 24 heures à température ambiante (gauche), puis 2 heures à 50°C (milieu) et 100 heures à 50°C (droite).

IV – 2 Films composites clusters@PVP

Nous avons déjà précisé qu'il était difficile de trouver une matrice parfaite qui puisse répondre à tous les critères requis pour la réalisation d'un composite à contrôle solaire sans impacter les propriétés optiques des motifs à clusters. L'utilisation du PVP présente un avantage en termes de propriétés redox puisqu'il se comporte comme un agent réducteur et stabilisant notamment des cations métalliques.^[190] À température ambiante, les motifs à clusters incorporés dans des films PVP_1M3 ne s'oxydent pas, même après plusieurs mois ou années, contrairement aux films hybrides de type silice. En revanche, l'ajout d'acide ou un séchage par chauffage conduisent aux mêmes problématiques de stabilités des motifs à clusters.

Afin de mettre en évidence l'oxydation des motifs à clusters en fonction de l'environnement (pH et traitement thermique), le pH des solutions de dépôt a été ajusté à 2 avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide oxalique, puis les films obtenus ont été séchés à 50°C pendant 18 heures et comparés au film « témoin » dont le pH n'a pas été modifié (Figure 85). Nous observons une oxydation plus ou moins progressive des motifs à clusters $\{Nb_5Ta_1Cl^{12}\}^{2+}$ incorporés dans la matrice en fonction du type d'acide et de la température de séchage. Plusieurs conclusions sont à tirer de ces expérimentations :

- L'ajout d'acide chlorhydrique favorise grandement l'oxydation des motifs à clusters, en particulier lorsque le film est chauffé à 50°C.
- À température ambiante, l'ajout d'acide oxalique n'a aucun impact. Le spectre est superposable à celui du film « témoin ».
- L'ajout d'acide oxalique tend à diminuer l'oxydation des motifs à clusters lors du séchage à 50°C par rapport au film « témoin ». En tant qu'agent réducteur, l'acide oxalique permet de légèrement diminuer l'intensité de la bande d'absorption au-delà de 1100 nm.

Cependant, l'utilisation d'acide oxalique ne permet pas de totalement contrôler les propriétés optiques des motifs à clusters, en particulier lors du séchage en température. Différentes alternatives seront étudiées dans les prochains paragraphes, afin d'améliorer le contrôle des propriétés optiques.

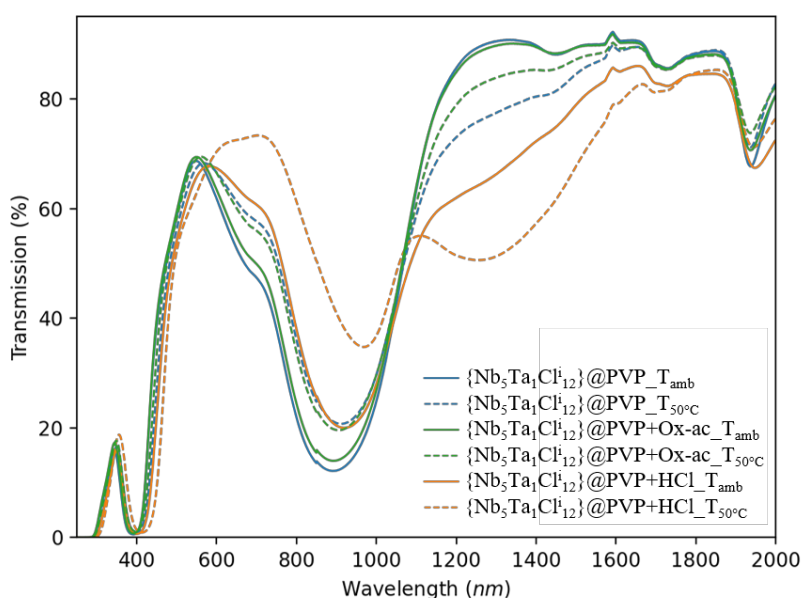


Figure 85. Spectres UV-Vis en transmission des films de $\{Nb_5Ta_1Cl_{12}\}@PVP_{1M3}$. Les séchages réalisés à température ambiante sont en traits plein et ceux à 50°C sont en traits pointillé. Les films sans acides sont en bleu, ceux avec de l'acide chlorhydrique en orange et ceux avec de l'acide oxalique en vert.

Contrairement à l'acide chlorhydrique, l'acide oxalique permet de prévenir l'oxydation des clusters à température ambiante, et de fortement limiter cette oxydation lors de traitement thermique. Il est tout de même souhaitable d'identifier un agent réducteur, potentiellement complémentaire à l'acide oxalique, pour s'affranchir complètement de l'oxydation des clusters, même lors de traitements thermiques.

IV – 3 Utilisation d’agents réducteurs ou d’agents oxydants pour contrôler le degré d’oxydation des clusters lors de la préparation de composites

Dans le but d’éviter un changement des propriétés optiques pendant les étapes de mise en solution, de dépôt ou lors du séchage, l’ajout d’un agent réducteur ou d’un agent oxydant peut être envisagé pour contrôler le degré d’oxydation des motifs à clusters. Comme cela a été mentionné précédemment, nous souhaitons conserver les propriétés optiques des composés à clusters de cœurs $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{i}_{12}\}^{2+}$, $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{i}_{12}\}^{2+}$ et $\{\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{Cl}^{i}_{12}\}^{2+}$ (VEC = 16) en accord avec leur absorption dans le NIR. Comme nous l’avons vu dans le chapitre 2 (III – 4 – iv), nous nous intéresserons également aux composés à clusters de cœurs $\{\text{Ta}_6\text{Cl}^{i}_{12}\}^{3+}$ (VEC = 15), car ils sont caractérisés par une meilleure absorption dans l’UV et le NIR et une plus grande transmittance dans le visible que les motifs de VEC = 16 et VEC = 14

Dans le premier cas, nous opterons pour l’utilisation d’un agent réducteur, tandis que dans le deuxième cas nous privilégierons l’utilisation d’un agent oxydant. Les agents réducteurs ou oxydants seront choisis en fonction de leur potentiel d’oxydation par rapport à ceux des motifs à clusters. Dans cette partie, nous étudierons diverses approches de réduction et d’oxydation des motifs à clusters.

IV – 3 – i Utilisation d’un sel d’étain SnX_2 (X = Cl, Br) comme agent réducteur

L’utilisation d’un sel d’étain en tant qu’agent réducteur a déjà été évoquée lors de ces travaux. En effet, la synthèse des aquo-complexes $[\{\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{Cl}^i_{12}\}\text{X}^a_2(\text{H}_2\text{O})^a_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (X = Cl, Br ; $0 \leq x \leq 6$) nécessite l’ajout d’un réducteur pour maintenir les motifs à clusters à un VEC = 16, et ainsi compenser les conditions oxydantes du milieu acide à 80°C. Pour rappel, le potentiel d’oxydation du couple $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{i}_{12}\}^{3+}/\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{i}_{12}\}^{2+}$ en solution aqueuse est $E^\circ(\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{i}_{12}\}^{3+}/\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{i}_{12}\}^{2+}) = +0,83$ V vs. ESH).^[76] Le potentiel standard du couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ est : $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,15$ V vs. ESH. À priori, l’ajout d’un sel d’étain dans une solution de dépôt de SiO_2 -PEG ou de PVP devrait agir de la même manière sur les motifs à clusters. En revanche, il est plus difficile d’affirmer que sa capacité réductrice soit conservée lors du séchage et durant le vieillissement du film. Le potentiel standard est mesuré en solution et à 25°C, il est possible qu’à l’état solide et à plus haute température le sel d’étain ne soit pas aussi efficace qu’en solution.

Au vu des résultats précédents, les premiers essais d’ajout de SnX_2 ont été réalisés lors des synthèses de films hybrides de type SiO_2 -PEG dont l’hydrolyse est catalysée par l’acide oxalique. Ils ont été élaborés après avoir solubilisé le composé à cluster dans le mélange eau-éthanol acidifié. La solution se trouble et un précipité blanc se forme, correspondant au sel SnC_2O_4 (équation 24).^[191]

^{192]} Une fois filtrée, la solution est suffisamment acide pour hydrolyser le TEOS et former un film par la suite. Cependant, la formation de l'oxalate stanneux (SnC_2O_4) entraîne une oxydation des motifs à clusters relativement rapide puisque le milieu est acide et dépourvu d'agent réducteur. En effet, la réaction secondaire entre le sel d'étain et l'acide oxalique conduit à la formation d'acide (HX) et à la disparition des agents réducteurs en solution.



Le sel d'étain a ensuite été utilisé lors des synthèses de films polymères. Un excès de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est ajouté lors de la dissolution de $\text{K}_4[\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}_{12}\}\text{Cl}^6]$ dans une solution aqueuse. La solution est ensuite filtrée, puis 10%_{wt} de PVP_1M3 sont ajoutés et solubilisés. Après homogénéisation, la solution est déposée sur des substrats en verre de dimensions 2,5 cm × 2,5 cm. Une fois le solvant évaporé et le film formé, les substrats sont soumis à des traitements thermiques, de manière à étudier l'impact du sel d'étain sur l'évolution des propriétés optiques des motifs à clusters en fonction de la température. Les films subissent des traitements thermiques allant de 50°C à 100°C pendant 18h, puis les propriétés optiques sont mesurées et comparées entre elles (Figure 86, gauche). Après un an sans condition de stockage particulière, une nouvelle mesure des spectres en transmission est réalisée (Figure 86, droite) et les films sont photographiés (Figure 87).

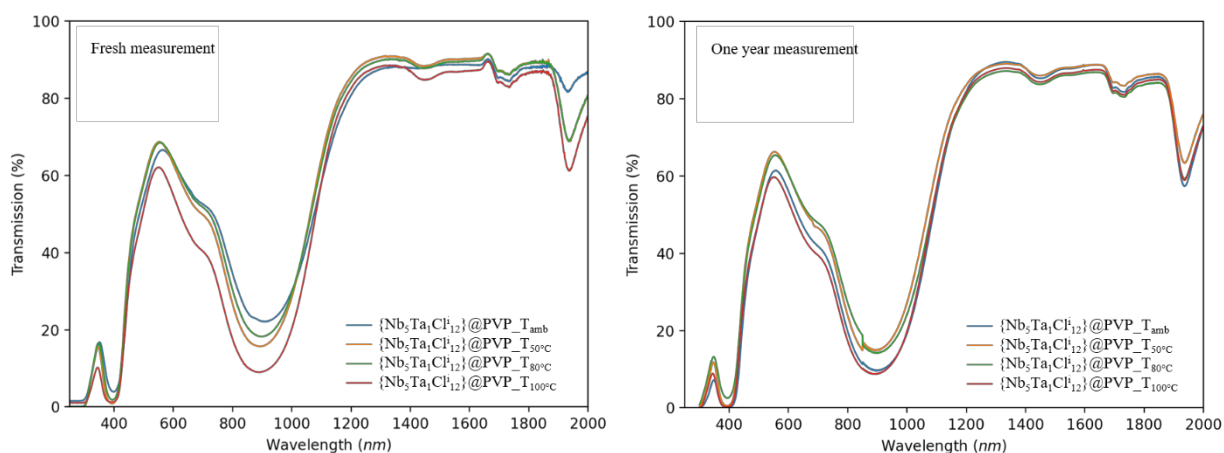


Figure 86. Spectres UV-Vis en transmission des films de $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}_{12}\}@PVP_1M3$ réduit par SnCl_2 . Les films ont subi des traitements thermiques différents à 50°C, 80°C et 100°C. Les spectres d'absorption des films sont mesurés juste après le traitement thermique (gauche) et après un an de stockage à température ambiante (droite).



Figure 87. Photographie des films de $\{Nb_5Ta_1Cl_{12}\}@PVP_1M3$ réduit par $SnCl_2$. Les films ont subi des traitements thermiques différents et sont photographiés un an après ce traitement thermique.

Les spectres UV-Vis en transmission ne présentent aucune trace d'oxydation des motifs à clusters, et cela même après un an dans des conditions ambiantes de température, de pression et d'humidité. Les motifs à clusters conservent leur degré d'oxydation, malgré le traitement thermique. Les spectres ne sont pas totalement superposables à cause des légères variations en épaisseur des films. Ces variations proviennent principalement des différences de surface des substrats et des irrégularités d'épaisseur liées à l'évaporation du solvant.

L'utilisation d'un tel agent réducteur permet, sans étape supplémentaire, d'éviter tout changement des propriétés optiques des motifs à clusters après traitements thermiques jusqu'à des températures d'au plus 100°C.

IV – 3 – ii Utilisation d'aluminium comme agent réducteur

L'aluminium métallique est un agent réducteur potentiel des motifs à clusters oxydés puisque son potentiel standard est très bas ($E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1,662 \text{ V vs. ESH}$).^[193] La couche d'oxyde d'aluminium présente à la surface de l'aluminium métallique empêche son utilisation en tant que réducteur lors des synthèses chimiques en milieu aqueux. En revanche, il peut être utilisé à haute température dans des verres fondus^[194] ou lors de réactions mécaniques de type « milling ». ^[195, 196] La fine couche d'oxyde d'aluminium métallique est en revanche sensible à la corrosion par piqûres par différents anions. Dans le cas des ions chlorures, la corrosion a lieu en 3 étapes : les ions chlorures sont adsorbés en surface de l'oxyde d'aluminium, puis ils pénètrent la couche via les lacunes d'oxygènes avant de dissoudre l'aluminium métallique et de libérer du dihydrogène gazeux.^[193] Généralement indésirable, cette corrosion est un avantage dans notre cas, car elle permet d'activer l'aluminium et de l'utiliser en tant qu'agent réducteur lors des synthèses de films hybrides.

Pour rappel, le TEOS est hydrolysé en condition acide. L'utilisation de l'acide chlorhydrique favorise l'oxydation des motifs à clusters par rapport à l'acide oxalique, mais la présence d'ions chlorure en solution peut favoriser la corrosion de l'oxyde d'aluminium. De plus, l'acidité de la

solution favorise la formation d'ions Al^{3+} d'après le diagramme de Pourbaix de l'aluminium (Figure 88).^[197]

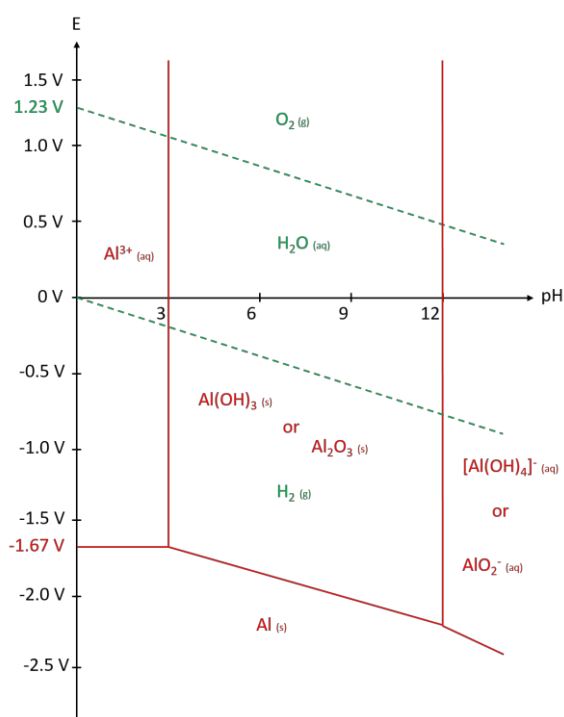


Figure 88. Diagramme de Pourbaix de l'aluminium (1 mol/L) à 25°C.^[197]

Des morceaux d'aluminium métallique de moins d'un cm^2 sont découpés à partir d'un film d'aluminium, puis ils sont ajoutés à une solution contenant des motifs à clusters de cœur $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}_{12}\}^{3+}$ (VEC = 15) dans un mélange eau-éthanol acidifié à l'acide chlorhydrique. Comme cela a été mentionné, ces conditions acides favorisent l'oxydation des motifs à clusters, d'où la présence de motifs de VEC = 15. La solution est mise à agiter toute une nuit avant d'être filtrée afin de retirer les particules solides d'aluminium. Initialement jaune, la solution redevient verte en présence d'aluminium. L'ajout de PEG, puis de TEOS permet d'obtenir des films qui sont comparés aux films dont la solution n'a pas été traitée par l'aluminium. Les spectres UV-Vis en transmission sont enregistrés et reportés sur la figure 89. Dans ce cas-là, comme attendu, l'aluminium agit comme agent réducteur une fois l'oxydation des motifs à clusters survenue. Aucune étude de vieillissement n'a encore été menée pour vérifier si les films étaient moins sensibles à l'oxydation, après six mois ou un an.

D'autres essais de réduction à l'aide d'aluminium ont été réalisés sur des solutions non acidifiées. Pour rappel, les premiers pKa associés à la déprotonation des ligands apicaux des motifs $[\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$ et $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$ sont estimés à 3,2 et 3,9 respectivement. L'acidité naturelle des composés à clusters $\text{K}_4[\{\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{X}_{12}\}\text{X}^a_6]$ (pH entre 3 et 5 pour des concentrations de l'ordre du mM) couplée à la trop faible concentration en ions Cl^- ne sont pas suffisantes pour former des ions Al^{3+} en solution, et ainsi réduire les motifs à clusters oxydés. Les films dont les

solutions ont été préparées avec de l'aluminium métallique, avec et sans ajout d'acide chlorhydrique ont été soumis à une analyse par EDS. Cette dernière révèle la présence d'aluminium uniquement lorsque l'acide chlorhydrique a été utilisé, en accord avec la couleur des solutions et leurs spectres UV-Vis respectifs.

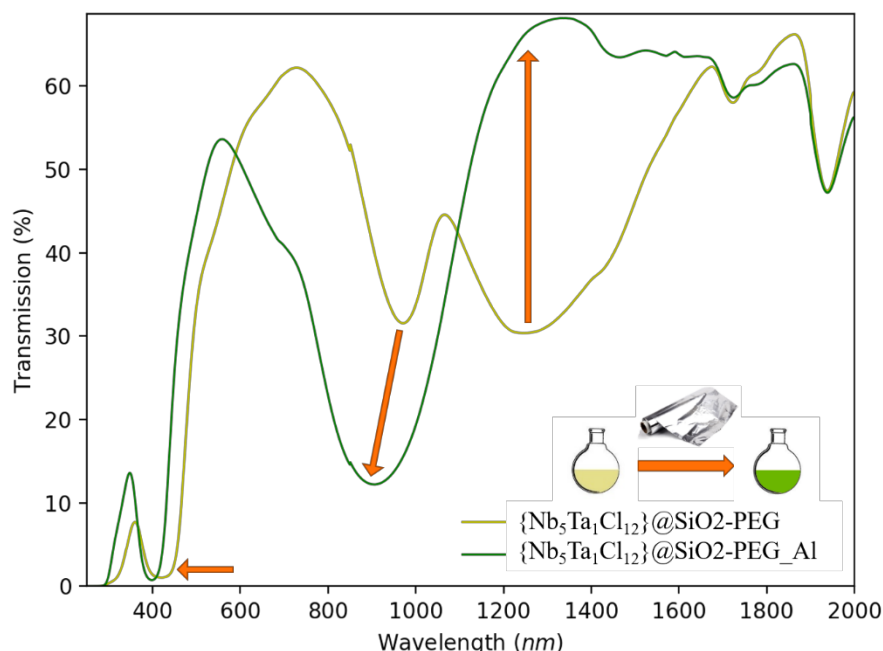


Figure 89. Spectres UV-Vis en transmission des films de SiO₂-PEG contenant des motifs à clusters de cœur {Nb₅Ta₁Cl₁₂}³⁺ (jaune) ou {Nb₅Ta₁Cl₁₂}²⁺ (vert). Dans le second cas, de l'aluminium métallique a été utilisé lors de la synthèse.

IV – 3 – iii Utilisation de nitrate de fer (III) comme agent oxydant

L'utilisation d'un agent oxydant, tel que le nitrate de fer (III), a déjà été mentionnée dans le chapitre 2 (III – 4 – iii). En effet, nous avons montré qu'il était possible d'oxyder les motifs à clusters $[\{Ta_6Br^{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$ présents en solution aqueuse à l'aide de nitrate de fer. Pour rappel, les potentiels standards en solution aqueuse sont $E^\circ(\{Ta_6Br^{12}\}^{3+}/\{Ta_6Br^{12}\}^{2+}) = +0,59$ V vs. ESH et $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,771$ V vs. ESH. Comme cela a été évoqué précédemment, nous souhaitons obtenir des films de $\{Ta_6X^{12}\}@PVP_1M3$ de VEC = 15 afin d'améliorer l'absorption dans le NIR, par rapport aux motifs de VEC = 16.

Il est nécessaire d'utiliser un oxydant dont le potentiel est inférieur à celui du couple $\{Ta_6Br^{12}\}^{4+}/\{Ta_6Br^{12}\}^{3+}$ ($E^\circ(\{Ta_6Br^{12}\}^{4+}/\{Ta_6Br^{12}\}^{3+}) = +0,89$ V vs. ESH) pour éviter d'oxyder les clusters jusqu'à VEC = 14. Les propriétés optiques des motifs de VEC = 14 sont moins intéressantes d'un point de vue du contrôle solaire. Par ailleurs, les motifs à clusters à base de niobium ont des potentiels d'oxydation trop élevés ($E^\circ(\{Nb_6Cl^{12}\}^{3+}/\{Nb_6Cl^{12}\}^{2+}) = +0,83$ V vs.

ESH) pour être oxydés par le nitrate de fer (III). Les spectres d'absorption UV-Vis des motifs à clusters de cœur $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{n+}$ pour différentes valeurs de VEC sont représentés sur la figure 90. La dissolution de $\text{K}_4[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_6^a]$ dans l'eau conduit à des motifs de VEC = 16 (spectre vert) alors qu'elle conduit à des motifs de VEC = 14 dans l'acétone (spectre rouge). L'utilisation du nitrate de fer (III) en solution aqueuse permet d'obtenir des motifs de VEC = 15 (spectre orange).

Les propriétés optiques des motifs à clusters sont uniques et dépendent, entre autres, du degré d'oxydation des clusters (VEC = 16, 15 ou 14). Si nous reprenons le cas de la composition Ta/Br, la bande d'absorption dans l'UV de la solution aqueuse obtenue à partir de $\text{K}_4[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_6^a]$ est partiellement déplacée lors de la première oxydation par le nitrate de fer (III) (351 nm \rightarrow 358 nm) (Figure 90). Les motifs à clusters de VEC = 14 qui peuvent être obtenus par solubilisation dans l'acétone présentent cette bande UV à la limite du visible (398 nm). Leur absorption dans le NIR est meilleure que celle des motifs de VEC = 16, mais l'intensité de la bande est relativement faible. Le spectre UV-Vis des motifs à clusters de cœur $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}$ (VEC = 15) est le spectre le plus en accord avec les propriétés recherchées pour l'élaboration d'un matériau à contrôle solaire.

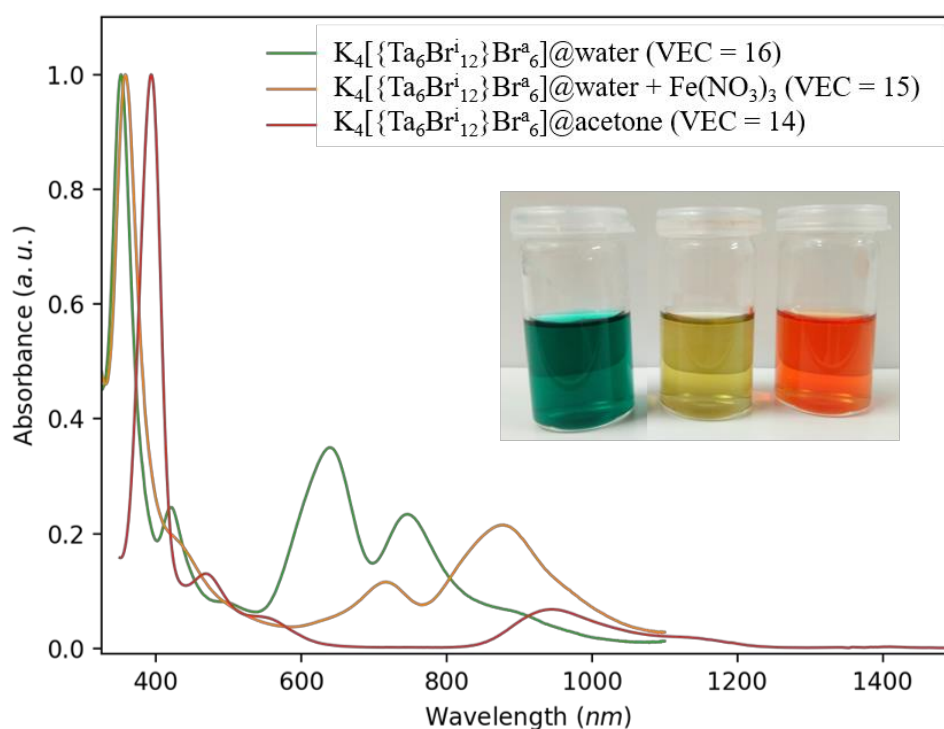


Figure 90. Spectres d'absorption UV-Vis mesurés du composé à cluster $\text{K}_4[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_6^a]$ solubilisé dans l'eau (vert), dans l'eau contenant du nitrate de fer (orange) et dans l'acétone (rouge).

Comme indiqué dans le chapitre 2 (III – 4 – iii), l'ajout progressif de nitrate de fer (III) dans une solution aqueuse contenant les motifs à clusters $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})_6^a]^{2+}$ permet d'obtenir des mélanges de motifs à clusters avec des degrés d'oxydation différentes ($\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ (VEC = 16) et $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}$ (VEC = 15)). La proportion des motifs oxydés à cœur $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}$ par rapport aux

motifs à cœur $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ peut être augmentée jusqu'à obtenir une oxydation à un VEC = 15 de tous les motifs. L'addition de PVP_1M3 à 10%_{w/w} dans ces solutions permet d'obtenir des matrices polymères contenant des mélanges de motifs à clusters avec des degrés d'oxydation différents (VEC = 16 et VEC = 15) ou de VEC = 15 uniquement. La figure 91 (gauche) regroupe les spectres UV-Vis en transmission des films de PVP, en fonction de la quantité de nitrate de fer (III) (ν_x). La figure 91 (droite) est une photographie des films $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^n\text{@PVP_1M3_}\nu_x\text{Fe(NO}_3)_3$ dont la concentration en clusters est cinq fois plus importante que celle des films mesurés par spectroscopie optique (Figure 91, gauche).

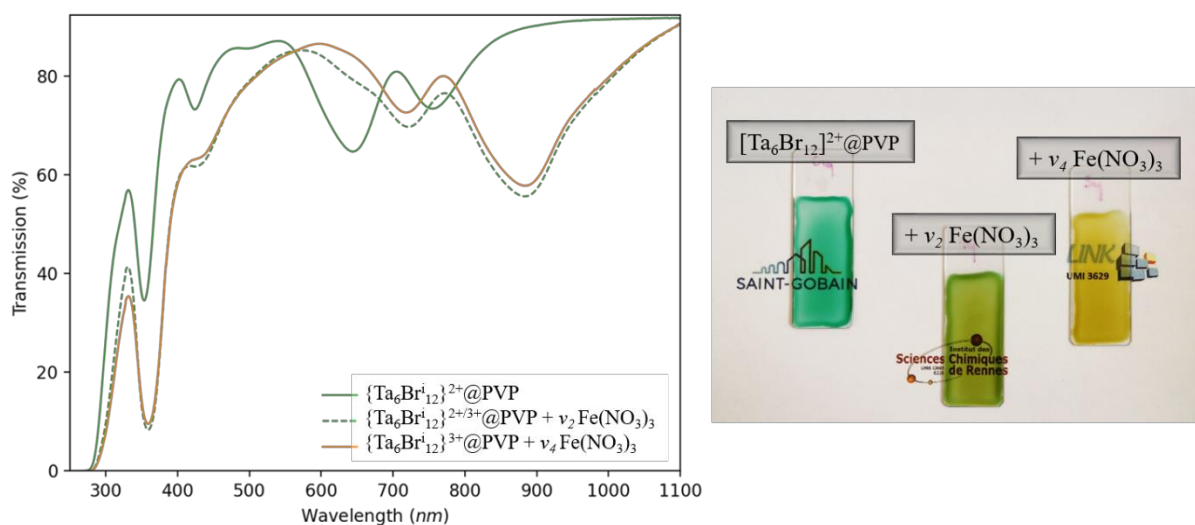


Figure 91. Gauche : spectres UV-Vis en transmission des films de $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{n+}\text{@PVP}$ ($n = 2$ ou 3). La modulation de l'allure du spectre (et de la couleur) est permise par l'oxydation progressive des clusters en solution par différentes quantités (ν) de nitrate de fer (III). Droite : photographie des films obtenus pour des concentrations en motifs à clusters cinq fois plus élevés.

Nous avons également mis en évidence qu'il était possible de réduire, à l'aide d'aluminium les motifs $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}$ (VEC = 15) présents en solution aqueuse contenant un excès de nitrate de fer (III). La modification du potentiel de la solution permet d'obtenir des motifs de VEC = 16 ($\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$). Comme précisé précédemment, l'aluminium est utilisé en présence d'acide chlorhydrique pour la réduction en solution de clusters oxydés. Le spectre d'absorption, mesuré sur une solution après filtration, est comparé à ceux avant et après ajout de nitrate de fer (III) sur la figure 92. Aucune trace de motif oxydé (VEC = 15) n'est observée, le spectre est comparable à celui mesuré lors de la dissolution de $\text{K}_4[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_6]$ dans l'eau.

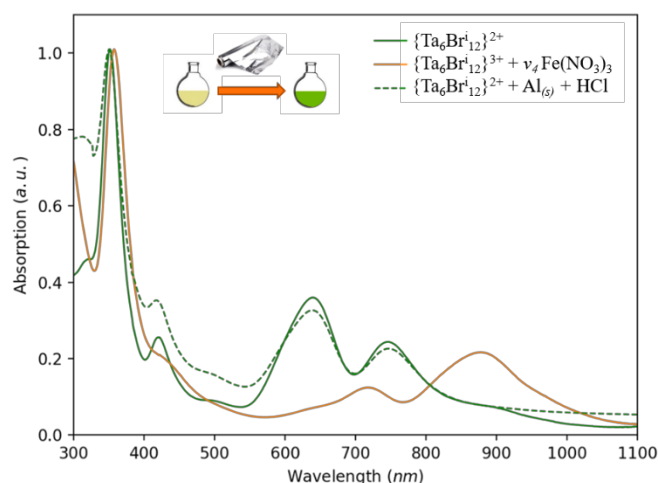


Figure 92. Spectres d'absorption UV-Vis mesurés du composé à cluster $K_4[\{Ta_6X_{12}\}X^a_6]$ solubilisé dans l'eau (—), après oxydation par le nitrate de fer (—) et après réduction par l'aluminium (---).

V – Évaluation des valeurs de figures de mérite (FOM) des composites à base de clusters de métaux de transition

Afin de quantifier les performances de contrôle solaire des composites à base de clusters de métaux de transition, différents facteurs de mérite sont mesurés, notamment la transmission dans le visible (T_{vis}), la transmission solaire (T_{sol}) et le rapport T_{vis}/T_{sol} . Comme nous l'avons vu, le choix du type de matrice PVP ou silice-PEG impacte très peu les propriétés optiques finales des films composites. Par souci de clarté, les résultats présentés dans cette partie seront uniquement issus des mesures réalisées sur les films composites clusters@PVP qui sont par ailleurs plus faciles à mettre en forme. Les FOM (T_{vis} , T_{sol} et T_{vis}/T_{sol}) sont déterminés par la méthode décrite dans le premier chapitre (IV – 1). Pour rappel, pour atteindre des performances optimales, nous cherchons à maximiser le rapport T_{vis}/T_{sol} sans que la valeur de T_{vis} ne soit inférieure à 50%. Le cas échéant, le vitrage à contrôle solaire sera trop coloré ou trop opaque aux rayonnements du visible (380 – 760 nm). À travers les chapitres précédents, nous nous sommes contentés d'évaluer les propriétés optiques des différents motifs à clusters en fonction de la position des bandes d'absorption (UV, visible et NIR). Les valeurs de FOM des composites permettent de comparer leurs performances afin d'optimiser la composition des films. Il est par exemple possible de déterminer la composition précise des motifs à clusters hétérométalliques pour une efficacité optimum dans le cadre d'applications pour le contrôle solaire. L'évaluation des valeurs de FOM se fera en trois parties : i) pour les composites à VEC = 16, ii) pour les composites à VEC = 15 et iii) pour les composites combinant plusieurs matériaux à contrôle solaire.

V – 1 Évaluation des valeurs de FOM des composites à base de clusters de métaux de transition de VEC = 16

Les composés à clusters $K_4[\{M_6X^{i_{12}}\}X^a_6]$ ($M = Nb, Ta ; X = Cl, Br$) sont dissous afin d'atteindre une concentration d'environ $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (entre 19 et 37 g.L^{-1} , en fonction de la masse molaire des composés). Les films issus de ces solutions sont obtenus par ajout de PVP_1M3 à 10%_{wt}. Les FOM et les spectres UV-Vis en transmission des films de $\{M_6X^{i_{12}}\}@PVP_1M3$ sont reportés dans le tableau 31 et sur la figure 93 respectivement. À titre de comparaison, les FOM d'un substrat sans film et avec un film de PVP_1M3 à 10%_{wt} sont reportés dans le tableau 31.

Tableau 31. Valeurs des FOM des films de $\{M_6X^{i_{12}}\}^{2+}@PVP_1M3$ ($M = Nb, Ta ; X = Cl, Br$).

Composition du cœur	T_{vis}	T_{sol}	T_{vis}/T_{sol}
$\{Nb_6Cl^{i_{12}}\}^{2+}$	60,5	46,4	1,30
$\{Nb_6Br^{i_{12}}\}^{2+}$	48,8	37,6	1,29
$\{Ta_6Cl^{i_{12}}\}^{2+}$	62,8	63,8	0,98
$\{Ta_6Br^{i_{12}}\}^{2+}$	55,7	58,1	0,95
Substrat nu	91,4	91,4	1,00
Substrat + film PVP_1M3	91,4	90,5	1,01

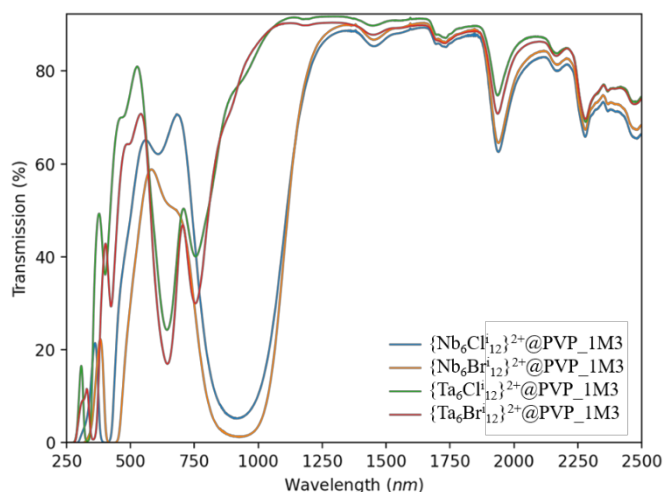


Figure 93. Spectres UV-Vis en transmission des films de $\{M_6X^{i_{12}}\}^{2+}@PVP_1M3$ ($M = Nb, Ta ; X = Cl, Br$).

À partir des valeurs de FOM reportées dans le tableau 31, nous observons des valeurs de T_{vis} des motifs bromés très inférieures à celles des motifs chlorés, en accord avec le décalage vers les plus grandes longueurs d'onde de la bande intense comprise entre 330 et 430 nm (en fonction de la nature du cluster). Cependant, nous avons vu que T_{sol} dépend de T_{vis} . La valeur du rapport T_{vis}/T_{sol} varie de manière plus modérée que celle de T_{vis} entre les motifs bromés et chlorés. En accord avec

les résultats précédents, nous privilégierons les motifs à clusters chlorés puisque les vitrages à contrôle solaire doivent présenter une transparence maximum dans le domaine du visible.

Nous avons également évalué les FOM des films composites en fonction de la concentration en clusters. Les composés à clusters $K_4\{M_6Cl^{12}\}Cl^a_6$ ($M = Nb, Ta$) et $K_4\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{12}\}Cl^a_6$ (avec $x = 1$ ou 2) sont solubilisés dans l'eau, pour des concentrations comprises entre 20 et 26 g.L⁻¹. Après 24 heures d'agitation, ces solutions mères sont filtrées et en partie diluées avant l'addition de PVP_1M3 à 10%wt. Les solutions diluées et les films obtenus à partir de ces dernières sont notés de la sorte, $\{M_6X^{12}\}-z@PVP$. $\{M_6X^{12}\}$ indique la composition du cœur et z indique la valeur de la concentration (en g.L⁻¹) en composé à cluster $K_4\{M_6Cl^{12}\}Cl^a_6$ initialement dissout dans la solution de dépôt utilisée pour former le film.

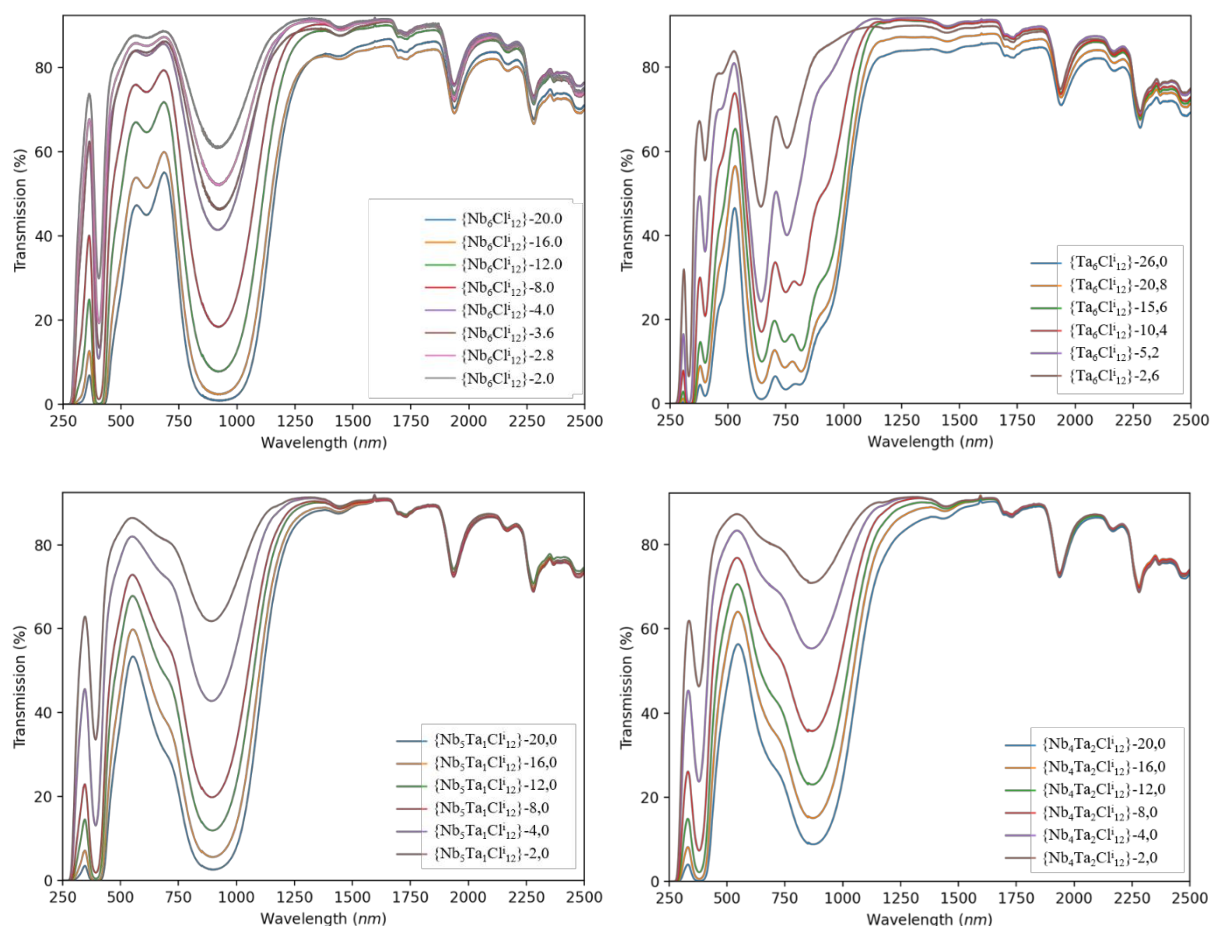


Figure 94. Spectres UV-Vis en transmission des films de $\{Nb_6Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$ (haut, gauche), $\{Ta_6Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$ (haut, droite), $\{Nb_5Ta_1Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$ (bas, gauche) et $\{Nb_4Ta_2Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$ (bas, droite) ; $2,0 \leq z \leq 26,0$.

L'ensemble des spectres mesurés pour les motifs à clusters homonucléaires de cœur $\{Nb_6Cl^{12}\}^{2+}$ et $\{Ta_6Cl^{12}\}^{2+/3+}$ ainsi que ceux des motifs à clusters hétéronucléaires de cœur $\{Nb_{6-x}Ta_xCl^{12}\}^{2+}$ avec $x = 1$ ou 2 sont représentés sur la figure 94. Plus la concentration en clusters de la solution de dépôt

est élevée, plus l'intensité d'absorption augmente. Cependant, dans le cas des films de $\{Ta_6Cl^{12}\}@PVP_1M3$ (haut, droite), la position des bandes des spectres d'absorption évolue en fonction de la valeur z . Les spectres de $\{Ta_6Cl^{12}\}-2,6@PVP-1M3$ et $\{Ta_6Cl^{12}\}-5,2@PVP-1M3$ indiquent que les motifs à clusters ont un VEC = 16 alors que les autres spectres, *i.e.* de $\{Ta_6Cl^{12}\}-10,4@PVP_1M3$ à $\{Ta_6Cl^{12}\}-26,0@PVP_1M3$ indiquent un mélange de VEC (16 et 15). Nous pouvons supposer qu'à partir d'une certaine concentration en clusters, l'oxydation des clusters par le dioxygène de l'air est favorisée. Celle-ci serait naturellement plus importante à la surface des films. La substitution progressive de tantale par le niobium permet d'augmenter le potentiel d'oxydation des motifs à clusters et par conséquent éviter l'oxydation des clusters de surface. L'ensemble des spectres mesurés pour les films de $\{Nb_6Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$, $\{Nb_5Ta_1Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$ et $\{Nb_4Ta_2Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$ ont un VEC = 16.

La couleur des composites a été décrite dans l'espace colorimétrique définie par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) en 1931 (Annexe 5). À partir du spectre UV-Vis en transmission enregistré, il est possible de générer les coordonnées xyz (du modèle CIE) et d'associer une couleur au composite. L'ensemble des couleurs associées aux composites $\{Nb_6Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$ (rouge), $\{Ta_6Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$ (bleu), $\{Nb_5Ta_1Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$ (orange) et $\{Nb_4Ta_2Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$ (vert) sont reportés sur la figure 95. L'évolution de la couleur, en fonction de z , est assez linéaire lorsque les composites comparés sont de même VEC (VEC = 16). Dans le cas des composites $\{Ta_6Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$, lorsque z augmente nous observons un mélange de VEC (VEC = 16 et 15). Cela se traduit par une évolution non linéaire de la couleur.

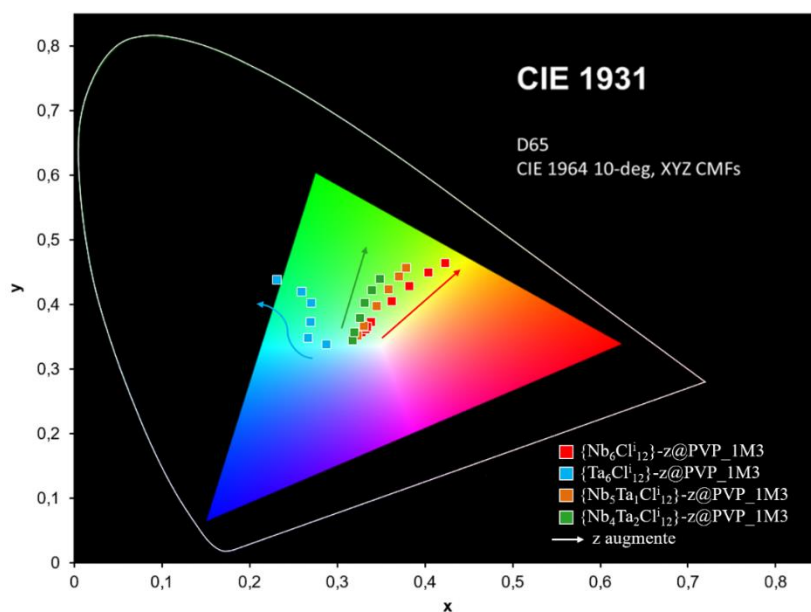


Figure 95. Couleurs des composites $\{Nb_6Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$ (rouge), $\{Ta_6Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$ (bleu), $\{Nb_5Ta_1Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$ (orange) et $\{Nb_4Ta_2Cl^{12}\}-z@PVP_1M3$ (vert) en fonction de la valeur de z . L'augmentation de z est représentée par une flèche.

Les valeurs des FOM associées à ces spectres sont regroupées dans le tableau 32. Le rapport $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$ augmente avec la concentration en clusters, jusqu'à atteindre une certaine limite. Nous observons ensuite une saturation (en transmission) dans le NIR. Lorsque la concentration en clusters continue d'augmenter, la transmission dans le visible diminue, sans amélioration d'absorption dans le NIR. Les meilleurs rapports $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$ sont obtenus pour les motifs à clusters de cœur $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}^{2+}$. L'ensemble des spectres UV-Vis en transmission et des FOM associés des autres cœurs $\{\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{Cl}^{12}\}^{2+}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}; 1 \leq x \leq 5$) sont décrits en annexe (Annexes 6 et 7 respectivement).

Tableau 32. FOM des films de PVP_1M3 contenant les motifs à clusters de cœur $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}^{n+}$, $\{\text{Ta}_6\text{Cl}^{12}\}^{n+}$, $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}^{n+}$ ou $\{\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{Cl}^{12}\}^{n+}$.

Composition du cœur-concentration initiale	T_{vis}	T_{sol}	$T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$	Composition du cœur-concentration initiale	T_{vis}	T_{sol}	$T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$
$\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}$ -20,0	41,5	33,8	1,23	$\{\text{Ta}_6\text{Cl}^{12}\}$ -26,0	26,3	30,5	0,86
$\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}$ -16,0	48,6	35,0	1,28	$\{\text{Ta}_6\text{Cl}^{12}\}$ -20,8	37,4	36,4	1,03
$\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}$ -12,0	62,2	48,3	1,29	$\{\text{Ta}_6\text{Cl}^{12}\}$ -15,6	46,6	42,9	1,09
$\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}$ -8,0	72,3	57,9	1,25	$\{\text{Ta}_6\text{Cl}^{12}\}$ -10,4	55,6	52,7	1,05
$\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}$ -4,0	81,9	70,6	1,16	$\{\text{Ta}_6\text{Cl}^{12}\}$ -5,2	62,9	63,8	0,98
$\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}$ -3,6	82,0	71,5	1,15	$\{\text{Ta}_6\text{Cl}^{12}\}$ -2,6	73,2	74,2	0,99
$\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}$ -2,8	84,1	74,8	1,12				
$\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}$ -2,0	86,4	78,8	1,10				

Composition du cœur-concentration initiale	T_{vis}	T_{sol}	$T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$	Composition du cœur-concentration initiale	T_{vis}	T_{sol}	$T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$
$\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}$ -20,0	47,1	35,6	1,32	$\{\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{Cl}^{12}\}$ -20,0	50,0	39,5	1,26
$\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}$ -16,0	54,1	40,7	1,33	$\{\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{Cl}^{12}\}$ -16,0	58,1	46,2	1,26
$\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}$ -12,0	62,9	48,3	1,30	$\{\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{Cl}^{12}\}$ -12,0	65,1	52,7	1,23
$\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}$ -8,0	68,8	54,5	1,26	$\{\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{Cl}^{12}\}$ -8,0	72,5	61,1	1,19
$\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}$ -4,0	79,6	68,3	1,16	$\{\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{Cl}^{12}\}$ -4,0	80,7	72,3	1,12
$\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}$ -2,0	85,1	77,6	1,10	$\{\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{Cl}^{12}\}$ -2,0	85,8	80,5	1,07

Pour des concentrations élevées en clusters comme par exemple $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}$ -20,0 et $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{12}\}$ -16,0, les films ont tendance à s'opacifier avec le temps. Le spectre UV-Vis est impacté, ce qui diminue fortement la valeur de T_{vis} et le rapport $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$. Ce phénomène peut être lié à la diffusion d'agrégats de motifs à clusters^[112] ou à la formation de KCl. Pour rappel, la poudre « brute de synthèse »

contenant le composé $K_4[\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_6]$ contient du KCl n'ayant pas réagi. De plus, après solubilisation de $K_4[\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_6]$ dans l'eau, du KCl en solution est formé lors de l'échange des ligands apicaux chlore par des molécules d'eau conduisant à l'espèce $[\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ stable en solution (chapitre 2, III – 1). Afin de contrôler l'impact de la présence de KCl sur les propriétés optiques des composites, des films $\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}@PVP_1M3$ ont été élaborés à partir du composé à cluster $[\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4]\cdot 4H_2O$ au lieu de $K_4[\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_6]$. Les concentrations des solutions ont été ajustées afin d'obtenir des solutions de dépôt contenant la même quantité de motifs à cœur $\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}^{2+}$. La figure 96 regroupe les spectres UV-Vis en transmission des films de $\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}@PVP_1M3$ obtenus à partir de $K_4[\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_6]$ et $[\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4]\cdot 4H_2O$. Pour des concentrations en cluster identiques, les spectres d'absorptions des films de $\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}@PVP_1M3$ après séchage sont superposables, quel que soit le précurseur de départ $K_4[\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_6]$ ou $[\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4]\cdot 4H_2O$. Il est à noter que l'utilisation de l'aquo-complexe conduit donc à des films transparents qui ne s'opacifient pas avec le temps. En particulier dans le cas de fortes concentrations en clusters. Cet avantage est néanmoins tout à fait relatif par rapport aux applications visées. En effet, lorsque la concentration en cluster est trop élevée, la valeur de T_{vis} est inférieure à 50% ce qui n'est pas souhaitable pour un vitrage à contrôle solaire. En conséquence pour une mise à l'échelle industrielle, il est préférable de partir de la poudre « brute de synthèse » afin de réduire le nombre d'étapes et donc les coûts de production.

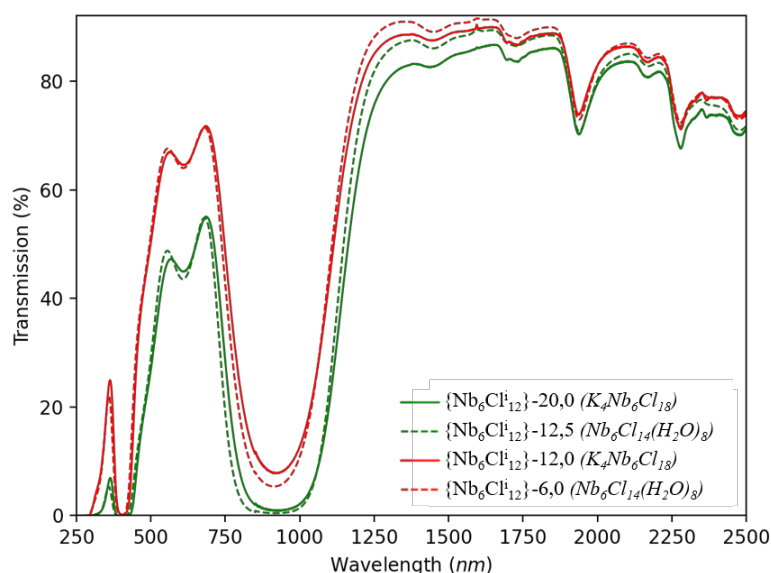


Figure 96. Spectres UV-Vis en transmission des films de $\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}^{2+}@PVP_1M3$. Les spectres tracés en traits plein sont obtenus à partir de $K_4[\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_6]$ et ceux en traits pointillé à partir de $[\{Nb_6Cl^{I}_{12}\}Cl^a_2(H_2O)^a_4]\cdot 4H_2O$.

V – 2 Évaluation des valeurs de FOM des composites à base de clusters de métaux de transition de VEC = 15

Lors des paragraphes précédents, nous avons mis en évidence la possibilité de moduler les propriétés optiques des films composites en fonction du degré d'oxydation des clusters. Nous avons montré que certains cœurs de motifs (*i.e.* $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{i}}_{12}\}^{2+}$, $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{\text{i}}_{12}\}^{2+}$ et $\{\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{Cl}^{\text{i}}_{12}\}^{2+}$) présentaient de meilleures propriétés d'absorptions dans le NIR à VEC = 16 alors que le cœur $\{\text{Ta}_6\text{X}^{\text{i}}_{12}\}^{3+}$ (VEC = 15) était plus efficace que le cœur $\{\text{Ta}_6\text{Cl}^{\text{i}}_{12}\}^{2+}$ (VEC = 16) ou que le cœur $\{\text{Ta}_6\text{Cl}^{\text{i}}_{12}\}^{4+}$ (VEC = 14) en termes de propriétés optiques pour une application de contrôle solaire.

Afin de justifier l'intérêt de l'utilisation d'agent réducteur ou oxydant pour optimiser les propriétés optiques des composites contenant des motifs à cœurs $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{i}}_{12}\}^{3+}$ ou $\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}^{3+}$ de VEC = 15, nous allons quantifier les performances de contrôle solaire des composites $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{i}}_{12}\}^{3+}@PVP_1M3$ et $\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}^{3+}@PVP_1M3$. Pour cela, les composites sont d'abord synthétisés et les valeurs des FOM sont ensuite mesurées :

- 10,0 mg du composé à cluster $(\text{TBA})_3[\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{i}}_{12}\}\text{Cl}^{\text{a}}_6]$ sont solubilisés dans 5 mL de DCM, puis 10%_{wt} de PVP_1M3 sont ajoutés et agités jusqu'à homogénéisation.
- 165,0 mg du composé à cluster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}\text{Br}^{\text{a}}_2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont solubilisés dans 20 mL d'eau distillée puis 3 équivalents de nitrate de fer (III) (51,0 mg) sont ajoutés à la solution. Une fois homogénéisé, 10%_{wt} de PVP_1M3 sont ajoutés.

À partir de ces deux solutions, des films ont été obtenus par « drop casting ». Les valeurs des FOM et les spectres UV-Vis en transmission de ces films sont reportés dans le tableau 33 et sur la figure 97 respectivement.

Tableau 33. FOM des films composites de $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{i}}_{12}\}^{3+}@PVP_1M3$ et $\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}^{3+}@PVP_1M3$.

	T_{vis}	T_{sol}	$T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$
$\{\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{i}}_{12}\}^{3+}@PVP_1M3$	57,1	58,2	0,98
$\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}^{3+}@PVP_1M3$	71,2	56,1	1,27

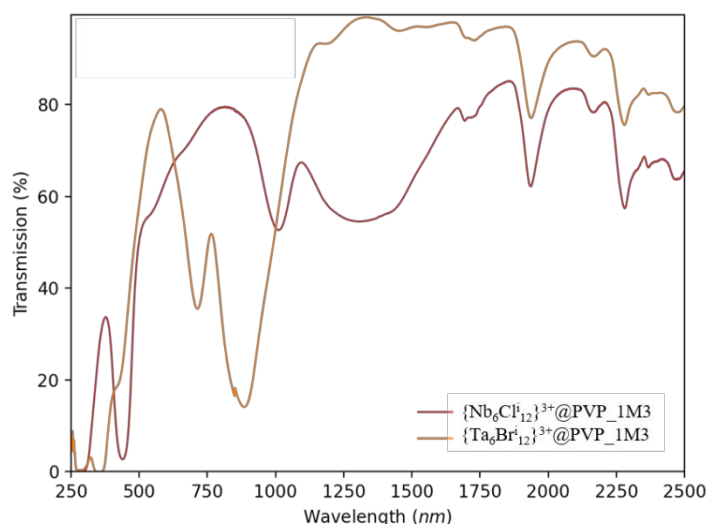


Figure 97. Spectres UV-Vis en transmission des films composites de $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}@PVP_1M3$ (rouge) et $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}@PVP_1M3$ (orange).

L'utilisation de clusters oxydés de cœur $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}$ (VEC = 15) au lieu de clusters réduits de cœur $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ (VEC = 16) conduit à une diminution du rapport $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$, avec $T_{\text{vis}} < T_{\text{sol}}$. Cette diminution du rapport $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$ justifie l'utilisation d'un sel d'étain de manière à conserver les propriétés optiques des motifs à clusters à cœur $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$. Il en est de même pour les cœurs $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ et $\{\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{Cl}_{12}\}^{2+}$. En revanche, l'oxydation des motifs à clusters de cœur $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ à l'aide de nitrate de fer (III) permet d'accéder à des propriétés optiques tout à fait satisfaisantes pour le contrôle solaire. L'oxydation des clusters a permis de passer d'un rapport $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$ inférieur à 1 (= 0,95) à une valeur de 1,27.

Les couleurs associées aux composites $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}@PVP_1M3$, $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}@PVP_1M3$, $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}@PVP_1M3$ et $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}@PVP_1M3$ ont été décrites dans l'espace colorimétrique défini par la CIE (1931) et sont reportées sur la figure 98. Le composite $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}@PVP_1M3$ présente une couleur similaire à celle du composite $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}@PVP_1M3$. En effet, les motifs à clusters de ces deux composites absorbent les rayonnements des mêmes zones du spectre du visible ; entre 380 et 400 nm et entre 700 et 760 nm.

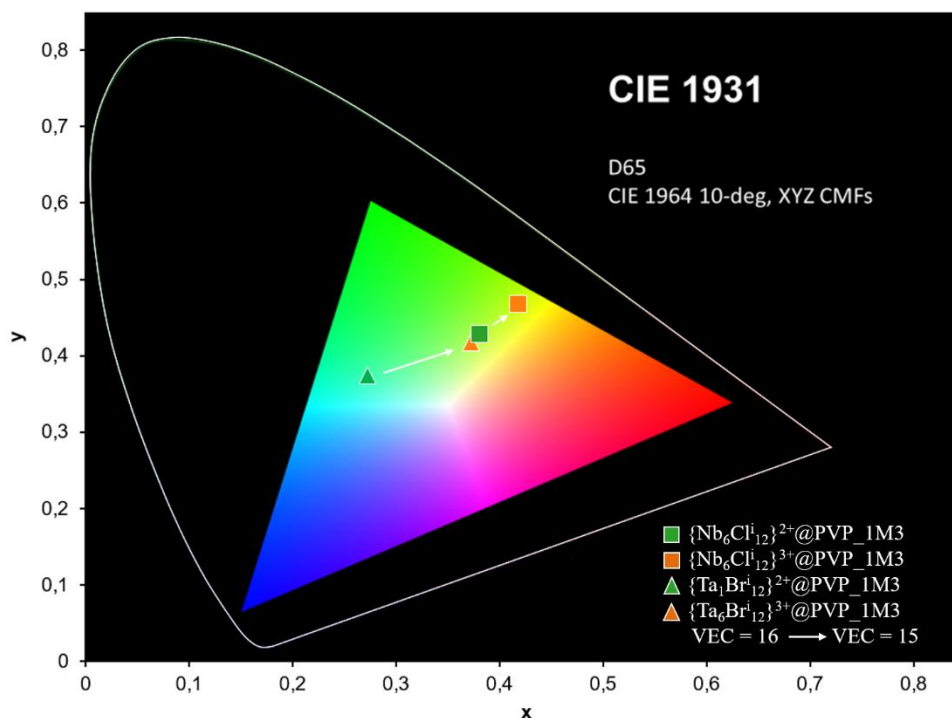


Figure 98. Couleurs des composites $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}@PVP_1M3$, $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}@PVP_1M3$, $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}@PVP_1M3$ et $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}@PVP_1M3$. L'oxydation des motifs de VEC = 16 aux motifs de VEC = 15 est représentée par une flèche.

V – 3 Évaluation des valeurs de FOM des composites combinant plusieurs matériaux aux propriétés de contrôle solaire complémentaires

Il est important de rappeler que 50 à 55% de l'énergie solaire provient des radiations situées dans le proche infrarouge, dont la grande majorité est comprise entre 750 et 1100 nm.^[4] Certains matériaux à contrôle solaire présentés dans le chapitre 1 (IV – 2), tels que les oxydes de tungstène, présentent une large bande d'absorption entre 800 et 2500 nm. En revanche, les nanoparticules d'or ou d'argent présentent, comme les motifs à clusters, une bande d'absorption beaucoup moins large dans le NIR. Les propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont issues de la résonance plasmon de surface et dépendent de la nature du métal, mais aussi de sa taille et de sa géométrie. En ce qui concerne les propriétés optiques des motifs à clusters, elles sont directement liées à la structure électronique des motifs à clusters : la nature des métaux et des ligands ainsi que le degré d'oxydation sont les seuls paramètres impliqués dans la modification des transitions orbitales, et donc dans la nature des excitations électroniques. La structure électronique des motifs à clusters de cœur $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ ou $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ par exemple, absorbent fortement dans le NIR, jusqu'à environ 1200 nm. Afin d'améliorer les propriétés de contrôle solaire des vitrages, une stratégie consiste à combiner les propriétés optiques de plusieurs matériaux à contrôle solaire.

Pour illustrer cette stratégie, un film composite de $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}^{2+}@PVP_1M3@ITO$ a été préparé à partir d'une solution de PVP_1M3 contenant les motifs à clusters de cœur $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}^{2+}$ déposée sur un substrat de verre fonctionnalisé par une couche d'ITO ($6 - 8 \Omega.\text{sq}^{-1}$). Le spectre UV-Vis en transmission est comparé à celui obtenu pour un film déposé sur un substrat en verre (Figure 99). Les valeurs des FOM sont regroupées dans le tableau 34 et elles sont comparées à celles d'un substrat en verre recouvert uniquement d'une couche d'ITO sans composite.

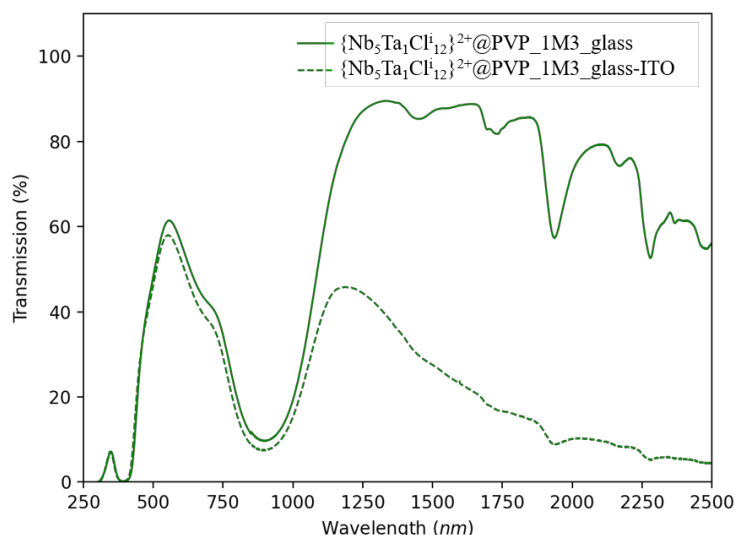


Figure 99. Spectres UV-Vis en transmission des films de $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}^{2+}@PVP_1M3$ (trait plein) sur verre ou sur verre à revêtement ITO (trait pointillé).

Tableau 34. Valeurs des FOM des films de $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}^{2+}@PVP_1M3$ sur verre ou sur verre à revêtement ITO (trait pointillé).

Composition	T_{vis}	T_{sol}	$T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$
$\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}^{2+}@PVP_1M3_verre$	56,1	43,0	1,30
$\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}^{2+}@PVP_1M3_verre-ITO$	53,0	30,6	1,73
Verre ITO nu	88,1	77,3	1,14

Le rapport $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$ du verre fonctionnalisé par une couche d'ITO utilisé ici est de 1,14 (Tableau 34). Il est égal à 1,30 pour le film de PVP_1M3 contenant les motifs à cluster de cœur $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}^{2+}$ déposé sur verre. Puisque les deux matériaux, *i.e.* $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^{12}\}^{2+}@PVP_1M3$ et ITO, n'absorbent pas dans la même zone du NIR, la combinaison des deux matériaux à contrôle solaire permet d'améliorer très significativement la valeur de T_{sol} , sans impacter la valeur de T_{vis} . La valeur de $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$ mesurée pour le spectre présenté sur la figure 99 est égale à 1,73 (avec $T_{\text{vis}} = 53,0$ et $T_{\text{sol}} = 30,6$). Cette valeur représente à ce jour l'une des meilleures valeurs de FOM publiées.^[144–146] Néanmoins, l'utilisation d'un substrat en verre fonctionnalisé par un revêtement ITO pour accroître

les propriétés d'absorption ne semble pas directement envisageable au niveau industriel en raison des problématiques évoquées au chapitre 1 (IV – 2). Cependant ITO pourrait être remplacé par un autre oxyde conducteur transparent (TCO) comme Al : ZnO par exemple.^[198–201] Bien que la majorité de l'énergie proviennent des rayonnements du NIR (50-55%), la part la plus importante est comprise entre 750 et 1100 nm. Les motifs à clusters riches en niobium, *i.e.* $\{\text{Nb}_6\text{X}^i_{12}\}^{2+}$, $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{X}^i_{12}\}^{2+}$ et $\{\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{X}^i_{12}\}^{2+}$, présentent une forte absorption dans cette zone. Il est cependant possible d'améliorer l'efficacité du contrôle solaire des matériaux à base de clusters de métaux de transition en associant leurs propriétés d'absorption à celle d'un matériau TCO complémentaire.

VI – Conclusion

Le quatrième chapitre s'articule autour de l'intégration des motifs à clusters dans des matrices hybrides de type SiO₂-PEG ou polymères de type PVP. Ces différentes approches mettent en évidence la diversité chimique des motifs à clusters. Plusieurs techniques de dépôt ont été envisagées de manière à obtenir une épaisseur et une homogénéité en accord avec les applications de contrôle solaire. Comme cela a été mentionné précédemment, les composés à clusters sont sensibles chimiquement aux phénomènes de substitution et d'oxydation. Les conditions expérimentales des synthèses de matrice ont été adaptées de manière à prendre en compte cette sensibilité chimique. Dans le cadre d'élaboration de matériaux à contrôle solaire, l'utilisation d'agent réducteur ou oxydant, en lien avec les résultats des chapitres précédents, a permis d'améliorer les propriétés optiques des films, ainsi qu'à prolonger ces propriétés dans le temps et lors de traitements thermiques.

Les valeurs des figures de mérite de l'ensemble des motifs à clusters de cœur $\{\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{X}^i_{12}\}^{2+}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$; $0 \leq x \leq 6$) ont été évaluées de manière à quantifier les propriétés de contrôle solaire de chaque couple M/X. Nous avons aussi montré qu'il était possible d'utiliser des motifs à clusters de tantale de VEC = 15 pour améliorer les propriétés optiques. En revanche, les clusters de niobium (ou les clusters hétérométalliques dont la majorité des atomes métalliques sont des atomes de niobium) présentent une meilleure absorption des rayonnements NIR lorsqu'ils sont réduits (VEC = 16).

Les meilleurs rapports $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$ obtenus par intégration de motifs à clusters dans des matrices PVP_1M3 sont compris entre 1,25 et 1,35 (*i.e.* $\{\text{Nb}_6\text{Cl}^i_{12}\}^{2+}@PVP$, $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^i_{12}\}^{2+}@PVP$, $\{\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{Cl}^i_{12}\}^{2+}@PVP$ et $\{\text{Ta}_6\text{Cl}^i_{12}\}^{3+}@PVP$). Ils grimpent au-delà de 1,70 en fabriquant un composite incluant un TCO (*i.e.* $\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^i_{12}\}^{2+}@PVP@ITO$). Les différents matériaux commercialisés ou à l'état de recherche présentés dans le chapitre 1 possèdent un rapport compris entre 1,0 et 1,80 en fonction de l'épaisseur déposée, de la température appliquée lors des mesures

ou encore de la valeur de T_{vis} minimum. L'utilisation de composés à clusters en tant que matériau à contrôle solaire semble donc prometteuse et envisageable, d'autant plus que leur méthode de synthèse et d'intégration nécessite peu d'étapes et aucun solvant toxique. De plus, les motifs à clusters sont relativement uniques de par la modulation de leurs propriétés optiques.

VII – Annexes

Annexe 4 : Manuscrit de la publication « Modulation of optical properties of tantalum cluster-based PMMA copolymers for solar control glass coating applications »

Modulation of optical properties of tantalum cluster-based PMMA copolymers for solar control glass coating applications.

Maria Amela-Cortes,^{*a} Maxence Wilmet,^b Samuel Le Person,^a Soumaya Khlifi^a, Clément Lebastard^{a,b}, Yann Molard^a, Stéphane Cordier^{*a}

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

New nanocomposite materials based on tantalum octahedral clusters as UV-NIR filters for energy saving windows coatings are presented. $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{12}\}\text{Br}^a_6]^{2-}$ have been paired with organic cations bearing a methacrylate function and incorporated homogeneously by copolymerization into transparent PMMA matrices. Transparent brown copolymers are obtained with the oxidized form $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{12}\}\text{Br}^a_6]^{2-}$ whilst transparent green copolymers are obtained with two electrons reduced form. The modulation of the oxidation state of the Ta_6 cluster takes place inside the copolymer which allows to tune the materials optical properties leading to an absorption at 940 nm for brown composites and to a weak absorption in the NIR region for green composites.

Introduction

The conception of new advanced materials for energy saving for eco-friendly building design is a subject attracting great interest. Indeed, the increase of energy consumption by excessive heating and/or air conditioning leads to the use of fossil fuels and thus to a high emission of carbon dioxide. In this context, the development of low-cost coatings, transparent in the visible range of wavelength and allowing to control the sunlight and heat passing through seems very promising^{1, 2}. Hence, on the one hand, for glazing applications, it is important to find UV blockers stopping radiations (300–400 nm) that degrade organic matter such as polymers along with formation of volatile organic compounds.^{3–5} On the other hand, near IR rays (700–3000 nm) are responsible of heat radiation in buildings since they can be absorbed by the transparent materials used for glazing, for instance, and emitted at higher wavelength (8 μm – 12 μm). Solar control coatings are commonly used for such applications made of complex metal- and oxide-based stacks obtained by physical vapour deposition.⁶ However, the technology is quite expensive and reveal some limitations in terms of performances. Conventional glasses and polymers used in buildings do not reflect or absorb the NIR radiations. Many inorganic materials are known and used as reflectors in this thematic but barely no example exists as selective

absorbers. The only ones referenced are metallic nanoparticles and metal oxides showing plasmonic absorption.^{7, 8}

Nanometre sized octahedral metal atom clusters are constituted by a few symmetrically organized metal atoms, held together by metal-metal bonds.⁹ They can either be found in face-capped $[\{\text{M}_6\text{Q}_8\}\text{L}^a_6]^{n-}$ cluster units (M: Mo, Re, W; Q: halogen or chalcogen and L: halogen, CN, organic and perfluorinated ligands) or in edge-bridged $[\{\text{M}_6\text{X}^{12}\}\text{X}^a_6]^{n-}$ (M: Ta, Nb; X = Cl, Br) or $[\{\text{M}_6\text{X}^{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{m+}$ cluster units. Face-capped type of clusters have been the focus of attention because of their emission in the deep red region^{10, 11} making them good candidates for optoelectronic devices, biotechnology, photovoltaic cells and photocatalysis.^{12–18} In contrast, the integration of edge-bridged cluster compounds in devices has been less studied, although these compounds, exhibit very rich electronic properties along with very strong UV-vis-NIR absorption. Such properties are intrinsic of the rigid cluster core $\{\text{M}_6\text{X}^{12}\}^{m+}$ and depend on the number of valence electrons also known as the Valence Electron Count (VEC) that can vary between 14 and 16.

In particular, compounds such as $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{12}\}\text{Br}^a_6]^{n-}$ ($n = 4, 3, 2$) or in $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{m+}$ made of $\{\text{Ta}_6\text{Br}^{12}\}^{m+}$ ($m = 2, 3, 4$) cluster core have found applications in catalysis, X-ray crystallography, radiographic contrast agents and as a green-emerald pigment.^{19–23}

In fact, the very rich redox and absorption properties of edge-bridged $\{\text{M}_6\text{X}^{12}\}^{2+}$ cluster complexes have been studied for several decades and place them as very interesting candidates for solar control devices.^{24–31} Indeed, $\{\text{Ta}_6\text{Br}^{12}\}^{2+}$ core can be oxidized to $\{\text{Ta}_6\text{Br}^{12}\}^{3+}$ and $\{\text{Ta}_6\text{Br}^{12}\}^{4+}$ reversibly, with a specific absorption behaviour for each oxidation state with colours going from green-emerald to red-brownish.³² Therefore, the introduction of such cluster core into polymers offers the opportunity to develop multifunctional composite coatings for which the absorption properties can be tuned. Such hybrid

^a UMR, Institut des Sciences Chimiques de Rennes UR1-CNRS 6226, Université de Rennes 1 Campus de Beaulieu, CS 74205, F-35042 Rennes Cedex, France. E-mail : maria.amela-cortes@univ-rennes1.fr; stephane.cordier@univ-rennes1.fr.

^b CNRS–Saint-Gobain–NIMS, IRL 3629, Laboratory for Innovative Key Materials and Structures (LINK), National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, 305-0044 Tsukuba, Japan.

† Footnotes relating to the title and/or authors should appear here.

Electronic Supplementary Information (ESI) available: [details of any supplementary information available should be included here]. See DOI: 10.1039/x0xx00000x

composites will take advantage of the synergy between individual UV/ NIR blocking properties of inorganic compounds and the mechanical and optical transparency of polymer matrices. Some of us have recently reported a nanocomposite material, $K_4\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}@PVP$, based on the integration of tantalum octahedral cluster compounds of formula $K_4\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}$ in a polyvinylpyrrolidone (PVP) matrix.^{28, 30} However, PVP is a water soluble polymer and the direct mixing of the inorganic parts into the polymer does not lead to strong interactions between the cluster units and the polymer chains, but a simple dispersion. Such lack of interactions could result in the aggregation of clusters over the time, leading to a decrease in transparency by scattering and moreover, they can leach to the environment. Generally, to overcome this problem in hybrid materials, inorganic counterparts are covalently bounded to the polymer matrix. For instance, UV- NIR blocking particles such as ZnO, or silver nanoprisms have been successfully introduced into poly(methyl methacrylate) (PMMA) matrix.^{3, 33} PMMA, also known as acrylic glass, is a versatile polymer which shows excellent light transmission in the visible region, resistance to UV radiation and weathering and presents robustness in outdoor conditions that makes it an excellent candidate as a host material for targeted applications. In addition, PMMA shows a very low thermal conductivity, which is of great interest for thermal-control material. Thus, here we present the first homogeneous smart embedding of Ta_6 cluster compounds into a PMMA matrix by an electrostatic approach. In this example, the $\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}^{2-}$ cluster unit is paired with two organic cations (Kat) bearing a methacrylate unit able to copolymerise with the methylmethacrylate (MMA) monomer. Within the resulting $Ta@PMMA$ composites, the $\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}^{2-}$ cluster unit interacts by electrostatic interactions with the (Kat) incorporated in the MMA-based chains of macromolecules. We demonstrate that it is particularly mandatory to control the charge of the cluster units before polymerization to afford very stable $Ta@PMMA$ composites. Once controlled, $\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}^{2-}$ can be reduced after copolymerization to form $\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}^{4-}$ within the PMMA matrix using redox reactions to reach the targeted optical properties of the final composite.

Experimental

Starting materials were purchased from Alfa Aesar or Sigma-Aldrich. $K_4\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}$ was obtained by a reported procedure.^{32, 34} Dodecyl(11-(methacryloyloxy)undecyl)dimethylammonium Bromide (KAT-Br) was synthesized following a described procedure.³⁵⁻³⁷ Methyl methacrylate was distilled before use. Azobisisobutyronitrile (AIBN) was purified *via* recrystallization in diethylether prior to use. Dimethylaminopyridine (DMAP) was purchased from Sigma-Aldrich and used as received.

Synthesis of $(Kat)_2\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}$ by metathesis reaction

A similar metathesis reaction procedure as that reported for the preparation of $((C_4H_9)_4N)_2\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}$ from $K_4\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}$ was used to prepare $(Kat)_2\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}$.³⁸ Briefly, a solution containing $K_4\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}$ (0.06 g, 0.015 mmol) was prepared by dissolution of $K_4\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}$ solid state precursor in 5 mL of acetone. The

solution became brown due to the two electron oxidation of $\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}^{4-}$ of the cluster complex to form $\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}^{2-}$. After that, the solution was filtered over Celite®. Kat-Br (2 equivalents, 0,016 g, 0,03 mmol) was added to the solution and the mixture was stirred for 24h at room temperature. After filtration of KBr formed, the solvent was evaporated and the product was dried under vacuum and obtained as a dark brown oil.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 6.11 (d, 2H, CHH=C), 5.57 (d, 2H, CHH=C), 4.15 (t, 4H, -CH₂-O), 3.51 (br, 8H, -CH₂-N⁺), 3.38 (s, 6H, CH₃-N⁺), 1.94 (s, 6H, -CH₃-C), 1.7–1.67 (m, 8H, -(CH₂CH₂)₂N), 1.66 (m, 4H, -CH₂-CH₂-O), 1.33–1.26 (m, 64H, -CH₂), 0.86 (t, 6H, -CH₃-). EDAX: no potassium Ta 27%, Br 73% (Theo: 25%, Br 75%).

Polymerization with methyl methacrylate

The polymerization was performed in bulk. For 1 g of polymer, the polymerizable $(KatP)_2\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}$ cluster precursor was dissolved in freshly distilled methylmethacrylate (from 1 wt% to 3 wt%). After addition of 0.5 wt% of the radical initiator AIBN, the solutions were placed at 70 °C for 1 hour and then the temperature was lowered to 60 °C for 24 h to complete polymerization. Transparent pellets of the hybrid polymers were then obtained. Hybrid polymers will be denoted as **Ta_x@PMMA oxi** (x = 1, 2, 3 for Ta content of 1, 2 and 3 wt%, respectively). ¹H-NMR spectra of dissolved pellets in CDCl₃ are provided in the ESI (figure S1).

Ta_x@PMMA oxi composites film deposition

Ta_x@PMMA oxi composite films were obtained by solvent casting method by dissolving 0.5 g of each polymer in 20 ml of HPLC grade dichloromethane and pouring the solutions into glass petri dishes from which the solvent was slowly evaporated. Films of 0.25 μm thickness were obtained.

Reduction of Ta_x@PMMA oxi polymer composites

Ta_x@PMMA oxi composite pellets (0.5 g) obtained by polymerization in the oxidized form were dissolved in 10 mL of HPLC grade dichloromethane. To that, aliquots of a stock solution of DMAP (10 mg/mL) corresponding to two equivalents of the Ta_6 complex in the polymer were added. The color of the solution changes from brown to emerald green, which is the typical color of species based on $\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}^{2+}$ cluster core with VEC = 16. The green solutions were poured into glass petri dishes and the solvent was allowed to slowly evaporate. Films denoted as **Ta_x@PMMA red** of 0.25 μm thickness were obtained.

% Ta ₆ cluster	Mass cluster /mg	mmol cluster	mmol DMAP	Mass DMAP / mg
1	10	0.003	0.006	0.71
2	20	0.006	0.12	1.46
3	30	0.009	0.18	2.20

II. Experimental techniques

NMR experiments

¹H-NMR were realized on a Bruker Ascend 400 MHz NMR spectrometer.

EDS

EDS were realized in CMEBA-ScanMAT platform with a JED-2300 equipped with an EDS ITA300 (LA) spectrometer or with a JSM-7100F equipped with an Oxford X-Max spectrometer.

Infrared (IR) spectroscopy

Ta₆ cluster complex, PMMA and composite films were all analyzed using Universal Attenuated Total Reflectance Accessory FT-IR Spectroscopy (Bruker, vertex 70). Mid-infrared spectra were recorded in the range from 500 to 5 000 cm⁻¹ and far-infrared spectra were analyzed from 50 to 700 cm⁻¹. All spectra were analyzed with OPUS software.

Thermal analysis

Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements were carried out in a TA Instruments DSC 25 calibrated using purified indium (99.9%) as the standard reference material.

Samples (4–5 mg) were cut off and sealed in an aluminum pan. They were heated at a constant rate of 10 K min⁻¹, using dry atmosphere of argon as carrier gas, in a temperature range of 30 to 150 °C. The glass transition temperature of neat PMMA and Ta_x@PMMA copolymers was obtained from the midpoint transition of the second heating curve.

UV-Vis-NIR experiments

Optical transmittance of Ta_x@PMMA films was measured in a Perkin-Lambda 1050 in the range 250–2500 nm.

Results and discussion,

Synthesis of functional Ta₆ cluster precursors and Ta_x@PMMA composites

The strategy followed in this work to embed the anionic Ta₆ cluster complex into PMMA has been previously designed to incorporate homogeneously high content of phosphorescent face-capped octahedral clusters made of Mo, Re and W.^{35, 36} This approach is theoretically applicable to inorganic moieties presenting an anionic character.³⁷ It is based on the exchange of their alkaline counter-cations with organic cations bearing polymerisable moieties. The organic cations, by reacting with co-monomers, are incorporated within the polymer chains and interact electrostatically with an anionic metal cluster (figure 1a). This strategy has been successfully applied herein for the first time with tantalum metal atom-based clusters. The cluster unit was paired with ammonium cations (Kat) bearing methacrylate groups in terminal position. The ammonium salt (Kat-Br) was synthesised according to previously described methods.^{35–37}

Recently, it was evidenced that the dissolution of the green powder of K₄{[Ta₆Br₁₂]Br₆}²⁻ in acetone under stirring in air leads to dark brown solutions. The colour of the Ta₆ complex solution that goes from green-emerald to brown is directly related to the cluster oxidation state.^{24, 34} Indeed, Ta₆ cluster-based complexes are very easily and reversibly oxidised from a VEC of 16 to a VEC of 14, allowing to modulate the optical properties. Therefore, after addition of two equivalents of Kat-Br to an acetone solution of [Ta₆Br₁₂]Br₆²⁻ cluster units, and subsequent purifications (*i.e.* elimination by filtration of the KBr salt formed), (Kat)₂{[Ta₆Br₁₂]Br₆} was obtained as a brown viscous oil.

The Ta_x@PMMA oxi composites were obtained by copolymerization of (Kat)₂{[Ta₆Br₁₂]Br₆} and MMA monomers. In Ta_x@PMMA, Kat are incorporated covalently within the chains of

polymers and interact by electrostatic interactions with the [Ta₆Br₁₂]Br₆²⁻ cluster unit enabling: i) to improve the dispersion of the inorganic parts into the organic polymer, ii) to form stable composites for which the inorganic parts will not aggregate and iii) to avoid leakage of the inorganic cluster. The polymerisation was performed in the bulk by mixing 1, 2 and 3 wt% of (Kat)₂{[Ta₆Br₁₂]Br₆} and neat MMA in two steps. First, a pre-polymer was formed at 70 °C for one hour followed by a treatment at 60 °C for 24h to complete the reaction.

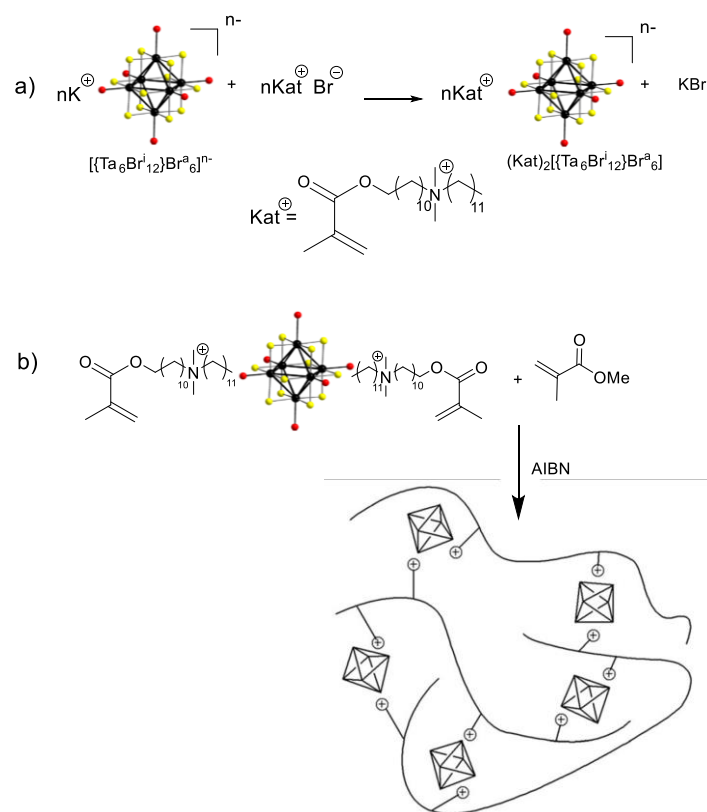


Figure 1. a) Representation of the cationic metathesis reaction between organic ammonium cations (Kat) and potassium in K₄{[Ta₆Br₁₂]Br₆}²⁻. b) Representation of the radical polymerisation reaction with MMA.

Brown homogeneous pellets denominated Ta₁@PMMA, Ta₂@PMMA and Ta₃@PMMA were obtained. Pellets with higher ratio of (Kat)₂{[Ta₆Br₁₂]Br₆} were tempted but resulted in non-homogeneous composites since their solubility in the matrix became very difficult. After polymerisation, the pellets were dissolved in chloroform, precipitated from methanol and filtered out to remove non-reacted monomers. The absence of brown colour in the filtrate indicated that the (Kat)₂{[Ta₆Br₁₂]Br₆} cluster compound were fully attached onto the PMMA matrix and that the strength of electrostatic interactions between cationic PMMA-based matrix and [Ta₆Br₁₂]Br₆²⁻ cluster units prevents their leakage. The ¹H-NMR of the three Ta_x@PMMA oxi compositions showed the disappearance of the signals of the methacrylate group of Kat and the presence of a singlet at 1.9 ppm corresponding to the methyl protons of the methacrylic units. It has to be noted that the amount of cluster units is too low to show the corresponding signals (see ESI figure S1).

Modulation of oxidation states of Ta₆ cluster units in PMMA matrix and characterisation of thin films

In this work, we demonstrate that the brown composites Ta_x@PMMA can be chemically reduced in solution to afford the corresponding green composites and thus, the optical behaviour of the composites can be modulated.

As stressed above, the Ta₆ cluster based units with VEC = 14 can be reversibly reduced to VEC = 16. Organic compounds have been preferred to metallic reducing agents to avoid possible absorption and to improve solubility in the polymer matrix in common organic solvents. Strong reducing agents that could attempt the integrity of the polymer backbone have been also avoided. Thus, several organic compounds such as hydrazine, urea, pyrrole and 4,4-dimethylpyridine (DMAP) have been investigated. Among them, DMAP revealed the best performance in terms of kinetics of the reaction and solubility of species. Thus, oxidised Ta₆-cluster complexes (VEC = 14) could undergo complete reduction (VEC = 16), by using two equivalents of DMAP per cluster in dichloromethane. The Ta₆ complex solution changes from brown-orange to green after 24h of reaction. DMAP is an electron donor that effectively reduces Ta₆ cluster complex whilst converted into positively charged pyridinium species. The IR and ¹H-RMN data before and after the reaction are consistent with the formation of a pyridinium ring (see ESI figures S2, S3). ¹H-NMR spectrum shows a shift of the aromatic and methyl protons indicating a redistribution of the charge density. The absence of methylene signal at 6.23 ppm, excludes the formation of bis(pyridinium)methane dicationic species.³⁹ Thus, two pyridinium cations should counterbalance the 4- charge of the Ta₆ cluster complex along with two Kat polymerized within the chains. By FT-IR spectroscopy, we observed the disappearance of the stretching bands at 1537, 1518 cm⁻¹ while that at 1595 cm⁻¹ becomes weaker. Those bands are attributed to the vibrations of C=C and C=N of the pyridine ring. The appearance of stretching bands at 1643 and 1560 cm⁻¹ of the C=C and C=N vibrations as well as the band at 1260 cm⁻¹ corresponding to the stretching N-H vibration is consistent with the bands reported in the literature for pyridinium rings.^{40,41}

Oxidised brown Ta_x@PMMA films were obtained by solvent casting from a solution containing 0.5 g of the corresponding pellet in 10 ml of dichloromethane. Reduced Ta_x@PMMA films were realised by dissolving 0.5 g of the corresponding pellet and two equivalents of DMAP per cluster compound in 10 ml of dichloromethane. After 24h, the solution was poured into a petri dish and solvent was slowly evaporated. Transparent films of 0.25 mm thick were obtained (figure 2a). Thus, the covalent embedding of polymerisable Ta₆ complex allows the processing of nanocomposites without any loss of cluster units. The films are transparent proving the good dispersion of the complex inside the PMMA matrix.

Thermal behaviour of oxidised and reduced Ta_x@PMMA composites was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and shows that the glass transition temperature *T_g* decreases from 107 °C for neat PMMA, obtained under the same conditions, to around 85°C after the introduction of (KatP)₂{Ta₆Br₁₂}Br^a₆ cluster precursor. The addition of two equivalents of DMAP induces a decrease of the *T_g* value of 10°C and 17 °C for 1 and 3 wt%, respectively, indicating that the addition of small organic molecules can lead to a plasticising effect on the polymer chains. However, for

2 wt%, this trend is not consistent as an increase to 93 °C is observed. (Table 1, see ESI figures S4-S6 for thermograms).

IR spectra of Ta_x@PMMA nanocomposite films were recorded in the mid-IR region (4000-500 cm⁻¹) and in the far-IR region (700-50 cm⁻¹). In the mid-IR region, (ESI figures S7 and S8) the characteristic absorption bands of PMMA are observed for all oxidised and reduced composite samples and thus, any influence of the cluster compound oxidation state is detected. The band observed at 3100-2900 cm⁻¹ corresponds to the stretching vibration of -CH₃, -CH₂- groups. At 1730 cm⁻¹ the intense band is attributed to the carbonyl C=O stretching band and at 1250 cm⁻¹ appears the -C-O stretching band of the ester groups. In the three spectra of the reduced composite films appear a weak band at around 1649 cm⁻¹ and a stronger band at 1598 cm⁻¹ attributed to the C=C and C=N stretching vibrations of the pyridinium ring, respectively.

Several far-FTIR studies have been reported in the literature for compounds containing {M₆X₁₂} cluster core-based units (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) in the three different oxidation states.^{27,42,43} In the case of [{Ta₆Br₁₂}Br^a₆]²⁻ six fundamental infrared active modes were assigned, four corresponding to the {Ta₆Br₁₂}ⁿ⁺ cluster core, one arises from the stretching of Ta-Br^a bonds and one from bending of Ta-Br^a bonds.³² Experimental data of cluster complexes and polymers are compared to that reported in the literature (see ESI table S1 and figure S8). The one reported at 98 cm⁻¹ is not visible but a large band is observed between 90-80 cm⁻¹. The far-FTIR spectra of neat PMMA showed very broad absorptions that are in agreement with those reported in the literature (figure S8 a).⁴⁴ The absorption bands above 500 cm⁻¹ and at 480 cm⁻¹ have been attributed to out-of-plane bending of C-C-C bonds from the PMMA backbone. The strong absorption at 360 cm⁻¹ was assigned to the C-C-C bending/twisting whereas the broad less intense band at around 200-215 cm⁻¹ was attributed to a weak internal mode of the polymer. The spectra of polymer composites present very broad bands similar to that of the PMMA matrix except for the reduced Ta₃@PMMA that shows a very intense absorption at 470 cm⁻¹. The cluster complex absorption bands are not evidenced because of their low concentration within the host.

The evolution of the UV-Vis-NIR absorption for oxidised and reduced Ta_x@PMMA nanocomposite films have been evaluated (Fig. 2b and S9 in ESI). Doping as low as 1 wt% of Ta₆ cluster complex is enough to obtain very coloured films. The brown Ta₆@PMMA spectra presents a wide range up to 90 % transmission (500-850 nm) accounting for the good dispersion of the Ta₆ cluster complexes in the PMMA matrix. A characteristic absorption is observable in the NIR region at 940 nm that is in accordance with a full oxidised form [{Ta₆Br₁₂}Br^a₆]²⁻ (VEC = 14).^{31, 38} This band becomes more intense as the cluster content increases. As described in the literature, oxidised species of [{Ta₆Br₁₂}Br^a₆]³⁻ show a characteristic strong band at around 900 nm, accompanied by a shoulder at 750 nm.^{23,24,36} Thus, the lack of shoulder at 750 nm, confirms that the cluster oxidation state remains stable during the metathesis reaction, the polymerisation and further when the copolymer is solubilised to produce films. The colour variation of the films, when DMAP was added to the polymer solution before casting, is accompanied by important changes in the UV-Vis-NIR spectra since intense absorption bands in the visible region at 450 nm and 740 nm characteristic of green [{Ta₆Br₁₂}Br^a₆]⁴⁻

appeared. These bands have low intensity for the 1 wt% composite and increase strongly for 2 wt% and 3 wt% films. The films are stable and their colour does not change over the time under standard atmospheric conditions.

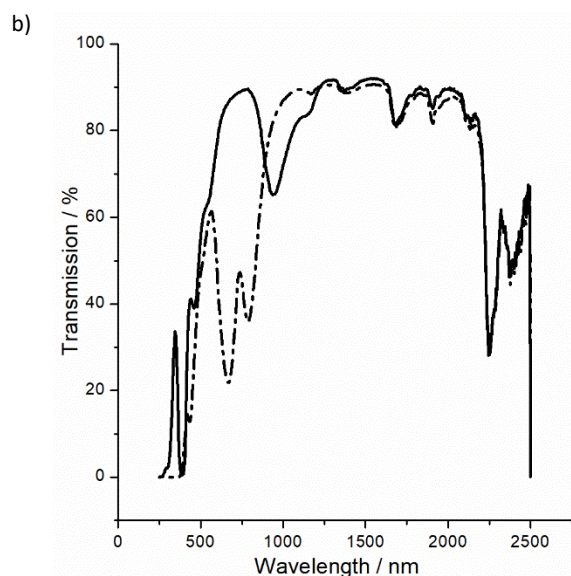


Figure 2. a) Picture of Ta₆@PMMA composite films in the oxidised state (VEC = 14, brown) and in the reduced state (VEC = 16, green) and b) UV-vis-NIR spectra of Ta₂@PMMA oxi (straight) and Ta₂@PMMA red (dash-dot).

At this stage, we want to stress that this is the first example of copolymerisation of Ta₆ cluster complex and whose colour is tuned inside the copolymer.

The figure of merits (FOM) values, T_{vis} , T_{sol} and their ratio $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$ allows to evaluate the efficiency of materials for energy saving applications. T_{vis} accounts for the transmittance of visible light while T_{sol} is the transmittance of the total solar radiation.^{28, 45} For an ideal blocker that absorbs all the UV (200-400 nm) and NIR (780-2000 nm) and transmits all visible light, the ratio $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$ will be 2.08. However usually the values reported in the literature are close to 1.^{28, 33, 45} The FOM values for the Ta₆@PMMA composites have been calculated according to the literature and are gathered in **Table 1**, while the x, y, z colour coordinates and the corresponding CIE diagram are reported in ESI (fig S10, **Table S2**).²⁸ The best values are obtained for composites with 1 wt% loading (1.0 and 1.05). Higher loading leads to a reduction of FOM which is attributed to a reduction of light transmittance in the visible region. It is worth noting that all composites show a calculated T_{vis} above 50%, which is the lower limit for window applications. Moreover, the $T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$ values obtained for 1 and 2 wt% composites are comparable to those reported for silver

nanoprisms embedded into PMMA matrix and gold nanorods-polyvinylalcohol nanocomposites.^{33, 45}

Table 1. Thermal behaviour of the films by DSC and FOM values for the brown and green composites.

sample	T_g (°C)	T_{vis}	T_{sol}	$T_{\text{vis}}/T_{\text{sol}}$
PMMA	107 ²⁸			
Ta ₆ -1@PMMA oxi	85.5	81.96	81.58	1.00
Ta ₆ -2@PMMA oxi	87	66.71	71.30	0.94
Ta ₆ -3@PMMA oxi	89	57.05	65.34	0.87
Ta ₆ -1@PMMA red	75	81.55	77.99	1.05
Ta ₆ -2@PMMA red	93	51.87	53.73	0.97
Ta ₆ -3@PMMA red	71.5	44.45	49.46	0.90

Conclusions

The work presented herein shows an original strategy to design cluster-based composites combining the advantage of the PMMA matrix (mechanical properties, transparency in the visible region, no yellowing upon ageing, robustness in outdoor conditions) with the UV-NIR blocking properties of metal atom clusters. We have extended to edge-bridged metal atom clusters the strategy previously developed for the integration into organic soft materials of face-capped octahedral clusters made of Mo, Re and W.^{35, 36} The method is based on the exchange of the alkali cations counter balancing the charge of the cluster units in solid state precursors with organic cations bearing polymerisable moieties. As a result, the anionic cluster units electrostatically interact with the organic cations copolymerized with MMA monomers. This strategy prevents leakage and aggregation of the inorganic moieties, allowing an improved processability. Transparent free-standing films have been obtained from pellets, which are readily soluble in all common organic solvents maintaining the integrity of the cluster complex and the copolymer. The tantalum clusters show great promises toward absorptive solar control regarding their selective UV-NIR absorption and the capability to tune their optical properties thanks to the modulation of their oxidation state. Here, we show that even though Ta₆ cluster complexes are embedded within the PMMA matrix, their optical properties can be efficiently chemically modulated by interaction with DMAP. The brown films contain the Ta₆ complex in the highest oxidised form (VEC = 14) and can be readily reduced by addition of two equivalents of DMAP giving rise to green copolymer films. The Highest TL/TE values are reached for 1 wt% Ta₆ doping. The UV-Vis-NIR absorption properties can be tuned by playing on the oxidation state of the cluster units. Indeed, the PMMA composites based on reduced species are green and show little absorbance in the red-region contrarily to the brown shaped films based on oxidized species. The latter are characterised by a large absorption band in the NIR region with an absorption maximum located at 940 nm. Further optimisation of TL/TE value would rely on depositing Ta₆@PMMA onto ITO functionalised glass surfaces^{28, 30} or on integrating in PMMA an edge-bridged cluster with an optimised composition.

Conflicts of interest

“There are no conflicts to declare”.

Acknowledgements

ANR CLIMATE 17-CE09-0018 is acknowledged for financial support. Saint-Gobain research Center Aubervilliers is acknowledged for investigations of optical properties in particular thanks François Compoin and Jérémie Teisseire for useful discussions and advices. F. Grasset and David Lechevallier from UMI-LINK Saint-Gobain CNRS are acknowledged for useful discussions.

Notes and references

1. S. S. Kanu and R. Binions, *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 2010, **466**, 19-44.
2. S. Soumya, A. P. Mohamed, L. Paul, K. Mohan and S. Ananthakumar, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2014, **125**, 102-112.
3. S. Li, M. S. Toprak, Y. S. Jo, J. Dobson, D. K. Kim and M. Muhammed, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 4347-4352.
4. M. A. Reyes-Acosta, A. M. Torres-Huerta, M. A. Domínguez-Crespo, A. I. Flores-Vela, H. J. Dorantes-Rosales and J. A. Andraca-Adame, *Polymers*, 2015, **7**, 1638-1659.
5. Y. Zhang, S. Zhuang, X. Xu and J. Hu, *Opt. Mater.*, 2013, **36**, 169-172.
6. S. D. Rezaei, S. Shannigrahi and S. Ramakrishna, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2017, **159**, 26-51.
7. S.-Y. Li, G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**, 053513.
8. A. Llordés, G. Garcia, J. Gazquez and D. J. Milliron, *Nature*, 2013, **500**, 323-326.
9. F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1217-1220.
10. K. Costuas, A. Garreau, A. Bulou, B. Fontaine, J. Cuny, R. Gautier, M. Mortier, Y. Molard, J. L. Duvail, E. Faulques and S. Cordier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 28574-28585.
11. B. Dierre, K. Costuas, N. Dumait, S. Paofai, M. Amela-Cortes, Y. Molard, F. Grasset, Y. Cho, K. Takahashi, N. Ohashi, T. Uchikoshi and S. Cordier, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2017, **18**, 458-466.
12. T. Aubert, F. Grasset, S. Mornet, E. Dugué, O. Cadot, S. Cordier, Y. Molard, V. Demange, M. Mortier and H. Haneda, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2010, **341**, 201-208.
13. M. Feliz, M. Puche, P. Atienzar, P. Concepción, S. Cordier and Y. Molard, *ChemSusChem*, 2016, **9**, 1963-1971.
14. K. Guy, P. Ehni, S. Paofai, R. Forschner, C. Roiland, M. Amela-Cortes, S. Cordier, S. Laschat and Y. Molard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 11692-11696.
15. M. Kepenekian, Y. Molard, K. Costuas, P. Lemoine, R. Gautier, S. Ababou Girard, B. Fabre, P. Turban and S. Cordier, *Mater. Horiz.*, 2019, **6**, 1828-1833.
16. Y. Molard, F. Dorson, V. Cîrcu, T. Roisnel, F. Artzner and S. Cordier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 3351-3355.
17. M. Prévôt, M. Amela-Cortes, S. K. Manna, S. Cordier, T. Roisnel, H. Folliot, L. Dupont and Y. Molard, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 5152-5161.
18. A. Renaud, F. Grasset, B. Dierre, T. Uchikoshi, N. Ohashi, T. Takei, A. Planchat, L. Cario, S. Jobic, F. Odobel and S. Cordier, *ChemistrySelect*, 2016, **1**, 2284-2289.
19. P. Cramer, D. A. Bushnell, J. Fu, A. L. Gnatt, B. Maier-Davis, N. E. Thompson, R. R. Burgess, A. M. Edwards, P. R. David and R. D. Kornberg, *Science*, 2000, **288**, 640-649.
20. K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber and S. Iwata, *Science*, 2004, **303**, 1831-1838.
21. S. Kamiguchi, S. Nagashima and T. Chihara, *Metals*, 2014, **4**.
22. J. Lowe, D. Stock, B. Jap, P. Zwickl, W. Baumeister and R. Huber, *Science*, 1995, **268**, 533.
23. B. F. Mullan, M. T. Madsen, L. Messerle, V. Kolesnichenko and J. Kruger, *Acad. Radiol.*, 2000, **7**, 254-259.
24. N. E. Cooke, T. Kuwana and J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 1081-1083.
25. J. H. Espenson and D. J. Boone, *Inorganic Chemistry*, 1968, **7**, 636-640.
26. J. H. Espenson and R. J. Kinney, *Inorganic Chemistry*, 1971, **10**, 376-378.
27. P. B. Fleming, J. L. Meyer, W. K. Grindstaff and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1769-1771.
28. T. K. N. Nguyen, A. Renaud, M. Wilmet, N. Dumait, S. Paofai, B. Dierre, W. Chen, N. Ohashi, S. Cordier, F. Grasset and T. Uchikoshi, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 10477-10484.
29. N. Prokopuk, V. O. Kennedy, C. L. Stern and D. F. Shriver, *Inorganic Chemistry*, 1998, **37**, 5001-5006.
30. A. Renaud, M. Wilmet, T. G. Truong, M. Seze, P. Lemoine, N. Dumait, W. Chen, N. Saito, T. Ohsawa, T. Uchikoshi, N. Ohashi, S. Cordier and F. Grasset, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 8160-8168.
31. B. Spreckelmeyer and H. Schäfer, *J. Less Common Met.*, 1967, **13**, 127-129.
32. M. Wilmet, C. Lebastard, F. Sciortino, C. Comby-Zerbino, L. MacAleese, F. Chirot, P. Dugourd, F. Grasset, Y. Matsushita, T. Uchikoshi, K. Ariga, P. Lemoine, A. Renaud, K. Costuas and S. Cordier, *Dalton Transactions*, 2021, **50**, 8002-8016.
33. M. Carboni, M. Carravetta, X. L. Zhang and E. Stulz, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 1584-1588.
34. Maxim N. Sokolov, Pavel A. Abramov, Maxim A. Mikhailov, Eugenia V. Peresyphina, Alexander V. Virovets and Vladimir P. Fedin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2010, **636**, 1543-1548.
35. M. Amela-Cortes, A. Garreau, S. Cordier, E. Faulques, J.-L. Duvail and Y. Molard, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 1545-1552.
36. M. Amela-Cortes, Y. Molard, S. Paofai, A. Desert, J.-L. Duvail, N. G. Naumov and S. Cordier, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 237-245.
37. H. Li, W. Qi, W. Li, H. Sun, W. Bu and L. Wu, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2688-2692.
38. M. Wilmet, C. Lebastard, F. Sciortino, C. Zerbino, L. MacAleese, F. Chirot, P. Dugourd, F. Grasset, Y. Matsushita, T. Uchikoshi, K. Ariga, P. Lemoine, A. Renaud, K. Costuas and S. Cordier, *Dalton Trans.*, 2021, DOI: 10.1039/D0DT04200E.
39. A. B. Rudine, M. G. Walter and C. C. Wamser, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 4292-4295.
40. D. Cook, *Can. J. Chem.*, 1961, **39**, 2009-2024.
41. B. B. Koleva, T. Kolev, R. W. Seidel, T. Tsanev, H. Mayer-Figge, M. Spitteller and W. S. Sheldrick, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2008, **71**, 695-702.
42. K. Harder and W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1990, **591**, 32-40.
43. R. A. Mackay and R. F. Schneider, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 455-459.
44. E. S. Rufino and E. E. C. Monteiro, *Polymer*, 2003, **44**, 7189-7198.
45. N. L. Stokes, J. A. Edgar, A. M. McDonagh and M. B. Cortie, *J. Nanoparticle Res.*, 2010, **12**, 2821-2830.

Annexe 5 : Détermination des paramètres CIE 1931, L*a*b* et RGB

Il est possible de déterminer, sur un diagramme 2D (x, y), la couleur d'un matériau, d'une poudre ou d'une solution à l'aide de son spectre d'absorption UV-Vis. Les coordonnées trichromatiques (x, y, z) sont obtenues grâce un protocole établi par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) en 1931. Le calcul associé à l'obtention de ces coordonnées prend en compte deux références. La première (D65) correspond à un « blanc froid » qui permet de décrire la couleur de l'objet sous un éclairage moyen de milieu d'année. La deuxième est associée à un observateur standard qui regarde l'objet selon un angle de 10°.

Le spectre en transmittance de l'objet, noté $T(\lambda)$, est multiplié par la distribution de la puissance spectrale d'un éclairage de référence, notée $I(\lambda)$, ce qui conduit aux équations suivantes :

$$X = \frac{1}{N} \int_{\lambda} \bar{x}(\lambda) \times T(\lambda) \times I(\lambda) d\lambda$$

$$Y = \frac{1}{N} \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda) \times T(\lambda) \times I(\lambda) d\lambda$$

$$Z = \frac{1}{N} \int_{\lambda} \bar{z}(\lambda) \times T(\lambda) \times I(\lambda) d\lambda$$

$$N = \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda) \times I(\lambda) d\lambda$$

Les intégrales sont définies par rapport au domaine du visible (entre 380 et 780 nm) et les fonctions \bar{x} , \bar{y} et \bar{z} correspondent aux fonctions observées par l'observateur standard (10°). Puisqu'il n'existe pas d'équations mathématiques pour décrire ces fonctions, elles dépendent d'expériences empiriques et d'observations. Il est possible de les remplacer par la somme des valeurs mesurées pour différents échantillons et de réécrire les équations précédentes :

$$X = \frac{1}{N} \sum_i \bar{x}_i \times S_i \times I_i$$

$$Y = \frac{1}{N} \sum_i \bar{y}_i \times S_i \times I_i$$

$$Z = \frac{1}{N} \sum_i \bar{z}_i \times S_i \times I_i$$

$$N = \sum_i \bar{y}_i \times I_i$$

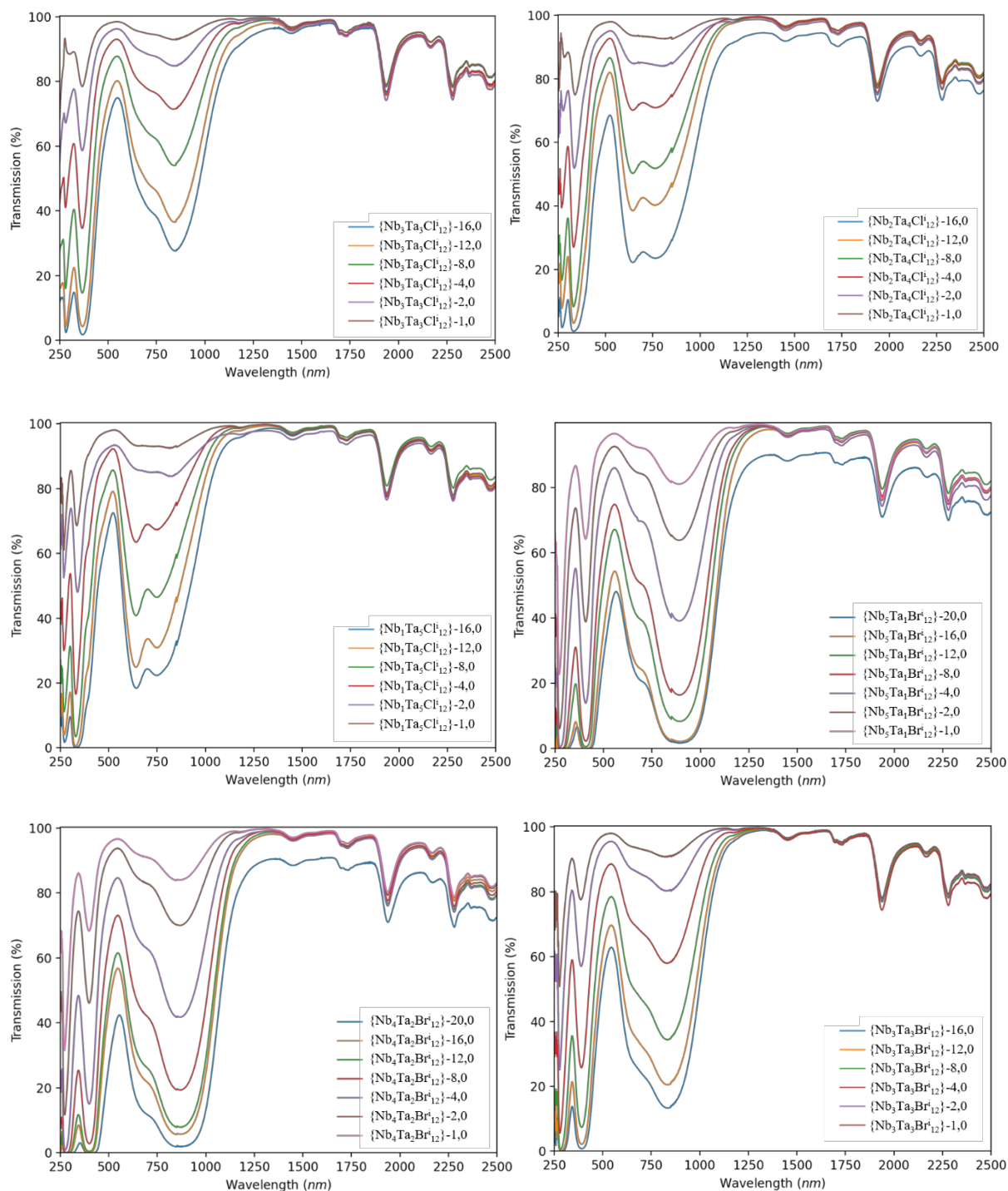
Il est ensuite possible de déterminer les coordonnées trichromatiques (x, y, z) à partir des valeurs X, Y et Z lorsqu'elles sont comprises entre 0 et 1, à partir des équations suivantes.

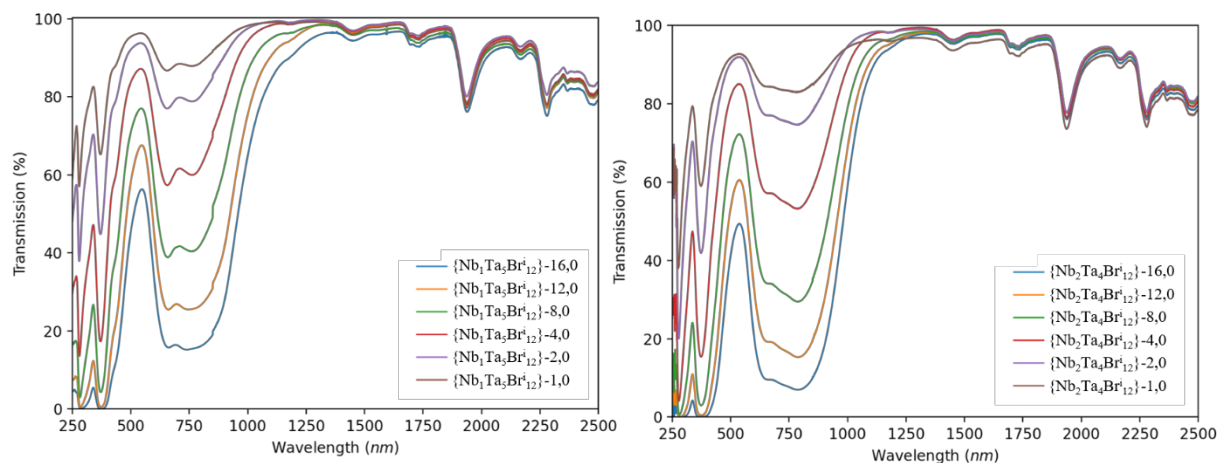
$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

Annexe 6 : Spectres UV-Vis en transmission des films de $\{Nb_{6-x}Ta_xX^{i_{12}}\}^{2+}@PVP_1M3$ (X = Cl, Br)





Annexe 7 : Valeurs des FOM des films de $\{Nb_{6-x}Ta_xX_{12}\}^{2+}@PVP_1M3$ (X = Cl, Br)

Composition du cœur-concentration initiale	T_{vis}	T_{sol}	T_{vis}/T_{sol}	Composition du cœur-concentration initiale	T_{vis}	T_{sol}	T_{vis}/T_{sol}
$\{Nb_3Ta_3Cl_{12}\}-16,0$	61,5	50,8	1,21	$\{Nb_2Ta_4Cl_{12}\}-16,0$	45,2	43,5	1,04
$\{Nb_3Ta_3Cl_{12}\}-12,0$	67,4	57,0	1,18	$\{Nb_2Ta_4Cl_{12}\}-12,0$	60,6	57,1	1,06
$\{Nb_3Ta_3Cl_{12}\}-8,0$	76,6	67,7	1,13	$\{Nb_2Ta_4Cl_{12}\}-8,0$	67,9	64,3	1,06
$\{Nb_3Ta_3Cl_{12}\}-4,0$	83,4	76,9	1,08	$\{Nb_2Ta_4Cl_{12}\}-4,0$	78,8	75,6	1,04
$\{Nb_3Ta_3Cl_{12}\}-2,0$	87,9	84,0	1,05	$\{Nb_2Ta_4Cl_{12}\}-2,0$	85,1	82,6	1,03
$\{Nb_3Ta_3Cl_{12}\}-1,0$	90,9	88,7	1,02	$\{Nb_2Ta_4Cl_{12}\}-1,0$	89,7	87,9	1,02

Composition du cœur-concentration initiale	T_{vis}	T_{sol}	T_{vis}/T_{sol}	Composition du cœur-concentration initiale	T_{vis}	T_{sol}	T_{vis}/T_{sol}
$\{Nb_1Ta_5Cl_{12}\}-16,0$	45,6	45,5	1,00	$\{Nb_5Ta_1Br_{12}\}-20,0$	32,7	26,1	1,25
$\{Nb_1Ta_5Cl_{12}\}-12,0$	52,6	52,7	1,00	$\{Nb_5Ta_1Br_{12}\}-16,0$	38,7	30,3	1,28
$\{Nb_1Ta_5Cl_{12}\}-8,0$	63,7	62,4	1,02	$\{Nb_5Ta_1Br_{12}\}-12,0$	52,7	40,4	1,30
$\{Nb_1Ta_5Cl_{12}\}-4,0$	76,3	74,2	1,03	$\{Nb_5Ta_1Br_{12}\}-8,0$	61,4	48,1	1,28
$\{Nb_1Ta_5Cl_{12}\}-2,0$	84,3	82,1	1,03	$\{Nb_5Ta_1Br_{12}\}-4,0$	75,0	62,9	1,19
$\{Nb_1Ta_5Cl_{12}\}-1,0$	89,7	88,1	1,02	$\{Nb_5Ta_1Br_{12}\}-2,0$	83,5	75,5	1,10
				$\{Nb_5Ta_1Br_{12}\}-1,0$	88,4	83,8	1,05

Composition du cœur-concentration initiale	T_{vis}	T_{sol}	T_{vis}/T_{sol}	Composition du cœur-concentration initiale	T_{vis}	T_{sol}	T_{vis}/T_{sol}
{Nb₄Ta₂Brⁱ₁₂}-20,0	27,0	23,5	1,15	{Nb₃Ta₃Brⁱ₁₂}-16,0	46,3	39,4	1,17
{Nb₄Ta₂Brⁱ₁₂}-16,0	40,6	33,3	1,22	{Nb₃Ta₃Brⁱ₁₂}-12,0	53,9	45,6	1,18
{Nb₄Ta₂Brⁱ₁₂}-12,0	45,5	36,5	1,24	{Nb₃Ta₃Brⁱ₁₂}-8,0	64,4	55,3	1,16
{Nb₄Ta₂Brⁱ₁₂}-8,0	58,6	47,5	1,23	{Nb₃Ta₃Brⁱ₁₂}-4,0	77,1	69,4	1,11
{Nb₄Ta₂Brⁱ₁₂}-4,0	72,7	62,1	1,17	{Nb₃Ta₃Brⁱ₁₂}-2,0	86,5	81,9	1,05
{Nb₄Ta₂Brⁱ₁₂}-2,0	84,4	77,8	1,08	{Nb₃Ta₃Brⁱ₁₂}-1,0	90,0	87,5	1,03
{Nb₄Ta₂Brⁱ₁₂}-1,0	88,4	84,6	1,04				

Composition du cœur-concentration initiale	T_{vis}	T_{sol}	T_{vis}/T_{sol}	Composition du cœur-concentration initiale	T_{vis}	T_{sol}	T_{vis}/T_{sol}
{Nb₂Ta₄Brⁱ₁₂}-16,0	29,9	30,6	0,98	{Nb₁Ta₅Brⁱ₁₂}-16,0	38,6	36,2	1,07
{Nb₂Ta₄Brⁱ₁₂}-12,0	41,6	39,1	1,06	{Nb₁Ta₅Brⁱ₁₂}-12,0	50,2	45,5	1,10
{Nb₂Ta₄Brⁱ₁₂}-8,0	55,0	55,0	1,10	{Nb₁Ta₅Brⁱ₁₂}-8,0	61,3	56,3	1,09
{Nb₂Ta₄Brⁱ₁₂}-4,0	71,1	65,4	1,09	{Nb₁Ta₅Brⁱ₁₂}-4,0	73,8	69,3	1,06
{Nb₂Ta₄Brⁱ₁₂}-2,0	81,4	77,6	1,05	{Nb₁Ta₅Brⁱ₁₂}-2,0	83,3	80,3	1,04
{Nb₂Ta₄Brⁱ₁₂}-1,0	83,7	81,2	1,03	{Nb₁Ta₅Brⁱ₁₂}-1,0	87,4	85,2	1,02

Chapitres 5 – Prospections de nouvelles compositions de motifs à clusters et simulation de leurs propriétés spectroscopiques

I – Introduction

La synthèse des composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12}\}X^a_6]$ ($X = Cl, Br ; 0 \leq x \leq 6$), de leurs dérivés ainsi que l'étude de leurs propriétés chimiques ont été décrites et discutées au cours des chapitres 2 et 3. Nous avons montré qu'en fonction de leur environnement, les motifs à clusters pouvaient subir des phénomènes de substitution et/ou d'oxydation, ce qui a pour effet d'impacter leurs propriétés physico-chimiques. Notre étude s'est portée plus particulièrement sur les propriétés d'absorption UV-visible-NIR des motifs à clusters dans l'objectif de jouer le rôle d'absorbant de rayonnements indésirables. Ils pourront être intégrés dans des composites utilisables comme matériaux pour l'élaboration de vitrage à contrôle solaire. L'élaboration de composites $\{M_6X^i_{12}\}^{n+}@SiO_2$ -PEG et $\{M_6X^i_{12}\}^{n+}@PVP$ et l'évaluation de leurs performances pour la réalisation de vitrage à contrôle solaire ont fait l'objet du chapitre 4. L'étude du comportement des composés à clusters homo- et hétérométalliques en solution, a conduit à sélectionner une matrice hybride de type silice-PEG et une matrice polymère de type PVP pour l'élaboration de composites. L'optimisation des performances de contrôle solaire a été effectuée à partir des valeurs des FOM (T_{vis} , T_{sol} et T_{vis}/T_{sol}) des composites déposés sous forme de films sur des surfaces de verre. Nous avons mis en évidence qu'il était possible d'obtenir des films contenant des motifs à clusters stables au cours du temps et dont les propriétés optiques sont intéressantes d'un point de vue d'application de vitrage à contrôle solaire.

Ce cinquième et dernier chapitre s'articule autour de plusieurs parties dont le but est de prospecter de nouvelles compositions de motifs à clusters afin d'améliorer la transparence dans le visible, tout en maximisant l'absorption dans l'UV et le NIR. Le développement de matériaux à clusters légèrement colorés dans un but esthétique ou de correction de la coloration par superposition de couches sera également évalué. Basée sur les précédents résultats et sur la littérature scientifique, cette prospection est réalisée en combinant des calculs quantiques (DFT) et du machine learning (ML). Cette stratégie permet d'explorer de nouvelles compositions chimiques de composés à clusters par des techniques d'« intelligence artificielle » ; ce qui pourrait permettre de diminuer le temps et les coûts des recherches expérimentales. Pour information, le « machine intelligence » (MI) est une partie de l'« artificial intelligence » (AI) qui utilise des algorithmes de « machine learning » (ML), des algorithmes de raisonnement et d'autres méthodes de détections et d'intégrations automatiques des données.

II – Travaux préliminaires en Machine learning (ML)

Les résultats présentés dans les chapitres 3 et 4 mettent en avant le développement de clusters hétérométalliques dont les propriétés intrinsèques sont intermédiaires à celles des clusters homométalliques. Nous avons principalement étudié le comportement des séries de motifs à clusters $[\{\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{X}^i_{12}\}\text{X}^a_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $1 \leq x \leq 5$) de manière à agrandir la fenêtre de transparence dans le visible (380 – 760 nm) tout en maximisant l'absorption dans le NIR. De par leurs similitudes chimiques, le niobium et le tantale peuvent facilement se substituer pour former des clusters hétérométalliques. Cependant, il est possible de synthétiser des composés à clusters hétérométalliques avec des métaux de transition 3d différents du groupe 5 (V, Nb et Ta). Comme cela a été évoqué lors du chapitre 1 (II – 5), Meyer *et al.*^[102] ont synthétisé trois nouveaux composés à clusters hétérométalliques, à base de tantale et de molybdène.

En parallèle des expérimentations réalisées concernant la synthèse et la caractérisation des composés à clusters hétérométalliques, des simulations utilisant les méthodes DFT et TD-DFT ont été effectuées sur ces motifs à clusters hétérométalliques. Une partie de ces résultats a été présentée dans le chapitre 3. Les géométries des motifs à clusters $[\{\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{X}^i_{12}\}\text{L}^a_6]^n$ (avec $0 \leq x \leq 6$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{X}, \text{H}_2\text{O}$; $n = -4$ si $\text{L} = \text{X}$ et $n = +2$ si $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$) ont été optimisées à l'aide de la suite de programme ADF. L'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO associé à chaque motif est reporté sur la figure 100, en fonction de la valeur de x et de la nature des ligands. À nature de ligands (X et L) identique, l'écart énergétique entre les derniers niveaux occupés et les premiers vacants diminue lorsque x augmente ce qui conduit à un décalage des bandes d'absorption observées en spectroscopie UV-Vis à degré d'oxydation constant (chapitre 2, III – 4). Les distances interatomiques de ces différents motifs à clusters sont optimisées et reportées sur la figure 101.

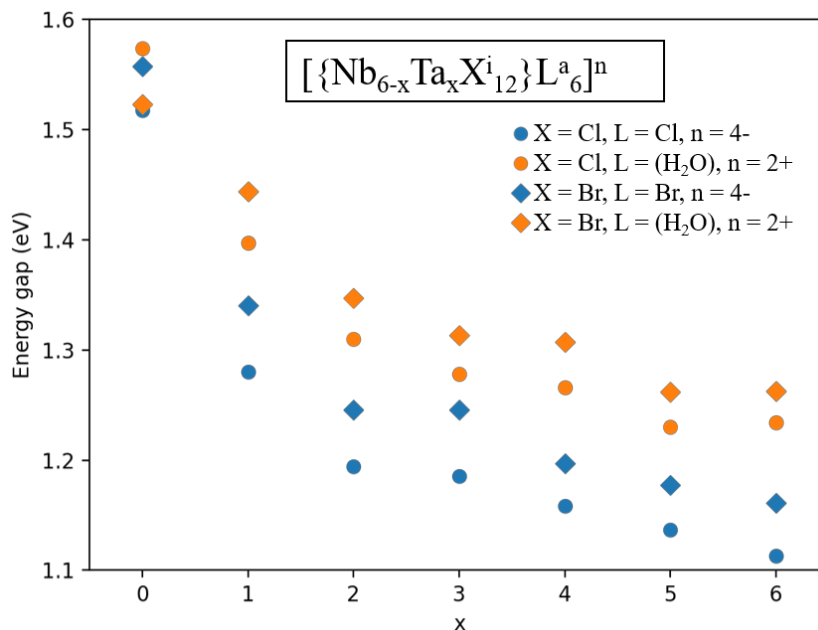


Figure 100. Valeurs de l'écart énergétique entre les derniers niveaux occupés et les premiers vacants des motifs à clusters $[\{\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{X}_{12}\}\text{L}^a_6]^n$ (avec $0 \leq x \leq 6$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{X}, (\text{H}_2\text{O})$; $n = -4$ si $\text{L} = \text{X}$ et $n = +2$ si $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$) en fonction de la valeur de x .

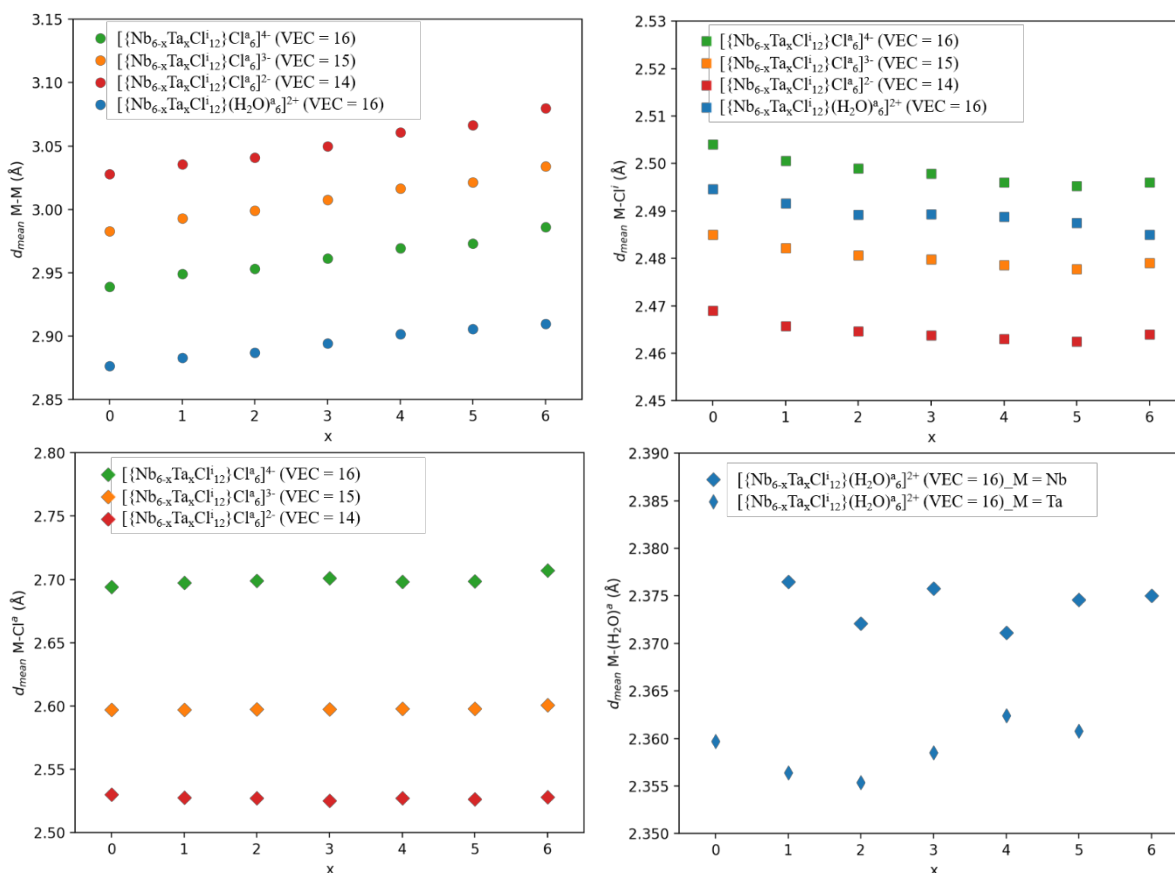


Figure 101. Distances interatomiques (en Å) des motifs à clusters $[\{\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_{12}\}\text{L}^a_6]^n$ (avec $0 \leq x \leq 6$; $\text{L} = \text{Cl}, (\text{H}_2\text{O})$; $-4 \leq n \leq -2$ si $\text{L} = \text{Cl}$ et $n = +2$ si $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$) en fonction de la valeur de x et du VEC.

Nous observons une évolution quasi linéaire des distances M-M et M-Clⁱ en fonction de x. En revanche, les distances M-L^a (L = Cl, H₂O) sont quasiment constantes lorsque x varie. De la même manière, l'allure des spectres UV-Vis simulés (chapitre 2, IV, figure 55) et expérimentaux (chapitre 3, III – 4, figure 63) des motifs à clusters [Nb_{6-x}Ta_xXⁱ₁₂}{L^a₆}ⁿ (1 ≤ x ≤ 5) suit une certaine logique par rapport aux motifs limites (x = 0 et x = 6). Les bandes d'absorption sont intermédiaires aux motifs limites et sont plus ou moins décalées en fonction de x. À partir de ces observations et de nos résultats obtenus par calculs quantiques nous avons envisagé d'étudier, par « machine learning » (ML), les propriétés optiques de nouveaux motifs à clusters, en collaboration avec Dr. Lambard Guillaume (NIMS, Japon) dans le cadre du projet LINK. Ici l'objectif est de rassembler les différentes données calculées par les méthodes DFT et TD-DFT pour créer une base de données regroupant les informations structurales et spectroscopiques sur le plus grand nombre possible de motifs à clusters. Plus l'échantillonnage est important, plus l'algorithme de ML sera efficace. Les aires sous les courbes des spectres UV-Vis obtenus par la méthode TD-DFT sont calculées pour chaque motif à cluster, en distinguant la contribution de la zone UV (300 – 380 nm), visible (380 – 760 nm) et NIR (au-delà de 760 nm). Ces aires seront respectivement notées Abs(UV), Abs(Vis) et Abs(NIR) et introduites dans les équations 25 et 26 données ci-dessous. Nous chercherons ensuite à relier ces valeurs d'absorption par exemple à la composition du cluster, à la nature des ligands inners et apicaux, à la charge du motif ou encore au VEC.

Pour développer un algorithme de ML, il est nécessaire de trouver les descripteurs qui permettront le bon fonctionnement de l'algorithme. Les paramètres descriptifs, ou descripteurs^[202] sont corrélés aux propriétés atomiques ou moléculaires. Lors de la construction du tableau périodique, certaines caractéristiques d'éléments encore inconnus avaient pu être prédites, notamment grâce à leur position dans le tableau périodique. Le numéro de la colonne et de la ligne d'un élément chimique est par définition un descripteur.^[202, 203] En fonction des matériaux et des propriétés étudiées, les descripteurs peuvent varier et provenir de résultats empiriques ou simulés. Comme cela a été mentionné, ici nous cherchons plutôt à trouver une corrélation entre l'allure du spectre UV-Vis et la nature chimique des atomes mis en jeu. Plusieurs motifs à clusters homo- et hétérométalliques dont les géométries ont été optimisées par la méthode DFT et dont les spectres UV-Vis ont été simulés par la méthode TD-DFT sont sélectionnés pour réaliser une première base de données (Annexe 8) afin d'entraîner l'algorithme des forêts aléatoires (« random forest » (RF) en anglais).^[204] Cet algorithme de classification permet de réduire la variance des prévisions qu'un arbre de décision seul proposerait. La combinaison de nombreux arbres de décisions améliore la performance des prévisions.

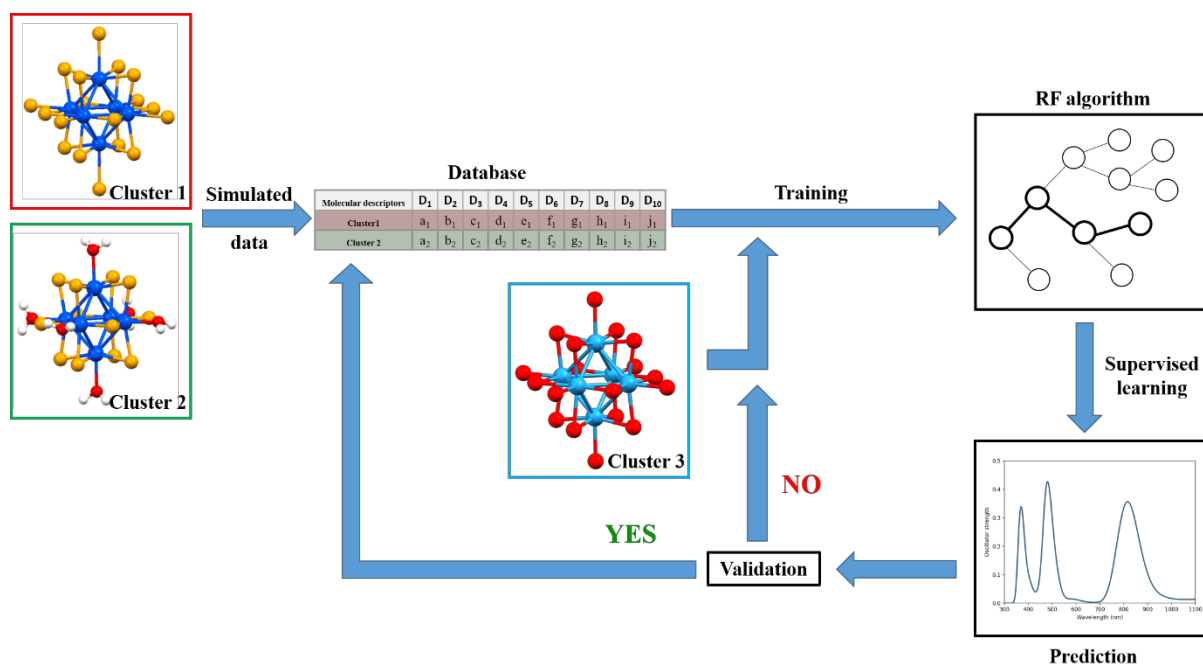


Figure 102. Schéma du procédé ML utilisant un algorithme de RF.

Dans notre cas, nous cherchons à entraîner l'algorithme pour qu'il puisse estimer les valeurs des rapports R_1 et R_2 suivants (25 – 26) :

$$R_1 = \frac{Abs(UV+NIR)}{Abs(Vis)} \quad (25)$$

$$R_2 = \frac{Abs(NIR)}{Abs(Vis)} \quad (26)$$

Lors du calcul des spectres UV-Vis par la méthode TD-TDT, le nombre d'excitations simulées est choisi par l'opérateur. La longueur d'onde associée à l'excitation la plus énergétique (la dernière calculée) varie en fonction des atomes et de la symétrie initiale. Par exemple, cela entraîne un manque d'information *i.e.* un nombre d'excitation non calculé, dans la région UV des aquo-complexes hétérométalliques, par rapport aux motifs à clusters de la forme $[\{M_6X_{12}\}X_6]^n$ (avec $M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$). Une correction peut être apportée en calculant un nombre d'excitations plus important lorsque cela est nécessaire, de manière à ce que l'excitation la plus énergétique possède une longueur d'onde égale à 300 nm par exemple. En procédant de cette manière, le nombre d'excitations à calculer peut vite devenir très grand, ce qui entraîne un temps et un coût de calcul très élevés. Les valeurs des R_1 obtenues ne sont pas en accord avec ce qui a été observé expérimentalement car il manque une partie des informations, *i.e.* une part du spectre UV. En revanche, les valeurs de R_2 ne prennent en compte que l'aire sous la courbe à partir de 380 nm. Elles sont cohérentes avec les observations expérimentales (FOM).

Une fois ce rapport R_2 déterminé pour chaque motif à cluster, nous avons utilisé 150 caractéristiques chimiques (rayon atomique, électronégativité, température de fusion, nombre d'électrons de valence des différentes couches...) des différents atomes mis en jeu dans les motifs à clusters de manière à évaluer de potentielles corrélations entre les valeurs de R_2 et ces caractéristiques chimiques. L'algorithme des RF est entraîné sur cet ensemble. Dans un premier temps, les motifs à $VEC = 15$ et à $VEC = 14$ ne sont pas considérés. Nous obtenons alors des prédictions de R_2 grâce au modèle RF qui peuvent être comparées aux valeurs de R_2 issues des spectres UV-Vis calculés par TD-DFT (Figure 103). Si les valeurs de R_2 obtenues par les deux méthodes correspondent entre elles, alors l'algorithme fonctionne et il peut être étendu à des motifs à des clusters de $VEC = 15$ ou de $VEC = 14$ par exemple, pour continuer l'apprentissage et améliorer ses prédictions.

Les résultats préliminaires présentés sur la figure 103 indiquent que les prédictions de R_2 obtenues avec le modèle RF ne sont pas suffisamment proches de celles calculées à partir des spectres UV-Vis simulés. Les points du graphique (R_{2pred} ; R_{2cal}) ne passent pas par la droite en trait pointillé rouge correspondant à $y = x$ et aucune corrélation n'existe entre ces points. De nouveaux essais ont été réalisés mais les conclusions sont les mêmes. Dans le peu de temps et de ressources impartis, il semble difficile de trouver une relation évidente entre la contribution du spectre dans chaque domaine (UV, Vis et NIR) et la nature des atomes du motif à cluster. La nature intrinsèque des atomes mis en jeu ne suffit pas à décrire l'allure du spectre UV-Vis ; un travail plus approfondi serait nécessaire. Ces travaux prospectifs sur l'utilisation de méthodes ML pour la recherche de nouveaux motifs à clusters seront certainement développés dans le cadre des travaux futurs entre l'équipe CSM, le LINK et le NIMS pour être pleinement fonctionnels.

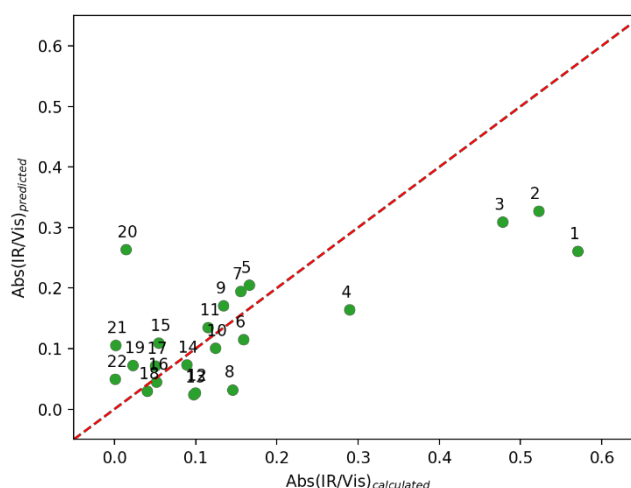


Figure 103. Prédications par l'algorithme des « forêts aléatoires » du rapport Abs(IR)/Abs(Vis) des différents motifs à clusters, numérotés de 1 à 22 (Annexe 8), en fonction du rapport calculé par simulation TD-DFT. La droite en trait pointillé représente $y = x$.

III – Simulation des propriétés structurales et spectroscopiques de nouvelles compositions de motifs à clusters par les méthodes DFT et TD-DFT

Nous avons montré, lors des chapitres 3 et 4 que les clusters hétérométalliques de la forme $\{Nb_{6-x}Ta_x\}$ (métaux de transition du groupe 5) présentent des propriétés uniques, différentes de celles d'un mélange de motifs à clusters homométalliques de même nature ($M = Nb, Ta$). Les propriétés spectroscopiques mesurées (IR et UV-Vis) par Meyer *et al.* indiquent que les clusters hétérométalliques $\{Ta_{6-x}Mo_x\}$ possèdent de nouvelles propriétés par rapport aux clusters $\{Ta_6\}$ et $\{Mo_6\}$ à l'image des clusters des clusters $\{Nb_{6-x}Ta_x\}$ par rapport aux clusters $\{Nb_6\}$ et $\{Ta_6\}$.

La simulation par la méthode TD-DFT des propriétés optiques de motifs à clusters présentant de nouvelles compositions en fonction du degré d'oxydation et de la nature des atomes d'un motif à cluster permet de drastiquement diminuer le temps et le coût d'une prospection expérimentale. Les simulations permettent de sélectionner des motifs à clusters dont les propriétés sont en accord avec l'application de contrôle solaire. Si les simulations des propriétés optiques des motifs modélisés sont suffisamment intéressantes, les synthèses expérimentales pourront alors être mises en œuvre.

Contrairement à l'utilisation de l'intelligence artificielle qui permet d'explorer un très grand nombre de possibilités lorsque la base de données et le choix des descripteurs le permettent, la modélisation par les méthodes DFT et TD-DFT nécessite de cibler un nombre plus restreints de motifs à cluster en se basant sur la littérature et les connaissances acquises compte tenu des temps de calcul nécessaires à la simulation des propriétés. Ainsi, en lien avec les résultats précédents, il nous a semblé judicieux de cibler les motifs à clusters de la forme $[\{M_5M'_1X_{12}\}X_6^a]^{n-}$ (avec $M = Nb, Ta$; $M' = Ti, Zr, V, Mo, W$; $X = Cl, Br$; $3 \leq n \leq 5$) où M' est un métal de transition du groupe 4, 5 ou 6, différent de M . Les composés à clusters rapportés par Meyer *et al.* contiennent les motifs suivants $[\{Ta_5MoCl_{12}\}Cl_6^a]^{3-}$ (VEC = 16), $[\{Ta_4Mo_2Cl_{12}\}Cl_6^a]^{2-}$ (VEC = 16) et $[\{Ta_5MoCl_{12}\}Cl_6^a]^{2-}$ (VEC = 15). Nous avons ciblé prioritairement les motifs à clusters de VEC = 16 et VEC = 15 dont le cluster est de la forme $\{M_5M'_1\}$ pour limiter les instabilités électroniques. Les simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel ADF.

Les spectres d'absorption UV-Vis simulés par la méthode TD-DFT des motifs à clusters de formule $[\{M_5M'_1Cl_{12}\}Cl_6^a]^{n-}$ ($M = Nb, Ta$; $M' = Zr, Hf, V, Mo, W$; $X = Cl, Br$; $3 \leq n \leq 5$) de VEC = 16 sont présentés sur la figure 104, après optimisation des géométries. Les spectres des motifs à clusters homométalliques sont également représentés à titre de comparaison. L'objectif est de trouver les compositions $[\{M_5M'_1Cl_{12}\}Cl_6^a]^{n-}$ pour lesquels les spectres d'absorption correspondants

présentent des caractéristiques proches de celles recherchées pour un contrôle solaire optimal : maximisation de l'absorption dans l'UV et le NIR et de la transmittance dans le visible.

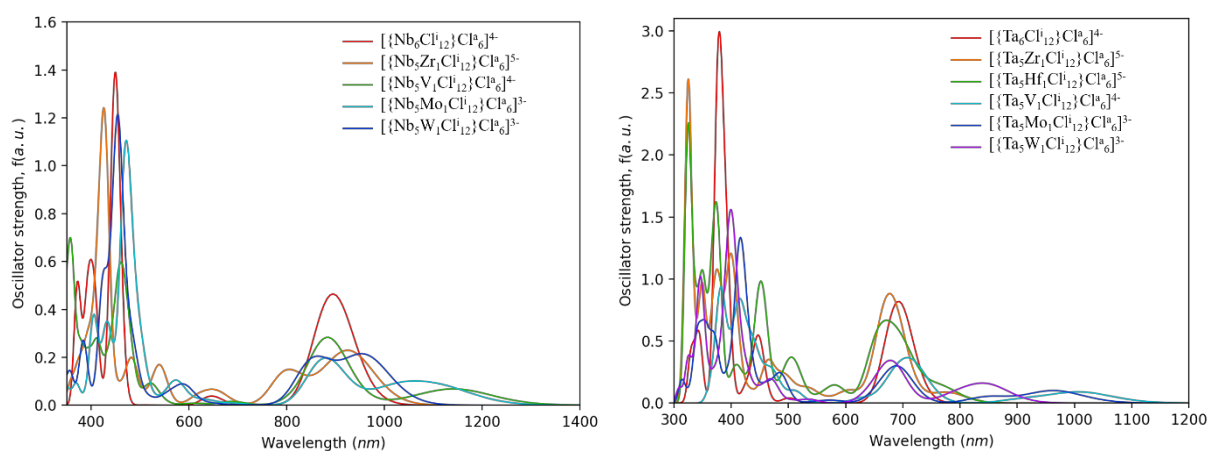


Figure 104. Spectres d'absorption UV-Vis simulés des motifs à clusters $\{ \{ \text{Nb}_5 \text{M}'_1 \text{Cl}_{12} \} \text{Cl}_6 \}^n$ (gauche) et $\{ \{ \text{Ta}_5 \text{M}'_1 \text{Cl}_{12} \} \text{Cl}_6 \}^n$ (droite) après optimisation de géométrie. Avec $\text{M}' = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$; $3 \leq n \leq 5$.

Cependant, l'augmentation du nombre d'atomes métalliques de natures différentes entraîne la multiplication des excitations électroniques calculées. Les propriétés optiques simulées montrent qu'il est possible d'élargir la bande d'absorption dans le NIR des clusters de niobium en remplaçant un atome métallique par un atome de molybdène ou de tungstène par exemple. En revanche, la bande intense présente au-delà de 400 nm est une caractéristique qui risque de donner une forte coloration aux motifs à clusters en solution.

La couleur théorique des motifs à clusters simulés par la méthode TD-DFT a été décrite dans l'espace colorimétrique définie par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) en 1931 (Annexe 9). À partir du spectre d'absorption simulé, une couleur associée est générée de la même manière que pour les spectres expérimentaux en utilisant les coordonnées xyz (du modèle CIE) (chapitre 4, V). Les coordonnées RGB (de l'anglais, « red, green, blue ») (Tableau 35) sont obtenues à partir des coordonnées xyz et d'une matrice de transfert (Annexe 9). Les coordonnées CIE (L^*a^*b) (Figure 105, gauche) sont également déterminées à partir des coordonnées xyz (du modèle CIE) et d'équations empiriques (Annexe 9). Les couleurs théoriques des motifs à clusters sont rapportées et comparées sur la figure 105 et dans le tableau 35. À $\text{VEC} = 16$, les motifs à clusters à base de niobium présentent une teinte jaunâtre alors que leurs homologues à base de tantale présentent une teinte verdâtre. Ces couleurs sont en accord avec les couleurs observées pour les motifs à clusters homométalliques dont elles dérivent. L'oxydation ($\text{VEC} = 15$) des motifs à clusters $\{ \{ \text{M}_5 \text{M}'_1 \text{Cl}_{12} \} \text{Cl}_6 \}^n$ entraîne un décalage des bandes d'absorption et de nouvelles transitions qui se traduisent par un changement de couleur (Figure 105, droite).

Les simulations réalisées pour les différents motifs à clusters de la forme $[\{M_5M'_1Cl_{12}\}Cl^a_6]^{n-}$ n'ont pas révélées de compositions dont les propriétés simulées présenteraient des caractéristiques recherchées. En effet, la substitution d'un atome de tantale ou de niobium par un autre métal ($M' = Ti, Zr, Hf, V, Mo, W$) favorise l'apparition de bandes dans le visible plutôt que dans le NIR.

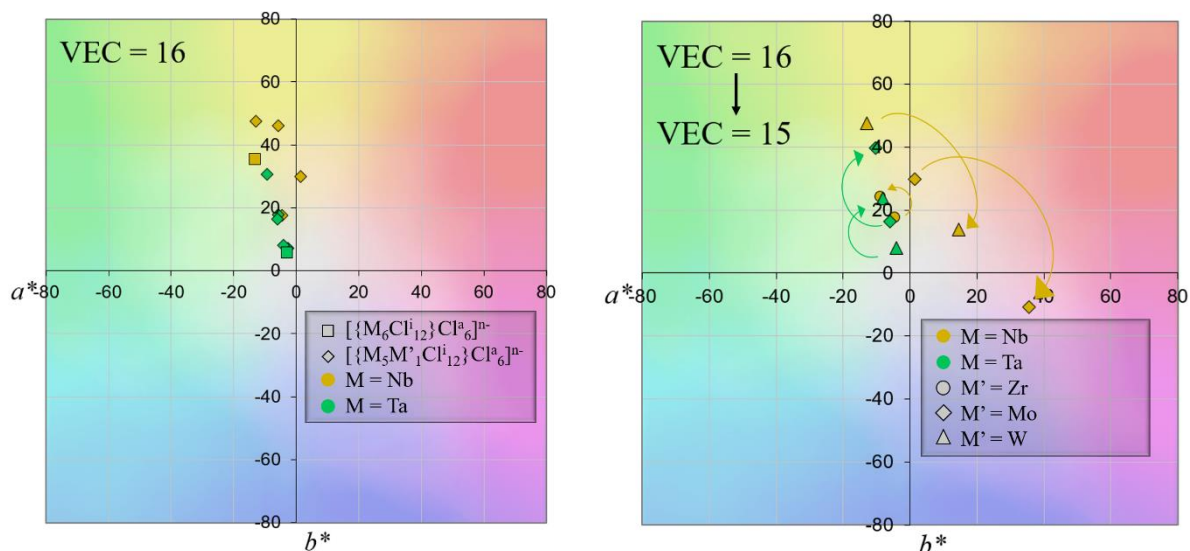


Figure 105. Représentations des paramètres colorimétriques ($L^*a^*b^*$) issus des paramètres (xyz) définis par la CIE, d'une sélection de motifs à clusters $[\{M_5M'_1Cl_{12}\}Cl^a_6]^{n-}$ (avec $M = Nb, Ta$; $M' = Ti, Zr, Hf, V, Mo, W$; $2 \leq n \leq 5$). L'oxydation des motifs de VEC = 16 à VEC = 15 est symbolisée par une flèche sur la figure de droite.

Tableau 35. Paramètres colorimétriques (L*a*b* et RGB) issu des paramètres (xyz) définis par la CIE, d'une sélection de motifs à clusters $\{M_5M'Cl_{12}\}Cl_6^{n-}$ (avec M = Nb, Ta ; M' = Ti, Zr, Hf, V, Mo, W ; $2 \leq n \leq 5$).

Composition	VEC	L*	a*	b*	Représentation RGB	
Clusters à base de niobium	$\{Nb_5Ti_1Cl_{12}\}Cl_6^{4-}$	15	96,5	-10,8	38,0	
	$\{Nb_5Zr_1Cl_{12}\}Cl_6^{5-}$	16	97,0	-4,5	17,7	
	$\{Nb_5Zr_1Cl_{12}\}Cl_6^{4-}$	15	96,7	-8,8	24,2	
	$\{Nb_5V_1Cl_{12}\}Cl_6^{4-}$	16	95,7	-5,6	46,1	
	$\{Nb_5Mo_1Cl_{12}\}Cl_6^{2-}$	15	88,4	35,5	-10,8	
	$\{Nb_5Mo_1Cl_{12}\}Cl_6^{3-}$	16	94,3	1,4	29,9	
	$\{Nb_5W_1Cl_{12}\}Cl_6^{2-}$	15	92,8	14,4	13,8	
	$\{Nb_5W_1Cl_{12}\}Cl_6^{3-}$	16	96,3	-12,9	47,6	
	$\{Ta_5Zr_1Cl_{12}\}Cl_6^{5-}$	16	95,4	-2,6	7,1	
	$\{Ta_5Hf_1Cl_{12}\}Cl_6^{5-}$	16	95,3	-5,7	17,8	
Clusters à base de tantalum	$\{Ta_5V_1Cl_{12}\}Cl_6^{4-}$	16	97,6	-9,3	30,7	
	$\{Ta_5Mo_1Cl_{12}\}Cl_6^{2-}$	15	97,2	-10,2	39,7	
	$\{Ta_5Mo_1Cl_{12}\}Cl_6^{3-}$	16	98,5	-6,0	16,4	
	$\{Ta_5W_1Cl_{12}\}Cl_6^{2-}$	15	98,3	-8,2	23,8	
	$\{Ta_5W_1Cl_{12}\}Cl_6^{3-}$	16	99,0	-4,1	8,1	

IV – Cluster de zirconium centré

Dans la dernière partie, nous avons mis en évidence qu'il était possible de simuler les propriétés spectroscopiques de nouveaux motifs à clusters afin de réaliser une prospection de nouvelles compositions. Ici, l'objectif est d'explorer les propriétés optiques d'une nouvelle famille de motifs à clusters octaédriques à base de zirconium. Les premières synthèses de cluster de zirconium ont été réalisées par Corbett *et al.*^[205] Elles sont inspirées de celles des clusters de niobium et de tantale. La phase CsZr₆I₁₄ (*Cmca*) est obtenue à partir de la réaction entre ZrI₄, Zr et CsI à 850-925°C pendant 15 à 40 jours. Les auteurs ont observé que la distance intermétallique moyenne (Zr-Zr) est plus élevée, de 0,11 Å, que dans la phase Zr₆I₁₂.^[205] Cette variation de distance s'accompagne de la présence d'une densité électronique résiduelle au centre du cluster et d'une variation des paramètres de maille lors de différentes synthèses. Corbett *et al.* ont alors cherché à réexaminer cette phase en la stabilisant grâce à un ajout de carbone.^[206] Ils ont ainsi obtenu de « nouvelles phases » (CsZr₆I₁₄C et Zr₆I₁₂C) qui correspondent à des phases dans lesquels les clusters octaédriques de zirconium sont stabilisés par un atome de carbone interstitiel.

En se basant sur ces travaux préliminaires, le groupe de Corbett s'est intéressé à la chimie des motifs à clusters centrés de zirconium de formule générale [$\{Zr_6MX_{12}\}X_a^n$] (M = H, Be, B, C, N, Al, Si, P, Mn, Fe ; X = Cl, Br, I ; 4 ≤ n ≤ 6). Il est important de noter que toutes les combinaisons M/X/n n'ont pas été synthétisées. Les composés à clusters synthétisés jusqu'à présent ont été principalement caractérisés par diffraction des rayons X. Quelques travaux menés par Corbett et Hughbanks rapportent les résultats des caractérisations magnétiques,^[206] spectroscopiques^[207, 208] et électrochimiques.^[169] Le nombre de motifs à clusters étudiés par spectroscopie est assez limité, mais les travaux de Hughbanks *et al.*^[207, 208] mettent en évidence que les propriétés optiques sont assez différentes de celles des clusters de niobium ou de tantale. La nature chimique de l'élément au centre du cluster modifie le spectre UV-Vis observé. Les composés à cluster de zirconium sont sensibles à l'air et à l'humidité. Ils sont donc plutôt étudiés à l'état solide ou dans des solvants organiques aprotiques. Hughbanks *et al.*^[169, 209] ont mis en évidence qu'il est possible de stabiliser les motifs à clusters dans le méthanol ou dans une solution aqueuse acidifiée, ou riche en halogénure. À l'instar des motifs à cluster de niobium et de tantale lorsqu'ils sont dissous dans l'eau, les auteurs ont observé la substitution des ligands apicaux par des molécules d'eau. Les solutions issues de la dissolution des composés à clusters de zirconium sont colorées et la couleur dépend de l'élément chimique au centre du cluster. Les motifs à clusters de zirconium centrés sur des petits atomes (B ou C) conduisent à des solutions rouges. Lorsqu'ils sont centrés sur des atomes de Mn ou de Fe, Hughbanks *et al.* ont obtenu des solutions verte et bleue respectivement.

Les propriétés spectroscopiques des clusters de zirconium ne sont pas forcément intéressantes pour la conception de vitrage à contrôle solaire. L'absorption dans le NIR est très faible, voire inexistante en fonction de la nature de l'atome au centre du cluster. De plus, ces clusters présentent généralement de nombreuses bandes d'absorption dans le visible. En revanche, les clusters de zirconium peuvent être intéressants dans le développement de matériaux à clusters légèrement colorés dans un but esthétique ou de correction de la coloration par superposition de couches. Les propriétés optiques de différents motifs à clusters de zirconium sont simulées par la méthode TD-DFT.

Les spectres UV-Vis expérimentaux issus de la dissolution de $\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{B}$ et $\text{KZr}_6\text{Cl}_{15}\text{Fe}$ dans l'acétonitrile sont reportés sur la figure 106. Ils sont comparés aux spectres UV-Vis simulés des motifs $[\{\text{Zr}_6\text{BCl}_{12}\}\text{Cl}^a_6]^{5-}$ et $[\{\text{Zr}_6\text{FeCl}_{12}\}\text{Cl}^a_6]^{4-}$ respectivement (Figure 107). L'ensemble des maxima relevés sur les spectres d'absorption UV-Vis expérimentaux et théoriques sont regroupés dans le tableau 36.

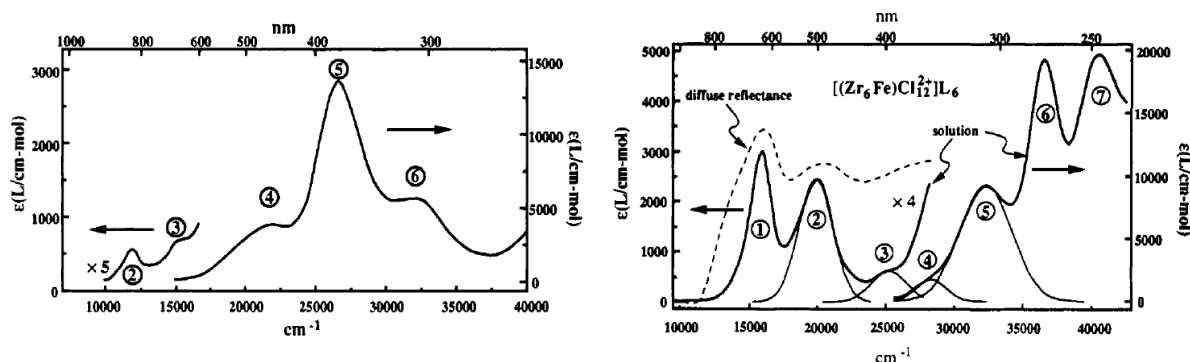


Figure 106. Spectres d'absorption des composés $\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{B}$ (gauche) et $\text{KZr}_6\text{Cl}_{15}\text{Fe}$ (droite) enregistrés après dissolution dans l'acétonitrile. Le spectre de réflexion diffuse de la poudre $\text{KZr}_6\text{Cl}_{15}\text{Fe}$ (droite, trait pointillé) est également enregistré.^[207]

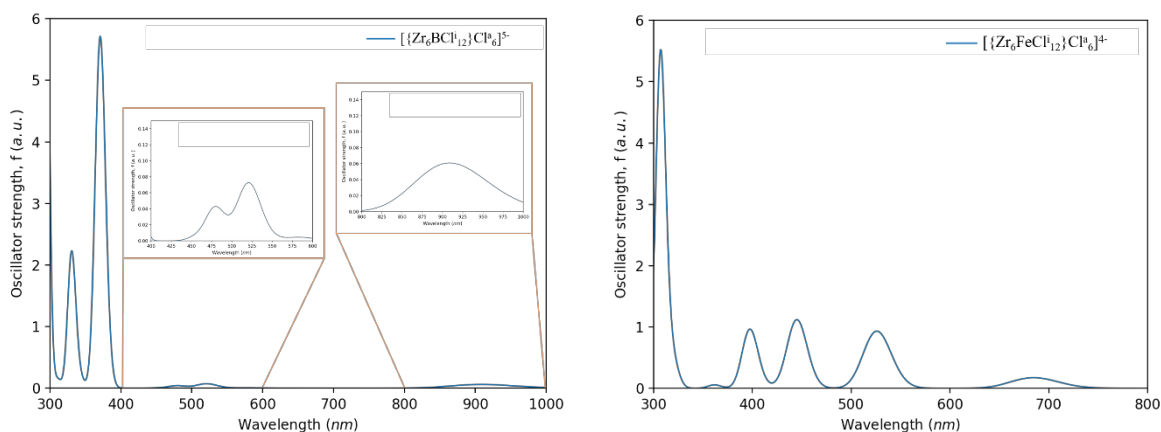


Figure 107. Spectres d'absorption UV-Vis simulés des motifs à clusters $[\{\text{Zr}_6\text{BCl}_{12}\}\text{Cl}^a_6]^{5-}$ (gauche) et $[\{\text{Zr}_6\text{FeCl}_{12}\}\text{Cl}^a_6]^{4-}$ (droite) après optimisation de géométrie.

Tableau 36. Maxima d'absorption relevés (en nm) sur les spectres UV-Vis enregistrés pour les composés $\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{B}$ et $\text{KZr}_6\text{Cl}_{15}\text{Fe}$ et simulés pour les motifs $[\{\text{Zr}_6\text{BCl}_{12}\}\text{Cl}^{\text{a}}_6]^{5-}$ et $[\{\text{Zr}_6\text{FeCl}_{12}\}\text{Cl}^{\text{a}}_6]^{4-}$.

$\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{B}$	323	395	458	633	877
$[\{\text{Zr}_6\text{BCl}_{12}\}\text{Cl}^{\text{a}}_6]^{5-}$	330	370	479	521	908
$\text{KZr}_6\text{Cl}_{15}\text{Fe}$	312	395	497	-	625
$[\{\text{Zr}_6\text{FeCl}_{12}\}\text{Cl}^{\text{a}}_6]^{4-}$	307	397	445	525	685

Les spectres d'absorption UV-Vis simulés sont globalement en accord avec les spectres UV-Vis enregistrés par le groupe de Hughbanks,^[207] ce qui justifie l'utilisation des méthodes DFT et TD-DFT pour la prospection de nouveaux motifs à clusters, comme cela a été fait pour les clusters à base de niobium et/ou de tantale. Par la suite, les propriétés d'excitation électronique d'autres motifs à clusters ont été simulées. Dans un premier temps, les motifs étudiés correspondent à ceux obtenus expérimentalement par Corbett *et al.*, mais dont aucune donnée spectroscopique n'a été rapportée. Dans un second temps, de nouveaux motifs ont été simulés en remplaçant l'atome au centre du cluster de zirconium par d'autres éléments chimiques. Puisque cela a été observé expérimentalement, les ligands apicaux ont également été substitués par des molécules d'eau pour certaines compositions. Les différents spectres UV-Vis simulés par la méthode TD-DFT sont regroupés sur la figure 108. Pour plus de lisibilité, nous avons classé les spectres en fonction de leur allure. Le rayon atomique de l'atome central (M), son numéro atomique ainsi que l'écart HOMO-LUMO associé aux motifs à clusters impactent l'allure des spectres.

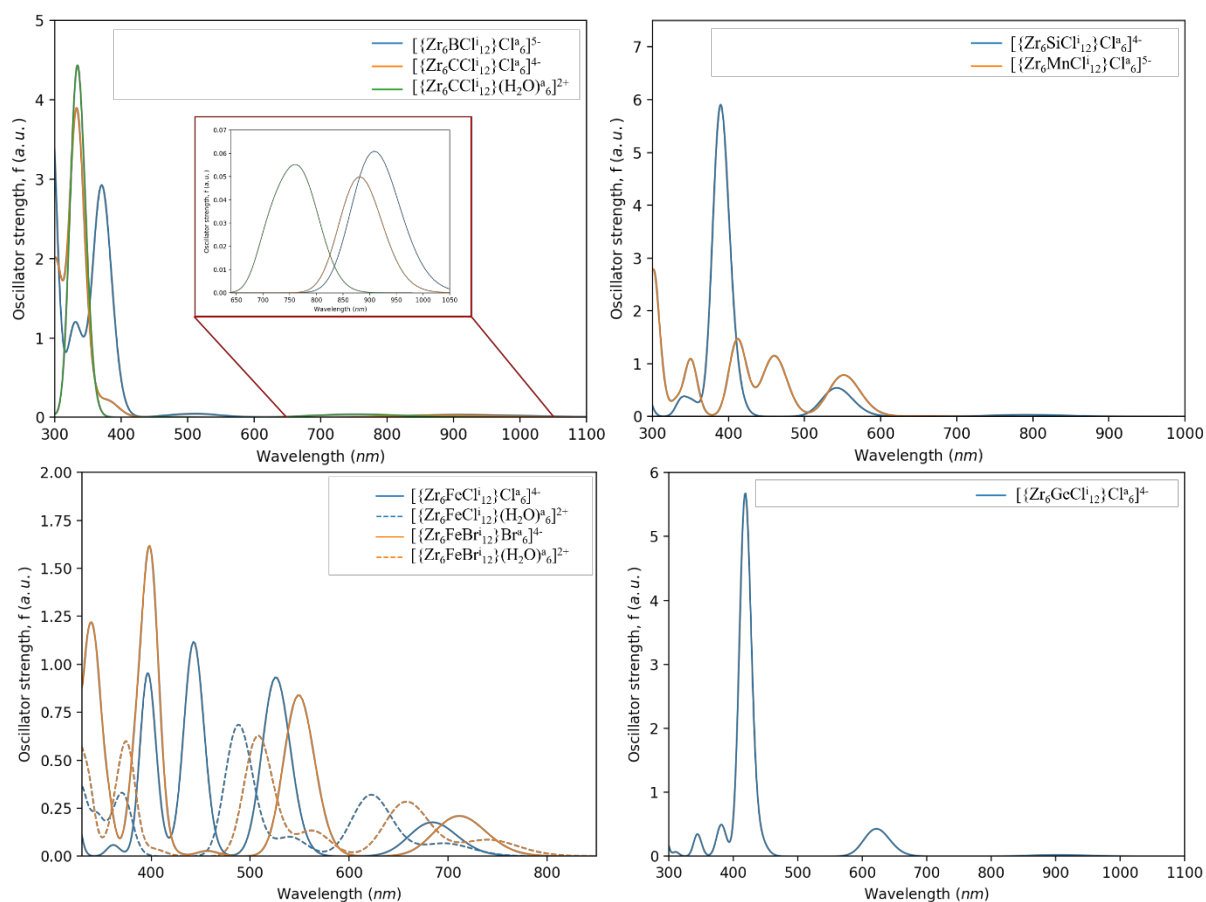


Figure 108. Spectres d'absorption UV-Vis simulés des motifs à clusters $\{Zr_6MX_{12}L^a_6\}^n$ (avec $M = B, C, Si, Mn, Fe, Ge$; $X = Cl, Br$; $L = X, H_2O$; $-6 \leq n \leq -4$ si $L = X$ et $n = +2$ si $L = H_2O$) après optimisation de géométrie.

L'analyse des spectres d'absorption simulés met en évidence que les propriétés optiques dépendent de la nature de l'atome central M :

- Pour $M = B, C$: les excitations, présentes dans le visible et le NIR, sont de très faible intensité, ce qui est cohérent avec le spectre expérimental du motif $\{Zr_6BCl_{12}\}Cl_6^{5-}$ rapporté par Hughbanks *et al.*
- Pour $M = Si, Mn$: les spectres présentent quelques bandes d'absorption de faible intensité dans le visible et des bandes d'absorption plus intenses dans l'UV.
- Pour $M = Fe$: Comme cela a été mentionné précédemment, le spectre simulé de $\{Zr_6FeCl_{12}\}Cl_6^{4-}$ est cohérent avec le spectre expérimental de $KZr_6Cl_{15}Fe$ dissous dans l'acétonitrile. Plusieurs bandes d'absorption dans le visible sont présentes. À VEC constant ($VEC = 18$), nous observons un déplacement des bandes d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde en fonction de la nature des ligands ; $\lambda(H_2O) < \lambda(Cl/Br)$ et $\lambda(Cl) < \lambda(Br)$.

- Pour $M = \text{Ge}$: Aucune synthèse rapportée ne mentionne l'utilisation du germanium pour stabiliser le cluster de zirconium. Cependant, les spectres des motifs $[\{\text{Zr}_6\text{SiCl}^{i}_{12}\}\text{Cl}^a_6]^{4-}$ et $[\{\text{Zr}_6\text{GeCl}^{i}_{12}\}\text{Cl}^a_6]^{4-}$ (M du groupe 14) sont très similaires. Le rayon atomique du germanium est beaucoup plus important que celui du silicium, mais semblable à celui du fer (Tableau 37). La synthèse d'un tel composé paraît envisageable.

Tableau 37. Rayons cristallins et ioniques d'éléments caractéristiques.^[210]

Ion	Charge	Coordination	Rayon cristallin (Å)	Rayon ionique (Å)
Si	4	VI	0,54	0,4
Ge	4	VI	0,67	0,53
Fe	4	VI	0,725	0,585

Des essais de synthèse par chimie du solide selon la réaction 27 ont été réalisés, en vue d'intégrer les composés à clusters dans des matrices, à partir des synthèses proposées par Corbett *et al.* et de l'expérience acquise lors des synthèses de composés à clusters de niobium et/ou de tantale.



Les réactifs sont pesés, mélangés dans un mortier en agate à l'aide d'un pilon avant d'être introduits dans un tube de synthèse en silice, le tout sous atmosphère contrôlée d'argon, en boîte à gants. Le tube est placé dans un four tubulaire après avoir été scellé sous vide. La synthèse est réalisée à 800°C, pendant 15 jours avant un refroidissement jusqu'à température ambiante. La poudre obtenue est inhomogène et les parois du tube sont blanchies (Figure 109, gauche). Le tube de synthèse est ouvert en boîte à gants et la poudre est grossièrement séparée en fonction de sa couleur. Des cristaux transparents se forment en haut de l'ampoule (Figure 109 centre et droite) tandis que la poudre au fond de l'ampoule est noire et blanche. Ces différentes zones sont analysées par EDS et DRX.

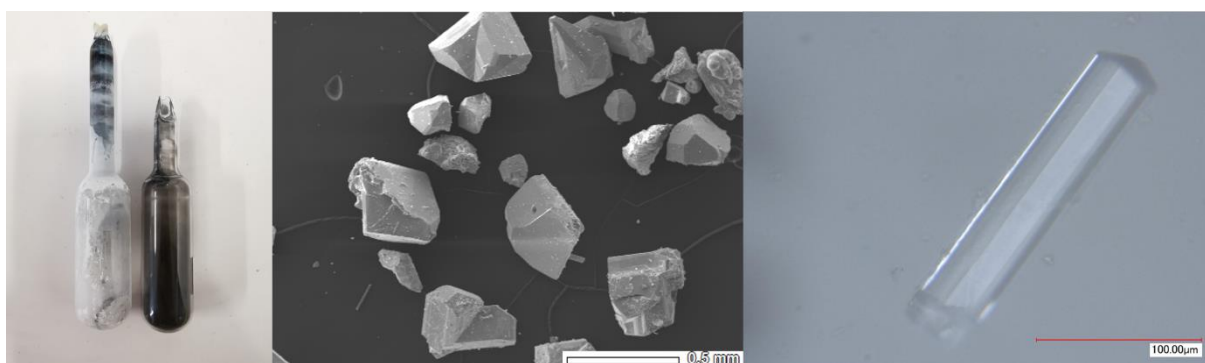


Figure 109. Gauche : photographie d'un tube de synthèse blanchie et d'un tube de synthèse « témoin ». Centre : cliché MEB de cristaux de ZrO_2 . Droite : cliché de microscopie numérique d'un cristal de ZrO_2 .

- Les cristaux formés sur la paroi de silice sont des cristaux de ZrO_2 (Figure 109, centre et droite).

- Aucune trace de fer dans la poudre blanche n'a été détectée lors de l'analyse EDS.
- Les phases ZrSi_2 et K_2ZrCl_6 (produit de la réaction entre KCl et ZrCl_4)^[211] ont été identifiées.
- Aucune phase à cluster n'a été identifiée.

La température et le temps de synthèse sont trop élevés pour une synthèse en tube en silice. Les réactions indésirables entre précurseurs ou avec la silice du tube de synthèse ne permettent pas l'obtention de phases à clusters de zirconium. De futures synthèses pourront être envisagées en réduisant le temps et la température de synthèse et en utilisant un réducteur métallique tel que le bismuth. L'utilisation de tube de synthèse en tantale, comme rapporté par Corbett *et al.* n'est pas souhaitable dans le cadre de futures mises à l'échelle, car cela entraînerait un coût de synthèse trop important.

V – Conclusion

Nous avons vu dans les chapitres précédents que la synthèse de motifs à clusters hétérométalliques avait permis d’explorer de nouvelles propriétés uniques et intrinsèques à ces nouveaux motifs, en accord avec les prévisions faites à partir de simulations DFT et TD-DFT. Il nous a alors semblé logique de sonder, d’un point de vue théorique dans un premier temps, de nouvelles compositions de motifs à clusters. Cette première approche permet de réaliser une prospection assez large de motifs à clusters en fonction de la nature des atomes (métal et/ou ligands) et du VEC du motif.

Plusieurs démarches ont été effectuées dans le but de déterminer de nouvelles compositions de motifs à clusters présentant soit une transparence dans le visible couplée à une forte absorption dans l’UV et le NIR, soit une faible coloration qui pourrait permettre le développement de pigment inorganique dans un but esthétique ou de correction de la coloration par superposition de couches. La première démarche consiste à valoriser les données de DFT et TD-DFT obtenues pour les motifs $[\{Nb_{6-x}Ta_xX_{12}\}X_6]^{n-}$ (avec $0 \leq x \leq 6$; $X = Cl, Br$; $2 \leq n \leq 4$) en essayant de développer un algorithme de ML qui puisse prédire l’absorption dans l’UV, le visible et le NIR en fonction de la nature des atomes et du VEC associé. Cependant, le lien entre l’allure du spectre et le motif à cluster n’est pas si trivial et demandera une étude plus approfondie. La deuxième démarche est plus couteuse en temps mais effective contrairement à la précédente. Elle consiste à simuler les propriétés optiques de nouveaux motifs à clusters, un par un, après en avoir optimisé la géométrie. Puisque cette technique nécessite beaucoup de temps de calcul, nous avons priorisé l’étude des motifs de la forme $[\{M_5M'_1X_{12}\}X_6]^{n-}$ (avec $M = Nb, Ta$; $M' = Ti, Zr, Hf, V, Mo, W$; $X = Cl, Br$; $3 \leq n \leq 5$). Les motifs simulés présentent de nombreuses excitations électroniques, notamment dans le visible et leur étude s’est arrêtée à la simulation de leurs propriétés. La dernière partie porte sur la prospection *in silico* de nouvelles compositions de clusters de zirconium, stabilisé par un atome central, de formule générale $[\{Zr_6MX_{12}\}X_6]^{n-}$. À la suite des résultats théoriques préliminaires, des essais de synthèse par chimie du solide ont été réalisés et sont toujours à l’étude au sein de l’équipe CSM.

VI – Annexes

Annexe 8 : Liste des motifs à clusters utilisés pour la création de la base de donnée utilisée en ML

Nombre associé	Composition du motif à cluster
1	$[\{\text{Nb}_6\text{Br}^i_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$
2	$[\{\text{Nb}_6\text{Br}^i_{12}\}\text{Br}^a_6]^{4-}$
3	$[\{\text{Nb}_6\text{Cl}^i_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$
4	$[\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^i_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$
5	$[\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^i_{12}\}\text{Cl}^a_6]^{4-}$
6	$[\{\text{Nb}_3\text{Ta}_3\text{Cl}^i_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$
7	$[\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^i_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_5(\text{OH})^a_1]^{+}$
8	$[\{\text{Ta}_6\text{Cl}^i_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_2(\text{OH})^a_4]^{2-}$
9	$[\{\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{Cl}^i_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$
10	$[\{\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{Cl}^i_{12}\}\text{Cl}^a_6]^{4-}$
11	$[\{\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$
12	$[\{\text{Ta}_6\text{Cl}^i_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$
13	$[\{\text{Nb}_5\text{Ta}_1\text{Cl}^i_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_4(\text{OH})^a_2]$
14	$[\{\text{Nb}_3\text{Ta}_3\text{Cl}^i_{12}\}\text{Cl}^a_6]^{4-}$
15	$[\{\text{Nb}_2\text{Ta}_4\text{Cl}^i_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$
16	$[\{\text{Ta}_6\text{Cl}^i_{12}\}\text{Cl}^a_6]^{4-}$
17	$[\{\text{Nb}_2\text{Ta}_4\text{Cl}^i_{12}\}\text{Cl}^a_6]^{4-}$
18	$[\{\text{Ta}_6\text{Cl}^i_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_4(\text{OH})^a_2]$
19	$[\{\text{Nb}_1\text{Ta}_5\text{Cl}^i_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$
20	$[\{\text{Ta}_6\text{Br}^i_{12}\}\text{Br}^a_6]^{4-}$
21	$[\{\text{Ta}_6\text{Cl}^i_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_3(\text{OH})^a_3]^{-}$
22	$[\{\text{Ta}_6\text{Cl}^i_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_5(\text{OH})^a_1]^{+}$

Annexe 9 : Détermination des paramètres $L^*a^*b^*$ et RGB à partir des paramètres XYZ (CIE 1931)

À partir des valeurs X, Y et Z décrites dans l'espace colorimétrique définies par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) en 1931 (Annexe 5), de nouvelles coordonnées ont été imaginées, de manière à répondre à de nouvelles attentes. Par exemple, l'utilisation des coordonnées $L^*a^*b^*$ cherche à linéariser la perception des différences de couleurs. Les équations qui relient les paramètres L^* , a^* et b^* ne sont pas linéaires, de manière à imiter la réponse logarithmique de l'œil humain. Le passage de valeurs X, Y et Z aux coordonnées L^* , a^* et b^* est donné par les équations suivantes :

$$L^* = 116 \times \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{\frac{1}{3}} - 16 \text{ si } \left(\frac{Y}{Y_n}\right) > 0,008856, \text{ sinon } L^* = 903,3 \times \left(\frac{Y}{Y_n}\right)$$

$$a^* = 500 \times \left(f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) \right)$$

$$b^* = 200 \times \left(f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) \right)$$

avec $f(t) = t^{\frac{1}{3}}$ pour $t > 0,008856$, sinon $f(t) = 7,787 \times t + \frac{16}{116}$

La valeur de L^* est associée à la luminosité tandis qu' a^* et b^* sont associés aux couleurs. L^* est compris entre 0 (noir) et 100 (blanc), a^* entre -100 (rouge) et +100 (vert) et b^* entre -100 (jaune) et +100 (bleu).

Il est également possible de passer des valeurs X, Y et Z au code couleur informatique RGB (red, green, blue). Le passage s'opère à l'aide d'une matrice de transfère :

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,412453 & 0,357580 & 0,180423 \\ 0,212671 & 0,715160 & 0,721690 \\ 0,019334 & 0,119193 & 0,950227 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix}$$

Et inversement :

$$\begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3,2404542 & -1,5371385 & -0,4985314 \\ -0,969266 & 1,8760108 & 0,0415560 \\ 0,0556434 & -0,2040259 & 1,0572252 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

Le passage des coordonnées CIE (xyz) aux coordonnées RGB suppose que X, Y et Z soient compris entre 0 et 1. Cela peut poser des problèmes de conversion lorsque la couleur de l'objet est très intense par exemple.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse était l'élaboration de nouveaux matériaux composites à bases de clusters de métaux de transition utile à la fabrication de vitrage à contrôle solaire. Dans le but de diminuer la consommation d'énergie liée aux systèmes de refroidissement et de chauffage, le développement de vitrages sélectifs est une solution pour pallier aux pertes thermiques et améliorer l'isolation thermique d'un bâtiment, d'une voiture ou d'une serre. Il existe deux techniques principales de vitrages sélectifs : par réflexion ou absorption des rayonnements indésirables. En ce qui concerne le vitrage à contrôle solaire, les rayonnements responsables de la sensation de chaleur possèdent une énergie comprise entre 760 et 2500 nm, dans le domaine du proche infrarouge. Les rayonnements solaires compris entre 300 et 380 nm (domaine de l'ultraviolet) peuvent être également réfléchis ou absorbés, en revanche les espèces actives du vitrage ne doivent pas interagir avec les rayonnements solaires du spectre du visible (entre 380 et 760 nm).

Au cours de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de composés basés sur des motifs à clusters $[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a]^{n-/0/m+}$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$; $L = X$ et/ou H_2O) comme bloqueurs UV et NIR pour la réalisation de composés pour le vitrage à contrôle solaire. Les propriétés optiques de ces entités sont modulables en fonction de leur composition chimique (métal et ligand) et de leur environnement (solvant, pH, milieu oxydant ou réducteur). La compréhension de la modulation des propriétés de transparence dans le visible et d'absorption dans les domaines de l'UV et du NIR des motifs $[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a]^{n-/0/m+}$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$; $L = X$ et/ou H_2O) a été au cœur de nos travaux. Nous nous sommes basés dans un premier temps sur des résultats issus de la littérature à partir d'une bibliographie complète et dans un second temps sur de nouvelles synthèses et caractérisations physico-structurales ainsi que sur des simulations quantiques que nous avons réalisés.

Les composés à clusters $K_4[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a]$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$) ont été synthétisés par chimie du solide à haute température et leurs propriétés structurales, électrochimiques et spectroscopiques ont été étudiées. La dissolution de ces composés dans l'eau ou l'acétone amène à de nouvelles propriétés que nous avons mesurées en solution et à l'état solide à partir des composés issus des solutions de clusters : $[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ et $(TBA)_n[\{M_6X_{12}^i\}X_6^a]$ ($n = 2$ ou 3). Le contrôle i) des modifications de compositions chimiques en solution après substitution des ligands apicaux et/ou ii) de l'oxydation en solution des clusters permet de moduler les propriétés optiques. La caractérisation en solution par spectrométrie de masse et l'utilisation de simulations quantiques se sont avérés être des outils remarquablement efficaces pour appréhender ces systèmes.

La substitution de ligands entraîne des déplacements des bandes d'absorption du spectre UV-Vis qui sont liés à la composition du motif et à son degré d'oxydation. Afin d'accéder à une modulation fine des propriétés optiques, l'évaluation des propriétés des composés à clusters de cœur

hétérométallique $\{Nb_{6-x}Ta_x\}$ a été investiguée. Après une étude préalable par simulation quantique, les composés à clusters hétérométalliques $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12}\}X^a_6]$ ($M = Nb, Ta ; X = Cl, Br ; 1 \leq x \leq 5$) ont été synthétisés et caractérisés puis leurs structures et leurs propriétés ont été comparées à celles des composés à clusters homométalliques. Pour une valeur de x donnée, la synthèse par chimie du solide à haute température de la phase $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12}\}X^a_6]$ ($M = Nb, Ta ; X = Cl, Br ; 1 \leq x \leq 5$) conduit à la formation de la phase recherchée basée sur des motifs $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12}\}X^a_6]^{4-}$ mais elle conduit aussi à la formation concomitantes de motifs de compositions $(x-1)$ et $(x+1)$. Les motifs $[\{Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12}\}X^a_6]^{4-}$ constituant la phase $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12}\}X^a_6]$ sont formés majoritairement d'après l'étude des propriétés électrochimiques et spectroscopiques. Après dissolution, les quantités des espèces des compositions $(x-1)$ et $(x+1)$ ne sont pas suffisantes pour que les propriétés interfèrent de façon significative avec celles de l'espèce majoritaire basée sur les motifs à cœurs $\{Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12}\}^{n+}$. Comme pour les composés à clusters homométalliques, il est possible de moduler les propriétés optiques des motifs à cœur $\{Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12}\}^{n+}$ lors de la mise en solution des composés à clusters $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12}\}X^a_6]$. Les phénomènes d'oxydation et/ou de substitution des ligands apicaux dépendent de l'environnement (solvant, pH, milieu oxydant ou réducteur) comme pour les motifs à clusters homométalliques.

Des composites hybrides clusters@SiO₂-PEG et clusters@PVP ont été élaborés en intégrant les clusters dans les matrices SiO₂-PEG et PVP à partir des précurseurs des familles $K_4[\{Nb_6X^i_{12}\}X^a_6]$, $K_4[\{Ta_6X^i_{12}\}X^a_6]$ et $K_4[\{Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12}\}X^a_6]$ ($X = Cl, Br ; 1 \leq x \leq 5$) et de leurs dérivés obtenus en solution. La matrice hybride SiO₂-PEG et la matrice organique PVP ont été choisies en raison de leur transparence dans le visible, de leur facilité de mise en forme et de leur compatibilité avec les composés à clusters. Ces composites ont ensuite été déposés sous forme de films par voie liquide sur des substrats de verre. Deux techniques de dépôt ont été étudiées : le dépôt par tire-film, à l'aide d'une barre de coating et le dépôt par « drop casting ». Les protocoles de synthèses de ces films ont été optimisés en prenant en compte la sensibilité des motifs à clusters face aux phénomènes d'oxydation et de substitution en solution. L'évaluation des performances des propriétés optiques des composites clusters@PVP obtenus a été réalisée à travers la mesure des valeurs de FOM (T_{vis} , T_{sol} et T_{vis}/T_{sol}). Les performances dépendent principalement de la nature du couple M/X et du degré d'oxydation des motifs. Les meilleures performances ont été obtenues pour le composite $\{Nb_5Ta_1Cl^i_{12}\}^{2+}@PVP_1M3$, avec un rapport T_{vis}/T_{sol} légèrement supérieur à 1,30. Un tel composite présente des performances supérieures à de nombreux autres matériaux à contrôle solaire.^[120, 131, 138, 140, 213–216] Les propriétés de contrôle solaire de surfaces fonctionnelles ont été optimisées en couplant les propriétés des motifs à cœurs $\{Nb_5Ta_1Cl^i_{12}\}^{2+}$ avec celles d'une surface d'oxyde transparent conducteur (TCO), l'ITO. Les surfaces de composites ainsi obtenues $\{Nb_5Ta_1Cl^i_{12}\}^{2+}@PVP_1M3@ITO$ présentent un rapport T_{vis}/T_{sol} supérieur à 1,70. Cette valeur

représente à ce jour l'une des meilleures valeurs de FOM publiées.^[144-146] Nous avons donc ainsi démontré que l'utilisation de composés à clusters en tant que bloqueurs des rayonnements UV et NIR pour l'élaboration de matériaux à contrôle solaire est prometteuse.

Dans une dernière partie, nous avons recherché de nouvelles compositions de motifs à clusters hétérométalliques dans le but d'améliorer les propriétés de contrôle solaire de composites. Ainsi, les clusters $\{\text{Nb}_5\text{M}'\}$ ($\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$) semblent les plus prometteurs pour moduler les propriétés optiques, de manière à élargir la fenêtre de transparence dans le visible et à maximiser l'absorption dans le NIR. Leur étude a été réalisée par une approche théorique à l'aide de méthodes DFT et TD-DFT ainsi qu'à l'aide d'un algorithme de « Machine Learning ». De la même manière, une étude théorique concernant les composés à clusters de zirconium de motif $[\{\text{Zr}_6\text{MX}^{i_{12}}\}\text{X}^a_6]^{n-}$ ($\text{M} = \text{H}, \text{Be}, \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{Mn}, \text{Fe}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $4 \leq n \leq 6$) a été réalisée. Ces travaux préliminaires sont de nature prospective et offrent de nouvelles perspectives au niveau expérimental. Au-delà des applications potentielles pour la réalisation de vitrage à contrôle solaire, les composés basés sur les clusters de zirconium trouveraient des applications en tant que colorants ou en tant que correcteurs de la coloration de vitrages par superposition de couches.

Références bibliographiques

- [1] IPCC, “Climate Change 2021: The Physical Science Basis”, **2021**.
- [2] M. Santamouris, “Energy in the urban built environment: The role of natural ventilation”, **2005**, Earthscan.
- [3] A. Bastide, P. Lauret, F. Garde, H. Boyer, *Energy Build.*, **2006**, 38, 1093–1103.
- [4] G. B. Smith, C. A. Deller, P. D. Swift, A. Gentle, P. D. Garrett, W. K. Fisher, *J. Nanoparticle Res.*, **2002**, 4, 157–165.
- [5] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1217–1220.
- [6] C. W. Blomstrand, *J. für Prakt. Chim.*, **1857**, 71, 449–471.
- [7] C. W. Blomstrand, *J. für Prakt. Chim.*, **1859**, 77, 88–119.
- [8] C. W. Blomstrand, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1861**, 82, 433–439.
- [9] M. C. Chabrié, *Compt. Rend.*, **1907**, 144, 804–806.
- [10] H. E. Haagen, *Thèse, Univ. Pennsylvania*, **1908**.
- [11] W. H. Chapin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1910**, 32, 323–330.
- [12] H. S. Harned, *J. Am. Chem. Soc.*, **1913**, 35, 1078–1086.
- [13] R. Stranger, I. E. Grey, I. C. Madsen, P. W. Smith, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 69, 162–170.
- [14] F. A. Cotton, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 830–841.
- [15] H. Ben Yaich, J. C. Jegaden, M. Potel, M. Sergent, A. K. Rastogi, R. Tournier, *J. Less-Common Met.*, **1984**, 102, 9–22.
- [16] A. Simon, H. G. Schnering, H. Schäfer, *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.*, **1968**, 361, 235–248.
- [17] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chemie*, **1964**, 76, 833–849.
- [18] H. S. Harned, C. Pauling, R. B. Corey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4815–4817.
- [19] P. B. Fleming, L. A. Mueller, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 1–4.
- [20] B. G. Hughes, J. L. Meyer, P. B. Fleming, R. E. Mccarley, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 1343–1346.
- [21] F. W. Koknat, J. A. Parsons, A. Vongvusharintra, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 1699–1702.
- [22] J. A. Parsons, A. Vongvusharintra, F. W. Koknat, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1972**, 8, 281–286.
- [23] M. Wilmet, *Thèse, Univ. Rennes 1*, **2018**.
- [24] F. Ueno, A. Simon, *Acta Cryst. C*, **1985**, 41, 308–310.
- [25] L. Jongen, G. Meyer, K. N. Br, *Acta Cryst. E*, **2004**, 60, i100–i101.
- [26] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 10–17.
- [27] S. F. A. Kettle, *Theor. Chim. Acta*, **1965**, 3, 211–212.
- [28] M. B. Robin, N. A. Kuebler, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 978–985.
- [29] Z. Lin, I. D. Williams, *Polyhedron*, **1996**, 15, 3277–3287.
- [30] T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.*, **1989**, 19, 329–372.
- [31] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 549–552.
- [32] F. Ogliaro, S. Cordier, J. F. Halet, C. Perrin, J. Y. Saillard, M. Sergent, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6199–6207.
- [33] A. Kuc, T. Heine, T. Mineva, *Struct. Chem.*, **2012**, 23, 1357–1367.
- [34] E. Schott, X. Zarate, R. Arratia-Pérez, *Polyhedron*, **2012**, 36, 127–132.

- [35] F. Ogliaro, S. Cordier, J. F. Halet, C. Perrin, J. Y. Saillard, M. Sergent, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6199–6207.
- [36] L. D. Crossman, D. P. Olsen, G. H. Duffey, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 73–75.
- [37] V. B. Spreckelmeyer, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **1968**, 358, 147–162.
- [38] J. Gaunt, J. B. Ainscough, *Spectrochim. Acta*, **1957**, 10, 52–56.
- [39] D. M. Adams, J. Chatt, J. M. Davidson, J. Gerratt, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2189–2194.
- [40] C. Djordjević, *Spectrochim. Acta*, **1965**, 21, 301–305.
- [41] P. M. Boorman, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1514–1518.
- [42] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 455–459.
- [43] R. Mattes, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **1969**, 364, 279–289.
- [44] P. B. Fleming, J. L. Meyer, W. K. Grindstaff, R. E. Mccarley, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 1769–1771.
- [45] B. Spreckelmeyer, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **Jun. 1969**, 368, 18–24.
- [46] N. Brničević, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **Jun. 1978**, 441, 230–236.
- [47] K. Harder, W. Preetz, *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.*, **1990**, 591, 32–40.
- [48] W. Preetz, K. Harder, *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.*, **1991**, 597, 163–172.
- [49] P. Caillet, S. Ihmaine, C. Perrin, *J. Mol. Struct.*, **1990**, 216, 27–40.
- [50] N. Brničević, B. Kojić-Prodić, M. Luić, A. Kashta, P. Planinić, R. E. Mccarley, *Croat. Chem. Acta*, **1995**, 68, 861–875.
- [51] B. Perić, D. Jozić, P. Planinić, N. Brničević, G. Giester, *J. Solid State Chem.*, **2009**, 182, 2443–2450.
- [52] S. Kamiguchi, M. Noda, Y. Miyagishi, S. Nishida, M. Kodomari, T. Chihara, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2003**, 195, 159–171.
- [53] S. Kamiguchi, S. Takaku, M. Kodomari, T. Chihara, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2006**, 260, 43–48.
- [54] R. F. Schneider, R. A. Mackay, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48, 843.
- [55] J. H. Espenson, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 1063–1064.
- [56] J. H. Espenson, T. R. Webb, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1909–1912.
- [57] N. Brničević, H. Schäfer, *Zeitschrift fuer Anorg. und Allg. Chemie*, **1978**, 441, 219–229.
- [58] H. Schäfer, B. Plautz, H. Plautz, *Zeitschrift fuer Anorg. und Allg. Chemie*, **1972**, 392, 10–22.
- [59] R. Eisenbraun, H. Schäfer, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **1985**, 530, 222–226.
- [60] B. Spreckelmeyer, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.*, **1967**, 13, 127–129.
- [61] R. E. McCarley, B. G. Hughes, F. A. Cotton, R. Zimmerman, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 1491–1492.
- [62] N. E. Cooke, T. Kuwana, J. Espenson, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 1081–1083.
- [63] D. D. Klendworth, R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 1151–1155.
- [64] A. Pénicaud, P. Batail, C. Coulon, E. Canadell, C. Perrin, *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 123–132.
- [65] R. Quigley, P. A. Barnard, C. L. Hussey, K. R. Seddon, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1255–1261.
- [66] C. L. Hussey, R. Quigley, K. R. Seddon, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 370–377.
- [67] A. Vogler, H. Kunkely, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 1360–1363.
- [68] H. Imoto, T. Saito, S. Hayakawa, N. Morita, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 2007–2014.

- [69] P. B. Fleming, R. E. Mccarley, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 1347–1354.
- [70] P. B. Fleming, T. A. Dougherty, R. E. Mccarley, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, **1967**, 89, 159–160.
- [71] J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 631–635.
- [72] J. H. Espenson, D. J. Boone, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 636–640.
- [73] N. Prokopuk, D. F. Shriver, *Adv. Inorg. Chem.*, **1998**, 46, 1–49.
- [74] N. Saito, S. Cordier, P. Lemoine, T. Ohsawa, Y. Wada, F. Grasset, J. S. Cross, N. Ohashi, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 6234–6243.
- [75] N. Prokopuk, C. S. Weinert, V. O. Kennedy, D. P. Siska, H. J. Jeon, C. L. Stern, D. F. Shriver, *Inorganica Chim. Acta*, **2000**, 300–302, 951–957.
- [76] H. Schäfer, H. Plautz, H. Baumann, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **1973**, 401, 63–84.
- [77] R. J. Allen, J. C. Sheldon, *Aust. J. Chem.*, **1965**, 18, 277–283.
- [78] N. Brničević, H. Schüfer, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **1978**, 441, 219–229.
- [79] H. J. Meyer, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **1995**, 621, 921–924.
- [80] O. Reckeweg, H. J. Meyer, *Zeitschrift für Naturforsch.*, **1995**, 50b, 1377–1381.
- [81] O. Reckeweg, H. J. Meyer, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **1996**, 622, 411–416.
- [82] U. Beck, A. Simon, S. Sirac, N. Brničević, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **1997**, 623, 59–64.
- [83] N. Brničević, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **1978**, 441, 230–236.
- [84] N. Brničević, P. Planinić, R. E. McCarley, S. Antolić, M. Luić, B. Kojić-Prodić, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, **1995**, 1441–1446.
- [85] M. Vojnović, N. Brničević, I. Bašić, P. Planinić, G. Giester, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **2002**, 628, 401–408.
- [86] L. F. Piedra-Garza, M. Köckerling, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 8829–8831.
- [87] A. Kashta, N. Brničević, R. E. McCarley, *Polyhedron*, **1991**, 10, 2031–2036.
- [88] I. Bašić, N. Brničević, U. Beck, A. Simon, R. E. McCarley, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **1998**, 624, 725–732.
- [89] N. Brničević, F. Muštović, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 4532–4535.
- [90] N. Brničević, D. Nöthig-Hus, B. Kojić-Prodić, Z. Ružić-Toroš, Danilović, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3924–3928.
- [91] N. Brničević, P. Planinić, I. Bašić, R. E. McCarley, V. Rutar, X. Xie, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3786–3788.
- [92] R. A. Field, D. L. Kepert, D. Taylor, *Inorganica Chim. Acta*, **1970**, 4, 113–117.
- [93] M. N. Sokolov, P. A. Abramov, M. A. Mikhailov, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, V. P. Fedin, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **2010**, 636, 1543–1548.
- [94] F. W. Koknat, R. E. Mccarley, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 812–816.
- [95] J. König, I. Dartsch, E. Sperlich, E. Guillamón, R. Llusar, M. Köckerling, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **2020**, 646, 1531–1538.
- [96] E. Sperlich, M. Köckerling, *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.*, **2020**, 12, 1–10.
- [97] A. Pigorsch, M. Köckerling, *Cryst. Growth Des.*, **2016**, 16, 4240–4246.
- [98] R. A. Field, A. Kepert, D. Leslie, B. W. Robinson, A. H. White, *J.C.S. Dalt.*, **1973**, 1858–1863.
- [99] J. König, M. Köckerling, *Chem. - A Eur. J.*, **2019**, 25, 13905–13910.

- [100] E. Sperlich, M. Köckerling, *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.*, **2020**, 75, 173–181.
- [101] H. Schäfer, B. Spreckelmeyer, *J. Less-Common Met.*, **1966**, 11, 73–74.
- [102] J. L. Meyer, R. E. Mccarley, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1867–1872.
- [103] H. B. Gray, A. W. Maverick, *Science (80-)*, **1981**, 214, 1201–1205.
- [104] J. R. Bolton, *Science (80-)*, **1978**, 202, 705–711.
- [105] S. P. Christiano, J. Wang, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1222–1227.
- [106] J. Löwe, D. Stock, B. Jap, P. Zwickl, W. Baumeister, R. Huber, *Science (80-)*, **1995**, 268, 533–539.
- [107] B. F. Mullan, M. T. Madsen, L. Messerle, V. Kolesnichenko, J. Kruger, *Acad. Radiol.*, **2000**, 7, 254–259.
- [108] S. Nagashima, S. Kamiguchi, T. Chihara, *Metals (Basel)*, **2014**, 4, 235–313.
- [109] 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*, **2018**, 4.
- [110] W. Chen, T. K. N. Nguyen, M. Wilmet, N. Dumait, O. Makrygenni, Y. Matsui, T. Takei, S. Cordier, N. Ohashi, T. Uchikoshi, F. Grasset, *Nanoscale Adv.*, **2019**, 1, 3693–3698.
- [111] A. Renaud, M. Wilmet, T. G. Truong, M. Seze, P. Lemoine, N. Dumait, W. Chen, N. Saito, T. Ohsawa, T. Uchikoshi, N. Ohashi, S. Cordier, F. Grasset, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5, 8160–8168.
- [112] T. K. N. Nguyen, A. Renaud, M. Wilmet, N. Dumait, S. Paofai, B. Dierre, W. Chen, N. Ohashi, S. Cordier, F. Grasset, T. Uchikoshi, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5, 10477–10484.
- [113] N. T. K. Nguyen, M. Dubernet, Y. Matsui, M. Wilmet, N. Shirahata, G. Rydzek, N. Dumait, M. Amela-Cortes, A. Renaud, S. Cordier, Y. Molard, F. Grasset, T. Uchikoshi, *R. Soc. Open Sci.*, **2019**, 6, 181647.
- [114] C. C. Siew, A. I. Che-Ani, N. M. Tawil, N. A. G. Abdullah, M. Mohd-Tahir, *Procedia Eng.*, **2011**, 20, 363–371.
- [115] L. G. Valladares-Rendón, G. Schmid, S. L. Lo, *Energy Build.*, **2017**, 140, 458–479.
- [116] S. Mirrahimi, M. F. Mohamed, L. C. Haw, N. L. N. Ibrahim, W. F. M. Yusoff, A. Aflaki, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2016**, 53, 1508–1519.
- [117] C. G. Granqvist, *Mater. Sci. Sol. Energy Convers. Syst.*, **1991**.
- [118] C. B. Greenberg, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 3332–3337.
- [119] L. Zheng, T. Xiong, K. W. Shah, *Sol. Energy*, **2019**, 193, 837–858.
- [120] N. L. Stokes, J. A. Edgar, A. M. McDonagh, M. B. Cortie, *J. Nanoparticle Res.*, **2010**, 12, 2821–2830.
- [121] K. Karlsson, B. Karlsson, A. Roos, “Performance of antireflection glazings in windows,” in *Glass processing days*, **2001**, 646–650.
- [122] T. Johnson, “Low-E Glazing Design Guide”, **1991**, Boston.
- [123] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2009**, 13, 318–345.
- [124] H. Khandelwal, A. P. H. J. Schenning, M. G. Debije, *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 7.
- [125] S. Kim, J. Cha, S. Kim, K. W. Park, D. R. Lee, J. H. Jo, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2014**, 116, 219–224.
- [126] A. Seeboth, R. Ruhmann, O. Mühling, *Materials (Basel)*, **2010**, 3, 5143–5168.
- [127] A. Fazel, A. Izadi, M. Azizi, *Sol. Energy*, **2016**, 133, 274–282.
- [128] G. Qian, Z. Y. Wang, *Chem. - An Asian J.*, **2010**, 5, 1006–1029.
- [129] Y. Liu, Z. Zhang, X. Chen, S. Xu, S. Cao, *Dye. Pigment.*, **2016**, 128, 179–189.
- [130] J. Fabian, *Dye. Pigment.*, **2010**, 84, 36–53.

- [131] M. Carboni, M. Carravetta, X. L. Zhang, E. Stulz, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 1584–1588.
- [132] C. Chew, P. Bishop, C. Salcianu, C. J. Carmalt, I. P. Parkin, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 13182–13190.
- [133] W. Chen, M. D. Thoreson, S. Ishii, A. V. Kildishev, V. M. Shalaev, *Opt. Express*, **2010**, 18, 5124.
- [134] S. Soumya, A. P. Mohamed, L. Paul, K. Mohan, S. Ananthakumar, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2014**, 125, 102–112.
- [135] I. Trenque, S. Mornet, E. Duguet, J. Majimel, A. Brüll, K. Teinz, E. Kemnitz, M. Gaudon, *Opt. Mater. (Amst.)*, **2013**, 35, 661–667.
- [136] A. Llordés, G. Garcia, J. Gazquez, D. J. Milliron, *Nature*, **2013**, 500, 323–326.
- [137] MHLW (Ministry of Health Labor and Welfare), “Technical guidelines for preventing health impairment of workers engaged in the indium tin oxide handling process” Tokyo: Government of Japan, **2010**.
- [138] Y. Li, J. Liu, J. Liang, X. Yu, D. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 6574–6583.
- [139] M. M. Koebel, D. Y. Nadargi, G. Jimenez-Cadena, Y. E. Romanyuk, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4, 2464–2473.
- [140] Y. Gao, S. Wang, H. Luo, L. Dai, C. Cao, Y. Liu, Z. Chen, M. Kanehira, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 6104–6110.
- [141] C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, 60, 201–262.
- [142] H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-Zadeh, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, 21, 2175–2196.
- [143] L. Chao, L. Bao, W. Wei, O. Tegus, *Sol. Energy*, **2019**, 190, 10–27.
- [144] C. Guo, S. Yin, L. Huang, L. Yang, T. Sato, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 8853–8855.
- [145] S. Schelm, G. B. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 4346–4348.
- [146] H. Takeda, H. Kuno, K. Adachi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**, 91, 2897–2902.
- [147] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, **1988**, 23, 447–452.
- [148] J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. B Phys. Condens. Matter*, **1993**, 192, 55–69.
- [149] J. Roisnel, T.; Rodríguez-Carvajal, *Epdic 7 Eur. Powder Diffraction, Pts 1 2*, **2001**, 378, 118–123.
- [150] M. Wilmet, C. Lebastard, F. Sciortino, C. Comby-Zerbino, L. MacAleese, F. Chiro, P. Dugourd, F. Grasset, Y. Matsushita, T. Uchikoshi, K. Ariga, P. Lemoine, A. Renaud, K. Costuas, S. Cordier, *Dalt. Trans.*, **2021**, 50, 8002–8016.
- [151] R. D. Burbank, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1491–1498.
- [152] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.*, **1998**, 391–403.
- [153] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, **2001**, 22, 931–967.
- [154] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200–1211.
- [155] S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **2006**, 27, 1787–1799.
- [156] Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 890.
- [157] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865–3868.
- [158] K. Costuas, A. Garreau, A. Bulou, B. Fontaine, J. Cuny, R. Gautier, M. Mortier, Y. Molard, J. L. Duvail, E. Faulques, S. Cordier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 28574–28585.
- [159] M. Kepenekian, Y. Molard, K. Costuas, P. Lemoine, R. Gautier, S. Ababou Girard, B. Fabre, P. Turban, S. Cordier, *Mater. Horizons*, **2019**, 6, 1828–1833.

- [160] E. Van Lenthe, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 6505–6516.
- [161] E. Van Lenthe, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 8943–8953.
- [162] S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Comput. Phys. Commun.*, **1999**, 118, 119–138.
- [163] A. Rosa, E. J. Baerends, S. J. A. Van Gisbergen, E. Van Lenthe, J. A. Groeneveld, J. G. Snijders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10356–10365.
- [164] S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 10644–10656.
- [165] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, **2011**, 32, 1456–1465.
- [166] C. C. Pye, T. Ziegler, *Theor. Chem. Acc.*, **1999**, 101, 396–408.
- [167] F. Wang, T. Ziegler, *Mol. Phys.*, **2004**, 102, 2585–2595.
- [168] Z. Hu, J. Autschbach, L. Jensen, *J. Chem. Phys.*, **2014**, 141.
- [169] X. Xie, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 555–561.
- [170] S. H. Mir, L. A. Nagahara, T. Thundat, P. Mokarian-Tabari, H. Furukawa, A. Khosla, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, 165, B3137–B3156.
- [171] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J. P. Boilot, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1969–1994.
- [172] M. Catauro, F. Bollino, F. Papale, R. Giovanardi, P. Veronesi, *Mater. Sci. Eng. C*, **2014**, 43, 375–382.
- [173] M. Catauro, F. Bollino, P. Veronesi, G. Lamanna, *Mater. Sci. Eng. C*, **2014**, 39, 344–351.
- [174] K. W. S. Chan, K. D. Cook, *Macromolecules*, **1983**, 16, 1736–1740.
- [175] S. Verma, S. L. Jain, *Org. Chem. Curr. Res.*, **2012**, 1, 2–5.
- [176] R. Mroczka, A. Słodkowska, *Electrochim. Acta*, **2020**, 339.
- [177] M. Prokopowicz, *Drug Deliv.*, **2007**, 14, 129–138.
- [178] H. Yang, L. Feng, C. Wang, W. Zhao, X. Li, *Eur. Polym. J.*, **2012**, 48, 803–810.
- [179] M. Catauro, M. C. Mozzati, F. Bollino, *Acta Astronaut.*, **2015**, 117, 153–162.
- [180] M. Catauro, F. Bollino, F. Papale, C. Ferrara, P. Mustarelli, *Mater. Sci. Eng. C*, **2015**, 55, 118–125.
- [181] M. Catauro, F. Bollino, A. Gloria, *AIP Conf. Proc.*, **2016**, 1736.
- [182] S. Vecchio Cipriotti, M. Catauro, F. Bollino, R. Tuffi, *Polym. Eng. Sci.*, **2017**, 57, 606–612.
- [183] C. Kapridaki, P. Maravelaki-Kalaitzaki, *Prog. Org. Coatings*, **2013**, 76, 400–410.
- [184] A. Verma, R. Kore, D. R. Corbin, M. B. Shiflett, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58, 15381–15393.
- [185] P. Fabbri, M. Messori, M. Montecchi, S. Nannarone, L. Pasquali, F. Pilati, C. Tonelli, M. Toselli, *Polymer (Guildf)*, **2006**, 47, 1055–1062.
- [186] Y. E. Milián, A. Gutiérrez, M. Grágeda, S. Ushak, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2017**, 73, 983–999.
- [187] T. Aubert, N. Nerambourg, N. Saito, H. Haneda, N. Ohashi, M. Mortier, S. Cordier, F. Grasset, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2013**, 30, 90–95.
- [188] 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, N. Ohashi, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2016**, 17, 443–453.
- [189] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, “Standard Potentials in Aqueous Solution”, **1985**, IUPAC, Physical and Analytical Chemistry Divisions.
- [190] K. M. Koczkur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, *Dalt. Trans.*, **2016**, 1, 1–24.
- [191] Y. Wang, X. Jiang, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 16176–16177.

- [192] H. Taib, C. C. Sorrell, *Mater. Sci. Forum*, **2007**, 561–565, 969–972.
- [193] W. Li, T. Cochell, A. Manthiram, *Sci Rep*, **2013**, 3, 1–7.
- [194] G. Lin, F. Luo, H. Pan, M. M. Smedskjaer, Y. Teng, D. Chen, J. Qiu, Q. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 24598–24604.
- [195] S. Yoon, A. Manthiram, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 3898–3904.
- [196] D. Applestone, S. Yoon, A. Manthiram, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 3242–3248.
- [197] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*. Ed. Gauthier Villars, **1963**, 171.
- [198] R. Buonsanti, A. Llordes, S. Aloni, B. A. Helms, D. J. Milliron, *Nano Lett.*, **2011**, 11, 4706–4710.
- [199] L. Luo, M. D. Rossell, D. Xie, R. Erni, M. Niederberger, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2013**, 1, 152–160.
- [200] H. Hagendorfer, K. Lienau, S. Nishiwaki, C. M. Fella, L. Kranz, A. R. Uhl, D. Jaeger, L. Luo, C. Gretener, S. Buecheler, Y. E. Romanyuk, A. N. Tiwari, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 632–636.
- [201] K. Sun, C. A. Riedel, Y. Wang, A. Urbani, M. Simeoni, S. Mengali, M. Zalkovskij, B. Bilenberg, C. H. De Groot, O. L. Muskens, *ACS Photonics*, **2018**, 5, 495–501.
- [202] L. M. Ghiringhelli, J. Vybiral, S. V. Levchenko, C. Draxl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, **2015**, 114, 1–5.
- [203] L. Himanen, M. O. J. Jäger, E. V. Morooka, F. Federici Canova, Y. S. Ranawat, D. Z. Gao, P. Rinke, A. S. Foster, *Comput. Phys. Commun.*, **2020**, 247, 106949.
- [204] L. Breiman, *Mach. Learn.*, **2001**, 5, 5–32.
- [205] D. H. Guthrie, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3290–3295.
- [206] J. D. Smith, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 5704–5711.
- [207] M. R. Bond, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 5015–5021.
- [208] Y. Tian, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 6250–6254.
- [209] X. Xie, J. H. Reibenspies, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11391–11400.
- [210] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1976**, 32, 751–767.
- [211] G. J. Kipouros, S. N. Flengas, *Can. J. Chem.*, **1978**, 56, 1549–1554.
- [212] T. Aubert, *Thèse, Univ. Rennes I*, **2011**.
- [213] X. Xu, T. H. Gibbons, M. B. Cortie, *Gold Bull.*, **2006**, 39, 156–165.
- [214] N. T. K. Nguyen, A. Renaud, B. Dierre, B. Bouteille, M. Wilmet, M. Dubernet, N. Ohashi, F. Grasset, T. Uchikoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2018**, 91, 1763–1774.
- [215] G. Garcia, R. Buonsanti, A. Llordes, E. L. Runnerstrom, A. Bergerud, D. J. Milliron, *Adv. Opt. Mater.*, **2013**, 1, 215–220.
- [216] L. Kang, W. Xu, K. Wang, W. Liang, X. Liu, F. Gao, A. Lan, Y. Yang, Y. Gao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2014**, 128, 184–189.

Titre : Synthèses, caractérisations et mise en forme de matériaux à clusters pour la conception de vitrage à contrôle solaire.

Mots clés : Clusters de métaux de transition, chimie inorganique, contrôle solaire, absorption NIR, nanomatériau composite, simulation quantique.

Résumé : Les matériaux à contrôle solaire et plus particulièrement les vitrages sélectifs font partie des solutions proposées pour diminuer la consommation d'énergie mondiale et lutter contre le réchauffement climatique. Ils assurent une meilleure isolation thermique du bâtiment qui en est doté. Dans ce contexte, les travaux de recherche de cette thèse s'articulent autour de l'élaboration de revêtements à base de clusters de métaux de transition. Ces espèces actives sont caractérisées par une forte absorption des rayonnements ultraviolet et proche infrarouge ainsi que par une bonne transparence dans le spectre du visible, ce qui les rend particulièrement attrayants en vue d'applications. Leur intégration dans une matrice hybride ou organique par voie liquide facilite la mise en forme d'un revêtement.

Ce manuscrit s'intéresse aux synthèses de différents composés à clusters, dont les propriétés physico-chimiques sont évaluées expérimentalement et par le biais de simulations quantiques. Avant leur intégration, le comportement des composés à clusters en solution est étudié de manière à appréhender le lien entre la structure des motifs à clusters et leurs propriétés d'absorption. Les allers-retours entre le travail théorique et expérimental permettent d'améliorer la compréhension de cette relation. Le fruit de ce travail a conduit au développement de revêtements à contrôle solaire dont les propriétés optiques sont compétitives avec les standards actuellement commercialisés.

Title: Syntheses, characterizations and shaping of clusters based material for the design of solar control glazing.

Keywords: Transition metal clusters, inorganic chemistry, solar control, NIR absorption, composite nanomaterial, quantum simulation.

Abstract: Solar control materials and more particularly selective glazing are part of the solutions proposed to reduce global energy consumption and tackle global warming. They provide a better thermal insulation for the equipped buildings. In this context, the research work of this thesis is focused on developing coatings based on transition metal clusters. These active species are characterized by their strong absorption of ultraviolet and near infrared radiations as well as their good transparency in the visible spectrum, which makes them particularly attractive for application. Their integration into a hybrid or organic matrix by liquid means facilitates the shaping of a coating.

This manuscript focuses on the syntheses of various clusters compounds, whose physicochemical properties are evaluated through an experimental work and quantum simulations. Before their integration, the behavior of cluster compounds in solution is studied in order to understand the relation between cluster units structure and their absorption properties. By using a theoretical and an experimental approach, we improve the understanding of this link. Results of this work have led to the development of solar control coatings whose optical properties are competitive with commercialized solar control material.