



Thèse

Présentée à

L'Université de Lille- Sciences et Technologies

par

Kadiali Bodiang

En vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Filière : Molécules et Matière Condensée

Discipline : Chimie des Matériaux

**Effets du molybdène dans les verres de phosphates : relations
structure-propriétés**

Soutenue le 22 novembre 2019 devant un jury composé de :

M. Laurent Le Pollès	Maître de Conférences - Université de Rennes	Rapporteur
Mme AnneLise Faivre	Professeur – Université de Montpellier	Rapporteur
Mme Nadia Pellerin	Maître de Conférences – Université d'Orléans	Examinatrice
M. Lionel Montagne	Professeur – Université de Lille	Président
M. André Gomes	Chargé de Recherche – Université De Lille	Invité
M. Laurent Delevoye	Directeur de Recherche - Université de Lille	Directeur de thèse
M. François O. Méar	Maître de Conférences – Université de Lille	Co-directeur de thèse

Thèse réalisée au sein de L'Unité de Catalyse et Chimie du Solide UMR CNRS 8181

Je tiens à remercier Franck Dumeignil pour son accueil au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide. Je remercie l'Université de Lille et la région Hauts-de-France pour le financement de ces travaux de thèse.

Je tiens à remercier Laurent Delevoye, directeur de Recherche CNRS. Je le remercie de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet de thèse ainsi que pour son expertise en RMN de solides, son investissement et pour sa patience à mon égard.

Je remercie mon co-directeur de thèse, François O. Méar pour sa bonne humeur et pour m'avoir transmis sa passion pour les matériaux vitreux. Je le remercie également pour ses conseils au cours de ses trois années.

Je remercie Laurent Le Pollès, Anne-Lise Faivre, Nadia Pellerin et Lionel Montagne pour avoir accepté de lire et corriger mes travaux de thèse.

Je souhaite remercier Jean-François Paul, Silvio Pipolo et Sylvain Cristol pour leurs aides dans les simulations de dynamique moléculaire et pour m'avoir initié à la dynamique moléculaire réactive.

Je tiens à remercier Valérie Vallet et André Gomes pour leur intérêt pour nos travaux de recherches et pour leur aide pour les calculs avec le logiciel ADF.

Je remercie tout le personnel de l'UCCS et de la plateforme RMN que j'ai pu solliciter. Je pense particulièrement à Nora, Laurence, Maxence, Jean-Luc, Edouard, Myriam, les deux Bertrand, Julien.

Finalement, je remercie mes collègues de la salle 117 : Luiz, Petr, Rémi, Anne-Lise, Jean-Baptiste, Denys, Andrew, Guillaume, Jennifer et Piotr, Xiahui et Shantanu.

Table des matières

Introduction générale	9
Références.....	12
Chapitre 1 : Etat de l'art	13
1 Introduction	13
2 Approche dynamique	13
3 Approche structurale.....	15
3.1 Classification des oxydes	15
3.1.1 Les oxydes formateurs de réseau	15
3.1.2 Les oxydes modificateurs de réseau	16
3.1.3 Les oxydes intermédiaires.....	16
3.1.4 Influence de la force des liaisons sur le rôle des oxydes.....	17
4 Structure des verres de phosphates.....	19
5 Applications des verres de phosphate.....	20
5.1 Matériaux biocompatibles.....	20
5.1.1 Conception de tissus durs	20
5.1.2 Conception de tissus mous.....	21
5.1.3 Encapsulation de substances actives	21
5.2 Stockage des déchets nucléaires.....	21
5.3 Conduction électrique.....	23
5.4 Optique (laser et fibre optique)	25
5.5 Scellement	25
6 La cristallisation.....	26
6.1.1 La nucléation	26
6.1.2 La croissance cristalline.....	28
7 Effets du molybdène sur la structure et les propriétés des verres de phosphate.....	29
7.1 Propriétés électroniques	29
7.2 Modification structurale.....	29
7.3 Etude de la structure locale de Mo	31
7.4 Apport de la RMN ⁹⁵ Mo sur la structure locale des verres de phosphate	33
Conclusion.....	35
Références.....	36
Chapitre 2 : Aspect théorique de la RMN et des méthodes de calculs ab-initio.....	39
Partie I Approche théorique de la RMN dans les solides	39
1 Les principes de la RMN.....	39
2 Les interactions RMN dans les solides.....	40
2.1 L'interaction Zeeman	40
2.2 L'interaction de déplacement chimique.....	41

2.3	L'interaction quadripolaire	42
2.4	L'interaction dipolaire	44
2.4.1	Interaction de couplage spin-spin direct	44
2.4.2	Interaction de couplage spin-spin indirect	44
Partie II Approche théorique du calcul des paramètres RMN		45
1	Bases de la chimie quantique	45
1.1	Equation de Schrödinger	45
1.2	Méthodes de calculs	46
1.2.1	Méthode de Hartree-Fock	46
1.2.2	Théorie fonctionnelle de la densité	48
2	Outils de résolution mathématiques	52
2.1	Approches périodiques	52
2.1.1	Théorème de Bloch et échantillonnage de l'espace réciproque	52
2.1.2	Base d'ondes planes	53
2.1.3	L'approche pseudopotentiel	54
2.1.4	La méthode PAW	56
2.1.5	Description du code de calcul VASP	58
2.2	Approches moléculaires	59
3	Calcul des paramètres RMN	61
3.1	Calcul du gradient de champ électrique	61
3.2	Calcul du tenseur d'écrantage	62
3.2.1	Méthode GIPAW	62
3.2.2	La méthode GIAO	64
Conclusion		65
Références		66
Chapitre 3 : RMN ⁹⁵ Mo appliquée aux molybdophosphates cristallisés		70
1	Introduction	70
2	Description structurale	71
2.1	Structures présentant des sites Mo en environnement <i>octaédrique</i>	71
2.1.1	Les phosphomolybdates de type Strandberg Rb ₄ Mo ₅ P ₂ O ₂₂	71
2.1.2	Les orthophosphates de molybdène AMoO ₂ PO ₄	73
2.2	Structures présentant des sites Mo en environnement <i>tétraédrique</i>	75
2.2.1	Rb ₂ BiMoO ₄ PO ₄ et Na ₂ YMoO ₄ PO ₄	75
2.2.2	Le composé Zr ₂ MoO ₄ (PO ₄) ₂	75
2.2.3	Les sels de molybdate Rb ₂ MoO ₄ et Cs ₂ MoO ₄	76
3	Matériels et Méthodes	77
3.1	Conditions expérimentales des analyses RMN	77
3.1.1	RMN ⁹⁵ Mo	77

3.1.2	RMN ³¹ P.....	77
3.2	Méthode de calculs.....	78
3.2.1	Approche périodique.....	78
3.2.2	Approche moléculaire.....	82
3.3	Validation des calculs DFT.....	83
3.4	Etude structurale par RMN ⁹⁵ Mo et calculs DFT.....	87
3.4.1	Calculs des paramètres RMN ⁹⁵ Mo avec la méthode GIPAW.....	87
3.4.2	Le molybdène en environnement octaédrique.....	89
3.4.3	Le molybdène en environnement tétraédrique.....	91
3.4.4	Courbes de corrélation.....	93
4	Relation paramètres RMN et paramètres structuraux.....	95
4.1	Paramètres géométriques locaux.....	95
4.2	Effets électrostatiques.....	99
4.2.1	Calcul des paramètres RMN par une approche moléculaire.....	99
	Conclusion.....	108
	Références.....	109
	Chapitre 4 : Relations structure, propriétés thermiques et mécanisme de cristallisation des verres de molybdophosphates en fonction de la fraction molaire de MoO ₃	113
1	Contexte et procédés de synthèse.....	113
1.1	Influence de la taille du cation sur la coordination de Mo.....	113
1.2	Synthèse des verres de molybdophosphates de composition (100-x) APO ₃ -xMoO ₃	114
1.3	Domaine de vitrification.....	115
2	Evolution structurale des verres de composition (100-x) APO ₃ -xMoO ₃	117
2.1	Etude structurale par RMN ³¹ P.....	117
2.1.1	Modification du réseau phosphate en fonction de la fraction molaire de MoO ₃	118
2.1.2	Réactions de disproportionation.....	122
2.2	Etude structurale par RMN ⁹⁵ Mo.....	126
3	Etude des propriétés thermiques des verres de molybdophosphates.....	128
3.1	Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction molaire en MoO ₃	128
3.2	Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la taille des cations.....	130
3.3	Evolution du coefficient d'expansion thermique en fonction de la fraction molaire en MoO ₃	131
3.4	Sensibilité thermique des verres de composition (100-x)NaPO ₃ -xMoO ₃ et (100-x)AgPO ₃ -xMoO ₃	133
3.5	Sensibilité thermique des verres de composition (100-x)RbPO ₃ -xMoO ₃ et (100-x)CsPO ₃ -xMoO ₃	134
4	Etude du mécanisme de cristallisation des verres de molybdophosphates.....	135
4.1	Mécanisme de cristallisation des verres (100-x)NaPO ₃ – xMoO ₃	136
4.2	Mécanisme de cristallisation des verres (100-x)AgPO ₃ – xMoO ₃	140
4.3	Mécanisme de cristallisation des verres (100-x)RbPO ₃ – xMoO ₃	141
4.4	Mécanisme de cristallisation des verres (100-x)CsPO ₃ – xMoO ₃	143
	Conclusion.....	146

Références.....	148
Chapitre 5 : Influence de l'oxyde de molybdène sur l'effet alcalin mixte des verres de phosphate.....	150
Introduction	150
1 Synthèse de verres	150
2 Influence de MoO ₃ sur la température de transition vitreuse des verres de composition x Na ₂ O-(40-x) Li ₂ O-y MoO ₃ -(60-y) P ₂ O ₅	151
2.1 Evolution de la température de transition	151
2.2 Distribution des cations dans la structure vitreuse.....	153
3 Influence de MoO ₃ sur la conductivité des verres de compositions x Na ₂ O-(40-x) Li ₂ O-y MoO ₃ -(60-y) P ₂ O ₅	154
3.1 Mécanisme de conduction	154
3.2 Effet alcalin mixte.....	155
Conclusion.....	157
Références.....	163
Conclusion générale.....	165
Perspectives	167
Références.....	172

Introduction générale

La caractérisation structurale des solides est essentielle pour développer des matériaux avec des propriétés uniques. Différentes méthodes permettent de définir les caractéristiques structurales (périodicité, compacité, défauts ...). La diffraction des rayons X est la technique de référence pour les composés cristallisés mais d'autres outils de caractérisation sont utilisés pour donner une image de la matière à l'échelle atomique. Nous pouvons citer les spectroscopies RMN et Raman et les microscopies électroniques à balayage ou en transmission. Aujourd'hui des calculs théoriques viennent s'ajouter pour prédire ou démontrer des relations entre la structure et les propriétés. Au cours de ce travail de thèse, nous avons caractérisé la structure de molybdophosphates cristallisés et vitreux. Ces composés ont des applications potentielles dans le domaine des batteries à électrolytes solides et pour le stockage des déchets nucléaires.

En France, 1,54 millions de m³ [1] de déchets nucléaires sont répartis sur tout le territoire. Le risque de fuites des solutions de produits de fission est une problématique majeure. De plus, les capacités de stockage de certains sites (Morvilliers) pourraient arriver à saturation en 2025. Des solutions sont envisagées depuis les années 60 pour améliorer le devenir des déchets et pour réduire le volume de stockage [2]. Aujourd'hui, le conditionnement dans une matrice vitreuse est largement utilisé pour répondre à ces deux aspects. Les verres de borosilicates R7T7 ont été choisis pour leur stabilité thermique, leur bonne durabilité chimique et leur tenue à la désexcitation radioactive [3]. La structure désorganisée des verres permet également d'incorporer une grande quantité de radionucléides. Cependant, les verres de borosilicates ne peuvent être synthétisés à des températures inférieures à 1000°C. Ils ne sont pas adaptés pour stocker certains produits de fission ayant une faible température de volatilisation. Par exemple l'iode 129 se transforme en gaz pour une température de 700°C. Ce composé est présent en grande quantité dans les cœurs de réacteurs et il possède un temps de demi-vie de $1,57 \times 10^7$ années [4-5]. Il est donc indispensable de développer de nouvelles compositions pour stocker les déchets nucléaires. Les verres de molybdophosphates peuvent être synthétisés pour une gamme de température comprise entre 700 et 1000 °C. Ceci confère aux verres de molybdophosphates des propriétés intéressantes pour le stockage des déchets nucléaires. Toutefois, la structure locale du molybdène doit être sondée pour améliorer la durabilité chimique et la résistance vis-à-vis de la dévitrification. Notre travail de thèse a eu pour but de proposer des modèles structuraux pour les molybdophosphates d'alcalins. Les verres ont été caractérisés à l'aide de la RMN ³¹P

et ^{95}Mo , de la spectroscopie Raman et en réalisant des analyses thermiques et de conductivité électrique.

La RMN ^{95}Mo des solides est une technique de caractérisation attractive car ce noyau possède une large gamme de déplacement chimique (de -2000 à +6000 ppm) [6]. Les changements subtils de structures peuvent être mis en évidence par des résonances distantes de plusieurs dizaines de ppm. De plus, c'est un noyau quadripolaire avec un spin nucléaire de 5/2. Cette interaction est importante en RMN des solides pour fournir des informations sur la structure locale. Néanmoins, l'isotope ^{95}Mo est un noyau peu sensible à la spectroscopie RMN. Ceci s'explique par une abondance naturelle modérée (15,7 %) et un faible rapport gyromagnétique ($\gamma = -1.751 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$). Le moment quadripolaire ($Q = -22 \text{ mB}$) est suffisamment large pour provoquer un élargissement des spectres qui provoque un recouvrement des résonances. Cependant grâce aux progrès techniques (champ magnétique et vitesse de rotation élevé) et méthodologiques (séquences d'impulsions), il est aujourd'hui possible de réaliser des spectres avec un bon rapport signal/bruit. En revanche pour certains composés, la résolution reste faible. Il existe de nombreuses études sur des composés moléculaires [7-8]. En revanche, peu d'informations sont disponibles pour les molybdophosphates. Nous avons donc étudié l'évolution des paramètres RMN pour des phosphates de molybdène cristallisés et des calculs de paramètres RMN sont réalisés pour permettre l'interprétation des spectres.

Dans un premier temps, des calculs DFT avec une approche périodique ont été effectués. La méthode GIPAW développée par Pickard et Mauri [9] en 2001 est adaptée à l'étude des composés cristallisés. Le code de calcul VASP utilise des pseudopotentiels et la réponse tout électron est reconstruite ce qui permet de réduire le coût calculatoire et de conserver une précision élevée. Dans un second temps, une approche moléculaire (GIAO) est employée. Le code de calcul ADF est basé sur un développement de la fonction d'onde sur une base de fonctions localisées (fonctions de Slater). La taille du cluster augmente pour étudier les effets électrostatiques à moyenne distance et mieux comprendre l'évolution de la constante de couplage quadripolaire.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres :

- Le chapitre 1 est un état de l'art de la nomenclature, de la structure et des propriétés des verres de phosphates. Les principales applications sont également abordées. Finalement, le rôle de l'oxyde de molybdène (MoO_3) pour améliorer la durabilité chimique, la résis-

tance vis-à-vis de la dévitrification et les propriétés électriques est présenté. Les précédentes études ont démontré que la coordination du molybdène dans les verres de phosphates fait toujours débat.

- Le chapitre 2 présente dans une première partie les bases théoriques des interactions en RMN des solides. Dans une deuxième partie, les méthodes de calcul des paramètres RMN sont expliquées. Les approches périodiques et moléculaires ont été utilisées au cours de ce travail de thèse.
- Le chapitre 3 est une étude des composés molybdophosphates cristallisés avec des atomes de molybdène en environnement tétraédrique et octaédrique. La RMN du ^{31}P est utilisée pour valider notre approche combinant la RMN expérimentale avec les calculs DFT. Pour le molybdène, la séquence QCPMG a été appliquée pour obtenir des spectres avec une bonne sensibilité. La magnitude des paramètres RMN en fonction de la coordination de Mo est étudiée. Dans une dernière partie, nous avons rationalisé l'évolution de la constante de couplage quadripolaire par rapport à la distorsion des polyèdres et des effets électrostatiques à moyenne distance.
- Le chapitre 4 contient une étude structurale de verres de molybdophosphates d'alcalins par RMN du ^{31}P et du ^{95}Mo . Des relations entre la structure, les propriétés thermiques et le mécanisme de cristallisation sont établies.
- Le chapitre 5 décrit le rôle joué par le molybdène sur l'intensité de l'effet mixte alcalin. La température de transition et la conductivité électrique sont les deux propriétés étudiées pour illustrer l'influence de MoO_3 .

Références

- [1] Agence nationale pour la gestion des déchets Radioactifs, "Inventaire national des matières et déchets radioactifs," 2018.
- [2] W. J. Weber, A. Navrotsky, S. Stefanovsky, E. R. Vance, and E. Vernaz, "Materials Science of High-Level Immobilization," *MRS Bull.*, vol. 34, no. 01, pp. 46–52, 2009.
- [3] X. Deschanel *et al.*, "Irradiation stability of R7T7-type borosilicate glass," *J. Nucl. Mater.*, vol. 354, pp. 1–13, 2006.
- [4] C. Colle and C. Mourlon, "Fiche radionucléide : ^{129}I ," 2002.
- [5] B. J. Riley, J. D. Vienna, D. M. Strachan, J. S. McCloy, and J. L. Jerden, "Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review," *J. Nucl. Mater.*, vol. 470, pp. 307–326, 2016.
- [6] J. Malito, *Molybdenum-95 NMR Spectroscopy*, vol. 33. 1997.
- [7] K. Unoura, T. Suzuki, A. Nagasawa, and A. Yamazaki, "Electrochemical and ^{95}Mo NMR studies of triply-bridged dinuclear oxomolybdenum (V) complexes with various dithiocarbamates," vol. 292, pp. 7–15, 1999.
- [8] C. G. Young and M. Minelli, "Applications of ^{95}Mo NMR to inorganic bioinorganic chemistry," vol. 5, no. 1, pp. 407-413, 1986.
- [9] C. J. Pickard and F. Mauri, "All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts," *Phys. Rev. B*, vol. 63, pp. 1–13, 2001.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1 Introduction

Les premiers objets en verre ont été confectionnés 3000 ans avant Jésus-Christ en Mésopotamie et en Egypte. Servant essentiellement d'éléments de décoration, ces verres étaient constitués de sable et de métaux, principalement du cuivre, du manganèse ou du fer permettant la coloration. La recherche de composés plus transparents notamment en optique est à l'origine de l'utilisation de nouvelles matières premières [1]. Au cours du temps, la composition et la synthèse des verres a nettement évolué et ces paramètres sont modulés en fonction des propriétés visées. Le développement des fours et des techniques de formage a permis la production et l'utilisation de ce matériau dans tous les secteurs. Au début des années 50, la technologie verrière s'est rapprochée de la recherche scientifique, donnant lieu au développement de la *science du verre*. Aujourd'hui, les verres ont d'innombrables applications grâce à une meilleure connaissance de la structure. De nombreuses approches ont permis de définir la matière vitreuse.

2 Approche dynamique

Pour Zarzycki [2], un verre est un solide amorphe obtenu par le figeage d'un liquide surfondu et présentant le phénomène de transition vitreuse. Cette définition regroupe les approches structurale et dynamique permettant de décrire précisément l'état vitreux. L'approche dynamique est un suivi du refroidissement d'une phase liquide jusqu'à sa solidification. La figure 1.1 représente la variation du volume spécifique d'un verre en fonction de la température. Un refroidissement lent est à l'origine du phénomène de cristallisation. Les atomes ont le temps de se réorganiser et la phase la plus stable d'un point de vue thermodynamique est obtenue à une température fixe T_x . En revanche, la cristallisation est évitée par un refroidissement rapide et la phase cinétique est favorisée. Dans ce cas, une réduction de la température entraîne la formation d'un état métastable (le liquide surfondu). A partir de la température T_g , la pente de la courbe diminue et devient proche de celle du cristal. Ce changement de pente correspond au passage du liquide surfondu au verre. On parle alors de transition vitreuse. Ce phénomène est lié à une hausse abrupte de la viscosité entraînant une augmentation du temps de relaxation nécessaire pour minimiser l'énergie du liquide. Il est communément accepté qu'une viscosité de 10^{13} Poise est nécessaire à la transition vitreuse. Contrairement à la cristallisation, la température de transition vitreuse (T_g) n'est pas fixe mais dépend de l'histoire thermique du verre. Dans la figure

1, le verre 1 a subi un refroidissement plus rapide que le verre 2. Plus la vitesse de refroidissement est faible et plus la T_g est faible [3]. La transition vitreuse s'accompagne d'une modification brutale de certaines propriétés comme la densité, la chaleur spécifique ou le coefficient de dilatation thermique. En dessous de la T_g , les temps de réarrangements atomiques sont conséquents par rapport au temps de l'expérience mais le système n'est pas figé. Ce processus correspond au vieillissement du verre. Les verres appartiennent donc à une classe de matériau unique car ils correspondent à un état hors équilibre thermodynamique.

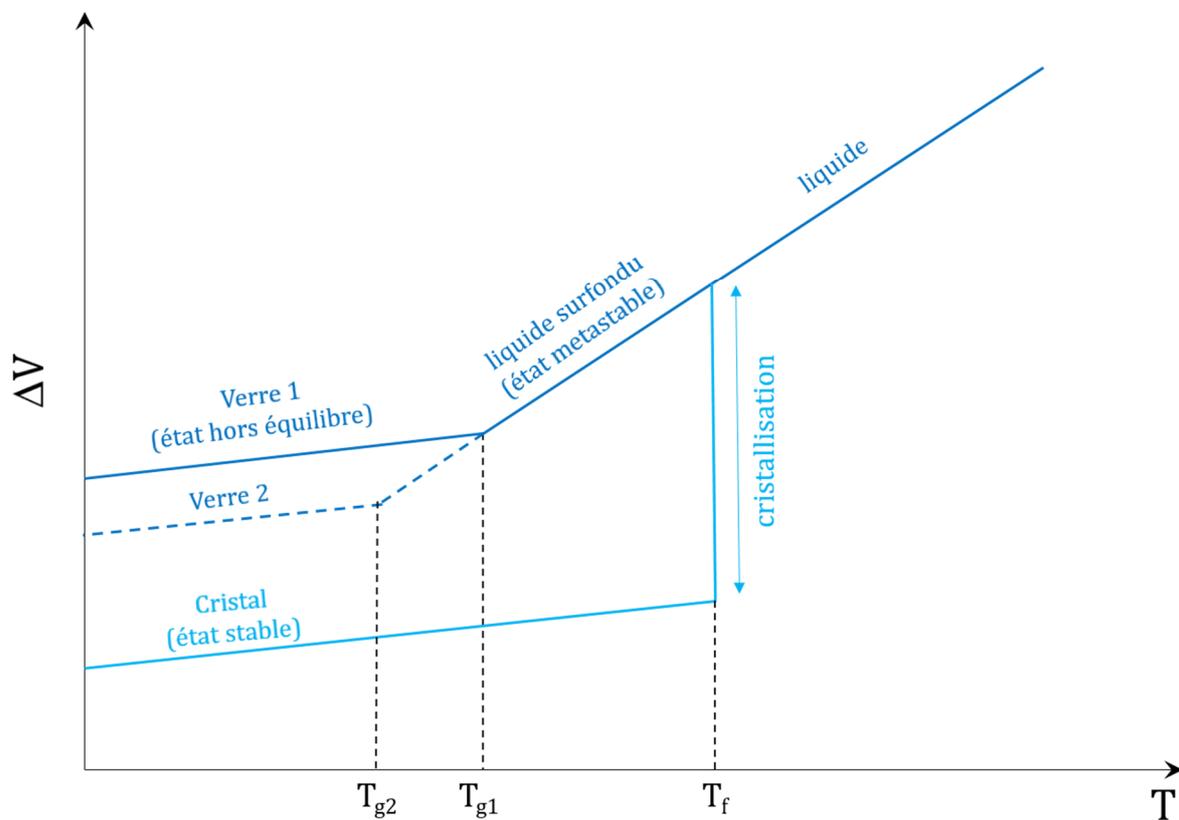


Figure 1.1: Représentation de la variation du volume spécifique d'un verre en fonction de la température au cours d'une transformation liquide-cristal et lors de la formation d'un verre.

Les verres conservent une structure désordonnée que l'on retrouve dans les liquides, il n'existe pas d'ordre à longue distance.

3 Approche structurale

D'un point de vue structural, un verre est un solide amorphe, c'est-à-dire non cristallin. Un ordre local peut subsister [4] mais la distribution des angles et des longueurs de liaisons provoque un désordre important. Il n'existe donc pas d'ordre à longue distance. La figure 1.2 représente les structures en deux dimensions de la silice sous ses formes cristalline et vitreuse. Les deux structures sont constituées par des tétraèdres SiO_4 liés par les sommets. Le cristal est formé par la répétition périodique d'un motif élémentaire. Dans le verre, la valeur des angles Si-O-Si n'est pas constante, ce qui entraîne un enchaînement anarchique. Les approches structurales et dynamiques sont nécessaires pour définir précisément la structure des verres.

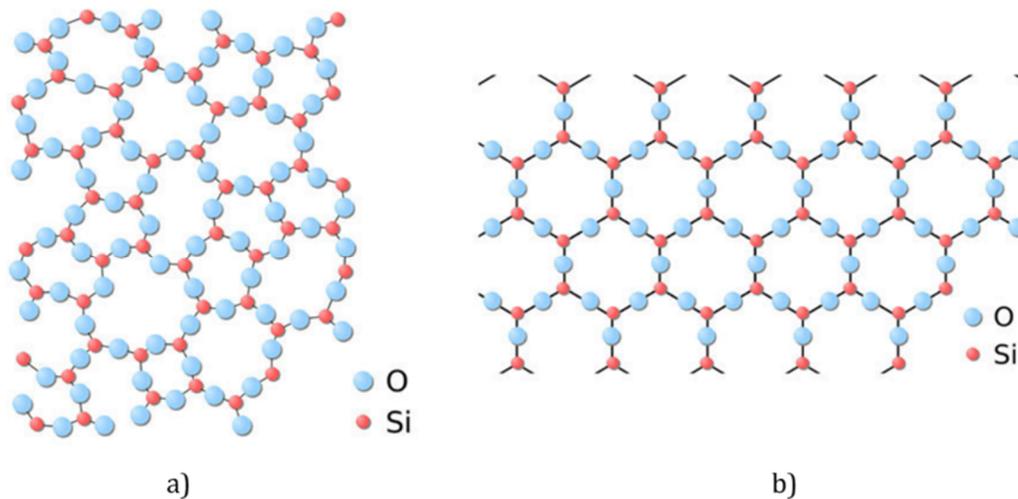


Figure 1.2 : Représentation de la structure de a) la silice amorphe et b) la silice cristallisée (quartz) d'après [4].

3.1 Classification des oxydes

La question du rôle joué par un oxyde dans la structure vitreuse n'est toujours pas résolue. Pour obtenir des informations sur la matière vitreuse, l'idée première fut de relier l'organisation atomique des verres à celle des cristaux. Zachariasen [5] a donné des critères de référence pour décrire la structure des verres d'oxydes. Il a défini trois types d'oxydes en fonction de leur rôle dans l'arrangement atomique.

3.1.1 Les oxydes formateurs de réseau

Les oxydes formateurs de réseau possèdent un cation de petite taille avec une charge élevée. Ces cations sont entourés par trois ou quatre atomes d'oxygènes formant des tétraèdres ou des

triangles. Chaque atome d'oxygène ne peut être lié à plus de deux cations. Le réseau tridimensionnel est ensuite composé de polyèdres liés par les sommets. Zachariasen en conclut que les principaux oxydes formateurs de réseau sont SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 , V_2O_5 , As_2O_5 [5]. Ces composés peuvent vitrifier seuls et ils sont composés de liaisons directionnelles. La structure des silicates (SiO_2) est constituée de tétraèdres SiO_4 liés par les sommets. La connectivité maximale de chaque tétraèdre est de quatre. Le réseau tridimensionnel est dense ce qui explique les propriétés réfractaires, la forte résistance aux chocs thermiques et la température de fusion très élevée ($\sim 1500^\circ\text{C}$). La connectivité du réseau phosphate est inférieure à celle du réseau silicate et les propriétés de ces deux familles de verre sont donc éloignées. La structure des verres de phosphate sera développée en détail dans la partie 1.4.

3.1.2 Les oxydes modificateurs de réseau

Les oxydes modificateurs comme Na_2O , Li_2O ou CaO dépolymérisent le réseau vitreux. Dans les verres, ils cassent les liaisons M-O-M des formateurs de réseau et des oxygènes non pontants sont créés. La figure 1.3 décrit le rôle de Na_2O dans la structure vitreuse. Même si ces oxydes ne participent pas à la formation de la structure, ils jouent un rôle important en abaissant la température de fusion et la viscosité du liquide.

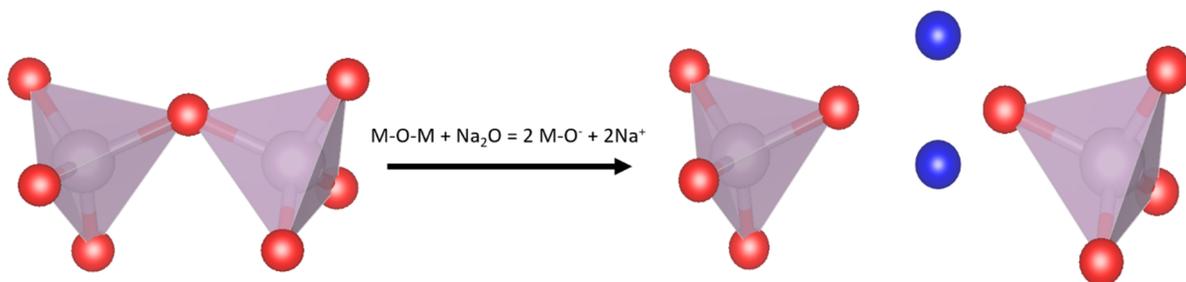


Figure 1.3: Représentation de l'influence d'un cation modificateur sur la structure des verres. Les tétraèdres MO_4 sont violets, les atomes d'oxygènes sont en rouge et les atomes de Na en bleu.

3.1.3 Les oxydes intermédiaires

Les oxydes intermédiaires (Al_2O_3 , PbO , ZnO ...) peuvent jouer le rôle d'oxydes modificateurs ou d'oxydes formateurs de réseau en fonction de la composition vitreuse. Selon Brow *et al.* [6], pour les verres de composition $(1-x)\text{NaPO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$, la coordination de Al^{3+} peut être tétraédrique ou octaédrique en fonction de la formulation. D'après Zachariasen, l'environnement tétraédrique AlO_4 est considéré comme un formateur de réseau alors que le polyèdre AlO_6 joue le rôle d'oxyde modificateur. Ce modèle largement repris par la communauté verrière est valable pour de nombreux oxydes mais il existe des exceptions, notamment pour les titanates ou les

tellurites. D'autres critères basés sur le caractère ionocovalent des liaisons définissent les matériaux vitreux. Ceux-ci seront énoncés dans la partie 4.

3.1.4 Influence de la force des liaisons sur le rôle des oxydes

Smekal [7] a démontré que l'aptitude à former un verre dépend de liaisons chimiques mixtes. En effet des liaisons purement covalentes de type C-C ne peuvent définir un arrangement atomique désordonné car les longueurs et les angles de liaisons ne sont pas distribués. En revanche, des liaisons purement ioniques ou métalliques ne sont pas suffisamment directionnelles pour former un édifice amorphe. Les liaisons Si-O ou P-O ont un caractère ionocovalent adapté à la formation d'un verre. Pour Stanworth [8], le rôle d'un oxyde est défini par le degré de covalence des liaisons cation-oxygène (A-O). Les oxydes ayant les liaisons les plus covalentes sont les formateurs de réseau et les oxydes ayant les liaisons les plus ioniques sont les modificateurs de réseau. Les oxydes intermédiaires ont des liaisons avec un caractère covalent se situant entre les oxydes formateurs et les oxydes modificateurs. La classification de Stanworth se rapproche de celle de Zachariasen. Cette approche est néanmoins limitée car le tellurite a la même électronégativité que le phosphore mais l'oxyde de tellurite (TeO_2) ne peut pas former un verre sans l'ajout d'autres oxydes. Il ne peut donc être considéré comme un formateur de réseau. Dietzel a adopté une autre approche pour déterminer l'aptitude d'un composé à former un verre. Il a introduit la notion de champ de force des cations (F_S).

$$F_S = \frac{Z}{a^2} \quad (1.1)$$

Le champ de force d'un cation est le rapport entre la valence Z et le carré de la distance cation-oxygène, notée a . Un oxyde formateur de réseau a un champ de force compris entre 1,3 et 2. Un oxyde modificateur a un champ de force inférieur à 0,4 et les oxydes intermédiaires ont des valeurs de F_S comprises entre 0,4 et 1,3 [9].

Tableau 1.1: Classification des oxydes en fonction de leur rôle et de leur électronégativité.

Oxydes formateurs		Oxydes intermédiaires		Oxydes modificateurs	
Formule chimique	Electronégativité du cation	Formule chimique	Electronégativité du cation	Formule chimique	Électronégativité du cation
SiO ₂	1,8	Al ₂ O ₃	1,6	Li ₂ O	1,0
P ₂ O ₅	2,1	MoO ₃	1,8	Na ₂ O	0,9
B ₂ O ₃	1,9	ZnO	1,3	Rb ₂ O	0,8
GeO ₂	1,8	PbO	1,8	Cs ₂ O	0,7
V ₂ O ₅	2,0	TiO ₂	1,5	MgO	1,2
As ₂ O ₅	2,0	CdO	1,4	CaO	1,0

Ces théories démontrent qu'il est indispensable de caractériser la structure des verres à l'aide de différentes méthodes d'analyses pour définir précisément le rôle joué par chaque oxyde. R. Doremus [10] a défini des ordres de grandeurs permettant de décrire la structure des verres. L'ordre à courte distance comprend la coordination de l'atome central (Si, P, B, Ge ...), les distances et les angles avec les premiers voisins. Ce premier ensemble prend en compte les atomes se situant à moins de 3 Å. Le type de connexion (sommet, arêtes, face) et l'organisation des polyèdres les uns par rapport aux autres constituent l'ordre à moyenne distance. Pour les phosphates, la distribution des angles P-O-P qui permet de quantifier le désordre du verre fait partie de ce deuxième ensemble. Cet ordre concerne les atomes compris entre 3 et 10 Å. Un ensemble intermédiaire compris entre l'ordre à moyenne distance et l'ordre à longue distance inclut des groupements d'atomes pouvant former des chemins de percolation ou des canaux riches en ions modificateurs. Greaves [11] a démontré cette particularité structurale pour certaines compositions vitreuses et il a développé le modèle du réseau aléatoire modifié. Au-delà de 10 Å, il n'existe plus de répétition d'une unité atomique. Les verres ne présentent donc pas d'ordre à longue distance. Les techniques de spectroscopies (Raman, RMN, EXAFS, XPS) et de diffractions (rayons X et neutrons) ont pour objectif de caractériser la matière vitreuse de l'échelle atomique à un ordre à longue distance. Ces méthodes sont souvent complémentaires pour obtenir toutes les informations sur la structure vitreuse.

Dans la partie 4, les particularités structurales des phosphates sont développées ce qui permet également d'aborder les propriétés singulières de ces composés.

4 Structure des verres de phosphates

La structure électronique du phosphore $[\text{Ne}]3s^23p^3$ confère au groupement phosphate des propriétés particulières par rapport aux silicates. L'unité de base du réseau phosphate est un tétraèdre donc certaines orbitales π sont occupées. Ces électrons sont localisés sur l'une des liaisons P-O donnant lieu à une liaison double, terminale et plus courte. Chaque tétraèdre est donc connecté au maximum à trois autres tétraèdres. Van Wazer [12] a été l'un des précurseurs dans l'étude de la structure des verres de phosphate. Il a défini quatre unités élémentaires qui constituent le réseau : le groupe point de branchement, le groupe intermédiaire, le groupe terminal et le groupe isolé.

La notation Q^n introduite par Lippma *et al.* [13] pour décrire le degré de polymérisation des silicates est largement utilisé dans le domaine des verres. L'indice n correspond au nombre d'atomes d'oxygènes liés à un autre tétraèdre PO_4 . Cette notation est à mettre en lien avec la notion des entités structurales élémentaires des verres de phosphate établie par Van Wazer.

Les unités $Q^{(0)}$ correspondent à des unités phosphates isolées. Ces unités sont appelées orthophosphate ou monophosphate. Les unités $Q^{(1)}$ composées par deux tétraèdres PO_4 sont associées à des groupes terminaux ou des chaînes phosphates courtes. Les unités $Q^{(2)}$ sont un tétraèdre connecté à deux autres tétraèdres. Il existe des chaînes linéaires infinies appelées polyphosphate et des chaînes cycliques appelées métaphosphate. Ces unités sont équivalentes aux groupes intermédiaires dans la notation de Van Wazer. Les unités $Q^{(3)}$ qui correspondent à la connectivité maximale des phosphates sont nommées ultraphosphate et définis par Van Wazer comme étant un groupe de branchement. La figure 1.4 présente les différentes unités $Q^{(n)}$ du réseau phosphate.

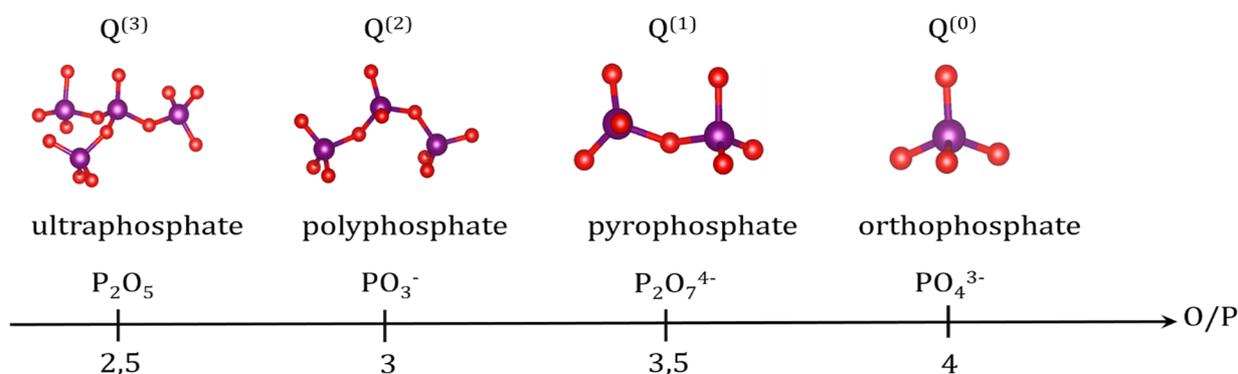


Figure 1.4: Représentation des différents degrés de polymérisation des phosphates en fonction du rapport O/P et de la notation $Q^{(n)}$.

La connectivité limitée du réseau phosphate explique la température de transition vitreuse basse et le coefficient de dilatation thermique élevé par rapport aux silicates. La polymérisation insuffisante des phosphates et un caractère très polaire des liaisons terminales pour les unités $Q^{(3)}$ sont à l'origine de la forte hygroscopicité de P_2O_5 et donc d'une faible durabilité chimique.

Cette principale contrainte à l'utilisation des phosphates peut être surpassée grâce aux caractères très acides de P_2O_5 . En effet, le champ électrostatique du phosphore ($z/a^2=2,16 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$) est le plus important parmi les formateurs de réseau. La solubilité de certains oxydes est accrue par rapport aux silicates. Ceci permet d'incorporer une grande quantité d'éléments qui vont accroître les propriétés du verre comme la résistance à la dévitrification ou la durabilité chimique. Les applications des verres de phosphates sont donc très variées. La prochaine partie est une description détaillée des principaux domaines d'applications des verres de phosphates.

5 Applications des verres de phosphate

5.1 Matériaux biocompatibles

Depuis le début des années 1980, les verres de phosphates servent de matériaux biocompatibles [14]. Si la faible durabilité chimique peut parfois apparaître comme un frein aux applications des verres de phosphates, cette propriété est ici très utile pour confectionner des tissus mous (muscles, tendons, ligaments) et durs (os). Ce paragraphe est un bref résumé des nombreuses possibilités des verres de phosphates dans le domaine biomédical.

5.1.1 Conception de tissus durs

Les os sont les principaux tissus durs élaborés à l'aide de verres ou de matériaux composites. Les phosphates remplissent de nombreux prérequis pour des applications dans le milieu biologique. Tout d'abord, les composés biocompatibles ont souvent une fonction temporaire, ils doivent être biodégradables. Pour éviter de fragiliser l'implant, la vitesse de dissolution doit être compatible avec la vitesse de régénération des os. Les phosphates de calcium sont des bons substituts osseux car leur composition est proche de celle des os et elle peut être modulée en fonction des propriétés recherchées. Pour les verres de composition P_2O_5 -CaO- Na_2O -SrO, la quantité de CaO influe sur la vitesse de dégradation des verres [15]. L'oxyde de strontium a une fonction biologique car il sert de traitement à l'ostéoporose. L'adhésion de l'implant est facilitée par la formation d'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ à l'interface entre l'os et le verre. L'ostéoconduction est également aidée par une macroporosité donc les procédés de synthèse

des phosphates par voie sol-gel à basse température permettent un bon contrôle de la taille des pores. Les futurs travaux sont concentrés sur une amélioration des propriétés mécaniques des verres bioactifs mais cette évolution est en compétition avec la biodégradation, un compromis entre ces deux propriétés antagonistes étant actuellement à l'étude.

5.1.2 Conception de tissus mous

Des verres synthétisés par fusion-trempe permettent également de former des fibres musculaires, des ligaments et des tendons. Pour faciliter la confection des fibres, la viscosité du mélange doit être contrôlée. La faible température de formation des verres de phosphates permet de former des longues chaînes de phosphates qui s'entremêlent. Un réseau bi- ou tridimensionnel peut être adapté pour simuler la structure anisotrope des fibres et reproduire les fonctions biologiques [16].

5.1.3 Encapsulation de substances actives

Les verres de phosphates sont étudiés pour encapsuler des substances actives. Ces médicaments de troisième génération diffusent vers des zones précises. Pour ces systèmes, les phosphates ont une tenue mécanique suffisante pour franchir les membranes cellulaires. Des ions sont libérés de manière contrôlée car la concentration des ions dans le sang doit être suffisante pour assurer une activité thérapeutique. En revanche, le seuil de toxicité qui pourrait entraîner un dysfonctionnement des organes ne doit pas être dépassé. Dans le secteur médical, des cations comme Ag^+ ou Cu^{2+} possédant des propriétés antibactériennes sont utilisés pour empêcher l'infection des cathéters.

5.2 Stockage des déchets nucléaires

En 2017, l'énergie nucléaire représentait 72% de la production électrique française [17]. La filière nucléaire génère de nombreux déchets dangereux pour l'environnement et des solutions sont donc à l'étude pour assurer le devenir des produits de fission. Le confinement à l'échelle atomique des radionucléides dans une matrice vitreuse ou cristalline est déjà largement utilisé par les principaux pays producteurs d'énergie nucléaire [18]. Les radionucléides participent à la structure du verre, il s'agit donc d'un confinement à l'échelle atomique. En France, le procédé de conditionnement AVM (atelier de vitrification de Marcoule) décrit en figure 1.5 est employé. La solution contenant les déchets subit un prétraitement thermique dans l'unité de calcination.

Le calcinat et le verre sous forme de fritte sont portés à haute température. Enfin, le verre de confinement est coulé dans un conteneur [19].

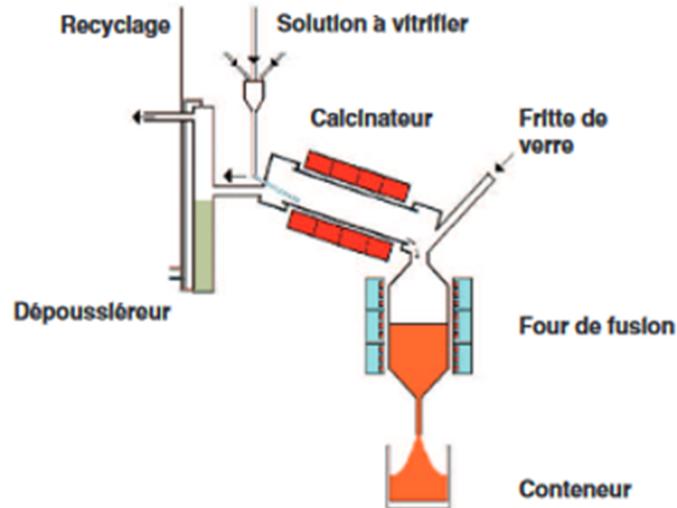


Figure 1.5: Représentation du procédé de conditionnement de l'atelier de vitrification de Marcoule d'après [18].

Les verres de type alumino-borosilicate font partie des matrices privilégiées depuis l'introduction des verres R7T7 à la fin des années 80 [20]. Historiquement, deux inconvénients ont limité l'utilisation massive des phosphates pour encapsuler les déchets radioactifs. Les phosphates à l'état fondu sont très corrosifs et attaquent les parois du four de fusion ce qui est un frein économique car la durée de vie des fours est réduite. Deuxièmement, la faible durabilité chimique des phosphates pour les conditions d'entreposage des fûts métalliques entraîne une fuite des radionucléides. Néanmoins, le stockage des déchets radioactifs dans une matrice de phosphate se développe. En effet, les verres de phosphates possèdent certains avantages par rapport aux borosilicates. Dans un premier temps, leur température de formation (environ 700°C) est inférieure à celle des borosilicates (supérieure à 1000°C). Ceci permet d'insérer des composés comme l'iode possédant une température de volatilisation de l'ordre de 700°C. L'iode ^{127}I ayant un temps de demi-vie de 16 millions d'années est stocké sous une forme plus stable comme AgI. Dans un deuxième temps, la souplesse de la structure désordonnée permet d'insérer de nombreux éléments chimiques. Finalement, une grande quantité de déchets est confinée sans cristallisation de la matrice vitreuse. Ce dernier point est très important car le phénomène de cristallisation peut se produire lors de la formation du verre mais aussi par une élévation de la température liée à la décroissance radioactive (émission de rayonnement α , β , γ). La stabilité thermique est l'un des prérequis des verres car une dévitrification incontrôlée provoque des tensions internes qui atténuent la limite à la rupture de la matrice. Certaines phases cristallisées

sont très hygroscopiques, ce qui réduit la durabilité chimique des verres de phosphates. La fuite des radionucléides est donc facilitée. Les aluminophosphates sont très étudiés car ils sont résistants vis-à-vis de la dévitrification. Il a été démontré par Lemesle et *al.* [21] que des verres de type $x\text{AgI}-(100-x)[(100-y)\text{AgPO}_3-y\text{Al}_2\text{O}_3]$ contenant jusqu'à 28% mol de AgI pouvaient être synthétisés sans cristallisation et sans formation de clusters. D'autres compositions de verres à base de P_2O_5 et Fe_2O_3 ont suscité un fort intérêt depuis les années 1980 notamment dans les pays de l'ex Union Soviétique. Day et *al.* [22] travaillent activement sur la capacité des verres de phosphate de fer à encapsuler des déchets nucléaires. L'oxyde de fer Fe_2O_3 permet d'atteindre une durabilité chimique proche de celle des borosilicates. Mesko et *al.* [23] ont étudié les avantages des verres de compositions $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ pour le stockage des oxydes d'uranium UO_2 . Tout d'abord, l'introduction de Fe_2O_3 entraîne la formation de liaisons Fe-O-P au détriment des liaisons P-O-P. Ceci permet d'augmenter drastiquement la durabilité chimique car les liaisons Fe-O-P sont plus résistantes aux attaques aqueuses. La quantité d'ions relâchés lors des tests de durabilité chimique est même 10 à 15 fois inférieure à celle des borosilicates. Ensuite, les verres du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ peuvent encapsuler plus de 15% massique d' UO_2 alors que les borosilicates ne peuvent en contenir que 5%. Finalement, il est possible d'ajouter directement les précurseurs du verre à la solution de déchets nucléaires sans passer par la formation d'une fritte coûteuse en énergie.

5.3 Conduction électrique

Dans les premières batteries lithium-ion, la conduction était assurée par des électrolytes liquides organiques. Certaines conditions de fonctionnement des batteries comme une forte tension provoquaient alors des réactions chimiques dangereuses entre l'électrode et l'électrolyte. Des matériaux solides cristallisés ou amorphes ont été développés pour palier au caractère inflammable de ces liquides organiques. Les verres de phosphates sont des potentiels candidats aux électrolytes solides car ils sont caractérisés par une grande stabilité au cours des cycles de charges et de décharges, des températures de fonctionnement jusqu'à 200°C et une grande conductivité en fonction de la composition [24]. La conduction des phosphates peut être purement ionique, purement électronique ou un mixte ionique/électronique. En effet, la conductivité électronique est assurée par l'introduction de métaux de transition comme V, Fe ou Mo possédant plusieurs états d'oxydation. Des transferts électroniques ont lieu entre l'état de basse valence et l'état de haute valence (ex : Mo^{5+} à Mo^{6+}). L'électron piégé induit une polarisation car les cations sont attirés alors que les anions sont repoussés. Ce mouvement collectif des ions de la maille s'appelle un polaron (représenté en figure 1.6) [25].

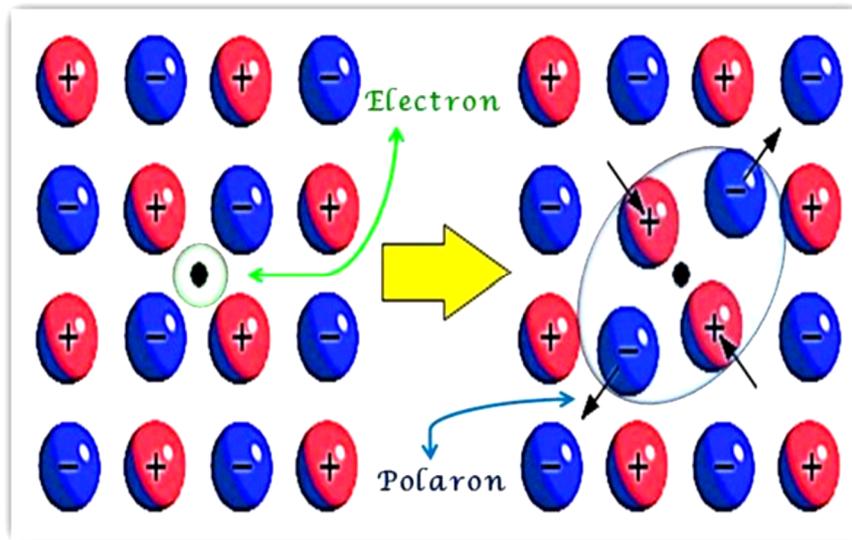


Figure 1.6: Représentation de la formation d'un polaron. Les cations sont représentés en rose avec un signe positif et les anions sont représentés en bleu avec un signe négatif, d'après [24].

Une forte interaction phonons-électrons permet à ces derniers d'acquies suffisamment d'énergie pour se déplacer d'un site polaronique à un autre. La mobilité des électrons est thermiquement activée. La conduction électronique est influencée par le ratio Mo^{5+}/Mo_{total} et par la présence de liaisons $Mo^{5+}-O-Mo^{6+}$. Ce mécanisme de conduction s'appelle small polaron hopping [26].

Le second mécanisme de conduction provient de la diffusion de cations de petites tailles à l'intérieur de la structure vitreuse. L'introduction d'oxydes modificateurs comme Li_2O ou Na_2O casse des liaisons P-O-P, le réseau vitreux est moins dense et la mobilité des ions Li^+ et Na^+ est facilitée. La conductivité σ_i représentée par l'équation (1.2) dépend du nombre de porteurs de charge par unité de volume (n_i), de la charge (q_i), de la valence (z_i) et de la mobilité (μ_i)

$$\sigma_i = n_i q_i z_i \mu_i \quad (1.2)$$

La conductivité dépend également de la température et suit une loi de type Arrhenius définie en équation 1.3 :

$$\sigma_{tot} = \sigma_0 e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (1.3)$$

σ_0 est un terme pré-exponentiel, ΔE est l'énergie d'activation de la conductivité, k est la constante de Boltzmann et T est la température.

En fonction du principal mécanisme de conduction (électronique ou ionique), les phosphates seront utilisés comme électrode ou électrolyte. Si la conduction est principalement ionique, le matériau sert d'électrolyte solide. Si la conduction est principalement électronique, le matériau sert d'électrode.

5.4 Optique (laser et fibre optique)

Les phosphates sont bien connus pour leurs excellentes propriétés optiques notamment la transparence dans une gamme optique allant du visible au proche infrarouge avec un indice de réfraction élevé [27].

Les verres de phosphates sont également largement utilisés pour des applications lasers à haute puissance. Ils bénéficient de leur aptitude à accepter une grande quantité d'ions terres rares (10^{21} ions.cm⁻³) comme Nd³⁺, Er³⁺ ou Tb³⁺ sans former de clusters. Ceux-ci sont responsables d'une atténuation de l'émission fluorescente [28]. La structure des phosphates est importante car ces verres sont soumis à des fortes puissances donc ces verres doivent avoir une grande stabilité thermique et de bonnes propriétés mécaniques. Pour les verres du système P₂O₅-Al₂O₃-M₂O/NO (avec M=K et N=Ba ou Mg), le meilleur compromis entre les propriétés thermiques et les propriétés optiques est obtenu pour une composition proche des métaphosphates [29].

5.5 Scellement

Les matériaux pour l'électronique ont connu une évolution considérable. La recherche de la miniaturisation et de matériaux plus légers pour les capteurs ou les diodes ont amené à l'utilisation de nouveaux composés. Les alliages métalliques sont un bon exemple de matériaux couramment employés pour remplacer les aciers inoxydables. Les métaux comme l'aluminium ou le cuivre doivent être protégés de la corrosion et de l'humidité pour allonger la durée de vie du système électronique. Dans cette optique, les verres de phosphates ont des propriétés particulièrement recherchées pour sceller hermétiquement des composants électroniques comme des tiges de diode. Tout d'abord, les coefficients de dilatation thermique des phosphates et des alliages d'aluminium sont proches (environ $230 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), ce qui évite une fragilisation voire une rupture du matériau. Ensuite, le verre doit être scellé à basse température ($\sim 500^\circ\text{C}$) pour éviter la fusion de l'alliage. La faible température de transition vitreuse des phosphates est un atout majeur pour un scellement efficace. Enfin, pour certaines compositions, la durabilité chimique est augmentée tout en conservant les propriétés thermiques précitées. C'est notamment le cas des compositions $(1-x) \text{NaPO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ [30] et SnO-ZnO-P₂O₅ [31].

6 La cristallisation

La cristallisation incontrôlée ou dévitrification peut se produire lors d'un chauffage, de traitements isothermes ou lors d'un refroidissement lent. Les phases cristallines qui résultent du phénomène de cristallisation provoquent une modification des propriétés souvent nuisible aux applications visées. L'introduction d'agents de nucléation permet de contrôler la taille et la composition des phases cristallisées. Ainsi, les vitrocéramiques sont composées de cristaux de tailles micrométriques dispersés dans une matrice vitreuse. Ces matériaux bénéficient des avantages de la phase vitreuse et de la phase cristalline. Le processus de cristallisation par nucléation puis croissance est important pour comprendre une évolution inattendue des propriétés des verres.

6.1.1 La nucléation

La formation de germes cristallins à partir d'un liquide surfondu dépend de considérations thermodynamiques et de considérations cinétiques.

D'un point de vue thermodynamique, l'enthalpie libre de formation d'un nucleus (W^*) est fonction de la force motrice thermodynamique (ΔG_v) et de la tension de surface germe-liquide (γ).

$$W^* = V\Delta G_v + A\gamma \quad (1.4)$$

Le premier terme est un terme volumique favorable à la nucléation alors que le second terme est lié à la diffusion d'un atome du liquide visqueux vers un germe du cristal. La création d'une interface liquide-germe est énergivore, ce processus définit une barrière thermodynamique. Un germe est stable lorsque le terme volumique est dominant par rapport au terme surfacique. W^* évolue également avec le rayon du germe. La figure 1.7 représente l'évolution de l'enthalpie libre de formation en fonction du rayon du germe.

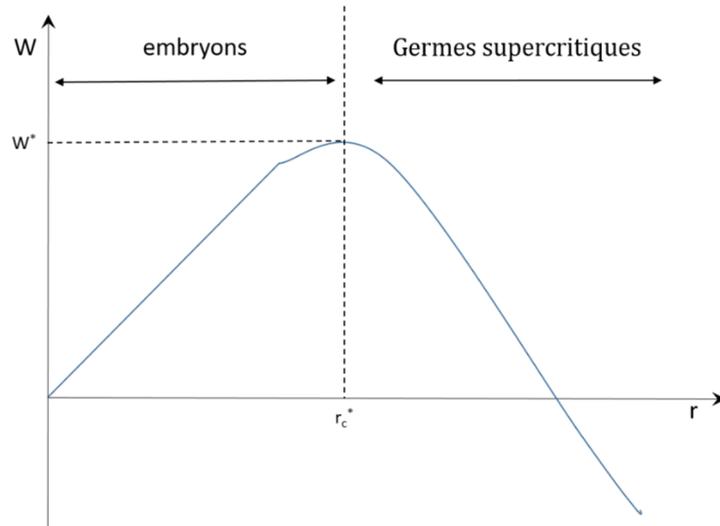


Figure 1.7 : Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe en fonction de son rayon r .

r^* est le rayon critique et correspond à la taille minimale d'un germe stable. Pour $r < r^*$, le nucleus se dissout pour minimiser l'enthalpie libre de formation. Pour $r > r^*$, la croissance du nucleus abaisse W^* .

La nucléation peut être homogène et dans ce cas, la probabilité de former un germe dans tout élément de volume est identique. La nucléation peut également être hétérogène ce qui signifie que l'apparition de cristaux se fait sur des sites préférentiels (parois de creuset, impureté, agents de nucléation). Une bonne mouillabilité du liquide sur une surface propice à la nucléation entraîne une réduction du terme surfacique et la barrière thermodynamique est abaissée. Un terme lié à l'angle de contact est ajouté à l'expression de l'enthalpie libre de formation :

$$W_{het}^* = f(\theta)W_{hom}^* \quad (1.5)$$

Le terme $f(\theta)$ est inférieur ou égal à 1 donc pour tout angle de contact θ , $W_{het}^* < W_{hom}^*$.

D'un point de vue cinétique, le nombre d'atomes venant se déposer à la surface d'un germe en fonction du temps influe sur la formation d'un germe stable. La diffusion atomique dépend d'une barrière cinétique ΔE_D qui correspond à l'énergie d'activation requise pour qu'un atome traverse l'interface liquide-solide. La relation de Stokes-Einstein (équation 1.6) relie la viscosité du liquide surfondu (η) à la diffusion des atomes :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi d \lambda \eta} \quad (1.6)$$

La vitesse de nucléation I est exprimée par l'équation :

$$I = nv \cdot \exp\left(-\frac{NW^*}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{RT}\right) \quad (1.7)$$

Le premier terme nv représente le facteur de Boltzmann caractérisant le taux maximal de nucléation (n : nombre d'atomes par unité de volume ; v : fréquence de vibration atomique). Le second terme prend en compte la barrière thermodynamique et le troisième terme tient compte de la barrière cinétique (N : nombre d'Avogadro, R : constante des gaz parfaits, T : température absolue).

6.1.2 La croissance cristalline

Les grains commencent à croître lorsque la taille du germe critique est atteinte. La croissance cristalline et la morphologie des cristaux dépendent d'une part de la diffusion à longue distance des atomes du liquide vers la surface du cristal. La vitesse de croissance est définie par une énergie d'adsorption ΔG_D . La vitesse de désorption d'un atome est liée à son degré d'attachement au cristal représenté par la variation d'énergie libre $-\Delta G_V$. La figure 1.8 représente ces deux paramètres.

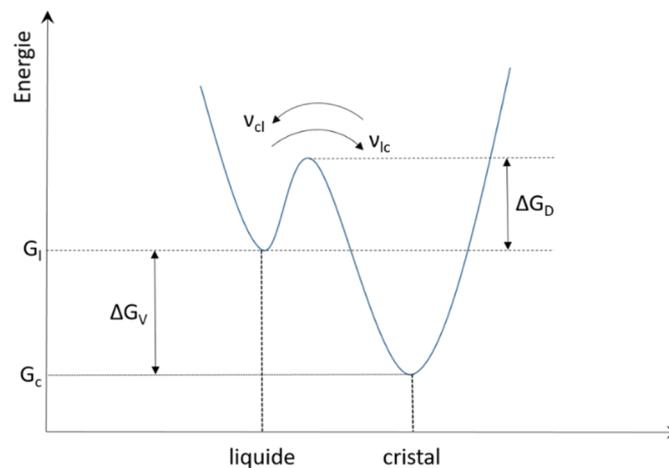


Figure 1.8 : Variation de l'énergie libre pour des atomes traversant l'interface liquide/cristal.

L'équation de la vitesse de croissance cristalline U reprend ces deux termes :

$$U = av \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right] \quad (1.8)$$

D'autre part, la vitesse à laquelle l'énergie thermique générée par la formation des cristaux est extraite du liquide surfondu influe sur le taux de nucléation. En effet, si la production de chaleur est supérieure à son évacuation alors la température à l'interface liquide-cristal augmente ce qui est défavorable à la nucléation. Pour de plus amples précisions sur les généralités sur les verres le lecteur pourra se référer aux références [2-3,32].

7 Effets du molybdène sur la structure et les propriétés des verres de phosphate

7.1 Propriétés électroniques

L'élément molybdène est un métal de transition, sa structure électronique est $[\text{Kr}] 5s^1 4d^5$. Le degré d'oxydation le plus souvent observé dans les verres de phosphates est +VI. Néanmoins un degré d'oxydation plus faible Mo^{5+} a été observé par résonance para-électronique (RPE) [33]. Ces états de basse valence se forment lors de la perte d'oxygène sous forme de dioxygène au cours de la fusion. Les électrons sont libérés sous l'effet de la température et réagissent avec le métal de transition. Les réactions suivantes expliquent le mécanisme de formation des états de basse valence :



Selon Poirier *et al.* [34], le rapport $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ dépend des conditions de synthèse. En abaissant la température de fusion et la vitesse de refroidissement l'équilibre d'oxydoréduction est déplacé et l'ion Mo^{6+} est favorisé.

La présence de plusieurs degrés d'oxydation a une influence sur les propriétés optiques et électriques. Comme vu précédemment, (paragraphe 1.5.3) les propriétés de conduction sont modifiées car la diffusion des électrons est autorisée. L'absorption liée à la transition électronique d-d est à l'origine de la coloration des molybdophosphates. La couleur caractéristique des verres contenant des ions Mo^{5+} est bleu/noir. C'est le résultat le plus marquant lié à l'ajout de MoO_3 dans les verres de phosphate. Les propriétés optiques des phosphates de molybdène sont peu étudiées du fait de la faible transparence dans le visible et le proche infrarouge. En revanche, de nombreuses études ont été menées pour mieux comprendre la structure des verres de molybdophosphate. Elles seront présentées dans la partie 7.2.

7.2 Modification structurale

Les premiers verres de phosphate de molybdène ont été synthétisés par Schulz [35] en 1955. Baynton [36] a ensuite formé des verres dans le système ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ en 1956. Depuis, de nombreuses études ont permis de mieux comprendre l'influence de MoO_3 sur la structure des phosphates. Un faible pourcentage de MoO_3 permet de modifier drastiquement

l'arrangement atomique. En effet, l'oxyde de molybdène s'insère dans la structure vitreuse en cassant des liaisons P-O-P et en formant des liaisons P-O-Mo. Le molybdène permet de lier les différentes chaînes phosphates et la connectivité du réseau devient plus importante. Il a également été démontré que des liaisons Mo-O-Mo sont présentes dans la structure des verres contenant une fraction molaire importante de MoO_3 . Le passage d'une structure contenant des longues chaînes linéaires à un réseau tridimensionnel permet d'accroître la rigidité. De nombreuses propriétés sont améliorées comme la durabilité chimique, la stabilité thermique et la tenue mécanique. C'est l'effet de formateur de réseau mixte. La figure 1.9 illustre l'insertion de Mo dans le réseau phosphate.



Figure 1.9: Représentation de l'insertion de MoO_3 dans le réseau phosphate. Les octaèdres MoO_6 sont en bleu, les tétraèdres PoO_4 en violet.

En effet, des études se sont focalisées sur l'évolution des propriétés thermiques en fonction de la fraction molaire de MoO_3 [37-40]. La température de transition vitreuse (T_g) permet un bon suivi des modifications structurales car ce paramètre dépend essentiellement de la force des liaisons, de la connectivité du réseau. La plupart des études sont caractérisées par une évolution non linéaire de T_g car dans un premier temps, le fait que le molybdène lie les chaînes phosphates provoque une élévation de T_g . Dans un second temps, la substitution de P_2O_5 par MoO_3 s'accompagne du remplacement des liaisons P-O fortes (très covalentes) par des liaisons Mo-O plus faible. La force des liaisons dans les verres diminue et la température de transition vitreuse également. Par exemple, Rosslorova et *al.* [41] ont synthétisé trois séries de verres pour étudier le système $\text{PbO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. L'ajout de molybdène permet d'augmenter la température de transition vitreuse d'une centaine de degrés au maximum avant une baisse de celle-ci. De plus, certaines compositions de verre ne cristallisent pas, ce qui prouve une forte résistance vis-à-vis de la dévitrification et une grande stabilité thermique. L'influence du molybdène sur la connectivité du réseau est confirmée par une réduction du coefficient d'expansion thermique. Les propriétés mécaniques des verres de phosphates de molybdène comme le module d'élasticité et le coefficient de Poisson subissent également une évolution non linéaire en fonction de la quantité

de Mo. Bridge *et al.* [42] ont démontré que le système binaire $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ est affecté par la dépolymérisation du réseau phosphate par MoO_3 . Le module d'élasticité diminue au voisinage du passage métaphosphate-pyrophosphate et augmente à nouveau lors de la transformation pyrophosphate-orthophosphate. La structure locale des composés cristallisés et notamment la taille des anneaux formée par les enchaînements des MoO_6 et des PO_4 est utilisée pour interpréter ces évolutions. Des anneaux de grande taille sont liés à une chute du module d'élasticité et inversement.

Enfin, la durabilité chimique est sensible à l'effet de formateur de réseau mixte. Abbas *et al.* [43] se sont intéressés au mécanisme de dissolution des verres $\text{K}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Le taux de dissolution est atténué par Mo car l'échange d'ions entre K^+ et H^+ à la surface du verre est plus compliqué.

7.3 Etude de la structure locale de Mo

L'évolution des propriétés liée à l'introduction de MoO_3 est principalement influencée par la structure locale du molybdène. Les clusters de molybdate (liaisons Mo-O-Mo) se forment lorsque le nombre d'oxygènes disponible n'est plus suffisant pour permettre l'existence d'unités molybdates isolées dans le réseau phosphate [44]. Le nombre d'oxygène nécessaire diffère si Mo est en environnement tétraédrique ou octaédrique. Les liaisons Mo-O-Mo sont indispensables aux transferts électroniques et elles influent sur la connectivité du réseau. Cependant, la structure locale du molybdène dans les verres de molybdophosphate fait toujours l'objet de débat et deux hypothèses s'opposent.

Dans un premier temps, il a longtemps été admis que le molybdène était uniquement dans un environnement octaédrique quel que soit la composition vitreuse. Dès 1964, Kierkegaard [45] recristallise des verres du système binaire $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ et les phases MoOPO_4 , $\text{Mo(OH)}_3\text{PO}_4$, $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{MoO}_2(\text{PO}_3)_2$ sont obtenus. Celles-ci sont constituées par des octaèdres MoO_6 . Il suggère que les verres conservent la structure locale du cristal de même composition. Différentes méthodes de caractérisations récentes ou plus anciennes confirment cette hypothèse. Muthupari *et al.* ont caractérisé la structure locale du molybdène des verres du système $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ par spectroscopie EXAFS au seuil K. Cette technique leur permet d'obtenir la distance moyenne (Mo-O) avec les premiers voisins et la coordination de Mo. Pour toutes les compositions étudiées, le molybdène est dans un environnement octaédrique. Il est néanmoins mentionné que l'incertitude sur le nombre de coordination est de 10%, ce qui empêche la détermination éventuelle de MoO_4 en quantité minoritaire. Poirier *et al.* [46] ont récemment étudié la coordination du molybdène dans le système $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$ par absorption des rayons X

(XANES). L'analyse des spectres au seuil K et au seuil L_{III} démontre que le molybdène est exclusivement lié à six atomes d'oxygène. Subcik *et al.* [47] et Koudelka *et al.* [48] ont également conclu que le molybdène est en environnement octaédrique pour les systèmes MoO_3 - ZnO - P_2O_5 et MoO_3 - BaO - P_2O_5 respectivement. Des clusters Mo-O-Mo sont créés pour les verres contenant une fraction molaire importante de MoO_3 . Pour ces deux études, l'analyse structurale repose sur la spectroscopie Raman. La position des bandes dans les verres et pour des composés cristallisés de référence est comparée pour conclure sur la coordination de Mo. Dans ce modèle, le molybdène est en environnement octaédrique pour les systèmes binaires P_2O_5 - MoO_3 et pour les systèmes ternaires. Dans les études précédentes, la nature du troisième oxyde (modificateur ou intermédiaire) n'a pas d'impact sur la coordination de Mo.

Dans un second temps, Selveraj et Rao [49] ont développé un modèle structural pour les verres du système K_2O - P_2O_5 - MoO_3 . Dans cette théorie, le réseau molybdophosphate est constitué d'octaèdres MoO_6 et de tétraèdres PO_4 liés par les sommets. L'introduction du cation modificateur K_2O a pour effet de casser de manière séquentielle les liaisons Mo-O-Mo, P-O-Mo et P-O-P. Cette chronologie est liée à une énergie de liaison Mo-O inférieure à l'énergie des liaisons P-O. Ce réarrangement structural s'accompagne de la modification de la coordination du molybdène avec l'apparition du composé anionique $[MoO_4]^{2-}$. Les deux polyèdres du molybdène coexistent dans la matrice vitreuse. Dans cette hypothèse, l'oxyde de molybdène est considéré comme un formateur de réseau en environnement octaédrique et les tétraèdres $[MoO_4]^{2-}$ sont des oxydes modificateurs. De plus, la teneur en oxyde modificateur (K_2O) serait l'un des facteurs influençant la coordination du molybdène. Différentes études reposant principalement sur la spectroscopie Raman ont confirmé l'existence des tétraèdres MoO_4 dans les molybdophosphates. Chowdari *et al.* [50] ont étudié la structure des verres du système Li_2O - P_2O_5 - MoO_3 . La déconvolution des spectres Raman a mis en évidence des bandes comprises entre 900 et 950 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'allongement des liaisons Mo-O dans MoO_4 et des bandes entre 950 et 1000 cm^{-1} caractéristiques des vibrations des liaisons M-O terminales dans les octaèdres MoO_6 . L'évolution de l'intensité des différentes bandes en fonction de la fraction molaire de Li_2O montre que les octaèdres MoO_6 sont progressivement remplacés par des tétraèdres MoO_4 . Koudelka *et al.* [51] se sont concentrés sur le système PbO - MoO_3 - P_2O_5 . Ils ont mis en évidence par spectroscopie Raman la présence de tétraèdre MoO_4 pour les verres ayant une fraction molaire importante de PbO . Mogus-Milankovic *et al.* [52] ont également utilisé la spectroscopie Raman pour démontrer la présence de tétraèdres $[MoO_4]^{2-}$ isolés pour les verres MoO_3 - Fe_2O_3 - P_2O_5 . Dans cette étude, le ratio O/P n'a pas d'influence sur la coordination du molybdène car le polyèdre MoO_4 est observé pour toutes les compositions.

7.4 Apport de la RMN ^{95}Mo sur la structure locale des verres de phosphate

La RMN du molybdène a déjà été utilisée pour sonder la structure locale des verres de phosphate ou de borophosphate de molybdène. L'analyse des spectres se limite à la position des bandes, les paramètres RMN anisotropes ne sont pas extraits.

Santagnelli *et al.* [39] ont déterminé l'environnement local du molybdène dans les verres $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$. Pour ces systèmes vitreux, deux sites sont identifiés à environ -500 ppm et autour de 0 ppm (figure 1.10). Les octaèdres MoO_6 ont le déplacement chimique le plus négatif et sont présents en quantité minoritaire. Le molybdène est majoritairement en environnement tétraédrique et les polyèdres MoO_4 sont liés à deux tétraèdres PO_4 . Dans cette étude, le molybdène participe à la formation du réseau vitreux quel que soit son nombre de coordination. Santagnelli *et al.* [38] ont ensuite étudié le système $(100-x)\text{AgPO}_3-x\text{MoO}_3$ par RMN ^{95}Mo . Le signal est centré autour de 0 ppm mais dans ce cas, le molybdène forme uniquement des octaèdres MoO_6 avec quatre sommets reliés à des tétraèdres PO_4 . Ces deux études démontrent que l'attribution des sites Mo dans les verres de molybdophosphates est limitée par la faible base de données sur la RMN ^{95}Mo des solides. En effet, les résultats sont très différents car la substitution de Na^+ par Ag^+ entraînerait un décalage de 500 ppm des résonances assignées aux octaèdres MoO_6 .

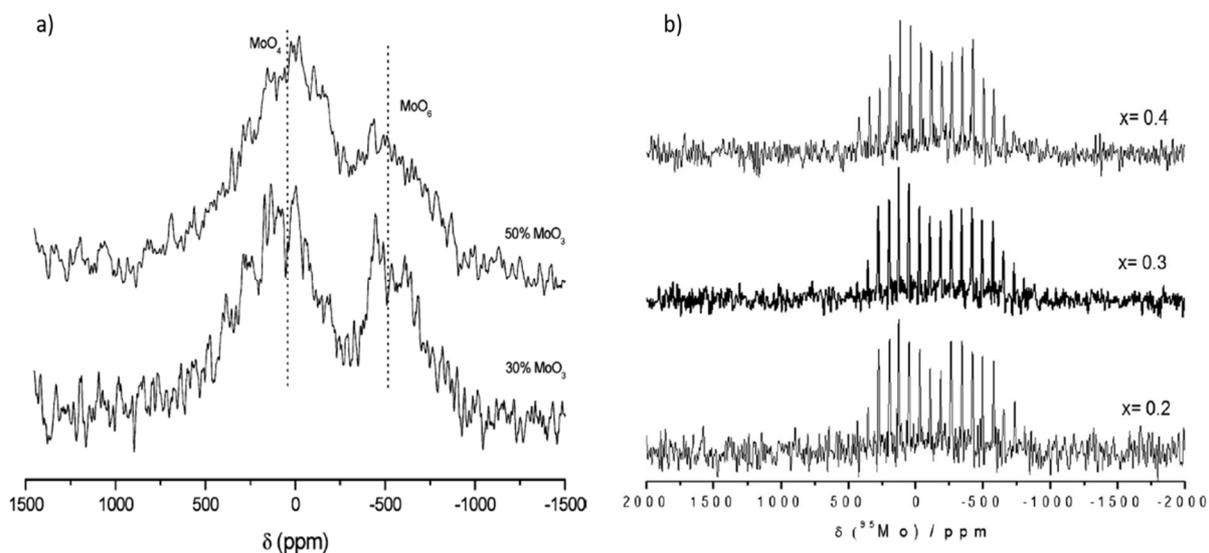


Figure 1.10 : Spectres RMN ^{95}Mo en rotation à l'angle magique des verres a) $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ et en conditions statiques pour les verres b) $(100-x)\text{AgPO}_3-x\text{MoO}_3$.

Tricot *et al.* [53] ont ensuite analysé l'insertion de MoO_3 dans des verres de borophosphate de plomb $x\text{MoO}_3-(100-x)(50\text{PbO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5)$. L'analyse des larges bandes centrées autour de -100 ppm a été réalisée à l'aide des travaux de Santagnelli sur les verres $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$. D'après la figure 1.11, un seul site correspondant au molybdène en environnement tétraédrique a été suggéré.

D'après les trois études précédentes, la structure locale du molybdène dans les verres de molybdophosphate est compliquée à déterminer à partir du déplacement chimique seul. Le manque d'études sur ce type de système peut aboutir à des conclusions contradictoires. Une étude plus approfondie de l'évolution des paramètres RMN ^{95}Mo pour les molybdophosphates cristallisés serait une plus-value pour la compréhension structurale.

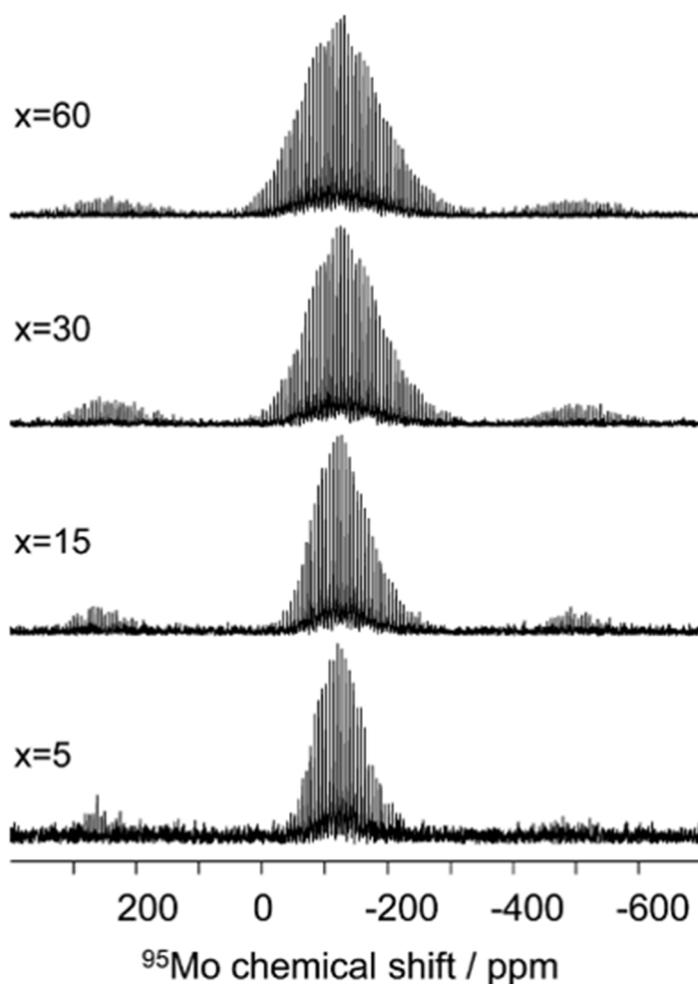


Figure 1.11: Spectre RMN ^{95}Mo en condition MAS des verres $x\text{MoO}_3-(100-x)(50\text{PbO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5)$.

Conclusion

Ce chapitre est une introduction à la structure des verres de phosphate et à leurs principales applications. Cette thèse est focalisée sur les verres de phosphate de molybdène qui sont des candidats potentiels pour le stockage des déchets nucléaires et qui pourraient servir d'électrolytes solides. La formation d'un réseau vitreux mixte plus rigide constitué de liaisons P-O-P, P-O-Mo et/ou Mo-O-Mo permet de dépasser certaines limites des verres de phosphate. L'amélioration des propriétés thermiques, électriques est liée à une meilleure compréhension de la structure locale du molybdène.

La structure des molybdophosphates a été caractérisée par résonance magnétique nucléaire (RMN) sur un noyau au spin $\frac{1}{2}$ comme l'isotope ^{31}P et sur un noyau quadripolaire ^{95}Mo . La RMN du ^{31}P permet de suivre la dépolymérisation du réseau phosphate et l'évolution de la longueur des chaînes en fonction de la fraction molaire de MoO_3 . La notation $Q^{(n)}$ sera largement utilisée. Dans les verres de molybdophosphates, la structure locale du Mo fait toujours débat, des incertitudes demeurent sur la coordination de ce métal de transition. La RMN du ^{95}Mo permet de sonder la matière à l'échelle atomique, ce qui en fait un outil supplémentaire qui peut confirmer ou infirmer certains résultats obtenus par EXAFS, XANES ou Raman.

Références

1. C. R. Kurkjian and W. R. Prindle, "Perspectives on the History of Glass Composition," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 4, pp. 795–813, 2005.
2. J. Zarzycki, "Les verres et l'état vitreux," Masson, 1982.
3. J. Barton and C. Guillemet, "Le verre : Science et technologie", EDP Sciences, 2008.
4. R. Bernstein, A. Carpi, "Properties of Solids. Visionlearning," Vol. CHE-3 (2), 2015.
5. W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *Work*, vol. 196, no. 1, pp. 3841–3851, 1932.
6. R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, and G. L. Turner, "Local Structure of $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{NaPO}_3$ Glasses: An NMR and XPS Study," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 8, pp. 2293–2300, 1990.
7. A. Smekal, "On the Structure of glass," *J. Soc. Glass. Technol.*, vol. 35, pp. 411–420, 1951.
8. J. E. Stanworth, "The ionic structure of glasses," *J. Soc. Glas. Technol.*, vol. 32, pp. 366–372, 1948.
9. W. Vogel, "Glass chemistry," Springer-Verlag, 2nd edition, 1994.
10. R. H. Doremus, "Glass Science," John Wiley and Sons, 1994.
11. G. N. Greaves, "Exafs and the structure of glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 71, pp. 203–217, 1985.
12. J.R. Van Wazer, "Phosphorus and its compound," vol. 1, Interscience Publishers, 1964.
13. E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhard, and A. R. Grimmer, "Structural Studies of Silicates by Solid-State High-Resolution ^{29}Si NMR," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, no. 15, pp. 4889–4893, 1980.
14. G. Kaur, O. P. Pandey, K. Singh, D. Homa, B. Scott, and G. Pickrell, "A review of bioactive glasses: Their structure, properties, fabrication and apatite formation," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 102, no. 1, pp. 254–274, 2014.
15. E. A. Abou Neel *et al.*, "Structure and properties of strontium-doped phosphate-based glasses," *J. R. Soc. Interface*, vol. 6, no. 34, pp. 435–446, 2008.
16. J. C. Knowles, "Phosphate based glasses for biomedical applications," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 10, pp. 2395–2401, 2003.
17. <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres>
18. I. W. Donald, B. L. Metcalfe, and R. N. J. Taylor, "The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses," vol. 32, pp. 5851–5887, 1997.
19. R. Boen, "Le colis de verre et les procédés d'élaboration.", CEA, 2012.
20. Thèse Isabelle Bardez, Université Pierre et Marie Curie– PARIS, 2005.
21. T. Lemesle, F. O. Méar, L. Campayo, O. Pinet, B. Revel, and L. Montagne, "Immobilization of radioactive iodine in silver aluminophosphate glasses," *J. Hazard. Mater.*, vol. 264, pp. 117–126, 2014.
22. D. E. Day, Z. Wu, C. S. Ray, and P. Hrma, "Chemically durable iron phosphate glass wasteforms," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 241, no. 1, pp. 1–12, 1998.
23. M. G. Mesko and D. E. Day, "Immobilization of spent nuclear fuel in iron phosphate glass," *J. Nucl. Mater.*, vol. 273, no. 1, pp. 27–36, 1999.
24. F. Moreau, A. Durán, and F. Muñoz, "Structure and properties of high Li_2O -containing aluminophosphate glasses," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 10, pp. 1895–1902, 2009.
25. E. Soheyli and M. H. Hekmat Shoar, "Investigation of thermal and electrical conductivity of phosphate glasses containing two transition metal oxides, lithium oxide and calcium oxide," *Phys. Scr.*, vol. 89, no. 7, 2014.

26. S. J. F. Byrnes, "Basic theory and phenomenology of polarons," graduate school course University of California, 2008.
27. G. Le Flem, "Les Phosphates, matériaux pour l'optique," 3ème cycle. Université de Bordeaux, pp. 1–44, 2010.
28. D. Pugliese *et al.*, "Concentration quenching in an Er-doped phosphate glass for compact optical lasers and amplifiers," *J. Alloys Compd.*, vol. 657, pp. 678–683, 2016.
29. J. H. Campbell and T. I. Suratwala, "Nd-doped phosphate glasses for high-energy high-peak-power," vol. 264, pp. 318–341, 2000.
30. R. K. Brow and D. R. Tallant, "Structural design of sealing glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 222, pp. 396–406, 1997.
31. R. Morena, "Phosphate glasses as alternatives to Pb-based sealing frits," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 263, pp. 382–387, 2000.
32. Thèse Elodie Creton, Université de Lille, 2009.
33. L. Bih *et al.*, "Electronic and ionic conductivity of glasses inside the $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system," *Solid State Ionics*, vol. 132, pp. 71–85, 2000.
34. G. Poirier, F. S. Ottoboni, F. C. Cassanjes, Á. Remonte, Y. Messaddeq, and S. J. L. Ribeiro, "Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 15, pp. 4481–4487, 2008.
35. I. Schultz, "New phosphoric acid compounds of 6-valent tungsten and molybdenum," *J. Inorg. Gen. Chem.*, vol. 281, pp. 99–112, 1955.
36. P. L. Baynton, H. Rawson, and J. E. Stanworth, "Glass based on the oxides of molybdenum, tungsten and uranium," *Nature*, vol. 178, no. 4539, pp. 910–911, 1956.
37. Z. Černošek, L. Koudelka, P. Kalenda, P. Mošner, and L. Beneš, "Thermal properties and crystallization of $\text{BaO}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 131, no. 3, pp. 2303–2310, 2017.
38. S. H. Santagneli, J. Ren, M. T. Rinke, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, and H. Eckert, "Structural studies of $\text{AgPO}_3-\text{MoO}_3$ glasses using solid state NMR and vibrational spectroscopies," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 6–7, pp. 985–992, 2012.
39. S. H. Santagneli *et al.*, "Structural studies of $\text{NaPO}_3-\text{MoO}_3$ glasses by solid-state nuclear magnetic resonance and Raman spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 34, pp. 10109–10117, 2007.
40. C. Vancea, G. Mosoarca, A. Negrea, M. Motoc, D. Kaycsa, and C. Samoila, "Molybdenum-phosphate Glass with High MoO_3 Content," no. 9, pp. 848–852, 2010.
41. I. Rösslerová, L. Koudelka, Z. Černošek, P. Mošner, and L. Benes, "Thermal properties and crystallization of $\text{PbO}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 20, pp. 6751–6757, 2011.
42. B. Bridge and N. D. Patel, "Elastic constants and structure of the vitreous system Mo-P-O," *J. Mater. Sci.*, vol. 21, pp. 1187–1205, 1986.
43. L. Abbas, L. Bih, A. Nadiri, Y. El Amraoui, H. Khemakhem, and D. Mezzane, "Chemical durability of $\text{MoO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{K}_2\text{O} - \text{MoO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ glasses," vol. 90, pp. 453–458, 2007.
44. U. Hoppe, "A structural model for phosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 195, pp. 138–147, 1996.
45. P. Kierkegaard, K. Eistrat, and A. Rosén-Rosenall, "Molybdenum and wolfram phosphate," *Acta Chem. Scand.*, vol. 18, pp. 2237–2247, 1964.
46. G. Poirier and F. C. Cassanjes, "Structural study of glasses in the binary system $\text{NaPO}_3-\text{MoO}_3$ by X-ray absorption spectroscopy at the Mo K and L3 edges," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 2–3, pp. 501–504, 2010.

47. J. Šubčík *et al.*, "Glass-forming ability and structure of ZnO-MoO₃-P₂O₅ glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 44–49, pp. 2509–2516, 2010.
48. L. Koudelka, P. Kalenda, J. Holubová, P. Mošner, L. Montagne, and B. Revel, "Structural study of BaO-MoO₃-P₂O₅ glasses by Raman and NMR spectroscopy," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 476, no. July, pp. 114–121, 2017.
49. U. Selveraj and K. J. Rao, "Characterization studies of molybdophosphate glasses and a model of structural defects," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 72, pp. 315–334, 1985.
50. B. V. R. Chowdari, K. L. Tan, and W. T. Chia, "Structural and physical characterization of Li₂O-P₂O₅-MO₃ (M = Cr, Mo, W) ion conducting glasses," *Mater. Res. Soc.*, vol. 1, pp. 325–336, 1993.
51. L. Koudelka, I. Rösslerová, J. Holubová, P. Mošner, L. Montagne and B. Revel, "Structural study of PbO-MoO₃-P₂O₅ glasses by Raman and NMR spectroscopy," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 15, pp. 2816–2821, 2011.
52. A. Moguš-Milanković, A. Šantić, A. Gajović, and D. Day, "Spectroscopic investigation of MoO₃-Fe₂O₃-P₂O₅ and SrO-Fe₂O₃-P₂O₅ glasses. Part I," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 325, no. 1–3, pp. 76–84, 2003.
53. G. Tricot, K. Ben Tayeb, L. Koudelka, P. Mosner, and H. Vezin, "Insertion of MoO₃ in borophosphate glasses investigated by magnetic resonance spectroscopies," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 17, pp. 9443–9452, 2016.

Chapitre 2 : Aspect théorique de la RMN et des méthodes de calculs ab-initio

Partie I Approche théorique de la RMN dans les solides

1 Les principes de la RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode de caractérisation spectroscopique découverte par Purcell [1] et Bloch [2] en 1946. Les nombreux progrès technologiques font de la RMN une technique incontournable pour l'étude de différentes classes de matériaux (verres, protéines, bois, cristaux liquides ...).

Les noyaux ayant un spin nucléaire I non nul sont observables par RMN. Le moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ est alors relié au moment cinétique de spin \vec{I} par l'expression :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.1)$$

γ est le rapport gyromagnétique \hbar est la constante de Planck réduite.

L'application d'un champ magnétique B_0 homogène génère une aimantation macroscopique car les spins nucléaires s'orientent le long de B_0 .

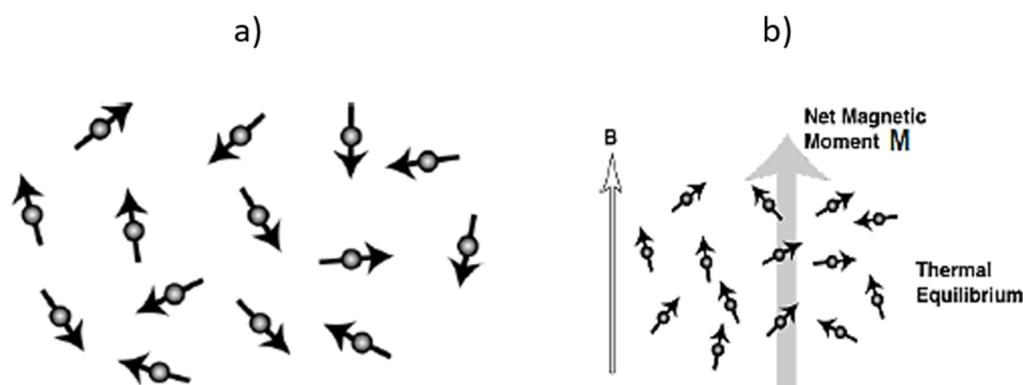


Figure 2.1: Représentation de l'orientation des spins nucléaires a) sans champ magnétique B_0 et b) avec l'application d'un champ magnétique.

D'un point de vue énergétique, les spins nucléaires ne peuvent occuper que certains états quantiques. Si on impulse un champ radiofréquence B_{rf} , les spins nucléaires utilisent cette énergie pour passer d'un état quantique à un autre. C'est le phénomène de résonance. Les conditions de résonance impliquent que la fréquence du champ RF (ν_{rf}) soit équivalente à la fréquence de Larmor (ν_0) des noyaux étudiés. L'expression de ν_0 est :

$$\nu_0 = -\frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.2)$$

Le retour à l'équilibre du système de spin se fait selon un mouvement de précession (autour de B_0) défini par deux temps de relaxation :

-Le temps de relaxation longitudinale (T_1) ou spin-réseau correspond au retour de l'aimantation selon z.

-Le temps de relaxation transverse (T_2) ou relaxation spin-spin est dû au déphasage des spins. Celui-ci est lié aux interactions spins-spins qui créent des hétérogénéités de champ donc de fréquence de précession. Les spins n'ayant pas exactement la même fréquence se déphasent rapidement.

Les équations de Bloch sont définies par les équations 2.3 et 2.4 :

$$M_z = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1}\right) \quad (2.3)$$

$$M_x = e^{-t/T_2} \cos(\omega - \omega_0)t \quad (2.4)$$

La partie oscillante du signal de précession libre contient toute l'information sur le système de spins puis une transformée de Fourier convertit le signal temporel en signal fréquentiel [3].

La partie suivante est consacrée aux interactions RMN dans les solides.

2 Les interactions RMN dans les solides

2.1 L'interaction Zeeman

En absence de champ magnétique extérieur ($\vec{B}_0=0$), il existe $2I+1$ états stationnaires dégénérés. La présence d'un champ magnétique ($\vec{B}_0 \neq 0$) uniforme provoque la levée de dégénérescence de ces états.

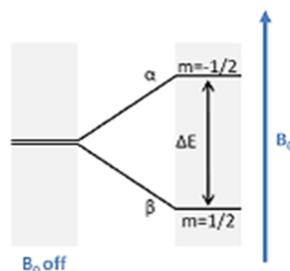


Figure 2.2: Schéma de la levée de dégénérescence pour un noyau de spin nucléaire $I=1/2$.

Si \vec{B}_0 est orienté le long de z alors cette interaction de Zeeman est décrite par l'Hamiltonien :

$$\widehat{H}_z = -\gamma\hbar B_0 I_z \quad (2.5)$$

L'énergie associée à pour expression :

$$E = -\mu_z B_0 \quad (2.6)$$

Ces interactions RMN sont anisotropes et sont décrites par un tenseur de rang deux dont la représentation tridimensionnelle est une matrice de dimension 3x3. L'énergie totale d'interaction du système de spins est décrite par un hamiltonien \widehat{H} qui peut être représenté comme une somme des hamiltoniens des interactions internes et de l'interaction Zeeman:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_z + \widehat{H}_{cs} + \widehat{H}_D + \widehat{H}_Q + \widehat{H}_J \quad (2.7)$$

\widehat{H}_z , \widehat{H}_{cs} , \widehat{H}_D , \widehat{H}_J et \widehat{H}_Q sont respectivement les hamiltoniens Zeeman, de déplacement chimique, de couplage dipolaire, de couplage scalaire J et de couplage quadripolaire.

L'interaction Zeeman étant d'un ou plusieurs ordres de grandeur supérieure aux interactions internes, ces dernières sont considérées comme des perturbations des niveaux Zeeman.

Tableau 2.1: Ordre de grandeur des interactions RMN dans les solides.

Interaction	Zeeman	Quadripolaire	Déplacement chimique	dipolaire	Couplage J
Ordre (Hz)	10^8	10^6	10^5	10^4	$<10^3$

2.2 L'interaction de déplacement chimique

L'application d'un champ magnétique \vec{B}_0 provoque le mouvement des électrons dans leurs orbitales. Ce phénomène est à l'origine d'une densité de courant qui génère un champ magnétique induit \vec{B}_{ind} inhomogène et de faible intensité.

Le champ effectif ressenti par le noyau est exprimé par l'équation 2.8:

$$\vec{B} = \vec{B}_0(1-\sigma) \quad (2.8)$$

La constante d'écran σ est décrite par un tenseur d'ordre deux dont la trace est non nulle et son expression est :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Le tenseur σ (équation 2.9) est composé par une partie symétrique σ_s et une partie asymétrique σ_{as} . Cette dernière est associée au phénomène de relaxation et ne participe pas au phénomène de déplacement chimique [4].

La partie séculaire de l'hamiltonien de déplacement chimique est décrit par l'équation 2.10 :

$$\widehat{H}_{CS} = \gamma \hbar I \sigma B_0 \quad (2.10)$$

En pratique, la position d'une raie sur un spectre est repérée par rapport à un composé de référence ou une solution. Le déplacement chimique isotrope δ_{iso} exprimé en ppm, est défini par l'expression 2.11 :

$$\delta_{iso} = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \quad (2.11)$$

D'après la convention de Haeberlen [5], les trois paramètres de l'interaction de déplacement chimique sont définis par les équations 2.12, 2.13 et 2.14 :

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3} (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}) \quad (2.12)$$

$$\delta_{CSA} = \delta_{zz} - \delta_{iso} \quad (2.13)$$

$$\eta_{CS} = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\delta_{iso}} \quad (2.14)$$

L'anisotropie de déplacement chimique (δ_{CSA}) est une interaction propre au solide car elle est moyennée par les mouvements browniens en solution.

L'interaction de déplacement chimique (δ_{iso}) est sensible à l'environnement du noyau et contient des informations structurales importantes, comme la coordinence ou la nature des premiers voisins.

L'asymétrie de déplacement chimique (η_{CS}) décrit la distribution électronique autour du noyau.

2.3 L'interaction quadripolaire

Les noyaux dont le spin nucléaire $I > 1/2$ possèdent un moment quadripolaire électrique Q dû à une distribution non sphérique des charges dans le noyau. Ce moment quadripolaire interagit avec le gradient de champ électrique local créé par la distribution des charges électriques proches du noyau. Cette interaction fournit des informations sur la symétrie locale. De plus, 75% des noyaux actifs en RMN sont des noyaux quadripolaires, cette interaction doit être prise en considération lors de l'étude de matériaux d'intérêt.

L'hamiltonien de couplage quadripolaire \widehat{H}_Q est exprimé par l'équation 2.15 :

$$\widehat{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \hat{I} \cdot V \cdot \hat{I} \quad (2.15)$$

Le gradient de champ électrique est représenté par le tenseur V de rang 2 et de trace nulle. Dans son système d'axe propre, V est représenté par le tenseur 2.16 :

$$V = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

Deux paramètres caractérisent cette interaction, la constante de couplage quadripolaire C_Q et le paramètre d'asymétrie η_Q dont les expressions sont :

$$C_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (2.17)$$

$$\eta_Q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad (2.18)$$

Cette interaction est l'une des plus importantes en RMN des solides car elle est de l'ordre de quelques dizaines de MHz. Compte tenu de la grandeur de cette interaction, l'hamiltonien quadripolaire peut être séparé en deux parties :

$$\widehat{H}_Q = \widehat{H}_Q^{(1)} + \widehat{H}_Q^{(2)} \quad (2.19)$$

Ces deux parties correspondent à l'interaction quadripolaire au premier et au second ordre respectivement. La transition incluant les états quantiques ($m = \pm \frac{1}{2}$) correspond à la transition centrale (CT). Les autres transitions à un quantum correspondent aux transitions satellites (ST). L'interaction quadripolaire au premier ordre n'affecte que les transitions satellites tandis que l'interaction au second ordre affecte à la fois les transitions satellites et la transition centrale. Quand la constante de couplage quadripolaire C_Q devient trop élevée, l'approximation de l'hamiltonien par $\widehat{H}_Q^{(1)}$ n'est plus suffisante. Il faut alors prendre en compte l'interaction quadripolaire au second ordre $\widehat{H}_Q^{(2)}$. Dans ce cas, elle affecte toutes les transitions (centrales et satellites).

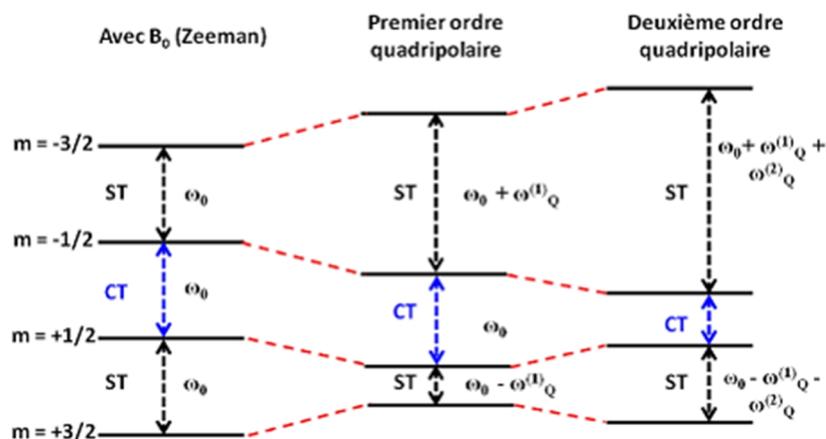


Figure 2.3: Représentation des effets de l'interaction quadripolaire au premier et au second ordre sur les niveaux d'énergies d'un noyau de spin $I=3/2$.

2.4 L'interaction dipolaire

2.4.1 Interaction de couplage spin-spin direct

Un système de spins nucléaires peut interagir à travers l'espace par l'intermédiaire d'un couplage. En effet, chaque spin génère un champ magnétique local qui peut être ressenti par un noyau voisin. La force de cette interaction dépend du rapport gyromagnétique de chaque noyau. De plus, elle est inversement proportionnelle au cube de la distance entre les deux dipôles magnétiques. Dans le cas d'une interaction dipolaire hétéronucléaire, l'hamiltonien peut s'écrire :

$$\hat{H}_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar}{4\pi r_{12}^3} \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2} (2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}) \quad (2.20)$$

2.4.2 Interaction de couplage spin-spin indirect

Le couplage spin-spin indirect ou couplage J provient de l'interaction entre les moments magnétiques par le biais des électrons de la structure. L'hamiltonien de couplage J entre deux spins nucléaires I et S s'écrit :

$$\hat{H}_j = 2\pi J_{IS} I_z S_z \quad (2.21)$$

En RMN du solide, l'interaction scalaire a été très longtemps négligée car elle met en jeu des énergies généralement beaucoup plus faibles que les autres interactions. De l'ordre du Hz à la centaine de Hz, les effets du couplage J sont le plus souvent masqués par la largeur de raie et ils sont rarement observés directement sur le spectre RMN.

La forme des spectres RMN dépend de toutes ces interactions, il peut donc s'avérer extrêmement périlleux d'extraire toutes les informations et de faire des liens entre les paramètres RMN

et les structures étudiées. Depuis une vingtaine d'années, les calculs des paramètres RMN sont devenus incontournables pour aider à l'interprétation des spectres RMN et pour valider des modèles structuraux. La partie II sera une présentation de la théorie des calculs en chimie quantique et les méthodes utilisées au cours de cette thèse.

Partie II Approche théorique du calcul des paramètres RMN

1 Bases de la chimie quantique

1.1 Equation de Schrödinger

La mécanique quantique a été développée pour palier l'inaptitude de la mécanique classique à décrire certaines propriétés de l'interaction matière-rayonnement. Cette théorie introduit une fonction complexe Ψ qui contient l'ensemble des propriétés physiques d'un système. La résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (équation 2.22) permet d'accéder à la fonction d'onde et aux différents niveaux d'énergies associés à l'état i .

$$\widehat{H}\Psi_i(r, R) = E_i\Psi_i(r, R) \quad (2.22)$$

Le terme r représente les coordonnées des électrons (x, y, z) et le terme R représente les coordonnées des noyaux.

L'opérateur hamiltonien \widehat{H} non relativiste d'un système moléculaire est exprimé par l'équation 2.23 :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_N + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{NN} + \widehat{V}_{Ne} + \widehat{V}_{ee} \quad (2.23)$$

L'expression détaillée de l'hamiltonien en unité atomique est décrite par l'équation 2.24 :

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_k^Z \nabla_k^2 + \frac{1}{2}\sum_k^Z \sum_{k \neq l}^Z \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} - \frac{1}{2}\sum_i^N \sum_k^Z \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} + \frac{1}{2}\sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.24)$$

Les termes \widehat{T}_N et \widehat{T}_e sont respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons. Les termes \widehat{V}_{NN} , \widehat{V}_{ee} , \widehat{V}_{Ne} sont les opérateurs d'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux, entre les électrons et d'interaction entre les électrons et les noyaux.

La résolution totale de l'équation de Schrödinger est possible pour tous les atomes hydrogénoïdes (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} ...). Pour les autres composés moléculaires, la construction de fonctions d'ondes approchées est indispensable pour obtenir des solutions numériques. L'approximation

de Born-Oppenheimer permet notamment d'obtenir une solution exacte pour un système à trois corps comme H_2^+ .

Approximation de Born-Oppenheimer :

Born et Oppenheimer [6] ont introduit l'une des simplifications les plus importantes de l'équation de Schrödinger. En effet, la masse d'un proton étant nettement supérieure à celle d'un électron ($m_p \approx 1836m_e$), les noyaux sont considérés comme fixes par rapport aux mouvements des électrons. Le premier terme de l'équation 2.23 est donc nul et le terme \widehat{V}_{NN} est constant. La fonction d'onde dépend uniquement de la position des N électrons et l'hamiltonien est modifié pour ne prendre en compte que les effets électroniques (équation 2.25).

$$\widehat{H}_{elec} \Psi_{elec}(r) = E_{elec} \Psi_{elec}(r) \quad (2.25)$$

Malgré cette simplification, la résolution de l'équation de Schrödinger est toujours impossible pour des larges systèmes moléculaires mais des méthodes de calculs ont prouvé leur capacité à obtenir précisément les propriétés physiques d'un système. Certaines de ces approches sont développées dans la partie 3.2.

1.2 Méthodes de calculs

1.2.1 Méthode de Hartree-Fock

1.2.1.1 La fonction d'onde

L'approximation de Hartree-Fock [7-8] est le point de départ de la majorité des méthodes de calculs de chimie quantique. L'idée est de passer d'un problème à N électrons difficile à résoudre à N problèmes à un électron. C'est l'approximation des électrons indépendants. La fonction d'onde Ψ est alors exprimée par un produit de fonctions monoélectroniques (les spin-orbitales ϕ).

$$\Psi_i(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\phi_3(r_3) \dots \phi_N(r_N) \quad (2.26)$$

D'un point de vue physique, la fonction d'onde Ψ doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées spatiales et de spins de deux électrons. Pour respecter les conditions antisymétriques, le signe de la fonction d'onde est modifié (équation 2.27).

$$\Psi_i(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = -\Psi_i(r_1, r_3, r_2, \dots, r_N) \quad (2.27)$$

Les électrons sont indiscernables donc cette condition est imposée pour respecter le principe d'exclusion de Pauli [9] (deux électrons ne peuvent posséder simultanément le même état quantique). En 1929, Slater [10] suggère d'écrire la fonction d'onde comme un déterminant :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.28)$$

Un déterminant de Slater contient une spin-orbite par colonne et un électron par ligne, ce qui assure l'antisymétrie de la fonction d'onde.

1.2.1.2 Le principe variationnel

Le principe variationnel est appliqué pour déterminer la fonction d'onde Ψ permettant de calculer l'énergie électronique minimale E_0 . Des solutions approchées de l'énergie électronique sont obtenues à partir de l'expression suivante :

$$E = \int_{\text{espace}} \Psi \hat{H} \Psi \, d\mathbf{v} \quad (2.29)$$

Les spins-orbitales ϕ_i doivent alors vérifier l'équation de Fock :

$$\hat{f}_i \phi_i(r_i) = \xi_i \phi_i(r_i) \quad (2.30)$$

\hat{f}_i est l'opérateur de Fock.

L'équation de Fock n'est cependant pas une équation aux valeurs propres au sens habituel du terme, car l'opérateur de Fock est lui-même fonction des orbitales ϕ_i que l'on veut déterminer. La résolution de ce type d'équation nécessite donc un procédé itératif décrit par les étapes ci-dessous :

- Un jeu d'orbitales d'essai $\phi^{(0)}$ est utilisé pour calculer l'énergie $E^{(0)}$
- L'opérateur $\hat{f}^{(1)}$ est construit
- Les équations de Fock sont résolues pour obtenir un nouveau jeu d'orbitale $\phi^{(1)}$.
- Une nouvelle énergie $E^{(1)}$ est calculée et un nouvel opérateur de Fock $\hat{f}^{(2)}$ est déterminé.

Tant que l'énergie totale E ne converge pas vers une limite on recommence le processus. Lorsque cette condition est satisfaite, un ensemble d'orbitales ϕ_i d'énergie ξ_i constitue la fonction d'onde Ψ_{HF} du système à l'état fondamental. Cette méthode itérative est appelée méthode du

champ auto-cohérent ou Self Consistent Field (SCF). Le concept SCF est la base des méthodes de calculs en chimie quantique.

Les différentes approximations (notamment l'approximation des électrons indépendants) de la méthode de Hartree-Fock provoquent une surestimation de l'énergie. Des méthodes post-HF ont été développées pour calculer l'énergie exacte. Par exemple, l'interaction de configuration [11] décrit la fonction d'onde comme une combinaison linéaire de déterminant de Slater prenant en compte l'état fondamental et des états excités. Cette approche est un moyen pour déterminer l'énergie de corrélation ce qui améliore la précision du calcul.

Le coût calculatoire des méthodes post-HF est proportionnel à N^5 (N est la taille de la base) pour la méthode Moller-Plesset (MP2) et à $N^{>5}$ pour les méthodes du cluster couplé. Ceci limite leurs utilisations à des systèmes de petites tailles (une dizaine d'atomes). Au cours de ce travail, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée car cette approche est plus adaptée pour représenter la structure électronique de la matière condensée.

1.2.2 Théorie fonctionnelle de la densité

La théorie fonctionnelle de la densité ou DFT est largement utilisée pour modéliser la structure électronique des matériaux solides. L'approche de L.H. Thomas [12] et E. Fermi [13] selon laquelle toute propriété électronique d'un système peut être déduite de sa densité électronique est à l'origine de la DFT. Quel que soit le nombre n d'électrons, le calcul de la densité $\rho(\mathbf{r})$ ne dépend que de 3 variables d'espace. Par rapport à la méthode de Hartree-Fock, les temps de calculs sont relativement faibles et la taille des systèmes étudiés est plus adaptée à la description de la matière condensée.

1.2.2.1 Théorème de Hohenberg-Kohn

Le théorème de Hohenberg-Kohn [14] est fondamental pour la théorie fonctionnelle de la densité. Pour un système à l'état fondamental, ce théorème démontre que le potentiel externe V_{ext} est déterminé de façon unique par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. L'expression de l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r})V_{\text{ext}}d\vec{r} = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r})V_{\text{ext}}d\vec{r} \quad (2.31)$$

$E_0[\rho_0]$ est l'énergie totale du système qui est donc une fonctionnelle de la densité. $F_{HK}[\rho_0]$ est la fonctionnelle universelle qui correspond à la somme de l'énergie cinétique $T[\rho_0]$ et de l'énergie de répulsion électronique $E_{ee}[\rho_0]$.

La deuxième partie du théorème démontre que le principe variationnel est applicable pour déterminer l'énergie de l'état fondamental. Ceci se traduit d'un point de vue mathématique par l'expression 2.32:

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = 0 \quad (2.32)$$

Le théorème de Hohenberg-Kohn ne permet pas de déterminer l'énergie fondamentale (E_0) d'un système. En 1965, le théorème de Kohn-Sham a fourni une procédure pour calculer E_0 en fonction de ρ_0 .

1.2.2.2 Théorème de Kohn-Sham

L'idée de Kohn et Sham [15] est de considérer que pour tout système réel, il existe toujours un système fictif avec des électrons indépendants qui possède la même densité électronique de l'état fondamental. Pour le système fictif, l'hamiltonien de Kohn-Sham s'écrit :

$$\widehat{h}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_s(r_i) \quad (2.33)$$

V_s est le potentiel effectif imposé au système fictif ;

L'équation de Kohn-Sham est définie par l'application de cet hamiltonien sur les spins-orbitales ϕ_i .

$$\widehat{h}_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (2.34)$$

Pour le système fictif, l'expression de l'énergie cinétique T_s est connue si on prend en compte les spins-orbitales monoélectroniques ϕ_i et la répulsion électronique J est traitée dans un champ moyen. L'énergie du système fictif et du système réel sont identiques donc on peut écrire :

$$E_0[\rho_0] = T_s[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0] \quad (2.35)$$

$E_{xc}[\rho_0]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient la différence entre le traitement des interactions électroniques dans un champ moyen et la corrélation instantanée des électrons dans un système réel (terme de corrélation). Le terme d'échange (E_x) provient du

principe de Pauli et s'applique aux électrons de même spin. E_x n'a pas d'équivalent en mécanique classique.

La seule approximation de la DFT réside dans l'expression de la fonctionnelle d'échange et de corrélation E_{xc} . La précision de la DFT dépend donc de ce paramètre. Tous les autres termes (T_s , J et E_{eN}) de l'expression de l'énergie de l'état fondamental sont exacts.

Comme pour la méthode de Hartree-Fock, la résolution des équations de Kohn-Sham suit la méthode SCF. En effet, le potentiel effectif V_s dépend de $\rho(r)$:

$$V_s = \frac{\partial J[\rho]}{\partial \rho(r)} + \frac{\partial E_{eN}[\rho]}{\partial \rho(r)} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.36)$$

La méthode de Kohn-Sham revient à la résolution de l'équation de Schrodinger pour N orbitales monoélectroniques. A partir d'un jeu d'orbitales d'essai la densité électronique est calculée. Celle-ci est ensuite injectée dans les fonctionnelles puis le potentiel effectif V_s est déterminé, l'hamiltonien de Kohn-Sham est défini et l'équation de Schrodinger est résolue. Ce processus itératif est reproduit jusqu'à l'obtention d'un facteur de convergence.

1.2.2.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'un des enjeux de la DFT est de développer des fonctionnelles d'échange et de corrélation de plus en plus performantes et de comparer les résultats à une référence expérimentale. Historiquement, c'est l'approximation de la densité locale (LDA) qui apporte les premiers résultats concluants. Dans le but d'accroître la description du potentiel, de nouvelles fonctionnelles sont apparues qui incorporent le gradient de la densité en plus de la densité locale. Ce sont les fonctionnelles GGA ou plus récemment les méta-GGA. Enfin, soulignons que les fonctionnelles hybrides qui incorporent une part du calcul de l'échange HF sont aussi devenues très populaires ces dernières années [16].

Approximation de la densité locale :

L'idée de cette approximation est de considérer un système électronique hétérogène comme localement homogène. La somme de toutes les interactions ponctuelles permet d'obtenir E_{xc} par l'équation :

$$E_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho(r))dr \quad (2.37)$$

Le terme $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ étant l'énergie d'échange et de corrélation par particule du gaz uniforme de densité $\rho(r)$. De plus, ce terme peut être considéré comme une somme d'une contribution d'échange et d'une contribution de corrélation :

$$\epsilon_{xc}[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad (2.38)$$

L'énergie d'échange est connue de manière exacte par contre l'expression de l'énergie de corrélation est inconnue.

Une expression approchée de l'énergie de corrélation a été proposée par Vosko, Wilk, Nusair (VWN) [17] à l'aide de calculs de type Monte-Carlo sur le gaz homogène d'électron. Dans un premier temps, l'approximation LDA connu un grand succès en physique du solide. Cependant la précision insuffisante pour des systèmes moléculaires possédant une distribution importante de la densité électronique a amené le développement des approximations GGA.

Approximation du gradient généralisé :

Les systèmes atomiques ou moléculaires ont le plus souvent une densité électronique inhomogène. Pour tenir compte de cette asymétrie, l'idée est d'introduire un gradient $\nabla\rho(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation.

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (2.39)$$

Parmi les plus connues, on retiendra les fonctionnelles de Perdew et Wang qui propose la fonctionnelle semi-empirique PW91 [18] significativement plus performante que LDA. Pour les solides périodiques, la fonctionnelle Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [19] est la plus utilisée.

Les fonctionnelles hybrides :

En 1993, Becke [20-21] a montré qu'une amélioration significative de la précision des résultats était obtenue en combinant une partie de l'énergie d'échange de type Hartree Fock (HF) avec différentes fonctionnelles de la densité. En particulier la prévision des énergies de dissociation était améliorée. L'équation 2.40 définit l'expression générale d'une fonctionnelle hybride :

$$E_{xc}^{hybride} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{LDA} + bE_x^{GGA} + E_c^{LDA} + cE_c^{GGA} \quad (2.40)$$

Parmi les fonctionnelles hybrides, nous pouvons citer B3LYP [22] qui contient 20% d'échange Hartree-Fock ainsi que la fonctionnelle PBE0 qui contient 25% d'échange Hartree-Fock.

2 Outils de résolution mathématiques

De manière générale, la fonction d'onde monoélectronique ϕ peut être décomposée comme une combinaison linéaire de fonctions de bases :

$$\phi_i(r) = \sum_i^N c_i \chi_i(r) \quad (2.41)$$

c_i sont les coefficients de développement, $\{\chi_i(r)\}$ constitue la base de fonctions de dimension N .

Il existe principalement deux types de bases :

- les fonctions de bases localisées essentiellement utilisées pour les systèmes moléculaires
- les fonctions de bases étendues (ondes planes) utilisées pour les systèmes condensés (solides cristallisés, amorphes et liquides)

Il est intéressant de noter que ces deux ensembles peuvent être combinés pour décrire les régions de cœur (proche du noyau) avec des orbitales atomiques alors que les bases étendues sont employées sur l'espace interatomique.

2.1 Approches périodiques

Dans le cas des matériaux solides, l'application de la DFT est contrariée par le nombre infini d'électrons à traiter et par conséquent l'infinité de fonctions de Kohn-Sham à résoudre. Cette difficulté peut être surmontée grâce aux théorèmes de Bloch et à la base d'ondes planes.

2.1.1 Théorème de Bloch et échantillonnage de l'espace réciproque

Un cristal parfait peut toujours être décrit par un ensemble de translations R . Les points de l'espace reliés à l'origine du réseau par une translation R définissent le réseau de Bravais. D'après le théorème de Bloch, si un cristal est soumis à un potentiel extérieur possédant la même périodicité que le réseau de Bravais ($V(r)=V(r+R)$) alors la fonction d'onde monoélectronique $\phi_{i,k}(r)$ a pour expression :

$$\phi_{i,k}(r) = e^{ik \cdot r} \mu_{i,k}(r) \quad (2.42)$$

Les $\mu_{i,k}(r)$ sont des fonctions de Bloch et elles respectent les conditions de périodicité ($\mu_{i,k}(r) = \mu_{i,k}(r+R)$). k un vecteur de l'espace réciproque.

La périodicité des $\mu_{i,k}(r)$ permet de limiter l'évaluation des fonctions d'onde monoélectroniques $\phi_{i,k}(r)$ aux vecteurs k de la première zone de Brillouin. Mais il existe une infinité de points k dans la première zone de Brillouin. Le problème de la résolution d'une infinité d'équations est donc remplacé par celui de la résolution d'un nombre fini d'équations en un nombre infini de points- k . Cependant, il a été démontré que les fonctions de Bloch $\mu_{i,k}(r)$ varient peu pour deux points- k très proches. Ainsi un bon échantillonnage de la première zone de Brillouin permet de limiter le calcul à un nombre fini de points- k . La grille de Monkhorst-Pack [23] est l'approche la plus répandue pour échantillonner l'espace réciproque. De plus, le nombre de points- k nécessaire peut également être réduit si la première zone de Brillouin présente des éléments de symétrie.

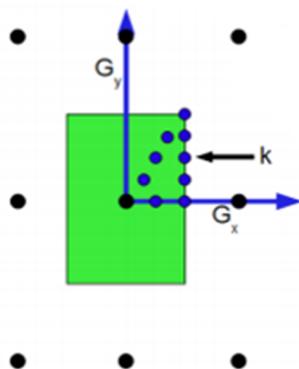


Figure 2.4: Représentation de l'échantillonnage de l'espace réciproque.

2.1.2 Base d'ondes planes

En se plaçant dans l'espace réciproque on peut remplacer dans l'équation 2.42 la fonction périodique ϕ_k par sa transformée de Fourier :

$$\phi_k(r) = \frac{1}{V} e^{ik \cdot r} \sum_G C_G e^{iG \cdot r} = \frac{1}{V} e^{ik \cdot r} \sum_G C_{G+k} e^{i(G+k) \cdot r} \quad (2.43)$$

G est un ensemble de translations dans l'espace réciproque.

L'équation 2.43 qui est exacte est une décomposition de la fonction d'onde $\phi_k(r)$ sur une base infinie d'ondes planes. Cependant, un calcul réel nécessite de tronquer la base. Il a été démontré que les coefficients de Fourier C_{G+k} deviennent très faibles pour de grandes valeurs de $|G+k|$. Il est alors possible d'envisager une sommation sur un nombre fini d'ondes planes. L'énergie de

troncature ou de coupure ($E_{cut-off}$) est le seul paramètre à considérer pour définir la taille base. En effet, les fonctions d'ondes monoélectroniques $\phi_k(r)$ seront constituées par les ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à l'énergie de coupure. Ceci se traduit par l'équation 2.44 :

$$\frac{\hbar^2}{4\pi m} |k + G|^2 < E_{cut-off} \quad (2.44)$$

avec m la masse de l'électron

Le nombre d'ondes planes augmente avec l'énergie de coupure et cela s'accompagne d'une meilleure description de la densité électronique et un calcul plus fiable. L'inconvénient est que le temps de calcul augmente également avec l'énergie de coupure.

2.1.3 L'approche pseudopotentiel

Les techniques computationnelles ($E_{cut-off}$, grille de points- k) précédemment évoquées pour appliquer le formalisme de la DFT peuvent se révéler insuffisantes pour réduire le temps de calcul. En effet, à proximité des noyaux, les fonctions d'ondes électroniques varient de manière conséquente donc il faut un grand nombre d'ondes planes pour modéliser le plus précisément possible cette région de cœur. L'idée fondamentale de l'approche pseudopotentiel réside dans le fait que les électrons de cœur d'un atome ne participent pas aux liaisons chimiques. Une première approximation consiste à considérer les états de cœur comme gelés quel que soit l'environnement chimique du noyau. Le traitement du calcul électronique est simplifié car les équations de Kohn-Sham ne sont résolues que pour les électrons de valence et les états de cœur sont remplacés par un pseudopotentiel V^{PP} . L'équation de Kohn-Sham est reformulée :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V^{PP}(r) \right\} \tilde{\phi}_i(r) = \epsilon_i \tilde{\phi}_i(r) \quad (2.45)$$

V^{PP} est le pseudo-potentiel et $\tilde{\phi}_i(r)$ sont les pseudo-fonctions d'onde mono-électronique de valence.

Le pseudo-potentiel doit être généré de telle façon que les pseudo-fonctions d'ondes $\tilde{\phi}_i(r)$ soient identiques aux fonctions d'onde réelles $\phi_i(r)$ dans les régions de valence et plus linéaire dans les régions de cœur. Si ces contraintes sont respectées une base d'ondes planes peut être efficacement utilisée pour la résolution de ce problème. Un pseudopotentiel est qualifié de mou lorsque son utilisation nécessite une base restreinte d'ondes planes et de dur lorsqu'il nécessite une base étendue.

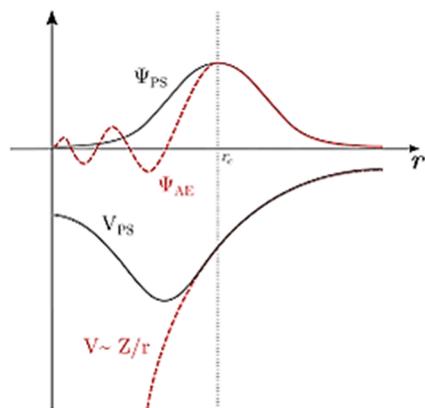


Figure 2.5: Représentation de l'approche pseudopotentiel.

La fonction d'onde tout-électron Ψ_{AE} est remplacée dans la région de cœur (délimitée par un rayon de coupure r_c) par la fonction d'onde Ψ_{PS} liée au pseudopotentiel V^{PS} créé par les électrons de cœur.

Il existe différentes classes de pseudopotentiel en fonction de leur construction. Par exemple, avec le formalisme de Philips et Kleinman [24] les électrons de cœur sont traités de manière implicite puisque les fonctions d'onde de valence doivent être orthogonales à celle décrivant les électrons de cœur. Alors que le formalisme de Hamman, Schlutter et Chiang [25] ne tient pas compte de cette contrainte. Ces derniers sont à l'origine des pseudopotentiels à norme conservée.

Les pseudopotentiels à norme conservée :

Les pseudopotentiels à norme conservée doivent respecter les propriétés suivantes :

- La densité de charge comprise dans la région de cœur ($r < r_c$) doit être égale pour les pseudofonctions d'ondes et les fonctions d'ondes réelles. Ceci garantit que le pseudo atome ait les mêmes propriétés de diffusion que l'ion. Le nom du pseudopotentiel provient de la propriété de conservation de la charge.
- Le pseudopotentiel est défini pour une distance de coupure r_c donnée, au-delà de cette valeur ($r > r_c$) le pseudopotentiel correspond au potentiel réelle.
- Les pseudofonctions d'ondes générées ne doivent contenir aucun nœud pour pouvoir obtenir un V^{PP} le plu mou possible.
- Pour une configuration électronique donnée, les valeurs propres des fonctions réelles et des pseudo-fonctions doivent être égales

Les pseudopotentiels à norme conservée les plus répandus sont les pseudopotentiels développés par Trouiller et Martin [26]. Ils présentent l'avantage de donner une bonne description de la densité de charge de valence. En revanche, ce type de V^{PP} est dur puisqu'il nécessite une base

de fonctions étendues ($E_{\text{cut-off}} \sim 1000$ eV) donc des pseudopotentiels ultra-mous ont été développés pour réduire le coût calculatoire.

Les pseudopotentiels ultra-mous :

Vanderbilt [27] a proposé une approche permettant de relaxer la condition de conservation de la norme. Ceci entraîne une perte de charge sur chaque atome qui peut être compensée par des fonctions d'augmentation. Cette nouvelle formulation conduit à des pseudopotentiels plus mous qui nécessitent une base d'ondes planes restreintes.

Du fait de l'importance des régions de cœur pour les interactions RMN, la reconstruction de la réponse tout électron est essentielle. Nous avons donc utilisé la méthode PAW pour le calcul de la densité électronique et des paramètres RMN.

2.1.4 La méthode PAW

Cette méthode conçue par Blochl [28] combine les principes de base des pseudopotentiels et des méthodes de type ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). La stratégie de la méthode PAW est de représenter la fonction d'onde monoélectronique $\phi_{i,k}(\mathbf{r})$ sur une base de pseudo-fonctions d'onde $\tilde{\phi}_i$ à l'intérieur de sphères Ω_i appelées régions d'augmentation et sur une base d'ondes planes à l'extérieur de ces sphères. Un opérateur de transformation linéaire Γ est introduit pour transformer les fonctions d'ondes en pseudo-fonctions d'ondes qui sont plus modes d'un point de vue calculatoire.

$$|\phi_i\rangle = \Gamma |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.46)$$

En dehors des régions d'augmentations Ω_i , l'opérateur linéaire est défini comme l'opérateur unité car les fonctions d'ondes mono-électroniques ϕ_i et les pseudo-fonctions d'ondes $\tilde{\phi}_i$ sont identiques deux à deux. A l'intérieur des sphères d'augmentation, la forme des pseudo-fonctions d'ondes $\tilde{\phi}_i$ est simplifiée et l'opérateur linéaire est défini par une somme d'opérateurs locaux Γ_{Ω_i} . Il en résulte l'équation 2.47:

$$\Gamma = 1 + \sum_i \Gamma_{\Omega_i} \quad (2.47)$$

En combinant les équations (2.46) et (2.47), on obtient :

$$|\phi_i\rangle = (1 + \sum_i \Gamma_{\Omega_i}) |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.48)$$

A l'intérieur des sphères d'augmentations, $|\tilde{\phi}\rangle_{\Omega_i}$ peuvent être développées sur une base de pseudo-ondes partielles $|\tilde{\chi}\rangle_{\Omega_i}$. On a alors :

$$|\tilde{\phi}_i\rangle_{\Omega_i} = \sum_i |\tilde{\chi}_i\rangle_{\Omega_i} c_i \quad (2.49)$$

En appliquant l'opérateur linéaire Γ sur les pseudo-ondes partielles $|\tilde{\chi}_i\rangle$, nous obtenons les ondes partielles $|\chi_i\rangle$ sur lesquelles nous développons la fonction d'onde ϕ . L'équation 2.50 définit cette transformation:

$$|\phi\rangle_{\Omega_i} = \sum_i |\chi_i\rangle_{\Omega_i} c_i \quad (2.50)$$

L'opérateur Γ est linéaire donc les coefficients sont des fonctions linéaires définies par l'équation 2.51 :

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_i \rangle \quad (2.51)$$

Les \tilde{p}_i sont des projecteurs et il existe une fonction projecteur pour chaque pseudo-onde partielle $|\tilde{\chi}_i\rangle$.

Par conséquent, nous avons maintenant l'expression de la fonction d'onde monoélectronique réelle $|\phi\rangle$ en fonction des $|\tilde{\phi}\rangle$, $|\chi_i\rangle$ et $|\tilde{\chi}_i\rangle$:

$$|\phi_i\rangle = |\tilde{\phi}_i\rangle - \sum_i |\tilde{\chi}_i\rangle c_i + \sum_i |\chi_i\rangle c_i \quad (2.52)$$

L'équation (2.52) est caractéristique de la méthode PAW. En effet, à l'intérieur des sphères PAW, la fonction d'onde monoélectronique ϕ_i est égale à la pseudo fonction d'onde $\tilde{\phi}_i$ à laquelle on ajoute une correction PAW locale. La méthode PAW peut être schématisée par la figure 2.6.

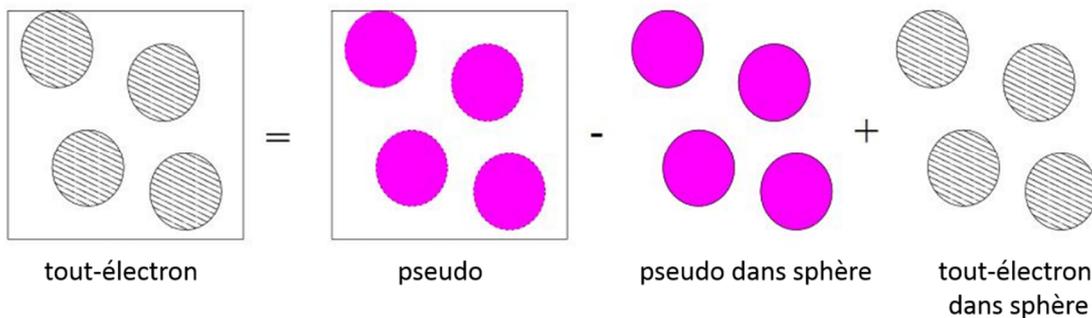


Figure 2.6: Représentation schématique de l'équation maîtresse de la méthode PAW.

2.1.5 Description du code de calcul VASP

Au cours de ce travail, nous avons utilisé le code de calcul VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) développé à l'Université de Vienne par G. Kresse, J. Furthmuller et J. Hafner [29-31]. Plusieurs fonctionnelles de la densité peuvent être utilisées dans le code VASP, on peut citer la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Perdew et Wang (PW91), de Ceperley et Alder (CA) [32], de Vosko-Wilk-Nusair (VWN). Pour nos calculs, nous avons utilisé la fonctionnelle de type GGA de Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE).

Le code est basé sur un formalisme d'ondes planes et de pseudopotentiels. Les pseudopotentiels employés dans cette étude sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 2.2 : Les principales caractéristiques des pseudopotentiels utilisés dans VASP.

Espèce atomique	Pseudopotentiel	Valence	Notation
Mo	PAW	$4s^2 4p^6 5s^2 4d^4$	Mo_sv_GW
P	PAW	$3s^2 3p^3$	O_GW
O	PAW	$2s^2 2p^4$	P_GW
Ag	PAW	$4s^1 3d^{10}$	Ag_sv_GW
Na	PAW	$2s^2 2p^6 3s^1$	Na_sv_GW
Rb	PAW	$4s^2 4p^6 5s^1$	Rb_sv_GW
Cs	PAW	$5s^2 5p^6 6s^1$	Cs_sv_GW
K	PAW	$3s^2 3p^6 4s^1$	K_sv_GW
Pb	PAW	$6s^2 6p^2 5d^{10}$	Pb_d_GW
Bi	PAW	$6s^2 6p^3 5d^{10}$	Bi_d_GW
Y	PAW	$4s^2 4p^6 5s^2 4d^1$	Y_sv_GW
Zr	PAW	$4s^2 4p^6 5s^2 4d^2$	Y_sv_GW

VASP est un logiciel de calcul largement employé pour le calcul de paramètres RMN car la méthode PAW permet de reconstituer la réponse tout-électron. L'approximation des électrons de cœur gelés est levée. La résolution de l'équation de Schrodinger est réalisée pour un nombre discret de points-k générés par la méthode de Monkhorst et Pack. L'intégration des états occupés peut être réalisée par la méthode des tétraèdres [33]. L'algorithme de Davidson-Block permet de résoudre les équations de Kohn-Sham par une méthode itérative de diagonalisation de la matrice [34]. La méthode de Broyden-Pulay [35-36] a été utilisée pour mixer la densité de charges au cours des itérations auto-cohérentes.

Les forces agissant sur les ions sont calculées par le théorème de Hellmann-Feynman [37]. L'optimisation de la géométrie se fait par une méthode de gradient conjugué. La figure 2.7 est un schéma simplifié de la méthode auto-cohérente du programme VASP :

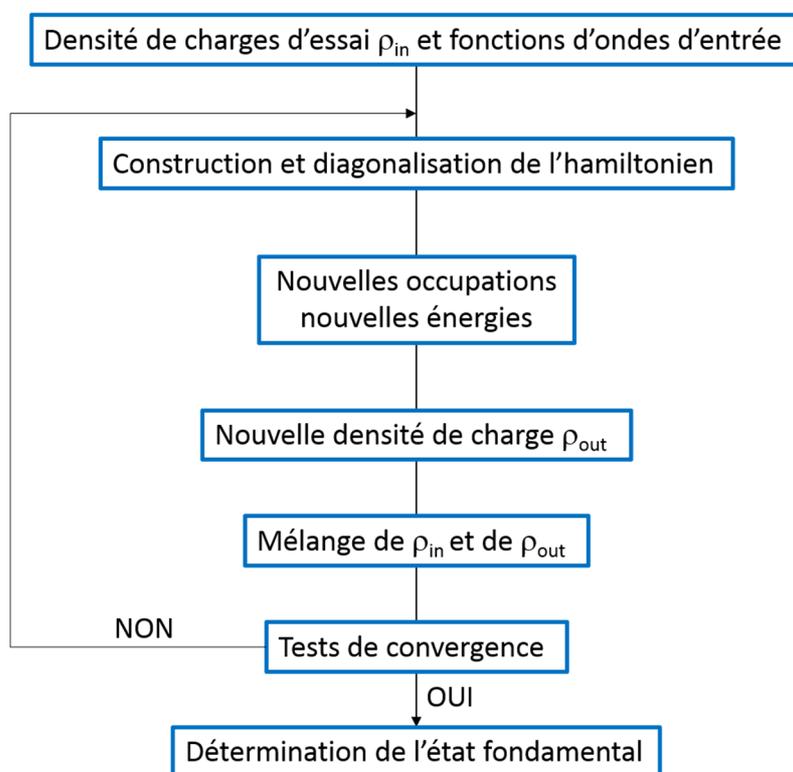


Figure 2.7: Principe de la méthode auto-cohérente du programme VASP.

2.2 Approches moléculaires

Gaussian, Gamess et ADF sont des logiciels de calculs de chimie quantique qui utilisent des orbitales atomiques (OA) pour représenter la fonction d'onde. Des fonctions mathématiques de type Slater (STO) ou gaussiennes (GTO) permettent de représenter les OA.

Les fonctions de Slater :

Les fonctions de type Slater ont la forme suivante :

$$\chi_{\xi, lx, ly, lz}(x, y, z) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\xi r} \quad (2.53)$$

N est une constante de normalisation, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ est une harmonique sphérique, r est la distance entre l'électron et le noyau et le paramètre ξ est lié à la taille de l'orbitale. La partie radiale est caractérisée par une dépendance en r de l'exponentielle qui est à l'origine de la bonne représentation de la fonction d'onde des atomes d'hydrogène. En revanche, les STO sont difficiles à intégrer pour les molécules contenant plus de deux atomes.

Les fonctions gaussiennes :

Les fonctions de type gaussiennes peuvent être décrites par des coordonnées cartésiennes (équation 2.54) ou des coordonnées polaires (équation 2.55).

$$\chi_{\xi,l_x,l_y,l_z}(x,y,z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\xi r^2} \quad (2.54)$$

$$\chi_{\xi,l_x,l_y,l_z}(r,\theta,\varphi) = N Y_{l,m}(\theta,\varphi) r^{2n-2-l} e^{-\xi r^2} \quad (2.55)$$

La somme $l_x + l_y + l_z$ définit la forme de l'orbitale. En effet, si cette somme est égale à 0, les fonctions gaussiennes représenteront des orbitales de type s. Les STO décrivent mieux le comportement des orbitales 1s. Ceci s'explique par la dépendance en r^2 de la partie radiale. Néanmoins, les GTO sont privilégiées par le logiciel Gaussian car elles sont plus efficaces d'un point de vue calculatoire. En effet, le produit de deux gaussiennes centrées respectivement sur A et sur B est une gaussienne dont le centre est le barycentre des points A et B, de plus les intégrales sont plus faciles à calculer. Les fonctions gaussiennes sont aujourd'hui très sophistiquées. Dans un premier temps, les orbitales atomiques étaient représentées par le nombre de fonctions de base suffisant pour contenir tous les électrons de l'atome neutre. C'est la base minimale. Puis toutes les fonctions de base ont été multipliées par deux, trois, quatre, etc... Ces ensembles forment les bases double, triple ou quadruple zeta (DZ, TZ, QZ). Une base étendue augmente la précision des résultats mais le coût calculatoire est également allongé de manière exponentielle. Dans un troisième temps, des fonctions supplémentaires ou de polarisation avec une symétrie différente (moment angulaire supérieur) permettent d'améliorer la description des liaisons chimiques et de mieux reproduire la distribution électronique. Par exemple, l'atome d'hydrogène peut être représenté par une fonction de type 1s et de type 2p. Ces fonctions sont exprimées par les termes DZP, TZP, QZP etc... Des fonctions augmentées ou diffuses sont utilisées pour décrire des systèmes anioniques ou des systèmes ayant des liaisons H. La précision d'un calcul n'augmente pas linéairement avec la taille de la base, il est donc indispensable de tester des bases prenant en compte les différentes fonctions précitées.

Les bases de type gaussiennes contractées :

Différentes approches ont été utilisées pour réduire le temps de calcul. Celui-ci dépend principalement de la description des orbitales de cœur car un nombre important de fonctions est nécessaire pour reproduire le comportement des orbitales au voisinage du noyau. Des combinaisons linéaires d'orbitales primitives de type gaussienne (PGTO) forment des GTO contractées (CGTO) (équation 2.56).

$$\chi(CGTO) = \sum_i^k a_i \chi_i(PGTO) \quad (2.56)$$

Aldrich et al. [38-39] ont notamment exploité ce concept pour séparer les fonctions permettant de décrire les orbitales de cœur et les fonctions représentant les orbitales de valence. Ce sont les fonctions DZV, TZV ou QZV. Les bases de Pople utilisent également cette démarche. Elles sont de la forme k-lmnG. Le terme k est relatif au nombre de fonctions gaussiennes primitives qui représentent les orbitales de cœur. Les termes l,m voire n donnent le nombre de fonctions gaussiennes représentant les orbitales de valence. La base 6-31G a été construite comme suit : une fonction gaussienne contractée composée par 6 GTO pour décrire les orbitales de cœur et deux fonctions gaussiennes contractées constitués par trois et une GTO respectivement. (6-31G, 6-311G, polarisation, diffusion).

3 Calcul des paramètres RMN

Dans les sections précédentes, nous avons décrits les différentes approches permettant de calculer la structure électronique d'un système moléculaire ou périodique. Cette partie sera consacrée aux calculs du tenseur de gradient de champ électrique et du tenseur d'écrantage. La méthode GIPAW a principalement été employée pour les calculs de paramètres RMN des molybdophosphates cristallisés. La méthode GIAO basée sur une approche moléculaire a également été utilisée au cours de ces travaux de thèse.

3.1 Calcul du gradient de champ électrique

L'approche PAW a été appliquée au calcul de nombreuses propriétés dépendantes des électrons de cœur comme les interactions RMN. L'interaction entre le gradient de champ électrique (EFG) et le moment quadripolaire Q d'un noyau ayant un spin $I > 1/2$ définit l'interaction quadripolaire. La connaissance du tenseur EFG (V_{ij}) de rang 2 fournit toutes les informations sur cette interaction. Les composantes du tenseur EFG peuvent être calculées à partir de l'équation de Profeta [40] :

$$V_{ij} = \frac{\partial E_i(r)}{\partial r_j} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_{p=i,j,k} \frac{\partial E_p(r)}{\partial r_p} \quad (2.57)$$

$E_i(r)$ est la composante selon la direction i du champ électrique local à la position r . Ce terme peut être exprimé à partir de la densité électronique :

$$E_i(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|^3} (r_i - r'_i) dr' \quad (2.58)$$

En combinant les expressions 2.57 et 2.58 on obtient :

$$V_{ij} = \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|^3} \left[\delta_{ij} - 3 \frac{(r_i-r'_i)(r_j-r'_j)}{|r-r'|^2} \right] dr' \quad (2.59)$$

Le tenseur de gradient de champ électrique ne dépend que de la densité électronique. Dans le cas des systèmes périodiques, la méthode PAW permet de reconstruire la densité électronique « tout-électron ». Les temps de calcul sont moins coûteux que pour le tenseur d'écrantage.

3.2 Calcul du tenseur d'écrantage

3.2.1 Méthode GIPAW

L'approche GIPAW (Gauge Including Projector Augmented Wave) développée par Pickard et Mauri [41] en 2001 est une combinaison de la méthode de Mauri, Pfrommer et Louie [42] et de la méthode PAW. En effet, GIPAW allie la réduction du temps de calcul avec l'utilisation de pseudopotentiel et une précision des résultats avec la reconstitution de la réponse tout-électron.

3.2.1.1 Réponse linéaire

Soit un système isolant et diamagnétique soumis à l'application d'un champ magnétique \vec{B}_0 , l'écrantage provient uniquement de la densité de courant au premier ordre $j^{(1)}(r)$ induite par le mouvement des électrons dans une orbitale. Le champ magnétique $\vec{B}_{ind}(r)$ provient de ce déplacement électronique et son expression dépend de deux termes $\vec{B}_{ind}(r=0)$ et $\vec{B}_{ind}(r \neq 0)$. Le premier terme correspond à une contribution macroscopique liée principalement à des courants de surface. Ce terme peut alors être déterminé à partir de la forme et de la susceptibilité magnétique χ_m . Pour un échantillon de forme sphérique, le champ magnétique macroscopique induit s'écrit :

$$\vec{B}_{ind}(r = 0) = \frac{8\pi}{3} \chi_m \vec{B}_0 \quad (2.60)$$

Le second terme $\vec{B}_{ind}(r \neq 0)$ correspond au champ magnétique induit à l'échelle microscopique. La loi de Biot-Savart donne une expression de ce champ induit :

$$\vec{B}_{ind}(r) = -\vec{\sigma}(r) \vec{B}_0 = \frac{1}{c^2} \int \frac{j^{(1)}(r')(r-r')}{|r-r'|^3} dr' \quad (2.61)$$

Le calcul du tenseur d'écrantage revient à celui de $j^{(1)}(r)$ mais ce paramètre ne peut être déterminé en utilisant les approches précédemment développées car elles font intervenir des états

quantiques à l'état fondamental. Or, la réponse des électrons à l'application d'un champ magnétique extérieur implique des états excités de la matière pour laquelle la DFT ne peut s'appliquer. La théorie des perturbations est appliquée pour redéfinir les fonctions d'onde mono-électroniques Ψ du système soumis au champ magnétique \vec{B}_0 . Les champs magnétiques utilisés expérimentalement sont suffisamment faibles pour limiter l'expression des opérateurs et des fonctions d'ondes à l'ordre 1. C'est la théorie de la réponse linéaire.

La résolution de $j^{(1)}(r)$ fait intervenir l'opérateur de densité de courant $J(r)$ dont l'expression est :

$$J(r) = J_{para}^{(0)}(r) + J_{dia}^{(1)}(r) = \frac{p|r\rangle\langle r| + |r\rangle\langle r|p}{2} - \frac{\vec{A}(r)}{c} |r\rangle\langle r| \quad (2.62)$$

Le terme $\vec{A}(r)$ est le potentiel vecteur du champ \vec{B}_0 ou jauge.

D'après la théorie de la réponse linéaire, l'hamiltonien H , les fonctions d'ondes mono-électroniques et l'opérateur de la densité de courant peuvent s'écrire :

$$\widehat{H} = \widehat{H}^{(0)} + i\widehat{H}^{(1)} + o(B_0^2) \quad (2.63)$$

$$\Psi_i(r) = \Psi_i^{(0)}(r) + i\Psi_i^{(1)}(r) + o(B_0^2) \quad (2.64)$$

$$J(r) = J_{para}^{(0)}(r) + iJ_{dia}^{(1)}(r) + o(B_0^2) \quad (2.65)$$

$\widehat{H}^{(0)}$, $\Psi_i^{(0)}(r)$ et $J_{para}^{(0)}(r)$ sont respectivement l'hamiltonien, les fonctions d'ondes mono-électroniques et l'opérateur de densité de courant du système non perturbé (non soumis à B_0). $\widehat{H}^{(1)}$, $\Psi_i^{(1)}(r)$ et $J_{dia}^{(1)}(r)$ sont respectivement les réponses au premier ordre de l'hamiltonien, des fonctions d'onde mono-électroniques et de l'opérateur de densité de courant.

3.2.1.2 Problème de jauge

Le problème dans l'évaluation de la densité de courant induite $j^{(1)}(r)$ provient de la définition de la jauge $\vec{A}(r)$. Ce paramètre est relié au champ magnétique B_0 par l'expression :

$$\vec{B}_0 = \nabla \wedge \vec{A}(r) \quad (2.66)$$

$\vec{A}(r)$ peut également être déterminé par l'expression de la jauge symétrique :

$$\vec{A}(r) = \frac{1}{2} \vec{B}_0 \times (r - R) \quad (2.67)$$

R est appelé l'origine de la jauge.

Le potentiel vecteur n'est pas défini de manière unique car un potentiel scalaire λ peut être introduit de façon à ce que $\vec{A}'(r)$ donne le même champ magnétique \vec{B}_0 . L'expression 2.79 est appelée transformation de jauge :

$$\vec{A}'(r) = \vec{A}(r) - \nabla\lambda \quad (2.68)$$

Le champ magnétique extérieur B_0 n'est pas affecté par le choix de la jauge mais ceci est différent pour d'autres observables comme la densité de courant induit $j^{(1)}(r)$. En effet, lorsqu'on s'éloigne de l'origine de la jauge, les termes de courants divergent. Les termes $J_{para}^{(0)}(r)$ et $J_{dia}^{(1)}(r)$ tendent vers l'infini lorsque le paramètre $|r - R|$ tend vers l'infini. Le problème de jauge intervient lors de la reconstruction de la réponse tout-électron de la méthode PAW. Celle-ci n'est plus invariante par translation à moins d'utiliser une infinité de projecteurs. Pickard et Mauri ont alors introduit l'opérateur de transformation de τ_B dépendant du champ :

$$\tau_B = 1 + \sum_{i,j} e^{\frac{ir \cdot (R_i \times \vec{B}_0)}{2c}} [|\chi_{i,j} \rangle - |\widetilde{\chi}_{i,j} \rangle] \langle \widetilde{p}_{i,j} | e^{\frac{-ir \cdot (R_i \times \vec{B}_0)}{2c}} \quad (2.69)$$

R_i est le centre de la région d'augmentation du noyau i . Dans cette équation, le facteur de phase $e^{\frac{ir \cdot (R_i \times \vec{B}_0)}{2c}}$ introduit dans la méthode GIAO [43] (Gauge Including Atomic Orbital) permet d'assurer l'invariance de la jauge des fonctions de base. Dans l'approche GIPAW, ces facteurs de phase interviennent dans l'opérateur de reconstruction alors que dans la méthode GIAO (présentée dans la partie 3.2.2) le facteur de phase intervient dans l'expression des fonctions de base.

La détermination de la constante d'écran est coûteuse en temps de calcul car elle n'est pas directe. Il faut dans un premier temps définir la densité de courant de cycle $j^{(1)}(r)$. De plus, la précision des résultats dépend fortement du nombre d'ondes planes utilisés (donc de l'énergie de coupure) pour former les fonctions d'onde. La convergence de l'écrantage doit donc être testée sur une large gamme d'énergie de coupure.

3.2.2 La méthode GIAO

Différentes approches ont été développées pour résoudre le problème de l'invariance de la jauge. Pour l'approche moléculaire, les méthodes IGLO [44-45], GIAO, IGAIM [46] et CSGT [47-48] sont les plus couramment employés. Nous nous limiterons à la description de la méthode GIAO que nous avons utilisée lors de nos calculs.

Les fonctions de base (ou orbitale atomique) du système non perturbée $\chi_i^{(0)}(\mathbf{r})$ sont modifiées par un facteur de phase dépendant de l'origine de la jauge :

$$\chi_i^{(0)}(\mathbf{r}) = e^{\frac{i\mathbf{r} \cdot (\mathbf{R} \times \mathbf{B}_0)}{2c}} \chi_i^{(0)}(\mathbf{r}) \quad (2.70)$$

\mathbf{R} est le centre géométrique de l'orbitale atomique. L'origine de la jauge est la position des noyaux. Ces nouvelles fonctions de base sont des orbitales de London [49]. Les observables calculés à partir de la fonction d'onde conservent leur invariance par translation.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les aspects théoriques de la spectroscopie RMN et des méthodes de calculs de mécanique quantique. La méthode de Hartree-Fock permet de passer d'un problème à N particules à N problèmes à une particule. La réduction de cette problématique fait intervenir des approximations. La DFT a été développée pour calculer la densité électronique de systèmes contenant une centaine d'atomes. De plus, il a été démontré que les paramètres RMN pouvaient être déterminés à partir de la connaissance de sa densité électronique.

Références

1. E. M. Purcell, "Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid," *Phys. Rev.*, vol. 69, no. 681, pp. 37–38, 1946.
2. F. Bloch, "Nuclear induction," *Physica*, vol. 17, no. 3–4, pp. 272–281, 1951.
3. R. R. Ernst and W. A. Anderson, "Application of fourier transform spectroscopy to magnetic resonance," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 37, no. 1, pp. 93–102, 1966.
4. M. H. Levitt, *Spin dynamics*, Wiley, 2008.
5. U. Haeberlen, *High Resolution NMR in Solids*, Academic Press, 1976.
6. M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Ann. Phys.*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
7. D. R. Hartree, "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and Methods," *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 89–110, 1928.
8. V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 61, no. 1–2, pp. 126–148, 1930.
9. W. Pauli, "Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 36, no. 5, pp. 336–363, 1926.
10. J. C. Slater, "Atomic shielding constants," *Phys. Rev.*, vol. 36, no. 1, pp. 57–64, 1930.
11. P. O. Lowdin, "Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction," *Phys. R.*, vol. 97, no. 6, pp. 1474–1489, 1955.
12. L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 23, no. 5, pp. 542–548, 1927.
13. E. FERMI, "A Statistical Method for the Determination of Some Atomic Properties and the Application of this Method to the Theory of the Periodic System of Elements," *Zeitschrift für Physik*, pp. 73–79, 1928.
14. P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3, pp. 864–871, 1964.
15. W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Int. J. Dermatol.*, vol. 140, pp. 1133–1138, 1965.
16. T. Charpentier, "The PAW/GIPAW approach for computing NMR parameters: A new dimension added to NMR study of solids," *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 40, no. 1, pp. 1–20, 2011.

17. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Can. J. Phys.*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
18. J. P. Perdew and Y. Wang, "Erratum: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy " *Phys. Rev. B*, vol. 98, no. 7, pp. 244–249, 2018.
19. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
20. A. D. Becke, "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, 1993.
21. A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, 1993.
22. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, "Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 45, pp. 11623–11627, 1994.
23. J. D. Pack and H. J. Monkhorst, "Special points for Brillouin-zone integrations" *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 4, pp. 1748–1749, 1977.
24. J. C. Phillips and L. Kleinman, "New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules," *Phys. Rev.*, vol. 116, no. 2 pp. 287–294, 1959.
25. D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, "Norm-Conserving Pseudopotentials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, no. 20, pp. 1494–1497, 1979.
26. N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 3, pp. 1993–2006, 1991.
27. D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Rapid Commun.*, vol. 41, no. 11, pp. 7892–7895, 1990.
28. P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.
29. G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
30. G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996.
31. G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, 1993.
32. B. J. Alder and D. Ceperley, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, pp. 566–569, 1980.

33. P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 23, pp. 16223–16233, 1994.
34. E. R. Davidson, "The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices," *J. Comput. Phys.*, vol. 17, no. 1, pp. 87–94, 1975.
35. P. Pulay, "Convergence Acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration," *Exp. Mech.*, vol. 73, no. 2, pp. 393–398, 1980.
36. D. D. Johnson, "Modified Broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 18, pp. 12807–12813, 1988.
37. R. P. Feynman, "Forces on Molecules," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 4, pp. 340–343, 1939.
38. A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, "Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr," *J. Chem. Phys.*, vol. 97, no. 4, pp. 2571–2577, 1992.
39. A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs, "Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr," *J. Chem. Phys.*, vol. 100, no. 8, pp. 5829–5835, 1994.
40. M. Profeta, F. Mauri, and C. J. Pickard, "Accurate first principles prediction of ^{17}O NMR parameters in SiO_2 : Assignment of the zeolite ferrierite spectrum," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 2, pp. 541–548, 2003.
41. C. J. Pickard and F. Mauri, "All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts," *Phys. Rev. B*, vol. 63, pp. 1–13, 2001.
42. F. Mauri, B. G. Pfroemer, and S. G. Louie, "Ab initio theory of NMR chemical shifts in solids and liquids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 26, pp. 5300–5303, 1996.
43. P. Taylor and R. Ditchfield, "Self-consistent perturbation theory of diamagnetism," *Mol. Phys.*, vol. 27, no.4, pp. 789–807, 1974.
44. V. G. Malkin, O. L. Malkina, and D. R. Salahub, "Calculations of NMR shielding constants by uncoupled density functional theory," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 204, no. 1–2, pp. 80–86, 1993.
45. V. G. Malkin, O. L. Malkina, and D. R. Salahub, "Calculations of NMR shielding constants beyond uncoupled density functional theory. IGLO approach," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 204, no. 1–2, pp. 87–95, 1993.
46. T. A. Keith, "Calculation of magnetic response properties using atoms in molecules," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 194, no. 1, pp. 1–8, 1992.
47. T. A. Keith and R. F. W. Bader, "Calculation of magnetic response properties using a continuous set of gauge transformations," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 2, no. 1, 1993.
48. J. R. Cheeseman *et al.*, "A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors shielding tensors," *J. Chem. Phys.*, vol. 104, no.14, pp 5496-5509, 1996.
49. F. London, "Théorie Quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques," *J. Phys.*, vol. 10, pp. 399–409, 1927.

Chapitre 3 : RMN ^{95}Mo appliquée aux molybdophosphates cristallisés

1 Introduction

L'une des particularités de la structure locale des phosphomolybdates est la distorsion importante des octaèdres MoO_6 liée à un effet Jahn-Teller du second ordre [1]. En effet la structure électronique du Mo est $[\text{Kr}] 5d^5 4s^1$. Dans les phases que l'on a étudiées, le molybdène est dans son état d'oxydation le plus élevé (6^+). Les orbitales d sont donc vides (d^0) et basses en énergie. L'effet Jahn-Teller s'explique par le couplage entre les orbitales d vides du métal de transition Mo avec les orbitales p occupées des ligands oxygènes.

Parmi les métaux de transition avec une structure électronique d^0 , le décalage du cation Mo^{6+} par rapport au centre de l'octaèdre est l'un des plus importants [2]. Halasyamani [3] a quantifié le décentrage de Mo en définissant le paramètre Δ_d qui prend en compte les six distances Mo-O et la déviation des angles O-Mo-O par rapport à un angle à 180° en ne considérant que les atomes d'oxygènes opposés de l'octaèdre MoO_6 . Pour $\Delta_d > 0,8$ le décentrage est important. Le décentrage se fait selon trois directions préférentielles : Mo se déplace vers une arête (distorsion de type C_2 [110]), Mo se déplace vers un sommet (distorsion de type C_4 [001]), Mo se déplace vers une face (distorsion de type C_3 [111]). Ces distorsions donnent des distributions différentes des liaisons Mo-O. En effet, une distorsion de type C_2 donnent deux distances courtes, deux distances intermédiaires et deux distances longues. Une distorsion de type C_3 donnent trois distances courtes et trois distances longues et une distorsion de type C_4 forme un octaèdre avec une distance courte, quatre distances intermédiaires et une distance longue. La distorsion des octaèdres est la force motrice de propriétés telles que les effets piézoélectrique, ferroélectrique et l'optique non linéaire. En revanche, les tétraèdres MoO_4 sont plus réguliers.

La caractérisation de la matière de l'échelle atomique à un ordre à longue distance permet de mieux comprendre les propriétés de ces structures et de développer des matériaux présentant des propriétés innovantes. La RMN du ^{95}Mo est une technique attractive pour sonder la matière à l'échelle locale comme par exemple la distorsion des octaèdres MoO_6 et des tétraèdres MoO_4 . Cet isotope possède une large gamme de déplacement chimique (~ 8000 ppm) ce qui le rend sensible à des variations subtiles de structure. De plus, l'isotope ^{95}Mo est un noyau quadripolaire, ce qui veut dire qu'il est soumis à l'interaction quadripolaire entre le gradient de champ électrique, noté eq , et le moment quadripolaire du noyau, Q . Cette interaction est l'une des plus

importantes en RMN des solides car elle permet souvent d'obtenir des informations importantes sur la structure locale autour d'un atome donné.

Cependant, ^{95}Mo est un isotope difficile à observer car le rapport gyromagnétique est faible ($\gamma = -1.751 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$). Le terme noyau bas- γ est utilisé pour décrire les noyaux qui possèdent une fréquence de Larmor inférieur à 40 MHz pour un champ magnétique $B_0 = 9,4 \text{ T}$. L'abondance naturelle est également faible (15,72%). Toutes ces caractéristiques font du molybdène un noyau peu sensible en RMN. De plus, le moment quadripolaire ($Q = -22 \text{ mb}$) est modéré mais suffisamment large pour provoquer un élargissement quadripolaire au second ordre des raies de résonance, même en conditions de rotation à l'angle magique (MAS). La résolution est forcément atténuée, ce qui peut conduire à une perte d'informations sur les différents sites. Pour finir, le temps de relaxation longitudinal T_1 , généralement élevé pour le ^{95}Mo , entraîne des longs temps d'acquisition. Tout ceci explique le peu de données publiées en RMN ^{95}Mo des solides.

Lors de notre étude, la complexité des spectres et la difficulté à les interpréter, nous ont poussés à calculer les paramètres RMN avec une approche périodique. La méthode GIPAW est couramment employée par la communauté RMN depuis son développement par Pickard et Mauri [4] en 2001. Les calculs de type théorie fonctionnelle de la densité (DFT) sont aujourd'hui un outil indispensable pour l'interprétation des spectres et pour relier les paramètres RMN aux paramètres structuraux.

2 Description structurale

2.1 Structures présentant des sites Mo en environnement *octaédrique*

2.1.1 Les phosphomolybdates de type Strandberg $\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$

Le composé inorganique $\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$ présente une réponse optique non linéaire aux rayonnements électromagnétiques [5]. La génération de seconde harmonique provient de l'absence de centre d'inversion au sein de la structure. La phase $\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$ de groupe d'espace C_{2221} cristallise dans une structure orthorhombique. Ce composé contient trois sites Rb, trois sites Mo cristallographiquement inéquivalents et un site P. L'unité de base de ce polyoxometalate est un cluster anionique $[\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}]^{4-}$ organisé en anneau. Cette unité est composée de cinq octaèdres MoO_6 liés par les sommets et les arêtes. Les anneaux sont associés par des liaisons covalentes P-O-P provenant du groupement diphosphate P_2O_7 . Les clusters anioniques forment des longues chaînes unidimensionnelles le long de l'axe a. En ce qui concerne les cations Rb^+ , ils se situent autour des anneaux pour compenser la charge négative. De par sa taille importante

(1,66 Å), le rubidium est entouré par dix atomes d'oxygène et forme un polyèdre RbO_{10} . La figure 3.1 est une représentation de la structure $\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$.

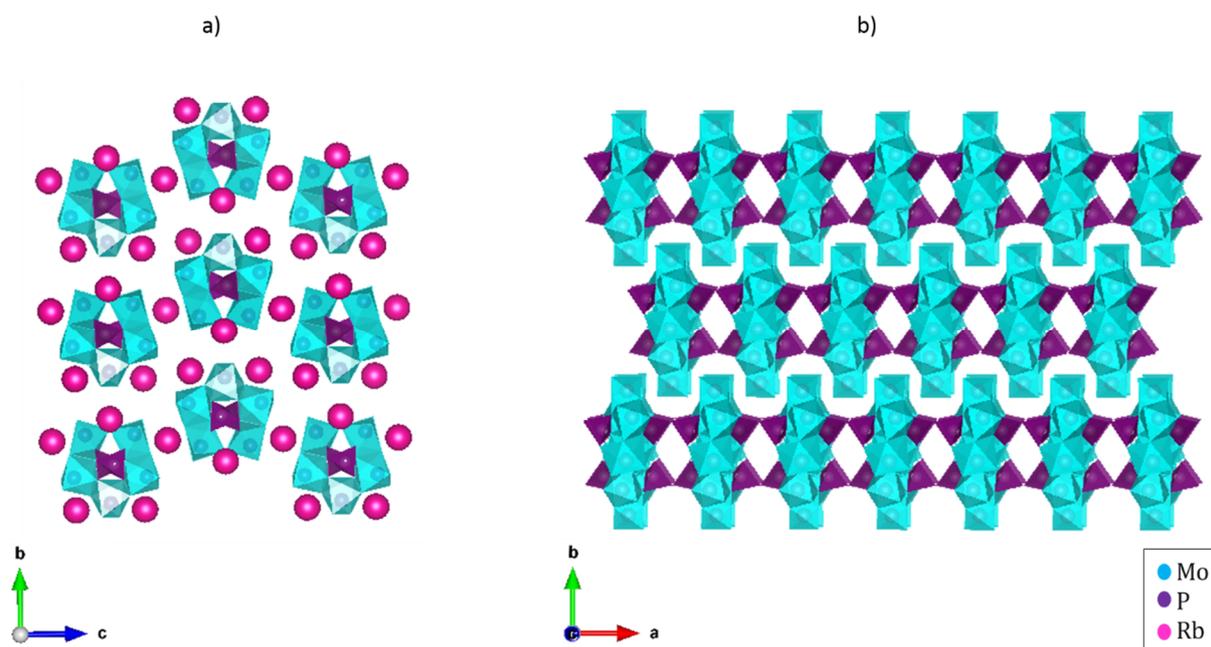


Figure 3.8: Représentation de la structure $\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$ (a) dans le plan bc (b) dans le plan ac . Les octaèdres MoO_6 sont représentés en bleu, les tétraèdres PO_4 en violet et les atomes de Rb en rose.

Les octaèdres MoO_6 subissent une forte distorsion de type C_2 (le métal de transition est déplacé vers une arête du plan équatorial de l'octaèdre). Les deux distances courtes $<1,7$ Å concernent des liaisons Mo-O terminal, les deux distances intermédiaires ($\sim 2,0$ Å) concernent des liaisons Mo-O-Mo alors que les deux distances longues $>2,2$ Å sont observées pour des liaisons Mo-O-P . Il est également intéressant de noter que la distribution des distances Mo-O des octaèdres est dissemblable. En effet, les six distances Mo-O sont différentes pour les octaèdres Mo1 et Mo3 alors que pour l'octaèdre Mo2 , seules trois distances ne sont pas équivalentes. Le tableau 1 regroupe les distances Mo-O obtenues à partir de la diffraction des rayons X sur un monocristal.

Tableau 3.3 : distances Mo-O de la structure $\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$ obtenues à partir des données expérimentales (DRX).

$\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$		
Mo1-O6 1,697 Å	Mo2-O9 1,703 Å	Mo3-O1 1,697 Å
Mo1-O7 1,707 Å	Mo2-O9 1,703 Å	Mo3-O10 1,706 Å
Mo1-O5 1,918 Å	Mo2-O8 1,903 Å	Mo3-O11 1,904 Å
Mo1-O8 1,945 Å	Mo2-O8 1,903 Å	Mo3-O5 1,913 Å
Mo1-O2 2,243 Å	Mo2-O4 2,289 Å	Mo3-O1 2,351 Å
Mo1-O4 2,346 Å	Mo2-O4 2,289 Å	Mo3-O2 2,440 Å

2.1.2 Les orthophosphates de molybdène AMoO_2PO_4

La structure des composés AMoO_2PO_4 est constituée de chaînes d'octaèdres MoO_6 et de tétraèdres PO_4 liés par les sommets. Les MoO_6 sont entourés par quatre tétraèdres PO_4 et les deux autres sommets sont libres. Les tétraèdres PO_4 sont également entourés par quatre MoO_6 . Cet assemblage de polyèdre forme un réseau tridimensionnel avec des tunnels à l'intérieur desquels les cations A^+ sont localisés. Il existe cependant deux structures doubles qui diffèrent par l'agencement des chaînes à longue distance.

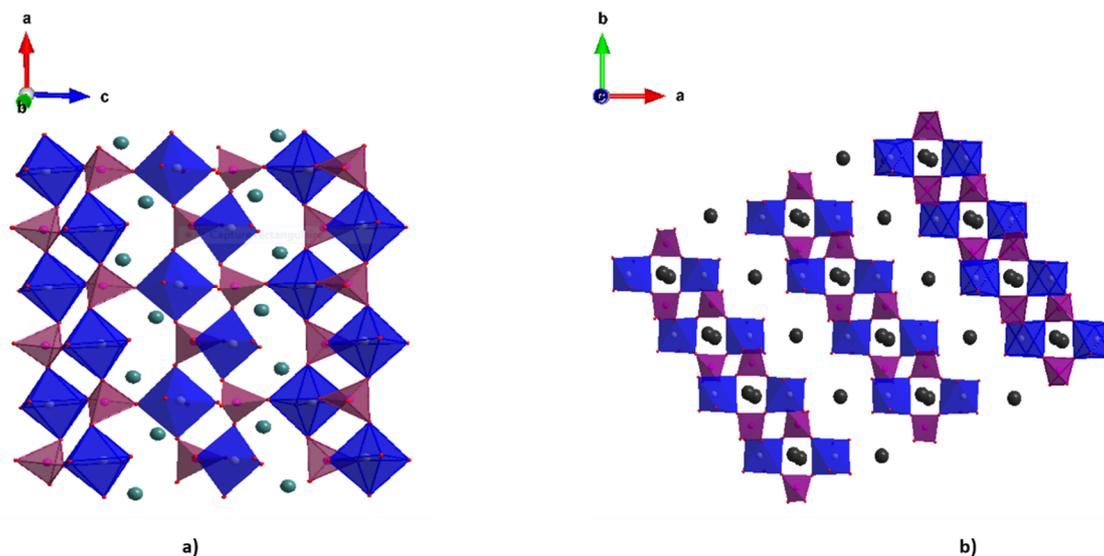


Figure 3.9: (a) Représentation dans le plan ac de la structure $\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$; (b) Représentation dans le plan ab de la structure $\text{CsMoO}_2\text{PO}_4$. Ces structures contiennent des octaèdres MoO_6 en bleu, des tétraèdres PO_4 en violet et des atomes de sodium et de césium respectivement en vert et en noir.

D'une part, les phases $\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$ [6], $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ [7] et $\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ [8] de groupe d'espace $\text{P}_{21/n}$ et de structure monoclinique contiennent deux sites Mo et deux sites P. Le réseau est rigide. En effet, deux chaînes de PO_4 et de MoO_6 sont liées le long de l'axe a formant un tunnel. Les différents tunnels sont connectés le long de l'axe c. Le volume moléculaire (V/Z) ne dépend pas du rayon du cation, ce qui prouve la rigidité de la structure. La figure 2 représente les deux structures de type AMoO_2PO_4 .

L'octaèdre MoO_6 subit une forte distorsion de type C_2 avec deux distances courtes ($<1,8\text{Å}$), deux distances intermédiaires ($\sim 2,0\text{Å}$) et deux distances longues ($\sim 2,2\text{Å}$). Les six distances Mo-O sont différentes pour les deux sites Mo (Cf. tableau 3.2).

D'autre part, les phases KMoO_2PO_4 [9], $\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$ [5] et $\text{CsMoO}_2\text{PO}_4$ [10] de groupe d'espace F_{ddd} et de structure orthorhombique contiennent un site Mo, un site P et un site A^+ . Contrairement aux premières structures modèles, les doubles chaînes MoO_6 et PO_4 orientées dans le plan [011] sont séparées les unes des autres. La structure est moins rigide, les tunnels s'adaptent au diamètre des cations et le volume moléculaire augmente avec la taille de l'ion A^+ . Les octaèdres MoO_6 subissent également une distorsion de type C_2 mais pour ces phases il n'existe que trois distances Mo-O différentes. Le tableau 3.2 regroupe les distances Mo-O des phases AMoO_2PO_4 .

Tableau 3.4: Distances Mo-O des phases AMoO_2PO_4 obtenus à partir des données expérimentales (DRX).

$\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$		$\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$		$\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$	
Mo1-O10 1,755Å	Mo2-O11 1,739Å	Mo1-O10 1,776Å	Mo2-O11 1,870Å	Mo1-O1 1,708Å	Mo2-O2 1,703Å
Mo1-O9 1,797Å	Mo2-O12 1,782Å	Mo1-O9 1,780Å	Mo2-O4 1,920Å	Mo1-O3 1,710Å	Mo2-O4 1,705Å
Mo1-O2 2,004Å	Mo2-O3 2,004Å	Mo1-O1 1,910Å	Mo2-O3 1,961Å	Mo1-O12 1,975Å	Mo2-O8 1,946Å
Mo1-O1 2,025Å	Mo2-O4 2,068Å	Mo1-O5 1,973Å	Mo2-O12 1,967Å	Mo1-O5 2,026Å	Mo2-O5 2,037Å
Mo1-O5 2,112Å	Mo2-O8 2,155Å	Mo1-O2 1,977Å	Mo2-O8 2,091Å	Mo1-O2 2,119Å	Mo2-O9 2,144Å
Mo1-O7 2,197Å	Mo2-O6 2,200Å	Mo1-O7 2,040Å	Mo2-O6 2,165Å	Mo1-O7 2,132Å	Mo2-O6 2,251Å

$\text{CsMoO}_2\text{PO}_4$	KMoO_2PO_4	$\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$
Mo1-O1 1,686Å	Mo1-O3 1,692Å	Mo1-O3 1,692Å
Mo1-O1 1,686Å	Mo1-O3 1,692Å	Mo1-O3 1,692Å
Mo1-O2 1,982Å	Mo1-O2 1,979Å	Mo1-O1 1,986Å
Mo1-O2 1,982Å	Mo1-O2 1,979Å	Mo1-O1 1,986Å
Mo1-O3 2,191Å	Mo1-O1 2,191Å	Mo1-O2 2,199Å
Mo1-O3 2,191Å	Mo1-O1 2,191Å	Mo1-O2 2,199Å

Dans un premier temps, ces phases ont été choisies pour déterminer l'aptitude des paramètres RMN ^{95}Mo à décrire des modifications subtiles de structure locale. En effet, à l'échelle locale Mo possède le même nombre de coordination et le même degré d'oxydation. En revanche, l'importance de la distorsion des MoO_6 et la distribution des distances Mo-O diffèrent d'une phase à une autre.

2.2 Structures présentant des sites Mo en environnement *tétraédrique*

Les phases contenant des atomes de molybdène en environnement tétraédrique ont été choisies pour prendre en compte des MoO_4 faiblement distordus (sel de molybdate) et des tétraèdres avec une déformation plus prononcée (molybdophosphates). L'influence d'éléments lourds comme Y ou Bi à proximité des MoO_4 a également été étudiée. Hanna *et al.* [11] ont observé que l'interaction entre ^{93}Nb et ces atomes était responsable de valeurs de C_Q et/ou de δ_{CSA} singulières. L'évolution des paramètres RMN ^{95}Mo en fonction de la coordination du métal de transition sera suivie avec attention.

2.2.1 $\text{Rb}_2\text{BiMoO}_4\text{PO}_4$ et $\text{Na}_2\text{YMoO}_4\text{PO}_4$

Cette famille de composés est étudiée pour ces propriétés de photoluminescence [12-13]. Les composés $\text{Rb}_2\text{BiMoO}_4\text{PO}_4$ et $\text{Na}_2\text{YMoO}_4\text{PO}_4$ sont isostructuraux et cristallisent dans une structure orthorhombique (I_{bca}). La multiplicité de la maille est 8. Ces structures sont constituées par un enchaînement de BiO_8 (ou YO_8) liés par des arêtes le long de l'axe c. Un réseau bidimensionnel est formé par les connexions entre les arêtes de ces polyèdres et les tétraèdres PO_4 le long de l'axe b. Les tétraèdres MoO_4 sont liés par les sommets à deux BiO_8 (ou YO_8). Tous ces composés ne contiennent qu'un site cristallographique Mo. Les alcalins occupent les espaces libres de la structure et sont entourés par huit atomes d'oxygènes. La figure 3 est une représentation structurale de ces deux phases.

2.2.2 Le composé $\text{Zr}_2\text{MoO}_4(\text{PO}_4)_2$

Le composé $\text{Zr}_2\text{MoO}_4(\text{PO}_4)_2$ [14] a des propriétés thermiques particulières car la maille se contracte sous l'effet de l'agitation thermique. Ce comportement à haute température est dénommé expansion thermique négative. Ces solides cristallins sont recherchés pour contrôler le coefficient d'expansion thermique de matériaux composites. La phase $\text{Zr}_2\text{MoO}_4(\text{PO}_4)_2$ est orthorhombique (P_{nca}) jusqu'à 127°C . La multiplicité de la maille est 4. Cette structure contient un site Mo et un site P. Ce réseau flexible est composé par un enchaînement d'octaèdres ZrO_6 et de tétraèdres PO_4 et MoO_4 liés par les sommets. Chaque MoO_4 est entouré par quatre ZrO_6 .

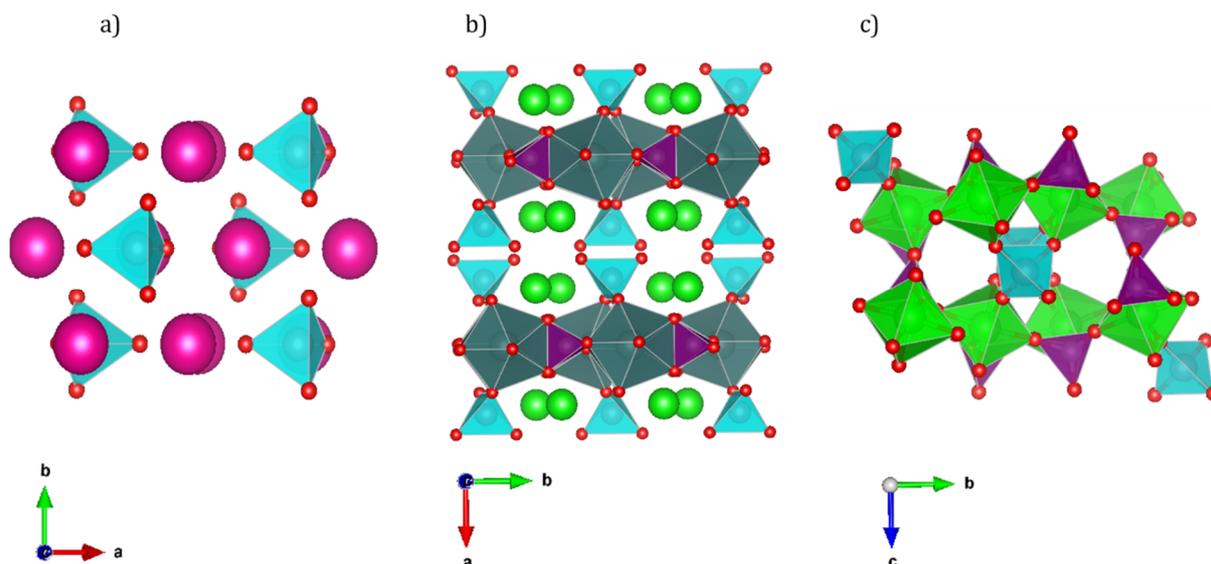


Figure 3.10: Représentation de la structure a) Rb_2MoO_4 , b) $\text{Na}_2\text{YMoO}_4\text{PO}_4$ et c) $\text{Zr}_2\text{MoO}_4(\text{PO}_4)_2$. Les tétraèdres MoO_4 sont bleu clair, les tétraèdres PO_4 sont violet, les dodécaèdres YO_8 sont représentés en gris, Les octaèdres ZrO_6 sont vert et les atomes de Rb et de Na sont respectivement rose et vert.

2.2.3 Les sels de molybdate Rb_2MoO_4 et Cs_2MoO_4

Les sels de molybdate font partie d'une famille de matériaux très étudiés pour leurs propriétés ferroélectriques. A basse température ($<550^\circ\text{C}$), ces composés cristallisent dans une maille orthorhombique (P_{nma}) [15-16]. La multiplicité de la maille est 4. Les tétraèdres partagent des arêtes avec les dodécaèdres RbO_8 ou CsO_8 .

Certaines données cristallographiques des structures étudiées sont regroupées dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3: Données cristallographiques des structures étudiées

composé	Groupe d'espace	Coordination Mo	Nombre de sites Mo
$\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$	C_{2221}	6	3
$\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$	$\text{P}_{21/c}$	6	2
$\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$	$\text{P}_{21/n}$	6	2
$\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$	$\text{P}_{21/n}$	6	2
KMoO_2PO_4	F_{ddd}	6	1
$\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$	F_{ddd}	6	1
$\text{CsMoO}_2\text{PO}_4$	F_{ddd}	6	1
$\text{Na}_2\text{YMoO}_4\text{PO}_4$	I_{bca}	4	1
$\text{Rb}_2\text{BiMoO}_4\text{PO}_4$	I_{bca}	4	1
$\text{Zr}_2\text{MoO}_4(\text{PO}_4)_2$	P_{nca}	4	1
Rb_2MoO_4	P_{nma}	4	1
Cs_2MoO_4	P_{nma}	4	1

3 Matériels et Méthodes

3.1 Conditions expérimentales des analyses RMN

3.1.1 RMN ^{95}Mo

Les spectres RMN ^{95}Mo ont été obtenus à partir de spectromètres à des champs magnétiques de 9,4 T, 18,8 T et 21,1 T, soit en conditions statiques de l'échantillon ou pour des vitesses variables de rotation de l'échantillon à l'angle magique. Cette approche doit permettre d'extraire les paramètres RMN isotropes et anisotropes, δ_{iso} , δ_{CSA} , η_{CS} , C_Q et η_Q , ainsi que les angles d'Euler (α , β , γ) représentant l'orientation entre le tenseur de couplage quadripolaire et le tenseur de déplacement chimique.

Les mesures à 9,4 T ont été réalisées avec une sonde MAS-7mm qui permet de sonder des noyaux bas- γ comme le molybdène dont la fréquence de Larmor à ce champ magnétique est de 26 MHz. Les acquisitions sont effectuées en condition statique et les spectres sont référencés avec le composé Na_2MoO_4 liquide (signal ^{95}Mo à 0 ppm). Etant donné la largeur importante attendue des spectres, la séquence QCPMG [17-18] est utilisée pour améliorer le rapport signal/bruit. La relaxation transverse (T_2) de nos composés étant très variable, le nombre d'échos pouvant être accumulé varie de 40 à 4000. Dans le dernier cas, l'utilisation de la séquence QCPMG conduit à un gain important de la sensibilité.

Les mesures à haut champ ont été effectuées avec un spectromètre ayant un champ magnétique de 18,8 T et une console Avance III, cette fois-ci en conditions de rotation de l'échantillon à l'angle magique. Une sonde 3.2 mm confectionnée pour l'étude des noyaux bas- γ , a permis d'acquérir des spectres avec une vitesse de rotation de 20 kHz. Une séquence DFS-QCPMG a été utilisée pour améliorer la sensibilité.

Les spectres ont été traités à l'aide du logiciel Topspin 3.2. Deux méthodes ont été utilisées. D'une part, la transformée de Fourier est directement appliquée sur la FID, ce qui explique la forme des spectres avec une succession de spikelets. D'autre part, la transformée de Fourier est appliquée à la somme des échos, dans ce cas l'enveloppe totale du spectre est visible.

3.1.2 RMN ^{31}P

L'isotope ^{31}P est un noyau à spin nucléaire $I=1/2$, son abondance naturelle est de 100% et le rapport gyromagnétique est élevé ($\gamma=108,291.10^6 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$). Ces caractéristiques font du phosphore un noyau couramment observé en RMN des solides. Pour étudier ce noyau, nous avons

utilisé un spectromètre avec un champ magnétique de 9,4 T et une sonde de 4mm HX. La séquence utilisée est une simple impulsion radiofréquence correspondant à un basculement de l'aimantation macroscopique d'un angle $\pi/4$ suivi d'un temps de relaxation de 60 s.

3.2 Méthode de calculs

3.2.1 Approche périodique

Optimisation des structures :

Dans un premier temps, l'approche périodique a été utilisée pour l'optimisation des structures et le calcul des paramètres RMN. Les calculs ont été effectués avec le logiciel VASP 5.4.4 [19-21]. Les pseudopotentiels PAW [22] employés et la structure électronique de valence des atomes contenus dans nos structures modèles sont regroupés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Les principales caractéristiques des pseudopotentiels utilisés dans VASP.

Espèce atomique	Pseudopotentiel	Valence	Notation
Mo	PAW	$4s^2 4p^6 5s^2 4d^4$	Mo_sv_GW
P	PAW	$3s^2 3p^3$	O_GW
O	PAW	$2s^2 2p^4$	P_GW
Ag	PAW	$4s^1 3d^{10}$	Ag_sv_GW
Na	PAW	$2s^2 2p^6 3s^1$	Na_sv_GW
Rb	PAW	$4s^2 4p^6 5s^1$	Rb_sv_GW
Cs	PAW	$5s^2 5p^6 6s^1$	Cs_sv_GW
K	PAW	$3s^2 3p^6 4s^1$	K_sv_GW
Pb	PAW	$6s^2 6p^2 5d^{10}$	Pb_d_GW
Bi	PAW	$6s^2 6p^3 5d^{10}$	Bi_d_GW
Y	PAW	$4s^2 4p^6 5s^2 4d^1$	Y_sv_GW
Zr	PAW	$4s^2 4p^6 5s^2 4d^2$	Y_sv_GW

Au cours de nos calculs, la fonctionnelle de type GGA développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [23] a été utilisée. Tout d'abord, les calculs ont été effectués à partir des fichiers .cif de la base de données Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). La précision des données cristallographiques dépend des méthodes de diffraction (rayons X ou neutrons par exemple) et de la forme des matériaux (poudre ou monocristal). Ensuite, la relaxation de la position des atomes et/ou des paramètres de maille a permis de trouver la structure la plus stable, de plus basse énergie. L'algorithme du gradient conjugué [24] est adopté pour relaxer la position des

atomes. Tous les degrés de libertés (position des atomes, paramètre de maille et volume de la maille) ont été pris en compte pour l'optimisation des structures. Les critères de convergence sont fixés à 0,02 eV/Å pour la force agissant sur les atomes et les composantes du tenseur de contrainte doivent être inférieures à 0,005 eV/Å³.

Calcul des paramètres RMN :

L'algorithme GIPAW développé par Pickard et Mauri est utilisé pour calculer les tenseurs de déplacement chimique et de gradient de champ électrique (EFG). Le logiciel VASP utilise la convention de Herzfeld-Berger [25] pour le déplacement chimique (δ_{iso}), le span (Ω) et l'asymétrie de déplacement chimique (κ) :

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}) \quad (3.1)$$

$$\Omega = (\delta_{xx} - \delta_{zz}) \quad (3.2)$$

$$\kappa = 3 \frac{(\delta_{yy} - \delta_{iso})}{\Omega} \quad (3.3)$$

Les résultats des calculs des paramètres RMN sont convertis pour être en adéquation avec la convention de Haeberlen (équation 3.4-3.6) utilisée par le logiciel de déconvolution des spectres RMN Dmfit [26].

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}) \quad (3.4)$$

$$\delta_{CSA} = (\delta_{zz} - \delta_{iso}) \quad (3.5)$$

$$\eta_{CS} = \frac{(\delta_{yy} - \delta_{xx})}{\delta_{CSA}} \quad (3.6)$$

Il est nécessaire de tester la convergence des paramètres RMN en fonction de la distribution des points-k dans l'espace réciproque. D'après le théorème de Bloch, le calcul peut se limiter à la première zone de Brillouin dont les dimensions dépendent des paramètres de maille et des éléments de symétrie du cristal [27]. Des grilles de type Monkhorst-Pack [28] permettent d'échantillonner la zone de Brillouin et la densité de points k a été testée entre 2 x 2 x 2 et 6 x 6 x 6. Les figures 4 et 5 représentent l'évolution des paramètres RMN ^{31}P (δ_{iso}) et ^{95}Mo (δ_{iso} , δ_{CSA} , C_Q , et η_Q) en fonction de la grille de Monkhorst-Pack pour la phase $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ qui contient deux sites P et deux sites Mo.

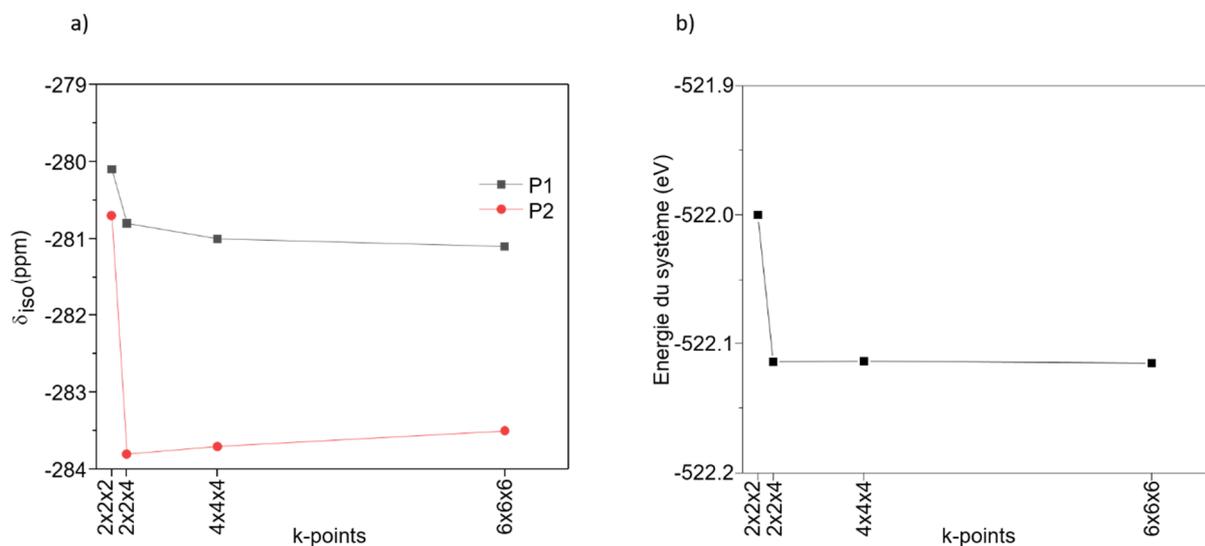


Figure 3.11: Convergence du déplacement chimique ^{31}P δ_{iso} et de l'énergie fondamentale pour le composé $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ en fonction de la grille de points-k.

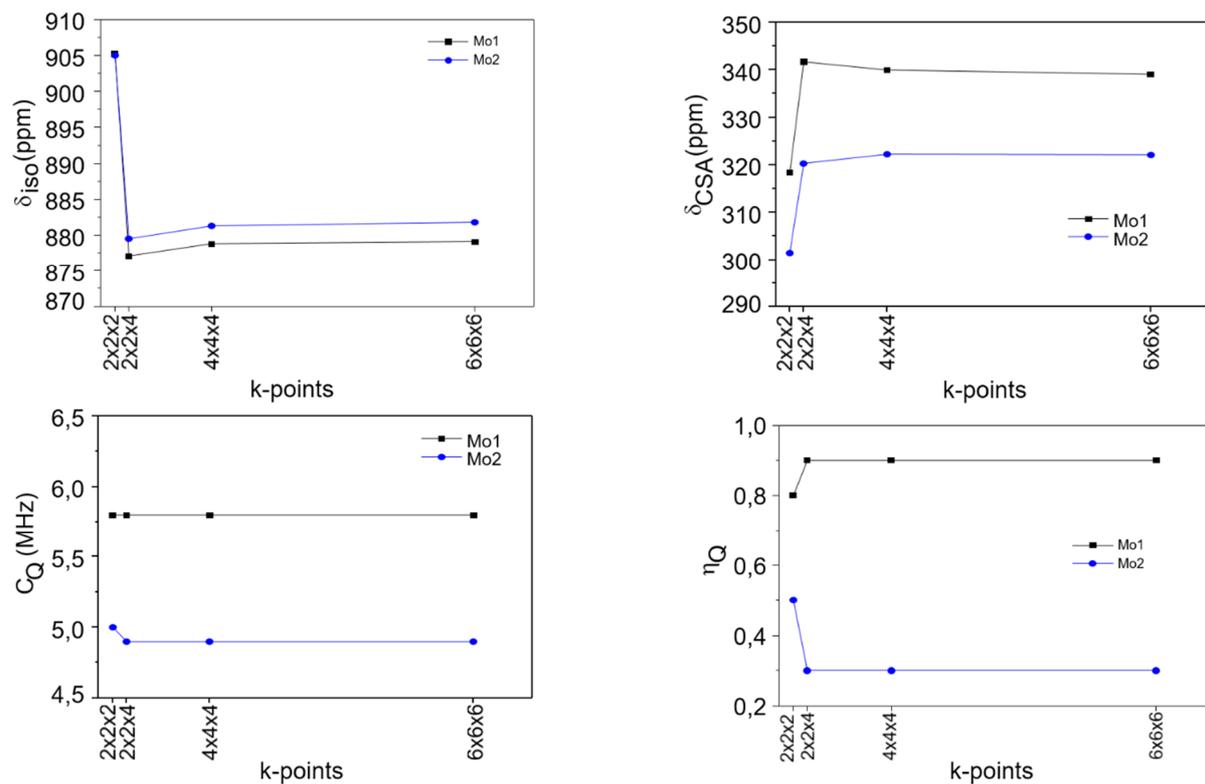


Figure 3.5 : Convergence des paramètres RMN δ_{iso} , δ_{CSA} , C_Q et η_Q pour le composé $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ en fonction du nombre de points-k pour le site Mo1 en noir et le site Mo2 en bleu.

Les paramètres RMN convergent pour une grille en points k de 2 x 2 x 4 soit 16 points. Le tableau 3.5 contient les grilles de points-k utilisées pour les molybdophosphates cristallisés.

Tableau 3.5 : Grilles de points-k utilisées lors des calculs périodiques VASP.

composé	Grille de points-k
$\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$	4x1x1
$\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$	4x2x2
$\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$	2x2x4
$\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$	2x2x4
KMoO_2PO_4	2x2x2
$\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$	2x2x2
$\text{CsMoO}_2\text{PO}_4$	3x2x2
$\text{Na}_2\text{YMoO}_4\text{PO}_4$	1x2x4
$\text{Rb}_2\text{BiMoO}_4\text{PO}_4$	4x2x2
$\text{Zr}_2\text{MoO}_4(\text{PO}_4)_2$	3x1x3
Rb_2MoO_4	3x2x4
Cs_2MoO_4	2x4x3

La fonction d'onde est définie par les ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à l'énergie de coupure ($E_{\text{cut-off}}$). La convergence des paramètres RMN est testée en fonction de $E_{\text{cut-off}}$ (figure 3.6 et 3.7).

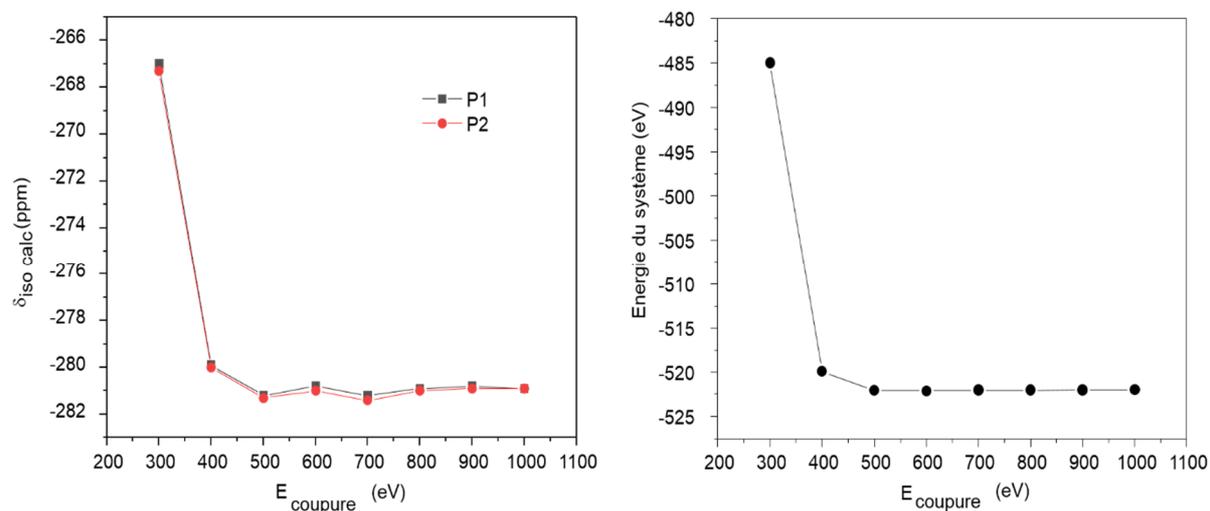


Figure 3.6 : Evolution du déplacement chimique ^{31}P et de l'énergie de l'état fondamental en fonction de l'énergie de coupure pour la phase $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$.

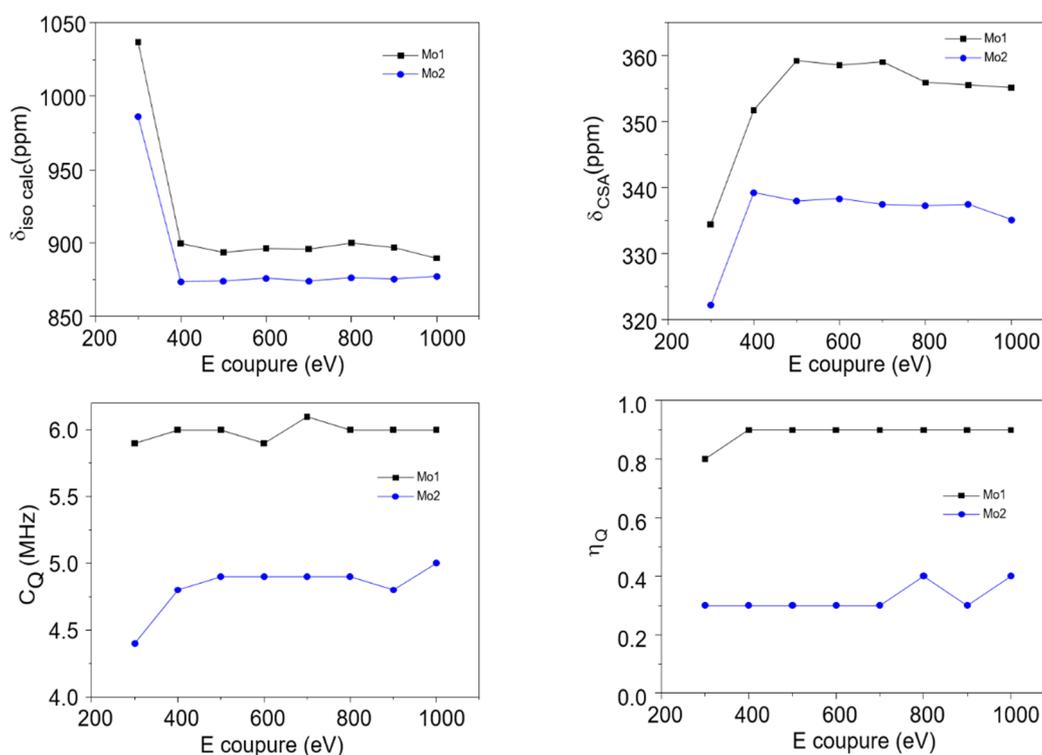


Figure 3.7 : Convergence des paramètres RMN δ_{iso} , δ_{CSA} , C_Q , η_Q pour le composé $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ en fonction de l'énergie de coupure pour le site Mo1 en noir et le site Mo2 en bleu.

Pour tous les composés modèles, les tenseurs de gradient de champ électrique et de déplacement chimique convergent pour une énergie de coupure de 600 eV ou plus. La convergence des paramètres RMN pour les deux sites Mo est obtenue en contrôlant l'énergie de coupure et les points k. C'est l'avantage de l'approche périodique par rapport à l'approche moléculaire où la taille des clusters influe également sur la convergence.

3.2.2 Approche moléculaire

Une approche moléculaire a également été adoptée pour calculer les paramètres RMN et étudier l'influence des effets relativistes. L'approche GIAO (gauge including atomic orbital) décrite dans le chapitre 2 est utilisée. L'approximation ZORA [29-30] permet de traiter le problème relativiste avec une reformulation de l'équation de Schrödinger. La fonctionnelle d'échange et de corrélation PBE est appliquée pour pouvoir comparer les résultats avec l'approche périodique. Comme la taille de la base influe sur la précision des calculs RMN, des essais ont été réalisés avec les bases TZ2P et QZ4P.

3.3 Validation des calculs DFT

En raison de la faible résolution des spectres RMN ^{95}Mo , les calculs de paramètres RMN avec une approche périodique sont nécessaires pour aider à l'interprétation et pour valider des modèles structuraux. Dans un premier temps, la RMN ^{31}P est utilisée pour évaluer la précision de la méthode GIPAW. Pour nos composés, tous les spectres ^{31}P présentent une résolution suffisante qui témoigne de la bonne cristallinité de nos échantillons synthétisés et qui permet une détermination précise des paramètres RMN (à 9,4T et en rotation à l'angle magique à 12,5 kHz).

^{31}P NMR

La figure 3.8 représente les spectres RMN ^{31}P des molybdophosphates cristallisés.

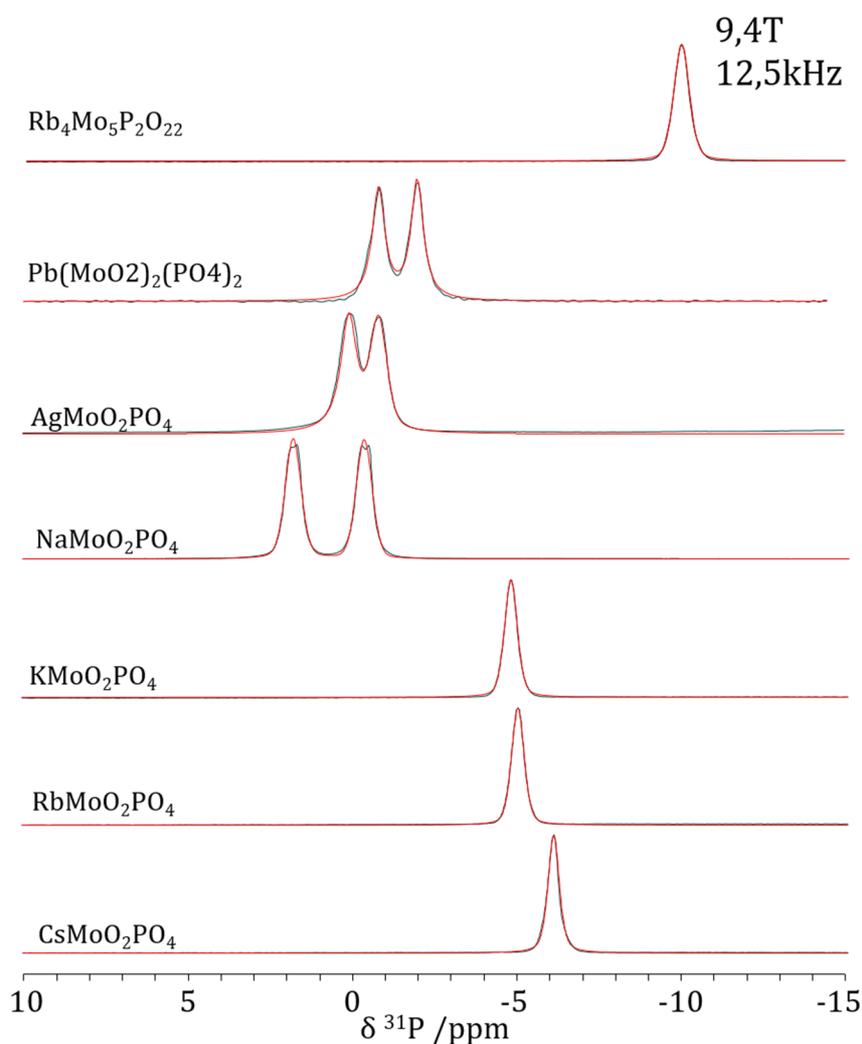


Figure 3.8 : Spectres RMN ^{31}P des molybdophosphates cristallisés obtenus à 9,4T et pour une vitesse de rotation de 12,5 kHz.

Dans la phase $\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$, les tétraèdres PO_4 forment des unités $Q^{(1)}$ (1 tétraèdre PO_4 lié par un sommet à un autre tétraèdre PO_4) ce qui explique la position de la résonance autour de -10 ppm. Pour toutes les autres phases, les tétraèdres PO_4 sont liés à quatre octaèdres MoO_6 formant des unités $Q_{4\text{Mo}}^{(0)}$. Les raies se situent entre -6 et 2 ppm. Les données RMN expérimentales sont comparées aux paramètres RMN calculés. La figure 3.9 est la courbe de corrélation entre le déplacement chimique expérimental et le déplacement chimique calculé à partir des structures déterminées par des techniques de diffraction des rayons X sur poudre ou monocristal. Cette corrélation permet également de définir des références calculatoires pour le déplacement chimique. L'ordonnée à l'origine correspond à la correction à appliquer au déplacement chimique calculé.

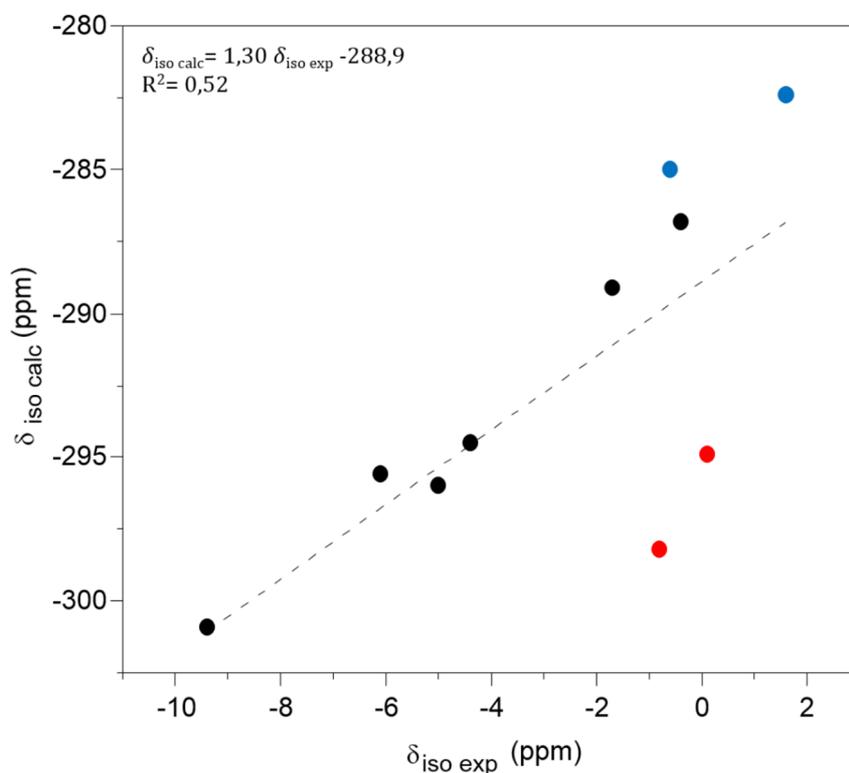


Figure 3.9: Courbe de corrélation entre le déplacement chimique expérimental du noyau ^{31}P et le déplacement chimique calculé à partir de structures non optimisées. Les sites ^{31}P des phases $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ et $\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$ sont représentés par les points rouges et bleus respectivement.

Le faible coefficient de détermination ($R^2 = 0,52$) de la figure 3.9 provient essentiellement des deux sites ^{31}P des phases $\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$ et $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ découvertes par Kierkegaard en 1962 et 1965 respectivement. L'écart moyen entre les résultats calculés et expérimentaux est de 3,5 ppm. Ce résultat démontre que le déplacement chimique ne peut pas être calculé directement à partir des structures définies par les techniques de diffraction des rayons X sur poudre ou sur

un monocristal. La position des atomes et/ou les paramètres de maille méritent d'être réexaminés. La sensibilité de la RMN permet d'affiner la qualité des structures. Cette approche est la cristallographie RMN. Ce nouveau domaine de recherche combine l'aptitude de la diffraction des rayons X à obtenir des informations périodiques (paramètres de maille) et la capacité de la RMN à décrire des structures à l'échelle atomique. Ces deux méthodes permettent de déterminer le groupe d'espace de composés ayant un diffractogramme des rayons X complexe. Les données RMN ^1H , ^{13}C et ^{19}F , souvent définies avec précision, sont souvent utilisées pour obtenir un affinement structural. Pour les molybdophosphates, l'incertitude des paramètres ^{95}Mo ne nous permet pas d'appliquer une démarche dite de cristallographie RMN. Le lecteur pourra se référer à la référence [31] pour obtenir des informations détaillées sur le sujet.

Tout d'abord, une optimisation de la position des atomes pour un volume de maille constant est réalisée. Cette approche est moins coûteuse d'un point de vue temps de calculs qu'une optimisation totale de la structure. De plus, les paramètres de maille sont en général bien décrits par les techniques de diffraction des rayons X. Les résultats sont représentés par les graphiques de la figure 3.10.

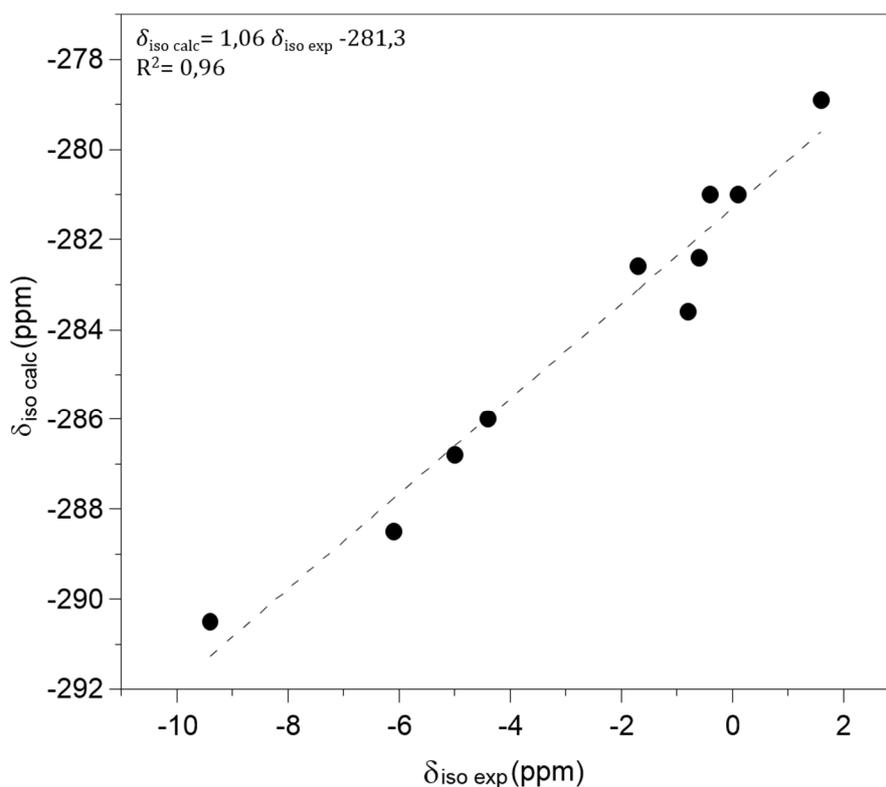


Figure 3.10: Corrélation entre le déplacement chimique calculé ^{31}P et le déplacement chimique expérimental après optimisation de la position des atomes.

Après optimisation de la position des atomes, la pente de la courbe est proche de la valeur théorique ($\alpha=1$) et le coefficient de détermination R^2 est égal à 0,96. Si on corrige le déplacement chimique de -281 ppm (ordonnée à l'origine) alors l'écart moyen est de 1,2 ppm. Tous ces résultats prouvent l'amélioration de la précision des calculs des paramètres RMN après la relaxation de la position des atomes.

Les phases $\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$ et $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ ont été découverte par Kierkegaard en 1962 et 1965. La structure des composés KMoO_2PO_4 et $\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ a respectivement été déterminée en 1985 et 1991. Des calculs ont donc été effectués après optimisation des paramètres de maille. La figure 3.11 représente la courbe de corrélation après optimisation totale de la structure.

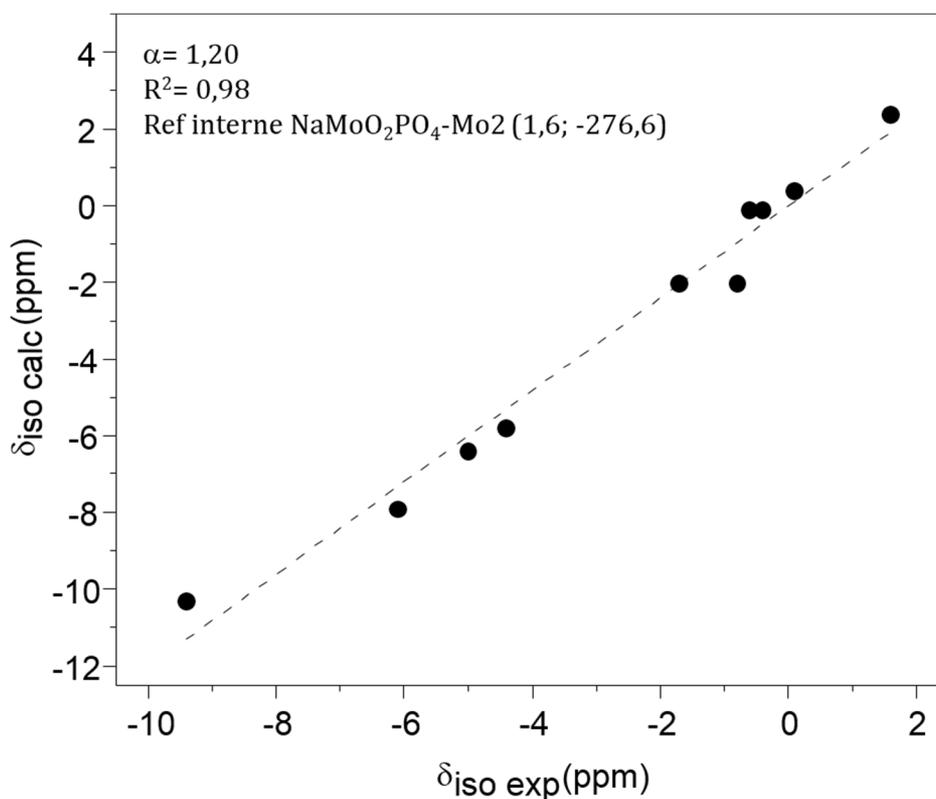


Figure 3.11 : Corrélation entre le déplacement chimique calculé ^{95}Mo et le déplacement chimique expérimental après optimisation totale de la structure (position des atomes et paramètre de maille).

Le tableau 3.6 regroupe le déplacement chimique expérimental et le déplacement chimique calculé.

Tableau 3.6 : Déplacement chimique expérimental et calculé ^{31}P pour les molybdophosphates cristallisés

échantillon	$\delta_{\text{iso exp}}$	$\delta_{\text{iso calc}}$
$\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$	-9,4	-10,3
$\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ P1	-0,4	-0,1
$\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ P2	-1,7	-2
$\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ P1	0,1	0,4
$\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ P2	-0,8	-2
$\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$ P1	-0,6	-0,1
$\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$ P2	1,6	2,4
KMoO_2PO_4	-4,4	-5,8
$\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$	-5	-6,4
$\text{CsMoO}_2\text{PO}_4$	-6	-7,3

Ces résultats prouvent qu'il est nécessaire d'optimiser totalement les paramètres géométriques pour chaque structure avant le calcul des paramètres RMN. Pour nos structures modèles, la précision du déplacement chimique calculé avec la méthode GIPAW pour le noyau ^{31}P valide notre approche de combiner RMN expérimentale et calculs DFT.

3.4 Etude structurale par RMN ^{95}Mo et calculs DFT

3.4.1 Calculs des paramètres RMN ^{95}Mo avec la méthode GIPAW

Pour le calcul des paramètres RMN ^{95}Mo , nous avons utilisé les potentiels PAW du tableau 3.4 et les grilles de points-k du tableau 3.5. L'énergie de coupure est fixée à 600 eV. La fonctionnelle d'échange et de corrélation PBE est appliquée. Les résultats des calculs de l'anisotropie de déplacement chimique δ_{csa} et de la constante de couplage quadripolaire C_Q sont regroupés dans les tableaux 3.7 et 3.8.

Tableau 3.7 : anisotropie de déplacement chimique calculée à partir des données structurales, après optimisation de la position des atomes (OA) et après optimisation totale de la structure (OM).

composés	Sites Mo	$ \delta_{CSA} $ (ppm)		
		Structure exp	OA	OM
$\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$	Mo(1)	170,9	209	218
	Mo(2)	116	117	169
	Mo(3)	110,5	103,1	149
$\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$	Mo(1)	428	381	376
	Mo(2)	402	364	364
$\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$	Mo(1)	358,9	356	359
	Mo(2)	268,9	336	339
$\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$	Mo(1)	425,2	406	405
	Mo(2)	907,5	396	399
KMoO_2PO_4	Mo(1)	365,8	362	354
$\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$	Mo(1)	355,9	361,5	363
$\text{CsMoO}_2\text{PO}_4$	Mo(1)	350,1	374,3	381
$\text{Na}_2\text{YMoO}_4\text{PO}_4$	Mo(1)	170	83	86
$\text{Rb}_2\text{BiMoO}_4\text{PO}_4$	Mo(1)	53,3	55,2	56,1
$\text{Zr}_2\text{MoO}_4(\text{PO}_4)_2$	Mo(1)	57,3	60	59
Rb_2MoO_4	Mo(1)	62	11,1	15
Cs_2MoO_4	Mo(1)	73,1	15,7	12

Tableau 3.8 : Constante de couplage quadripolaire calculé à partir des données expérimentales, après optimisation de la position des atomes (OPA) et après optimisation totale de la maille (OM).

composés	Sites Mo	$ C_Q $ (MHz)		
		Structure exp	OA	OM
$\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$	Mo(1)	4,6	4,8	4,9
	Mo(2)	4,7	4,0	4,3
	Mo(3)	5,9	5,6	5,5
$\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$	Mo(1)	6,7	6,4	5,6
	Mo(2)	5,2	5,1	5,1
$\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$	Mo(1)	6,3	6,0	5,8
	Mo(2)	5,1	4,9	5,1
$\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$	Mo(1)	4,4	5,8	5,7
	Mo(2)	3,0	5,4	5,5
KMoO_2PO_4	Mo(1)	3,7	3,6	3,9
$\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$	Mo(1)	4,0	3,2	3,5
$\text{CsMoO}_2\text{PO}_4$	Mo(1)	4,2	3,2	4,2
$\text{Na}_2\text{YMoO}_4\text{PO}_4$	Mo(1)	3,0	3,0	2,7
$\text{Rb}_2\text{BiMoO}_4\text{PO}_4$	Mo(1)	1,7	1,6	1,3
$\text{Zr}_2\text{MoO}_4(\text{PO}_4)_2$	Mo(1)	0,9	0,7	0,7
Rb_2MoO_4	Mo(1)	2,1	0,8	0,8
Cs_2MoO_4	Mo(1)	1,7	0,8	0,9

La faible précision des données cristallographiques est à l'origine de l'évolution prononcée des paramètres RMN calculés après optimisation de la structure. Pour la déconvolution des spectres, nous nous sommes appuyés sur les calculs effectués à partir des structures totalement relaxées (OM).

3.4.2 Le molybdène en environnement octaédrique

La figure 3.12 représente les spectres RMN ^{95}Mo des composés molybdophosphates contenant le molybdène en environnement octaédrique. Les calculs de paramètres RMN ^{95}Mo servent de point de départ pour la déconvolution des spectres suivants. En effet, les angles d'Euler (α , β , γ) étant difficiles à extraire à partir d'expériences RMN sur poudre, nous nous sommes basés sur les valeurs des calculs DFT. Les autres paramètres RMN (δ_{iso} , δ_{CSA} , η_{CS} , C_{Q} et η_{Q}) sont autorisés à varier jusqu'à l'obtention de valeurs concordantes entre les spectres acquis avec un champ magnétique B_0 différent (9,4T et 18,8T). Une marge d'erreur de 5% est tolérée.

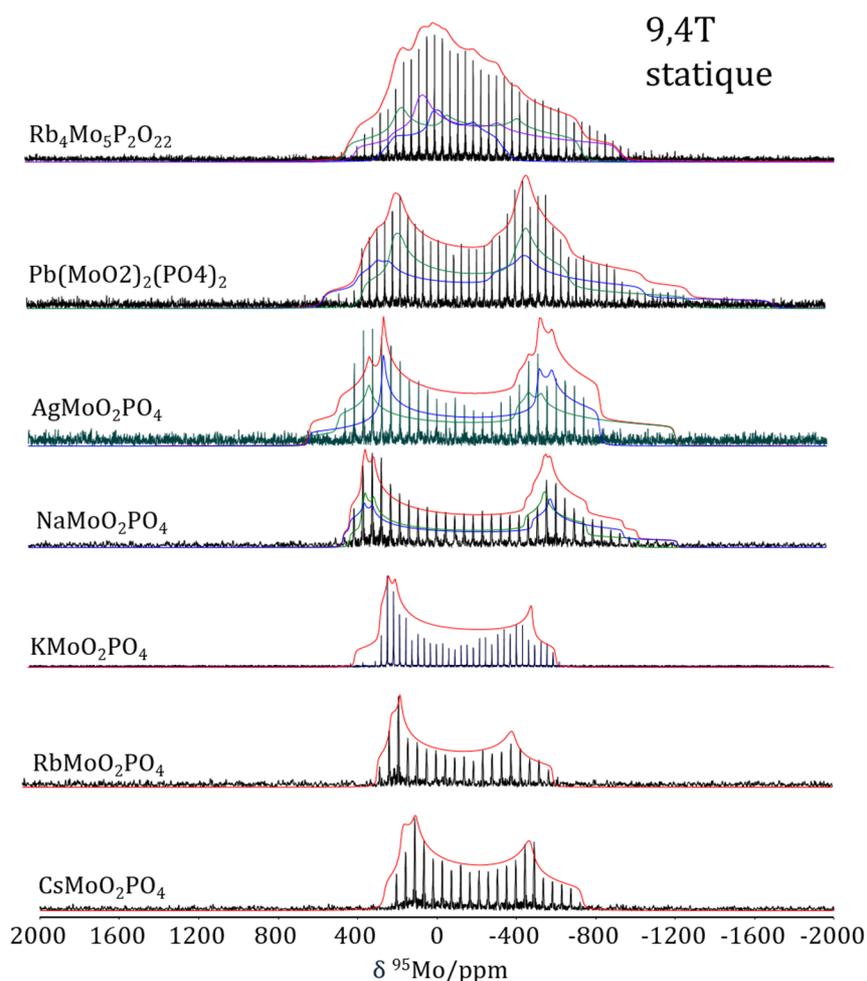


Figure 3.12 : Spectres RMN ^{95}Mo expérimentaux obtenus à 9,4T en statique avec la séquence QCPMG. La déconvolution des différents sites Mo obtenue à partir du logiciel DmFit est représentée en bleu, vert ou violet. L'enveloppe totale est représentée en rouge.

Les spectres des phases KMoO_2PO_4 , $\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$, $\text{CsMoO}_2\text{PO}_4$ sont très ressemblants, suggérant que la taille du cation A^+ (K, Rb, Cs) a une faible influence sur les paramètres RMN ^{95}Mo . Pour les phases $\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$, $\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$, $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ et $\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$, les sites Mo sont difficiles à identifier car le recouvrement est important. La détermination des paramètres RMN n'est pas aisée, la résolution est faible. Les différentes valeurs de déplacements chimiques (δ_{iso}) ne sont pas déterminées avec précision. L'enveloppe des spectres est dominée par l'interaction quadripolaire même si en conditions statiques de l'échantillon, l'anisotropie de déplacement chimique tient une part relativement importante dans la forme de la résonance. En conditions statiques de l'échantillon, et pour un champ magnétique modéré (9,4 T), la forme du spectre, ses discontinuités, sont donc le résultat de la combinaison des interactions quadripolaires et d'anisotropie de déplacement chimique.

L'utilisation d'un champ magnétique plus important (18,8 T) réduit l'influence de l'interaction quadripolaire sur l'élargissement des raies mais accentue l'effet du CSA. En revanche, la rotation à l'angle magique permet de moyenniser en partie les interactions anisotropes et donc d'améliorer la résolution. Les discontinuités liées à l'interaction quadripolaire sont visibles sur tous les spectres. L'acquisition des spectres à 18,8T va permettre de déterminer certains paramètres RMN avec une plus grande précision, notamment le déplacement chimique (δ_{iso}), l'anisotropie de déplacement chimique (δ_{CSA}) et la constante de couplage quadripolaire (C_Q). La figure 3.13 représente les spectres ^{95}Mo acquis à 18,8T et pour une vitesse de rotation de 20 kHz.

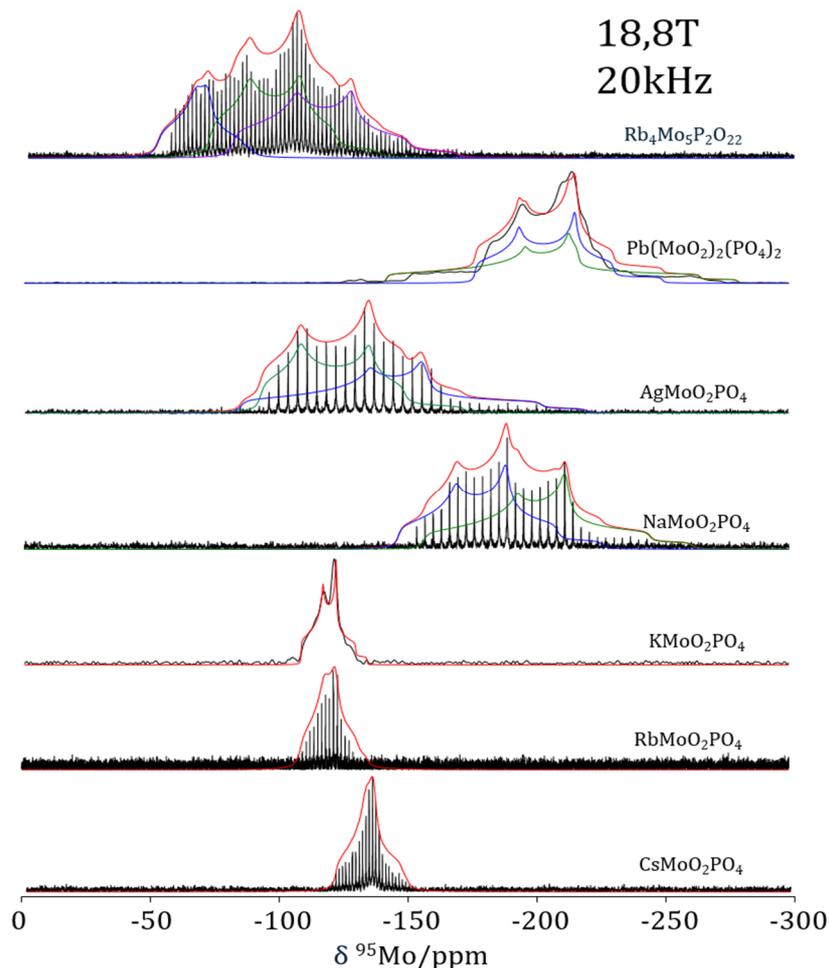


Figure 3.13 : Spectres RMN ^{95}Mo expérimentaux obtenus à 18,8 T en condition MAS (20 kHz) obtenus avec la séquence QCPMG. La déconvolution des différents sites Mo obtenue à partir du logiciel DmFit est représentée en bleu, vert ou violet. L'enveloppe est représentée en rouge.

3.4.3 Le molybdène en environnement tétraédrique

La figure 3.14 représente les spectres RMN ^{95}Mo des molybdophosphates cristallisés. La forme et la largeur des spectres n'est pas comparable à celle des spectres des composés avec le molybdène en environnement octaédrique. Pour un champ magnétique modéré (9,4T) et en condition statique, la largeur des spectres est seulement de 100 à 150 ppm ce qui suggère des valeurs de C_Q et/ou de δ_{CSA} nettement inférieure. En augmentant le champ magnétique (21,1T) et en conservant des conditions statiques, l'évolution de la largeur des résonances des composés $\text{Zr}_2\text{MoO}_4(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Rb}_2\text{BiMoO}_4\text{PO}_4$ est faible ce qui confirme la faible influence de la constante de couplage quadripolaire et de l'anisotropie de déplacement chimique sur l'élargissement des spectres.

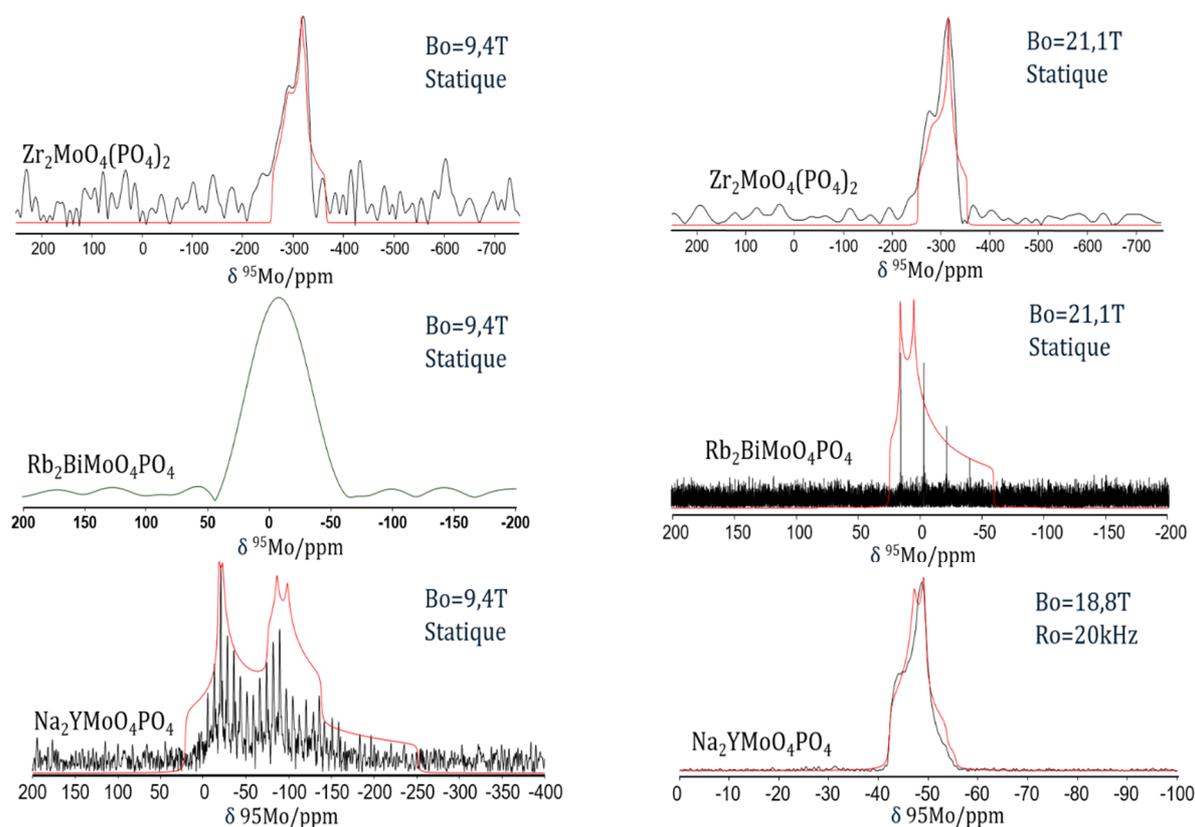


Figure 3.14 : Spectres RMN ^{95}Mo obtenus à différents champs magnétiques des molybdophosphates avec le molybdène en environnement tétraédrique.

Les données expérimentales ont été extraites en utilisant le logiciel DmFIT. La déconvolution des spectres en condition MAS pour lesquels les effets du CSA sont faibles permet d'extraire les paramètres quadripolaires et le déplacement chimique isotrope avec une bonne précision. En condition statique, les paramètres quadripolaires et δ_{iso} sont fixés et l'anisotropie de déplacement chimique est le seul paramètre autorisé à varier. Cette approche et les calculs DFT nous ont permis d'extraire les paramètres RMN regroupés dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7 : Données expérimentales ^{95}Mo RMN pour les phosphomolybdates cristallisés étudiés.

		δ_{iso} (ppm)	A_{CSA} (ppm)	η_{CS}	C_Q (MHz)	η_Q	α	β	γ
$\text{Rb}_4\text{Mo}_3\text{P}_2\text{O}_{22}$	Mo(1)	-29	218	0.6	3.8	0.6	10	30	90
	Mo(2)	-9	170	0.6	2.7	0.8			
	Mo(3)	-40	149	0.4	4.3	0.5			
$\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$	Mo(1)	-191	365	0.8	4.8	0.8	5	25	0
	Mo(2)	-142	380	0.4	3.7	0.4			
$\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$	Mo(1)	-83	350	0.9	4.8	0.7	5	90	0
	Mo(2)	-87	330	0.9	3.9	0.3			
$\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$	Mo(1)	-131	400	0.6	4.6	0.6	5	10	0
	Mo(2)	-108	410	0.6	4.1	0.5			
KMoO_2PO_4		-76	320	0.6	2.3	0.6	10	95	25
$\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$		-91	360	0.6	2.0	0.7	5	10	5
$\text{CsMoO}_2\text{PO}_4$		-114	380	0.4	2.2	0.8	4	12	6
$\text{Na}_2\text{YMoO}_4\text{PO}_4$		-42	90	0.3	1.6	0.7	5	35	5
$\text{Rb}_2\text{BiMoO}_4\text{PO}_4$		-5	50	0.1	1.2	0.5	120	120	60
$\text{Zr}_2\text{MoO}_4(\text{PO}_4)_2$		-302	55	0.1	0.8	1	15	60	20
Rb_2MoO_4		-22	-	-	0.6	0.7	-	-	-
Cs_2MoO_4		-22	-	-	0.7	0.5	-	-	-

3.4.4 Courbes de corrélation

Ces courbes de corrélation nous permettent de déterminer des références calculatoires pour le déplacement chimique. De plus, le facteur d'échelle (pente de la courbe) donne une estimation de la précision des calculs.

Pour le déplacement chimique, la transférabilité du potentiel PAW Mo est à étudier. Les potentiels sont générés à partir d'un calcul tout électron sur un atome isolé supposé sphérique [31]. Les performances d'un potentiel peuvent être affectées par l'environnement chimique de l'atome dans le cristal. Dans cette étude, la charpente des phases contenant le molybdène en environnement tétraédrique est constituée par des tétraèdres MoO_4 et PO_4 . Néanmoins, la présence de métaux comme Bi, Y ou Zr modifie la densité électronique à proximité de Mo, ce qui semble influencer le calcul du déplacement chimique. Le coefficient de détermination de la courbe de tendance de la figure 3.15a est faible ($R^2=0,77$). En fait, la corrélation entre le déplacement chimique calculé et le déplacement chimique obtenu expérimentalement donne deux courbes distinctes pour les MoO_6 et les MoO_4 . L'équation de la courbe des MoO_6 (tirets noirs) est :

$$\delta_{iso}^{calc} = 0,88 \delta_{iso}^{exp} + 944 \quad (3.7)$$

Le coefficient de détermination est de 0,93 et l'ordonnée à l'origine (944 ppm) correspond à la référence calculatoire pour les MoO_6 . Dans la suite de ce manuscrit, $\delta_{iso}^{95}\text{Mo}$ calculé sera donc exprimé par rapport à cette valeur. L'écart moyen est à présent de 13 ppm ce qui est excellent car la gamme de déplacement chimique du molybdène est supérieure à 7000 ppm.

La référence pour les MoO_4 provient de l'ordonnée à l'origine de la courbe verte (équation 3.8).

$$\delta_{iso}^{calc} = 1,02 \delta_{iso}^{exp} + 877 \quad (3.8)$$

Le coefficient de détermination est de 0,98 et l'écart moyen entre le calcul pour une structure totalement optimisée et les résultats expérimentaux est de 11 ppm. Les pentes de nos courbes sont proches de la théorie (pente de 1) ce qui confirme la précision de notre méthode.

La bonne corrélation entre l'anisotropie de déplacement chimique (δ_{CSA}) calculé et expérimentale (figure 3.15b) prouve que l'optimisation totale de la maille décrit avec précision la structure locale. L'écart moyen est de 5 ppm.

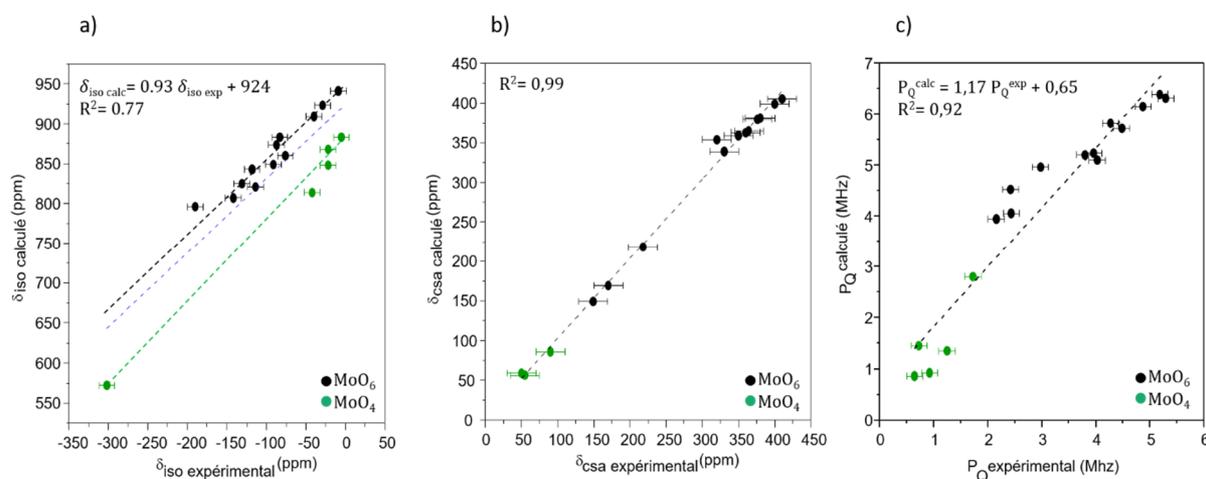


Figure 3.15 : Corrélation entre les paramètres RMN (δ_{iso} , δ_{CSA} , P_Q) calculés après optimisation de la position des atomes et des paramètres de maille de la structure et les paramètres RMN obtenus expérimentalement.

Le produit quadripolaire P_Q est défini par l'équation 3.9 :

$$P_Q = C_Q \sqrt{1 + \frac{\eta_Q}{3}} \quad (3.9)$$

Le paramètre P_Q prend en compte la force de l'interaction quadripolaire avec la constante de couplage quadripolaire C_Q et la distribution électronique locale avec le paramètre d'asymétrie η_Q . P_Q est une empreinte digitale très précise de l'environnement local du noyau étudié. Les

composantes du tenseur EFG sont surestimées par le calcul comme le prouve la pente de la courbe de P_Q calculé en fonction de P_Q expérimental (équation 3.10).

$$P_Q^{calc} = 1,17P_Q^{exp} + 0,65 \quad (3.10)$$

Après optimisation de la maille, la précision des calculs DFT permet de prédire les paramètres RMN ^{95}Mo notamment pour le déplacement chimique et l'anisotropie de déplacement chimique. Le potentiel PAW semble ne pas être transférable donc il est impératif de déterminer une référence calculatoire adaptée. Le produit quadripolaire est surestimé mais la bonne corrélation entre le calcul et l'expérience ($R^2=0,92$) permet une interprétation fidèle des spectres. La RMN est une technique de caractérisation sensible à la structure locale, nous avons cherché à déterminer des relations avec des paramètres géométriques locaux.

4 Relation paramètres RMN et paramètres structuraux

4.1 Paramètres géométriques locaux

Le déplacement chimique dépend de plusieurs facteurs comme la coordination, le degré d'oxydation, la nature et la distance avec les premiers voisins et des effets électrostatiques à longue distance. Cuny *et al.* [33] ont démontré que pour le molybdène, le déplacement chimique δ_{iso} diminue lorsque le degré d'oxydation augmente. Les déplacements chimiques de nos phases se situent bien dans la gamme correspondant au Mo avec un degré d'oxydation +VI. Les déplacements chimiques obtenus expérimentalement s'étendent sur environ 300 ppm. Ce paramètre est donc sensible à la structure des phosphates de molybdène. Nous avons donc essayé de relier δ_{iso} à la structure locale. Des études sur des noyaux plus légers comme ^{25}Mg [34], ^{43}Ca [35] ont montré des bonnes corrélations avec la distance moyenne entre le métal et ces premiers voisins.

Pour les molybdophosphates, la distance moyenne $\langle d_{\text{Mo-O}} \rangle$ dans un tétraèdre MoO_4 est de 1,8 Å alors que $\langle d_{\text{Mo-O}} \rangle$ dans un octaèdre MoO_6 est approximativement de 2,0 Å. Cet allongement des liaisons traduit le caractère moins covalent des liaisons Mo-O dans les octaèdres MoO_6 . La densité électronique autour du molybdène diminue ce qui devrait se traduire par des déplacements chimiques plus important pour les MoO_6 . Cependant, la figure 3.16 montre que la distribution est élevée et qu'il n'existe pas de corrélation entre la distance moyenne et le déplacement chimique.

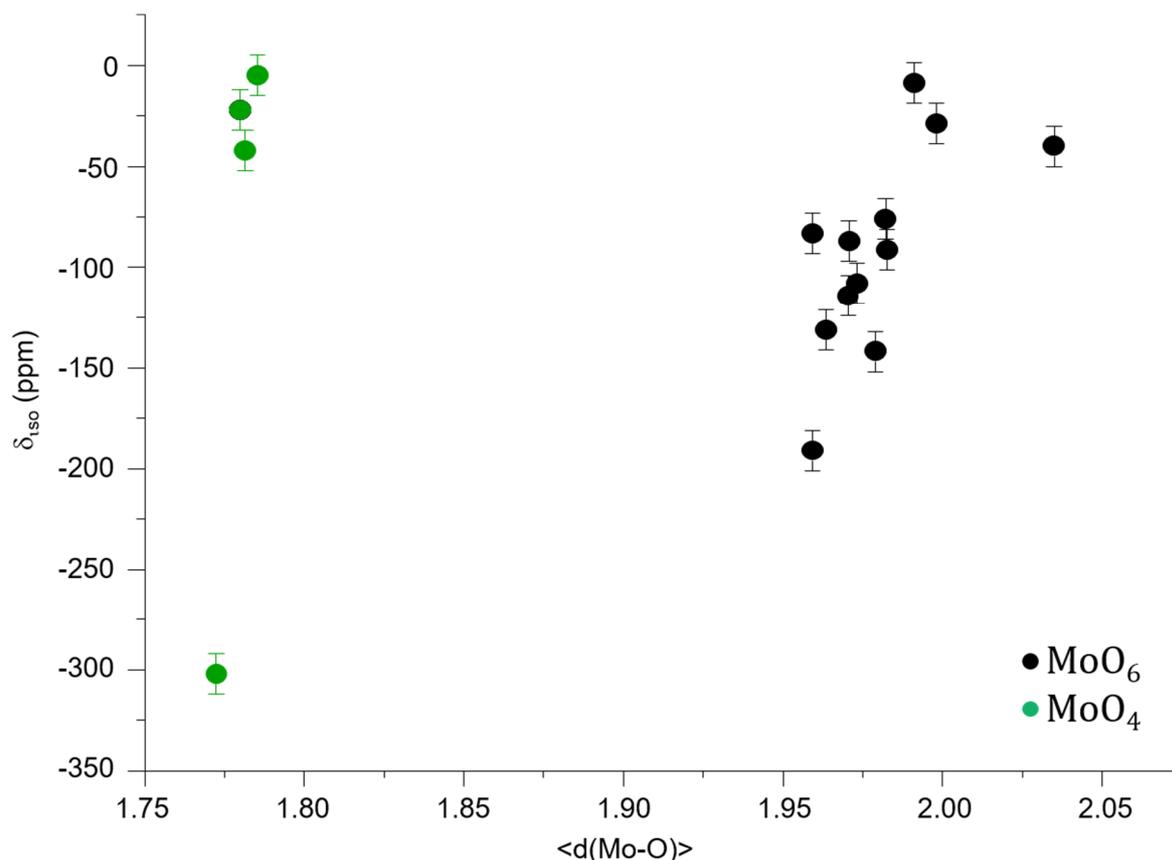


Figure 3.16: Corrélation entre le déplacement chimique et la distance moyenne Mo-O. Les points verts représentent les tétraèdres MoO_4 , les points noirs représentent les octaèdres MoO_6 .

De plus, nos résultats (tableau 3.7) démontrent que pour les molybdophosphates, les gammes de déplacement chimique des MoO_6 et des MoO_4 se recouvrent. Les études précédentes sur les molybdates [36-40] sont en accord avec cette observation.

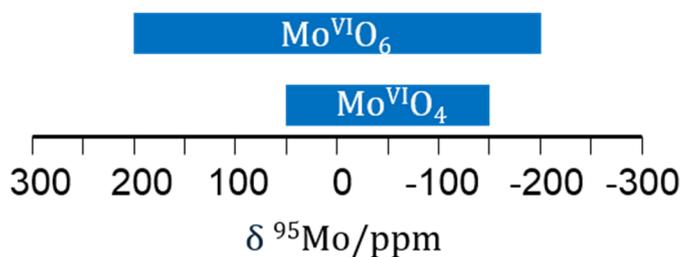


Figure 3.17: Gamme de déplacement chimique des tétraèdres MoO_4 et des octaèdres MoO_6 pour les structures molybdates d'après les références [36-40].

Malgré la variation de δ_{iso} sur une large gamme de déplacement chimique (> 300 ppm), ce paramètre n'est pas le plus pertinent pour lever l'incertitude sur la coordination de Mo car des

interactions à longue distance interviennent. Une étude détaillée des paramètres RMN anisotropes est donc indispensable.

Il a déjà été prouvé que les octaèdres MoO_6 sont plus distordus que les tétraèdres MoO_4 . Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de δ_{CSA} en fonction du nombre de premiers voisins du molybdène car ce paramètre est sensible à la structure locale et notamment à la distribution des angles et des longueurs de liaisons des polyèdres de coordination.

Pour les molybdophosphates contenant des octaèdres MoO_6 , l'anisotropie de déplacement chimique varie entre 150 et 410 ppm. Ces valeurs peuvent servir de référence pour des phosphates de molybdène d'alcalins avec Mo en environnement octaédrique. En revanche, lorsque le molybdène est dans un environnement tétraédrique, l'anisotropie de déplacement chimique est négligeable (< 100 ppm). Le paramètre δ_{CSA} peut donc permettre dans une certaine mesure, de distinguer le nombre de coordination du molybdène.

La constante de couplage quadripolaire est très sensible aux subtiles modifications structurales locales. Lorsque Mo est en environnement octaédrique, on observe des valeurs de C_Q comprises entre 2 et 5 MHz alors que pour les MoO_4 les valeurs sont plus faibles ($0,5 < C_Q < 1,6$ MHz). Ce paramètre anisotrope permet également de différencier les tétraèdres MoO_4 des octaèdres MoO_6 .

L'étude de certains noyaux quadripolaires comme ^{23}Na [41], ^{25}Mg [34], ^{27}Al [42], ^{91}Zr [43] a montré que la constante de couplage quadripolaire peut être directement corrélée à la distorsion de la première sphère de coordination. Nous avons cherché à rationaliser l'évolution importante de la constante de couplage quadripolaire pour les molybdophosphates cristallisés contenant des octaèdres MoO_6 . Certains auteurs ont sondé l'influence de la distorsion des polyèdres sur la constante de couplage quadripolaire ^{95}Mo . Par exemple, J. Cuny *et al.* ont montré pour les clusters MoBr_2 , $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ que la constante de couplage quadripolaire diminue linéairement quand la distance moyenne Mo-Br augmente [33]. En revanche pour des structures périodiques, John E. C. Wren [36] *et al.* ont prouvé pour des molybdates d'alcalins de type $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$, ou $\text{K}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ que la corrélation entre C_Q (^{95}Mo) et la distorsion angulaire des tétraèdres est modérée, le coefficient de détermination étant de 0,86. De plus, Wasylishen [39] *et al.* et d'Espinose de Lacaillerie *et al.* [40] ont suggéré pour la même famille de composé que C_Q ne peut pas être relié à un seul paramètre structural local car des effets à longue distance sont à considérer.

Ces résultats contradictoires nous ont poussés à nous intéresser à la possible corrélation entre la constante de couplage quadripolaire C_Q et la distorsion angulaire, d'une part et la distorsion longitudinale, d'autre part.

Robinson *et al.* [44] ont introduit la variance angulaire σ^2 (équation 3.11 et 3.12 pour les octaèdres et les tétraèdres respectivement) et l'allongement moyen λ (équation 3.13 et 3.14 pour les octaèdres et les tétraèdres respectivement) pour quantifier la distorsion des polyèdres.

$$\sigma_{oct}^2 = \sum_{i=1}^{12} \frac{(\theta - 90^\circ)^2}{11} \quad (3.11)$$

$$\sigma_{tet}^2 = \sum_{i=1}^6 \frac{(\theta - 109,47^\circ)^2}{5} \quad (3.12)$$

$$\lambda_{oct}^2 = \sum_{i=1}^6 \frac{\left(\frac{l_i}{l_0}\right)^2}{6} \quad (3.13)$$

$$\lambda_{tet}^2 = \sum_{i=1}^4 \frac{\left(\frac{l_i}{l_0}\right)^2}{4} \quad (3.14)$$

avec l_0 : les distances Mo-O dans un octaèdre régulier et l_i : les distances Mo-O réelles

Ghose et Tsang [45] utilisent l'allongement longitudinal α (équation 3.15) et la déformation angulaire Ψ (équation 3.16) pour mesurer l'écart des liaisons Mo-O et des angles O-Mo-O par rapport à un polyèdre régulier.

$$|\alpha| = \sum_i \left| \ln \left(\frac{l_i}{l_0} \right) \right| \quad (3.15)$$

$$|\Psi| = \sum_i |(\tan \theta_i - \theta_0)| \quad (3.16)$$

avec θ_0 : les angles O-Mo-O dans un polyèdre régulier et θ_i : les angles O-Mo-O réels.

Les paramètres α et Ψ seront utilisés dans la suite de ce manuscrit pour relier la constante de couplage quadripolaire à la distorsion des polyèdres.

Nous pouvons souligner que les paramètres α et Ψ confirment la forte distorsion des octaèdres MoO_6 par rapport aux tétraèdres MoO_4 . Pour les tétraèdres, l'allongement longitudinal varie faiblement ($0 < \alpha < 0,1$) et la déformation angulaire Ψ est comprise entre 0,05 et 0,3. Pour les octaèdres, la grande étendue des paramètres géométriques ($0,5 < \alpha(\text{MoO}_6) < 0,8$ et $1,0 < \Psi(\text{MoO}_6) < 2,5$) provient du type de liaisons (sommets, arêtes) entre les MoO_6 et ses polyèdres voisins MoO_6 et/ou PO_4 .

La corrélation entre la constante de couplage quadripolaire C_Q (^{95}Mo) et la distorsion des polyèdres n'est pas évidente, la distribution des points est statistique (figure 3.18 a et b).

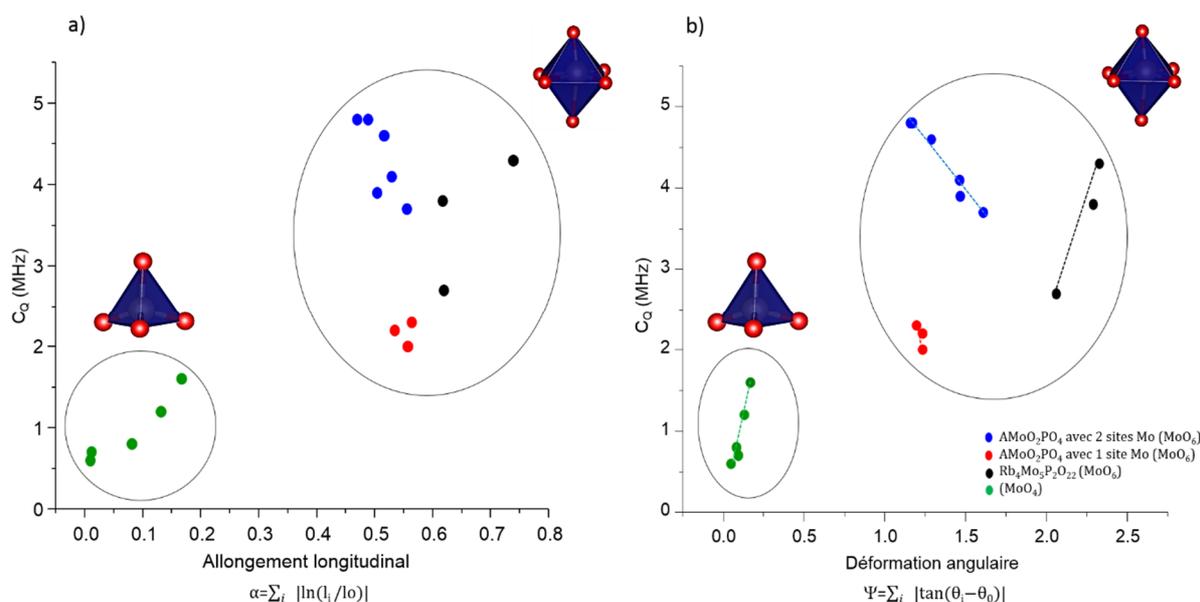


Figure 3.18: Corrélation entre la constante de couplage quadripolaire et a) l'allongement longitudinal et b) la déformation angulaire.

L'allongement longitudinal, (figure 3.18a) permet seulement de différencier les octaèdres MoO_6 et les tétraèdres MoO_4 . Pour la déformation angulaire (figure 3.18b), des sous-ensembles structuraux peuvent être définis et des tendances sont mises en évidence. La constante de couplage quadripolaire des phases AMoO_2PO_4 contenant un ou deux sites Mo diminue lorsque la déformation angulaire Ψ augmente. En revanche, pour la phase $\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$ et pour les molybdophosphates constitués par des tétraèdres MoO_4 , la constante de couplage quadripolaire augmente avec la déformation angulaire. Ces tendances inverses sont la preuve que l'on ne peut rationaliser l'évolution de $C_Q(^{95}\text{Mo})$ avec un paramètre géométrique local.

De plus, nous remarquons que les paramètres α et Ψ des composés AMoO_2PO_4 avec un ou deux sites Mo sont proches pourtant les valeurs de C_Q sont très différentes. La constante de couplage quadripolaire $C_Q(^{95}\text{Mo})$ ne peut être corrélée à des paramètres géométriques locaux, nous avons cherché à quantifier la contribution des effets électrostatiques à moyenne distance sur l'amplitude de $C_Q(^{95}\text{Mo})$. Cette particularité a été évoquée pour le noyau ^{93}Nb pour des niobates tétraédriques et octaédriques [11].

4.2 Effets électrostatiques

4.2.1 Calcul des paramètres RMN par une approche moléculaire

Des calculs de paramètres RMN avec une approche moléculaire (méthode GIAO décrite dans le chapitre 2) ont été réalisés. Une molécule isolée (ou cluster) est utilisée pour représenter un

fragment de la structure cristalline. Au cours de cette étude, la taille du cluster augmente pour déterminer l'influence de chaque sphère de coordination sur la constante d'écran (σ), le déplacement chimique (δ_{iso}) et la constante de couplage quadripolaire (C_Q) [46-48]. L'expansion du cluster s'arrête lorsque les paramètres RMN sont en adéquation avec les résultats obtenus en utilisant une approche périodique. Pour pouvoir comparer rigoureusement les deux méthodes de calculs, la position des atomes provient des optimisations structurales réalisées avec VASP (approche périodique) et la fonctionnelle d'échange et de corrélation PBE est utilisée. La fonction d'onde est une combinaison d'orbitales atomiques (OA) centrées sur les noyaux. Les OA sont représentées par des fonctions de base qui influencent fortement la précision du calcul. Une base tronquée provoque généralement une mauvaise description de la densité électronique autour d'un noyau. Au cours de ce travail, différents calculs ont été réalisés des bases TZ2P et QZ4P pour étudier les effets de la taille de la base. Avec la base TZ2P, chaque orbitale atomique (OA) est décrite par trois fonctions de base et deux fonctions de polarisations sont ajoutées pour mieux décrire la densité électronique. La base QZ4P est plus étendue, quatre fonctions de base et quatre fonctions de polarisation permettent de modéliser les orbitales atomiques.

Le principal inconvénient de cette approche est l'excès de charge négative autour des atomes des couches externes. Les cations ($A^+ = \text{Ag}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ou Pb^{2+}) sont alors ajoutés pour réduire la charge des deuxième et troisième sphères de coordination. Le cluster est également placé dans un milieu diélectrique (approche COSMO) qui permet de simuler de manière approximative les effets électrostatiques à moyenne distance rencontrés dans les matériaux périodiques. De plus, le molybdène est un noyau avec une charge élevée donc les effets relativistes scalaires (SR) et avec le couplage spin-orbite (SO) ont été considérés.

La figure 3.19 représente les premières sphères de coordination des composés AMoO_2PO_4 .

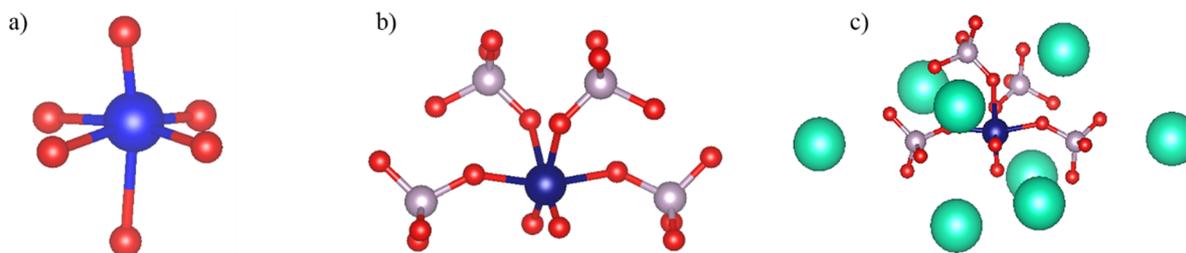


Figure 3.19: Représentation des a) première, b) deuxième et c) troisième sphères de coordination des composés AMoO_2PO_4 constitués par des octaèdres MoO_6 .

4.2.1.1 Influence de la première sphère de coordination

Pour plus de clarté, deux exemples seront présentés pour toutes les sphères de coordination : les phases $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ et $\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$. Les résultats des calculs périodiques avec VASP et des calculs clusters sur la première sphère de coordination sont regroupés dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Résumé des paramètres RMN (σ_{iso} , δ_{iso} , $|C_Q|$) obtenus avec des calculs moléculaires et une approche périodique.

Les calculs moléculaires prennent en compte les effets relativistes scalaires (SR) et le couplage spin-orbite (SO). Les résultats obtenus avec les bases TZ2P et QZ4P sont présentés.

		ADF (moléculaire)						VASP (périodique)	
		TZ2P							
		σ_{iso} (ppm)		δ_{iso} (ppm)		$ C_Q $ (MHz)		δ_{iso} (ppm)	$ C_Q $ (MHz)
$\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$	Mo(1)	SR	SO	SR	SO	SR	SO	-90	5,7
	Mo(2)	-1124,4	-861,9	258,6	255,4	4,4	4,4	-86	4,8
$\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$		-1109	-847,4	243,2	240,9	2,4	2,4	-115	3,1
		QZ4P							
		σ_{iso} (ppm)		δ_{iso} (ppm)		$ C_Q $ (MHz)		δ_{iso} (ppm)	$ C_Q $ (MHz)
$\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$	Mo(1)	SR	SO	SR	SO	SR	SO	-90	5,7
	Mo(2)	-1136,3	-863,6	239,7	241,3	4,4	4,4	-86	4,8
$\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$		-1117,7	-845,1	221,1	222,8	3,4	3,4	-115	3,1

Effets de la taille de la base :

Les bases TZ2P et QZ4P donnent des résultats proches pour le calcul des paramètres RMN. Avec une base TZ2P et en prenant en compte les effets relativistes scalaires, l'écrantage (σ_{iso} -SR) du site Mo1 de la phase $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ est de 1124,4 ppm (tableau 3.8). En augmentant la taille de la base (QZ4P), l'écrantage est légèrement plus important (σ_{iso} -SR=1136,3 ppm). Pour toutes nos phases molybdophosphates, l'écart moyen est de 7,5 ppm.

Le déplacement chimique est calculé par rapport à la constante d'écran de l'ion $(\text{MoO}_4)^{2-}$. Avec une base TZ2P, δ_{iso} -SR du site Mo1 du composé $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ est de 258,6 ppm. En utilisant la base QZ4P, δ_{iso} -SR est de 239,7 ppm. L'écart moyen est de 23 ppm ce qui est faible par rapport à la gamme de déplacement chimique de Mo (env. 8000 ppm).

La constante de couplage quadripolaire est également peu influencée par la taille de la base. L'écart moyen est de 0,1 MHz. Dans la suite de ce manuscrit, les résultats obtenus avec la base QZ4P sont présentés car la précision des calculs pour des composés possédant une charge est améliorée. Pour le déplacement chimique, nous obtenons une meilleure corrélation avec les résultats périodiques.

Effets du Couplage spin-orbite :

Tout d'abord, la constante d'écran (σ_{iso}) est très sensible au couplage spin-orbite (SO). Avec la base QZ4P, la constante d'écran du site Mo1 du composé $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ évolue de -1136,3 ppm à -863,6 ppm lorsque le couplage SO est pris en compte (tableau 3.8). Pour nos composés modèles, l'écart moyen est de 272 ppm. Yates *et al.* [49] ont démontré pour des noyaux possédant un nombre de charges comparable au molybdène (Se et Te) que les effets du couplage spin-orbite s'annulent pour le déplacement chimique δ_{iso} . Nous avons calculé l'écrantage de l'ion molybdate $(\text{MoO}_4)^{2-}$ en prenant en compte les effets relativistes scalaires (SR) et le couplage spin-orbite (SO) ($\sigma(\text{MoO}_4^{2-} - \text{SR}) = -896,6$ ppm et $\sigma(\text{MoO}_4^{2-} - \text{SO}) = -622,3$ ppm). Le déplacement chimique ^{95}Mo est estimé par rapport à la constante d'écran de l'ion $(\text{MoO}_4)^{2-}$ (tableau 8). La différence moyenne entre $\delta_{\text{iso-SR}}$ et $\delta_{\text{iso-SO}}$ est d'environ 2 ppm (tableau 3.8). Nos résultats confirment le fait que le couplage spin-orbite a une faible influence sur $\delta_{\text{iso}}(^{95}\text{Mo})$. La constante de couplage quadripolaire est également peu impactée par les effets du couplage spin-orbite (tableau 3.8).

Comparaison entre l'approche périodique et l'approche moléculaire :

Pour le site Mo1 de la phase $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$, le déplacement chimique calculé avec une approche moléculaire (base QZ4P) et en prenant uniquement en compte les effets relativistes scalaires (SR) est de 258,5 ppm alors que le calcul périodique donne un déplacement chimique de -90 ppm (tableau 3.8). L'écart moyen entre le déplacement chimique calculé avec une approche périodique et une approche moléculaire est de 234 ppm en moyenne. La première sphère de coordination ne permet pas de reproduire précisément le déplacement chimique calculé avec une approche périodique (VASP).

La première sphère de coordination des deux composés modèles est un octaèdre MoO_6 avec une distorsion de type C_2 (figure 3.20a). Les distances Mo-O sont comprises entre $1,7 < d(\text{Mo-O}) < 2,2$ Å. La distribution des liaisons Mo-O est le seul paramètre structural qui varie. Pour $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$, les six distances Mo-O sont différentes alors que pour la phase $\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$ trois distances Mo-O sont distinctes (figure 3.20b). Ces environnements sont très proches pourtant

les valeurs de C_Q pour le calcul cluster sont comprises entre 2,3 et 4,4 MHz (*cf.* tableau 3.8). La constante de couplage quadripolaire ^{95}Mo est sensible à des variations subtiles de la première sphère de coordination.



Figure 3.20: Représentation des distances Mo-O de la première sphère de coordination pour a) le site Mo1 de la phase $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ et b) la phase $\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$.

L'écart avec le calcul périodique étant conséquent ($\sim 1,2$ MHz), nous nous sommes concentrés sur la deuxième sphère de coordination.

4.2.1.2 Influence de la seconde sphère de coordination

Le tableau 3.9 contient les résultats des calculs avec une approche moléculaire pour la deuxième sphère de coordination. Celle-ci est constituée par un octaèdre MoO_6 lié par les sommets à quatre tétraèdres PO_4 . La charge de ce cluster est de -10.

Tableau 3.9: Résumé des paramètres RMN (δ_{iso} , $|C_Q|$) obtenus avec des calculs moléculaires pour la deuxième sphère de coordination en prenant en compte les effets relativistes scalaires (SR) et le couplage spin-orbite (SO). Ces données sont comparées à celles obtenues par calculs périodiques (VASP).

	ADF (moléculaire)				VASP (périodique)				
		σ_{iso} (ppm)		δ_{iso} (ppm)		$ C_Q $ (MHz)		δ_{iso} (ppm)	$ C_Q $ (MHz)
$\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$	Mo(1)	SR	SO	SR	SO	SR	SO	-90	5,7
	Mo(2)	-910,8	-639,3	14,2	17	5,5	5,5	-86	4,8
$\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$		-916,7	-643	20,1	20,7	4,7	4,7		
		-795,8	-522,2	-100,8	-100,1	3,1	3,1	-115	3,1

Tout d'abord, le déplacement chimique est blindé (faible) par rapport à la première de coordination (tableau 3.8 et 3.9). Pour tous les molybdophosphates, l'écart moyen est de 223 ppm, les tétraèdres PO_4 ont une forte influence sur le calcul du courant induit $j^{(1)}(\mathbf{r})$. La constante d'écran σ dépend de courant électrique induit par le mouvement des électrons qui s'oppose à l'application d'un champ magnétique B_0 .

Pour nos molybdophosphates cristallisés, la constante de couplage quadripolaire de Mo augmente en moyenne de 0,8 MHz par rapport aux calculs réalisés sur la première de coordination (tableau 3.8 et 3.9). Cette évolution est l'expression de l'influence des deuxièmes voisins (tétraèdres PO_4) sur le gradient de champ électrique. L'écart moyen entre les calculs périodiques et les calculs avec une approche cluster sont dorénavant de 0,4 MHz (cf. tableau 3.9). Cependant, la charge négative élevée notamment pour les composés AMoO_2PO_4 (-10) ne nous permet pas encore de conclure. Des calculs de paramètres RMN ont été effectués après compensation de la charge.

4.2.1.3 Influence de la troisième sphère de coordination

La troisième sphère de coordination est constituée par un octaèdre MoO_6 lié à quatre tétraèdres PO_4 . Les alcalins situés à $5/6\text{\AA}$ du molybdène sont ajoutés pour réduire la charge du cluster (figure 3.19c). Pour nos deux exemples, les résultats sont regroupés dans le tableau 3.10.

Tableau 3.10 : Résumé des paramètres RMN (δ_{iso} , $|C_Q|$) obtenus avec des calculs moléculaires pour la troisième sphère de coordination en prenant en compte les effets relativistes scalaires (SR) et le couplage spin-orbite (SO). Ces données sont comparées à celles obtenues par calcul périodique (VASP).

		ADF (moléculaire)				VASP (périodique)			
		σ_{iso} (ppm)		δ_{iso} (ppm)		$ C_Q $ (MHz)		δ_{iso} (ppm)	$ C_Q $ (MHz)
		SR	SO	SR	SO	SR	SO		
$\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$	Mo(1)	-874	-597	-22,6	-25,2	5,3	5,4	-90	5,7
	Mo(2)	-916,6	-639,2	20	16,9	4,3	4,3	-86	4,8
$\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$		-777,9	-502,7	-118,7	-119,6	2,9	2,9	-115	3,1

Pour la constante de couplage quadripolaire, nous observons une bonne corrélation entre l'approche moléculaire et l'approche périodique, la différence moyenne étant de 0,3 MHz. La constante de couplage quadripolaire qui est un paramètre plus localisé, est bien décrite par la troisième sphère de coordination.

Pour la phase $\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$, les paramètres RMN (δ_{iso} , C_Q) calculés avec l'approche moléculaire convergent vers les valeurs obtenues avec la méthode périodique (tableau 3.10). Pour tous les composés AMoO_2PO_4 avec un site Mo ($A = \text{K}, \text{Rb}$ et Cs), la densité électronique et les courants induits sont correctement décrits par le cluster de la figure 3.19c).

Par rapport au calcul réalisé sur la deuxième sphère de coordination (14,2 ppm, tableau 3.9), le déplacement chimique du site Mo1 de la phase $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ est décalé vers des valeurs plus négatives (-25 ppm, tableau 3.10). Ce résultat tend vers le déplacement chimique calculé avec l'approche périodique (-90 ppm). En revanche, le δ_{iso} du site Mo2 de la phase $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$, est constant (autour de 20 ppm, tableau 3.9 et 3.10). Mais cette valeur se situe à plus de 100 ppm du résultat de l'approche périodique. Pour les phases AMoO_2PO_4 ($A = \text{Ag}, \text{Na}$ et Pb) contenant deux sites Mo, la modélisation du système jusqu'à la troisième sphère de coordination seulement, néglige forcément des effets électrostatiques à moyenne distance. Nous avons donc réalisé des calculs sur un « supercluster » comprenant deux sites Mo avec une liaison, $\text{Mo1-PO}_4\text{-Mo2}$.

4.2.1.4 Influence des molécules voisines

Un large cluster constitué par deux octaèdres MoO_6 , sept tétraèdres PO_4 et des alcalins a été généré. La figure 3.21 représente ce groupement d'atomes.

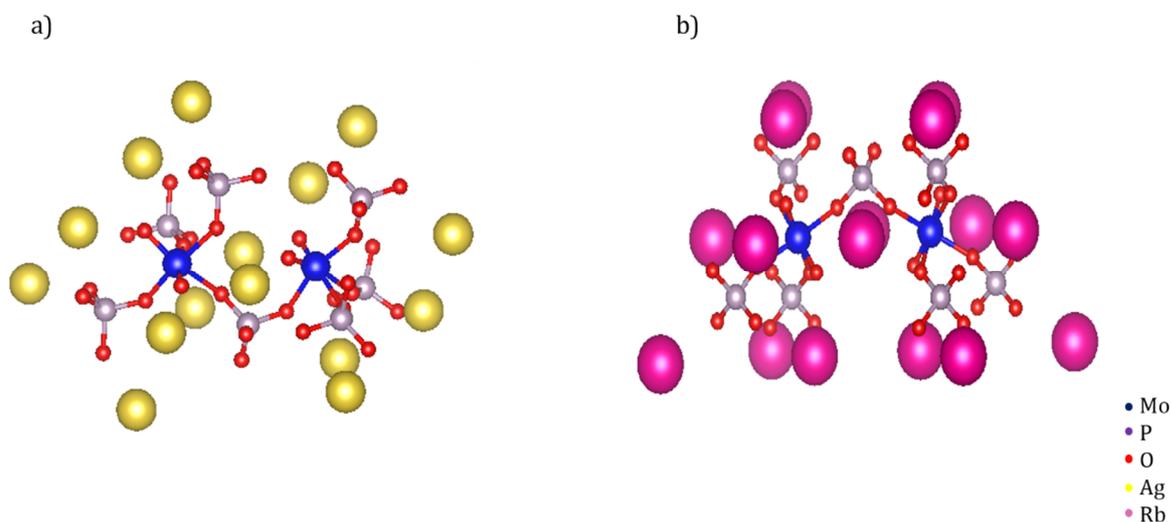


Figure 3.21: Représentation du supercluster pour a) la phase $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ et b) la phase $\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$.

Les résultats des calculs des paramètres RMN sont regroupés dans le tableau 3.11.

Tableau 3.11 : Résumé des paramètres RMN (σ_{iso} , δ_{iso} , $|C_Q|$) calculés à partir d'un large cluster avec une approche moléculaire et une approche périodique. Les effets relativistes scalaires (SR) et le couplage spin-orbite (SO) sont pris en compte.

		ADF (moléculaire)				VASP (périodique)			
		σ_{iso} (ppm)		δ_{iso} (ppm)		$ C_Q $ (MHz)		δ_{iso} (ppm)	$ C_Q $ (MHz)
		SR	SO	SR	SO	SR	SO		
AgMoO ₂ PO ₄	Mo(1)	-862	-587,8	-34,6	-34,5	5,4	5,4	-90	5,7
	Mo(2)	-858,8	-582	-38,1	-40	4,5	4,5	-86	4,8
RbMoO ₂ PO ₄		-784	-511,4	-112,6	-110,9	3,2	3,2	-115	3,1

En comparaison de la troisième sphère de coordination, l'évolution de la constante de couplage quadripolaire est marginale (0,1 MHz en moyenne). Le calcul de ce paramètre RMN converge. D'après les différents calculs réalisés, nous pouvons raisonnablement en conclure que C_Q est un paramètre semi-local car des effets électrostatiques avec la deuxième et la troisième sphère de coordination sont mis en évidence.

Cette représentation moléculaire semble également mieux décrire la densité électronique autour des atomes de molybdène. Pour la phase AgMoO₂PO₄, le déplacement chimique calculé avec les effets relativistes scalaires est de -34,6 ppm et -38,1 ppm pour les sites Mo1 et Mo2 respectivement. Ces valeurs sont proches de la gamme de déplacement chimique obtenue avec l'approche périodique. De plus, l'écart entre les deux sites est comparable à la différence calculée avec VASP. Cependant, l'approche moléculaire est moins performante pour définir le déplacement chimique de nos molybdophosphates cristallisés. En effet, il faudrait encore développer la taille du cluster pour retrouver la précision des calculs périodiques. En revanche le coût calculatoire augmenterait également de manière exponentielle.

Le tableau 3.12 est un résumé des calculs moléculaires en fonction de la taille du cluster et des calculs avec une approche périodique.

Tableau 3.12 : Résumé des calculs de paramètres RMN avec une approche moléculaire et une approche périodique pour les phases $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ et $\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$.

composés	Paramètres RMN						
	σ_{iso} (ppm)		δ_{iso} (ppm)		$ C_Q $ (MHz)		
	SR	SO	SR	SO	SR	SO	
$\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$							
1 ^{ère} sphère							
	Mo(1)	-1136,3	-863,6	239,7	241,3	4,4	4,4
	Mo(2)	-1117,7	-845,1	221,1	222,8	3,4	3,4
2 ^{ème} sphère							
	Mo(1)	-910,8	-639,3	14,2	17	5,5	5,5
	Mo(2)	-916,7	-643	20,1	20,7	4,7	4,7
3 ^{ème} sphère							
	Mo(1)	-874	-597	-22,6	-25,2	5,3	5,4
	Mo(2)	-916,6	-639,2	20	16,9	4,3	4,3
supercluster							
	Mo(1)	-862	-587,8	-34,6	-34,5	5,4	5,4
	Mo(2)	-858,8	-582	-38,1	-40	4,5	4,5
périodique							
	Mo(1)			-90		5,7	
	Mo(2)			-86		4,8	
$\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$							
1 ^{ère} sphère							
		-1113,7	-842,1	217,1	219,8	2,3	2,3
2 ^{ème} sphère							
		-795,8	-522,2	-100,8	-100,1	3,1	3,1
3 ^{ème} sphère							
		-777,9	-502,7	-118,7	-119,6	2,9	2,9
supercluster							
		-784	-511,4	-112,6	-110,9	3,2	3,2
périodique							
				-115		3,1	

Cette étude démontre que la constante de couplage quadripolaire ^{95}Mo est un paramètre semi-local. Les résultats des calculs réalisés sur la première sphère de coordination témoignent de la sensibilité de $C_Q(^{95}\text{Mo})$ à la distorsion des octaèdre MoO_6 . Les calculs moléculaires convergent lorsqu'on étend le cluster jusqu'à la troisième sphère de coordination. Des interactions électrostatiques avec les atomes situés à moins de 6 Å du molybdène sont à considérer pour comprendre l'évolution de la constante de couplage quadripolaire de nos structures modèles.

Le calcul du déplacement chimique avec des conditions périodiques est la méthode la plus adaptée pour les molybdophosphates cristallisés. Même si la construction d'un supercluster

permettant de prendre en compte plusieurs sites Mo permet d'améliorer le calcul des déplacements chimiques, le temps total de calcul (2 heures sur 32 cœurs) reste plus important que pour un calcul périodique, avec une précision bien moins grande.

Conclusion

Pour les phosphomolybdates, la sensibilité de la RMN ^{95}Mo combinée à des approches calculatoires périodiques ou moléculaires permet de mieux comprendre les facteurs influençant le déplacement chimique, l'anisotropie de déplacement chimique et la constante de couplage quadripolaire. Les gammes de déplacements chimiques des tétraèdres MoO_4 et des octaèdres MoO_6 se recouvrent donc δ_{iso} n'apporte pas d'informations sur l'environnement local de Mo. En revanche, les paramètres RMN ^{95}Mo anisotropes (δ_{CSA} , C_Q) sont sensibles à la coordination du molybdène. En effet, l'anisotropie de déplacement chimique est liée à la distorsion des polyèdres MoO_x . La contribution de δ_{CSA} est significative pour les MoO_6 et négligeable pour les MoO_4 . La constante de couplage quadripolaire est comprise entre 0,5 et 1,5 MHz pour les MoO_4 alors que $2 < C_Q < 5 \text{ MHz}$ pour les MoO_6 . De plus, les calculs de paramètres RMN avec une approche moléculaire nous ont permis de démontrer que $C_Q(^{95}\text{Mo})$ interaction dépend de la distorsion angulaire, de la distorsion longitudinale et d'effets électrostatiques à moyenne distance. Les relations avec un paramètre géométrique local sont complexes car C_Q est un paramètre semi-local.

Références

1. R. G. Pearson, "The second order Jahn-Teller effect," *J. Mol. Struct.*, vol. 103, pp. 25–34, 1983.
2. K. M. Ok, P. S. Halasyamani, D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, and S. Alvarez, "Distortions in octahedrally coordinated d^0 transition metal oxides: A continuous symmetry measures approach," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 14, pp. 3176–3183, 2006.
3. P. S. Halasyamani, "Asymmetric cation coordination in oxide materials: Influence of lone-pair cations on the intra-octahedral distortion in d^0 transition metals," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 19, pp. 3586–3592, 2004.
4. C. J. Pickard and F. Mauri, "All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts," *Phys. Rev. B*, vol. 63, pp. 1–13, 2001.
5. Y. Wang, S. Pan, X. Su, Z. Yang, L. Dong, and M. Zhang, "New Molybdenum(VI) Phosphates: Synthesis, Characterization, and Calculations of Centrosymmetric $\text{RbMoO}_2\text{PO}_4$ and Noncentrosymmetric $\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{22}$ Ying," *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 6, pp. 1488–1495, 2012.
6. P. Kierkegaard, "Crystal structure of NaWO_2PO_4 AND $\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$," *Ark. Kemi*, vol. 10, pp. 553–557, 1962.
7. P. Kierkegaard and S. Holmen, "The crystal structure of $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$," *Ark. Kemi*, vol. 23, pp. 213–221, 1965.
8. R. Masse, M. Averbuch-Pouchot, and A. Durif, "Crystal structures of phosphomolybdyl salts: $\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ba}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$," *J. Solid State Chem.*, vol. 58, pp. 157–163, 1985
9. R. Peascoe and A. Clearfield, "Synthesis and structural characterization of $\text{K}(\text{MoO}_2)(\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, and its topotatic reaction to form KMoO_2PO_4 ," *J. Solid State Chem.*, vol. 95, no. 1, pp. 83–93, 1991.
10. A. Leclaire, A. Guesdon, M. M. Borel, F. Berrah, and B. Raveau, "Two molybdenum (VI) monophosphates with a tunnel structure: AMoO_2PO_4 ($A=\text{Cs, Tl}$) and structural relationships in the series," *Solid State Sci.*, vol. 3, no. 8, pp. 877–882, 2001.
11. J. V. Hanna *et al.*, "A ^{93}Nb Solid-State NMR and Density Functional Theory Study of Four- and Six-Coordinate Niobate Systems," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 10, pp. 3222–3239, 2010.
12. M. A. Ryumin *et al.*, "Synthesis and crystal structure of new complex sodium lanthanide phosphate molybdates $\text{Na}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$)," *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 5, pp. 653–660, 2007.
13. M. J. Xia and R. K. Li, "Crystal structure and characterization of mixed anion compounds $\text{Rb}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MO}_4)$ ($\text{M}=\text{Mo, W}$)," *Solid State Commun.*, vol. 201, pp. 102–106, 2015.
14. T. Isobe, N. Houtsuki, Y. Hayakawa, K. Yoshida, S. Matsushita, and A. Nakajima, "Preparation and properties of $\text{Zr}_2\text{MoP}_2\text{O}_{12}$ ceramics with negative thermal expansion," *Mater. Des.*, vol. 112, pp. 11–16, 2016.

15. P. A. G. O'Hare and H. R. Hoekstra, "Thermochemistry of molybdates. I. Standard enthalpy of formation of cesium molybdate (Cs_2MoO_4)," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 5, no. 9, pp. 851–856, 1973.
16. H. Shigematsu *et al.*, "Structures and phase transitions in Rb_2MoO_4 and Rb_2WO_4 ," *Ferroelectrics*, vol. 414, no. 1, pp. 195–200, 2011.
17. S. Meiboom and D. Gill, "Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 29, no. 8, pp. 688–691, 1958.
18. F. H. Larsen, J. Skibsted, H. J. Jakobsen, and N. C. Nielsen "Solid-State QCPMG NMR of Low- γ Quadrupolar Metal Nuclei in Natural Abundance," *J. Am. Chem. Soc.*, no. September, pp. 7080–7086, 2000.
19. G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996.
20. G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
21. G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, 1993.
22. P.E. Bloch, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.
23. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
24. M. R. Hestenes and E. Stiefel, "Methods of conjugate gradients for solving linear systems," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, vol. 49, no. 6, pp. 409–436, 1952.
25. J. Herzfeld and A. E. Berger, "Sideband intensities in NMR spectra of samples spinning at the magic angle," *J. Chem. Phys.*, vol. 73, no. 12, pp. 6021–6030, 1980.
26. D. Massiot *et al.*, "Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra," *Magn. Reson. Chem.*, vol. 40, no. 1, pp. 70–76, 2002.
27. R. K. Harris, P. Hodgkinson, C. J. Pickard, J. R. Yates, and V. Zorin, "Chemical shift computations on a crystallographic basis: some reflections and comments," *Magn. Reson. Chem.*, vol. 45, no. April, pp. 174–186, 2007.
28. J. D. Pack and H. J. Monkhorst, "special points for Brillouin-zone integrations," *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 4, pp. 1748–1749, 1977.
29. E. Van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, "Relativistic total energy using regular approximations," *J. Chem. Phys.*, vol. 101, no. 11, pp. 9783–9792, 1994.

30. E. Van Lenthe, R. Van Leeuwen, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, "Relativistic regular two-component hamiltonians," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 57, no. 3, pp. 281–293, 1996.
31. C. Martineau, "NMR crystallography: Applications to inorganic materials," *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 63, pp. 1–12, 2014.
32. A. E. Mattsson, "Assessing the standard Molybdenum projector augmented wave VASP potentials," Sandia Report, 2014.
33. J. Cuny *et al.*, " ^{95}Mo Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Quantum Simulations : Synergetic Tools for the Study of Molybdenum Clusters Materials," *Inorg. Chem.*, vol. 52, pp. 617–627, 2012.
34. L. S. Cahill *et al.*, "Natural Abundance ^{25}Mg Solid-State NMR of Mg Oxyanion Systems: A Combined Experimental and Computational Study," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 15, no. 38, pp. 9785–9798, 2009.
35. C. M. Widdifield, I. Moudrakovski, and D. L. Bryce, "Calcium-43 chemical shift and electric field gradient tensor interplay: A sensitive probe of structure, polymorphism, and hydration," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 26, pp. 13340–13359, 2014.
36. J. E. C. Wren, B. J. Greer, V. K. Michaelis, C. S. Higman, and S. Kroeker, "Multinuclear Magnetic Resonance Investigation of Crystalline Alkali Molybdates," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 20, pp. 9853–9861, 2015.
37. G. F. Lynch and S. L. Segel, "Nuclear Magnetic Resonance and Quadrupole Coupling in Hydrated and Anhydrous Sodium Molybdate and Sodium Tungstate Spinel," *Can. J. Phys.*, vol. 50, pp. 567–572, 1971.
38. V. M. Mastikhin, O. B. Lapina, and R. I. Maximovskaya, " ^{95}Mo Solid-state NMR spectra of molybdates," *Chem. Physic Lett.*, vol. 148, no. 5, pp. 413–416, 1988.
39. M. A. M. Forgeron and R. E. Wasylshen, "Molybdenum magnetic shielding and quadrupolar tensors for a series of molybdate salts: A solid-state ^{95}Mo NMR study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 4, pp. 574–581, 2008.
40. J.-B. d'Espinose de Lacaillerie *et al.*, " ^{95}Mo MAS NMR at high-field: improved measurements and structural analysis of the quadrupole interaction in monomolybdates and isopolymolybdates," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 29, pp. 14033–14042, 2005.
41. B. Zhou, B. L. Sherriff, J. S. Hartman, and G. Wu, " ^{27}Al and ^{23}Na NMR spectroscopy and structural modeling of aluminofluoride minerals," *Am. Mineral.*, vol. 92, no. 1, pp. 34–43, 2007.
42. M. Body, C. Legein, J. Y. Buzaré, and G. Silly, "The relationship between ^{27}Al quadrupolar parameters and AlF_6^{3-} octahedron connectivity in crystalline and glassy fluoroaluminates," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 14, pp. 1980–1988, 2007.
43. Z. Yan, C. W. Kirby, and Y. Huang, "Directly probing the metal center environment in layered zirconium phosphates by solid-state ^{91}Zr NMR," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 23, pp. 8575–8586, 2008.
44. K. Robinson, "Quadratic Elongation: A quantitative measure of distortion in coordination polyhedra," *Science*, vol. 172, pp. 567–570, 1971.
45. S. Ghose and T. Tsang, "Structural Dependence e^2qQ/h for ^{27}Al and crystal field Parameter D for Fe^{3+} in Aluminosilicates," *Am. Mineral.*, vol. 58, pp. 748–755, 1973.

46. S. T. Holmes, F. Alkan, R. J. Iulucci, K. T. Mueller, and C. Dybowski, "Analysis of the bond-valence method for calculating ^{29}Si and ^{31}P magnetic shielding in covalent network solids," *J. Comput. Chem.*, pp. 1704–1710, 2016.
47. F. Alkan and C. Dybowski, "Chemical-shift tensors of heavy nuclei in network solids: A DFT/ZORA investigation of ^{207}Pb chemical-shift tensors using the bond-valence method," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 38, pp. 25014–25026, 2015.
48. F. Alkan, S. T. Holmes, R. J. Iulucci, K. T. Mueller, and C. Dybowski, "Spin-orbit effects on the ^{119}Sn magnetic-shielding tensor in solids: A ZORA/DFT investigation," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 28, pp. 18914–18922, 2016.
49. J. R. Yates, C. J. Pickard, M. C. Payne, and F. Mauri, "Relativistic nuclear magnetic resonance chemical shifts of heavy nuclei with pseudopotentials and the zeroth-order regular approximation," *J. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 13, pp. 5746–5753, 2003.

Chapitre 4 : Relations structure, propriétés thermiques et mécanisme de cristallisation des verres de molybdophosphates en fonction de la fraction molaire de MoO₃

Dans ce chapitre, nous présentons la modification structurale du réseau phosphate, par RMN ³¹P, des verres de molybdophosphate de composition (100-x) APO₃-xMoO₃ (avec A=Na, Ag, Rb et Cs) en fonction de la fraction molaire de MoO₃, ainsi que l'influence de la taille du cation A sur la distribution des chaînes phosphates. La RMN ⁹⁵Mo va permettre de déterminer la coordination du molybdène dans les structures vitreuses. Les informations structurales obtenues seront utilisées pour mieux comprendre l'évolution des propriétés thermiques en fonction de la fraction molaire de MoO₃. Une attention particulière sera portée sur l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g).

1 Contexte et procédés de synthèse

1.1 Influence de la taille du cation sur la coordination de Mo

Les études sur le nombre de coordination de l'aluminium dans les verres d'aluminophosphates d'alcalins ou d'alcalino-terreux sont précieuses car des similitudes existent entre le rôle d'Al₂O₃ et de MoO₃ dans les verres de phosphate. D'après Brow *et al.* [1], la coordination de l'aluminium évolue avec le ratio O/P. En effet, lorsque $3 < O/P < 3,5$, Al est dans un environnement octaédrique alors que pour $O/P = 4$, Al est principalement dans un environnement tétraédrique. Tout ceci s'explique par le calcul de l'unité de valence (UV), rapport entre la charge et la coordination d'un atome lorsque la charge des atomes d'oxygène est proche de 2, permettant d'évaluer la neutralité électrique. La figure 4.1 est une illustration du modèle des UV dans les verres d'aluminophosphates. Pour les métaphosphates et les diphosphates ($3 < O/P < 3,5$), chaque P donne 1 unité de valence (UV) à chaque O impliqué dans des liaisons P-O-P et 1,5 UV aux O non-pontants. Al en environnement octaédrique donne 0,5 UV à chaque O, ce qui est suffisant pour démontrer que les oxygènes ne sont pas sous- ou sur-coordinés. Par contre, pour les orthophosphates ($O/P = 4$), la présence d'aluminium en environnement tétraédrique (0,75 UV) est indispensable pour assurer l'électroneutralité.

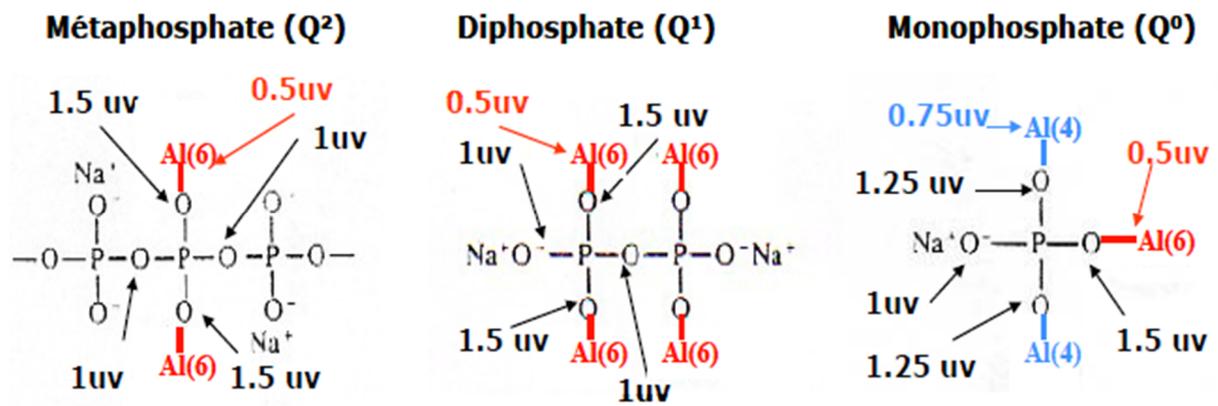


Figure 4.1: Représentation du concept de l'unité de valence pour les verres d'aluminophosphates de sodium [2].

Le champ de force du cation modificateur a également une influence sur le nombre de coordination de l'aluminium [3]. En effet, le nombre d'atomes autour d'Al diminue lorsque le champ de force du cation modificateur (A^+) augmente. Pour comprendre ce phénomène, il faut considérer l'évolution du caractère ionique de la liaison $A^+ \cdots O^-$ non-pontant et son impact sur la distribution électronique autour de l'atome de phosphore. Une liaison $A^+ \cdots O^-$ très covalente entraîne un déficit de charge pour les liaisons P-O voisines et donc nécessite un apport électronique conséquent assuré par les phases cristallines AlO_4 . La coordination moyenne de Al^{3+} est donc plus faible avec des cations modificateurs ayant un champ de force important.

Nous avons synthétisé quatre séries de verre de composition $(100-x) APO_3-xMoO_3$ pour étudier l'influence de la taille du cation sur la structure locale de Mo, et la modification structurale des verres avec l'ajout de MoO₃.

Série 1 : $(100-x) NaPO_3-xMoO_3$

Série 2 : $(100-x) AgPO_3-xMoO_3$

Série 3 : $(100-x) RbPO_3-xMoO_3$

Série 4 : $(100-x) CsPO_3-xMoO_3$

1.2 Synthèse des verres de molybdophosphates de composition $(100-x) APO_3-xMoO_3$

Pour l'étude des propriétés thermiques et du mécanisme de cristallisation, les quatre séries de verres ont été synthétisés dans un creuset Pt/Rh par fusion-trempe. Les précurseurs Na₂CO₃, AgNO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃, NH₄H₂PO₄ (phosphate de monoammonium) et MoO₃ ont été broyés dans un mortier. Les mélanges obtenus ont été traité thermiquement (comme indiqué sur la figure 4.2) en deux étapes, tout d'abord jusqu'à 400°C (batch conversion) pour décomposer les

carbonates, nitrates et le phosphate de monoammonium, puis fondu entre 800 et 1000°C en fonction de la composition avant la trempe.

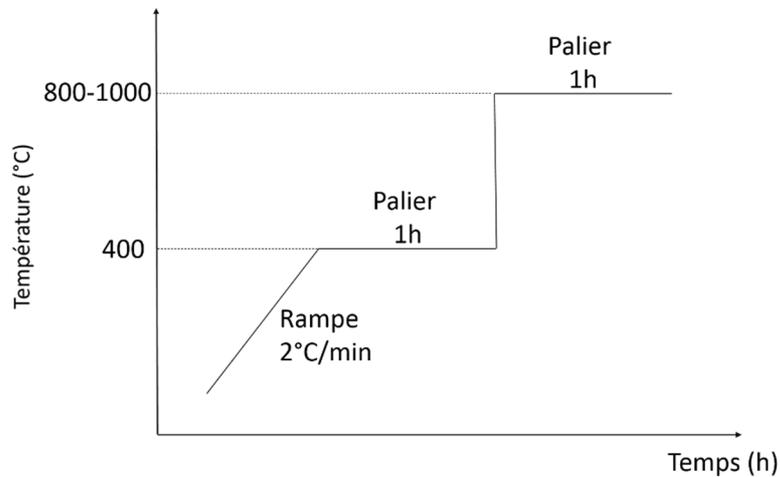


Figure 4.2 : Traitement thermique pour l'élaboration des verres de molybdophosphates.

Une autre voie de synthèse a été empruntée pour la caractérisation structurale des verres par RMN ⁹⁵Mo. En effet, la faible sensibilité de l'isotope ⁹⁵Mo (faible rapport gyromagnétique, abondance naturelle modérée) à la spectroscopie RMN et la complexité de la structure vitreuse, nous a conduit à enrichir nos verres à 100% en ⁹⁵Mo. L'objectif est d'obtenir des spectres RMN ⁹⁵Mo avec une bonne sensibilité pour des temps d'accumulations raisonnables (moins de 24h). Le coût important de l'oxyde de molybdène MoO₃ enrichi nous a contraint à synthétiser des faibles quantités de verre (500 mg) pour chaque composition. Une synthèse par voie liquide est privilégiée pour obtenir des systèmes vitreux homogènes et non dévitrifiés. Pour faciliter l'ajout de MoO₃, nous avons utilisé l'acide phosphorique (H₃PO₄) comme précurseur de P₂O₅. Des essais ont été préalablement réalisés sur des verres contenant MoO₃ non enrichi et le caractère amorphe a été confirmé par diffraction des rayons X.

1.3 Domaine de vitrification

Les verres de phosphate sont connus pour leur capacité à intégrer d'importante quantité d'oxydes modificateurs sans dévitrifier. Le caractère très acide des phosphates est lié au champ électrostatique du phosphore ($z/a^2 = 2,16$), où z est la valence et a est la somme des rayons ioniques du phosphore et de l'oxygène. Pour les séries 1 à 4, nous avons synthétisé des verres avec une fraction molaire de MoO₃ comprise entre $0 \leq x \leq 70$, comme l'illustre le diagramme ternaire de la figure 4.3. Ce large domaine de vitrification a également été observé par Subcik *et al.* et Rosslerova *et al.* [4-5] pour des compositions $(100-x) APO_3-xMoO_3$ (avec $A=Zn, Pb$).

Pour les séries 3 et 4 ($A=\text{Rb}$ et Cs), l'élaboration de verres non dévitrifiés implique un refroidissement rapide. Tout ceci s'explique par le rôle joué par les oxydes modificateurs qui cassent les liaisons P-O-P et des oxygènes non pontants ($\text{P-O}^-\text{---A}^+$) sont alors formés. La nature du cation affecte la force d'interaction entre l'oxygène non-pontant et le cation modificateur. En effet, cette liaison présente un caractère plus covalent avec Na et Ag car l'électronégativité basée sur l'échelle de Pauling de ces deux éléments (0,93 et 1,93 respectivement) est supérieure à l'électronégativité de Rb et Cs (0,82 et 0,79 respectivement) [6]. Les liaisons $\text{O}^-\text{---Na}^+$, $\text{O}^-\text{---Ag}^+$ peuvent participer à la formation du réseau et stabiliser le système $(100-x)\text{APO}_3\text{-xMoO}_3$ face à la dévitrification. En revanche, les interactions $\text{O}^-\text{---Rb}^+$ et $\text{O}^-\text{---Cs}^+$ sont faibles ce qui justifie un refroidissement rapide.

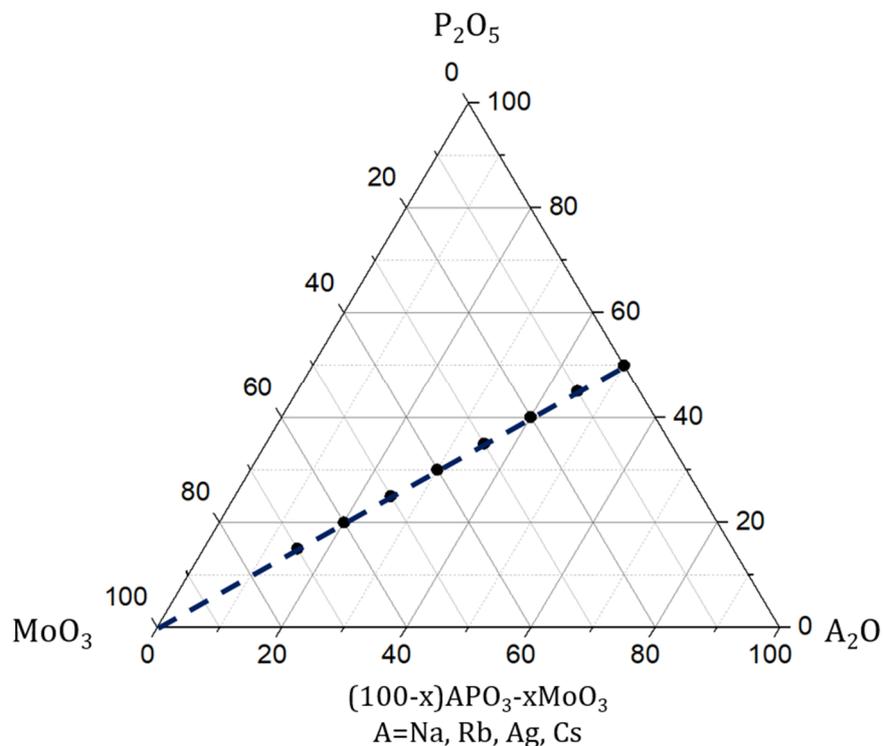


Figure 4.3 : Diagramme ternaire des verres de composition $\text{P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-A}_2\text{O}$ avec $A=\text{Ag, Na, Rb, Cs}$.

Comme le montre la figure 4.4, le caractère amorphe des verres a été mis en évidence par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 sur une gamme de 10 à 80° avec un pas de $0,02^\circ$.

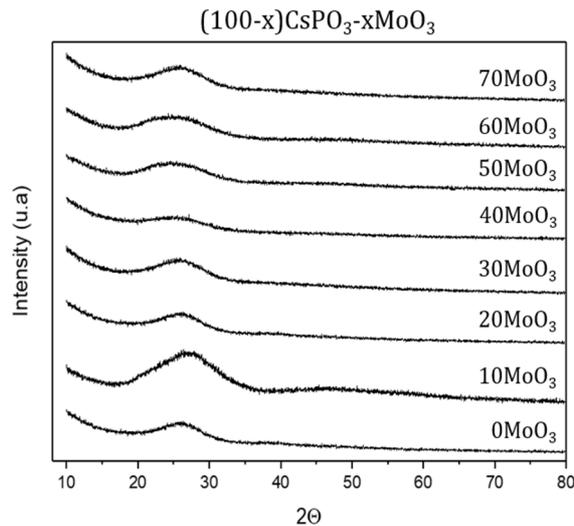


Figure 4.4 : Diffractogrammes des rayons X de la série de $(100-x) \text{CsPO}_3-x\text{MoO}_3$ avec $0 \leq x \leq 70$.

2 Evolution structurale des verres de composition $(100-x) \text{APO}_3-x\text{MoO}_3$

2.1 Etude structurale par RMN ³¹P

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet de sonder la matière à l'échelle atomique. Cette technique est utilisée pour déterminer la structure des protéines ou des matériaux solides cristallisés ou amorphes (polymères, verres, zéolites ...). Différentes séquences RMN permettent d'identifier la nature et la distance des premiers voisins d'un atome spécifique. Pour les verres, la distribution des paramètres RMN liée à des environnements différents autour d'un noyau (longueur de liaison, angles de liaison) peut nous donner des informations sur le désordre chimique et/ou désordre géométrique.

L'isotope ³¹P possède une abondance naturelle (99%) et un rapport gyromagnétique élevé ($\gamma=10,84 \cdot 10^7 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et de fait est très sensible à la RMN. Le déplacement chimique va nous donner des informations sur l'ordre à moyenne distance. En effet, certaines gammes de déplacements chimiques correspondent à des unités $Q_{m,Mo}^n$ spécifiques. Pour un tétraèdre PO₄, l'exposant (n) correspond au nombre de liaisons P-O-P et (m) au nombre de liaisons P-O-Mo. Les unités $Q_{m,Mo}^3$ se situent entre -30 et -20 ppm, les unités $Q_{m,Mo}^2$ entre -20 et -10 ppm, les unités $Q_{m,Mo}^1$ entre -10 et 0 ppm et les unités $Q_{m,Mo}^0$ entre 0 et 10 ppm.

2.1.1 Modification du réseau phosphate en fonction de la fraction molaire de MoO₃

La déconvolution des spectres RMN ³¹P obtenus à 9,4T et en rotation à l'angle magique (12,5 kHz) est reportée en figure 4.5.

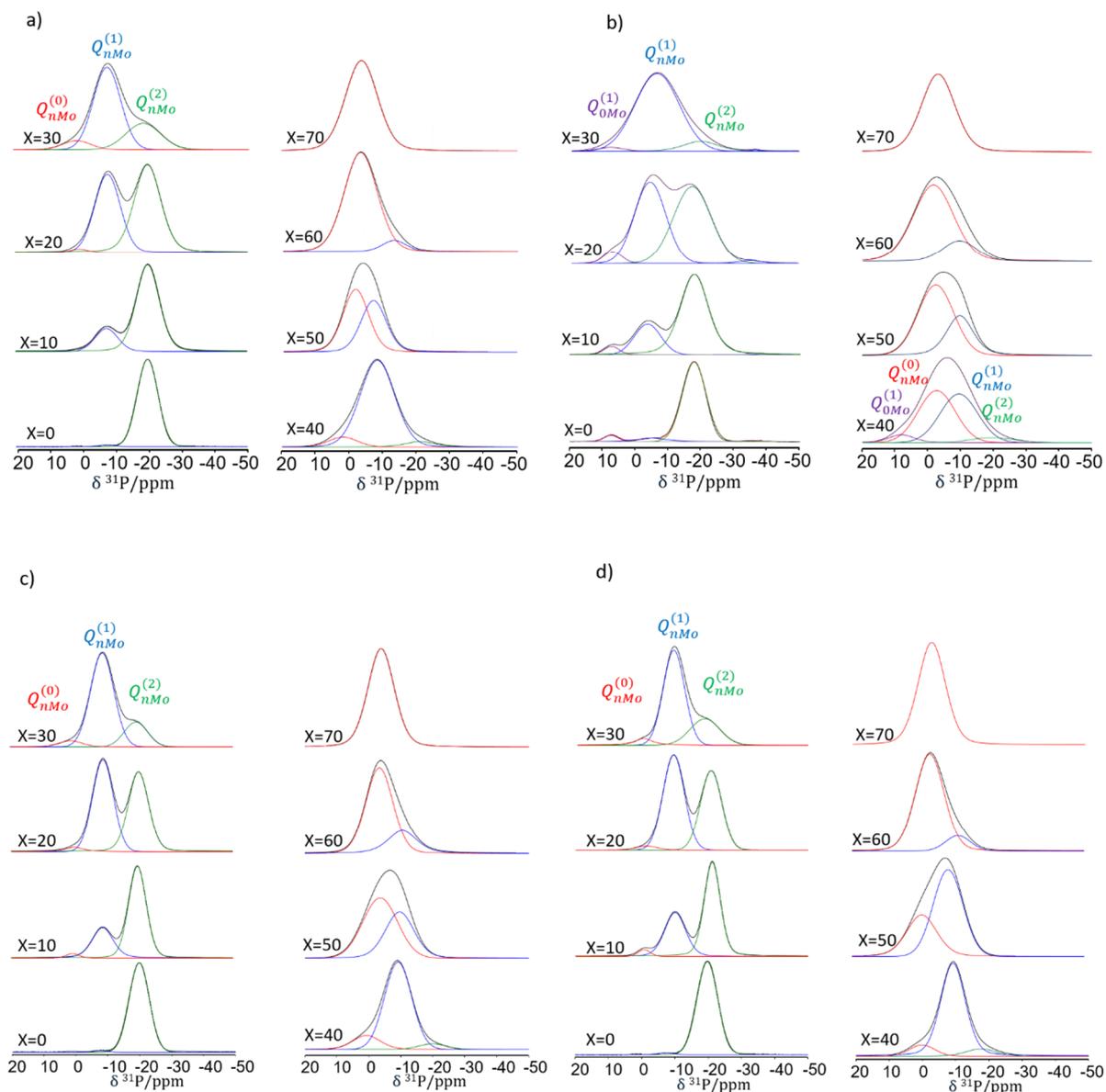


Figure 4.5 : Spectres RMN du ³¹P des verres a) (100-x) NaPO₃-xMoO₃ b) (100-x) AgPO₃-xMoO₃ c) (100-x) RbPO₃-xMoO₃ d) (100-x) CsPO₃-xMoO₃ obtenus à 9,4T et en rotation à l'angle magique (12,5kHz).

Quel que soit la taille du cation, on remarque une bonne résolution jusqu'à 50% mol en MoO₃, les différents sites sont aisément identifiables. Au-delà, le désordre chimique et géométrique est accentué ce qui entraîne un élargissement des résonances.

Pour toutes les séries de verres, l'ajout de MoO₃ provoque une dépolymérisation du réseau phosphate. Le molybdène casse les liaisons P-O-P et des liaisons P-O-Mo sont formées. Les unités $Q_{m,Mo}^2$ (centrées autour de -20 ppm), caractéristiques des longues chaînes phosphates, sont progressivement remplacées par des chaînes plus courtes mises en évidence par les unités $Q_{m,Mo}^1$. Pour les séries 1 et 2 ($A^+ = Na$ et Ag), la position des bandes attribuées aux unités $Q_{m,Mo}^1$ est déplacée vers des valeurs de déplacement chimique plus négatives (-7,5 à -13 ppm pour la série 1 et de -5 à -10 ppm pour la série 2) lorsque la quantité en MoO₃ augmente (tableaux 4.1 et 4.2).

Tableau 4.1 : Déplacement chimique (δ_{iso}), largeur à mi-hauteur (Δ) et distribution des unités Q^n des verres de la série $(100-x) NaPO_3-xMoO_3$.

x	$Q_{m,Mo}^0$			$Q_{m,Mo}^1$			$Q_{m,Mo}^2$		
	δ_{iso} (ppm)	Δ (ppm)	%	δ_{iso} (ppm)	Δ (ppm)	%	δ_{iso} (ppm)	Δ (ppm)	%
0	-	-	0	-7,5	4,9	1	-19,8	7,4	99
10	-	-	0	-7,5	8	20	-20	8,2	80
20	0,7	6,5	1	-7,9	9	44	-19,9	9,4	55
30	1,2	9,9	7	-7,9	9,5	66	-19,7	12,2	27
40	1,9	10,2	8	-8,4	12	86	-21	10,6	6
50	-0,6	10,7	45	-10,8	10,2	55	-	-	0
60	-1,2	11,6	67	-13,2	8,4	33	-	-	0
70	-1,7	11,3	100	-	-	0	-	-	0

Tableau 4.2 : déplacement chimique (δ_{iso}), largeur à mi-hauteur (Δ) et distribution des unités Q^n des verres de la série (100-x) AgPO₃-xMoO₃.

x	$Q_{m,Mo}^0$			$Q_{0,Mo}^1$			$Q_{m,Mo}^1$			$Q_{m,Mo}^2$		
	δ_{iso} (ppm)	Δ (ppm)	%	δ_{iso} (ppm)	Δ (ppm)	%	δ_{iso} (ppm)	Δ (ppm)	%	δ_{iso} (ppm)	Δ (ppm)	%
0	-	-	0	7,4	5,2	4	-5	10,6	6	-17,8	12,3	90
10	-	-	0	7,2	5,9	4	-3,7	11,2	24	-17,9	12,9	7
20	-	-	0	7,4	6,7	4	-4,2	11,4	44	-17,2	13,7	52
30	-	-	0	8	10	3	-6,3	12,6	87	-19,7	12,8	10
40	-1,2	13,3	52	8	9,2	5	-10	12	38	-19,7	15	5
50	-1,5	12,8	68	-	-	0	-9,8	9,6	32	-	-	0
60	-1,7	14,6	81	-	-	0	-9,6	12,2	19	-	-	0
70	-1,3	12,4	100	-	-	0	-	-	0	-	-	0

L'évolution du déplacement chimique est le signe d'une densité électronique plus importante autour du phosphore. Nous supposons que les unités $Q_{m,Mo}^1$ évoluent vers des unités $Q_{m+1,Mo}^1$ voire $Q_{m+2,Mo}^1$ pour une fraction molaire en MoO₃ élevée ($60 \leq x \leq 70$). Pour toutes les séries de verres, les unités $Q_{n,Mo}^0$ (tétraèdres PO₄ isolés) sont majoritaires pour une fraction molaire en MoO₃ supérieure à 50%. Les bandes proches de 0 ppm sont identifiées à partir de l'étude des composés cristallisés NaMoO₂PO₄, AgMoO₂PO₄, RbMoO₂PO₄ et CsMoO₂PO₄ (figure 4.6) qui sont les résultats du traitement thermique conduisant à la cristallisation des verres de composition 50APO₃-50MoO₃.

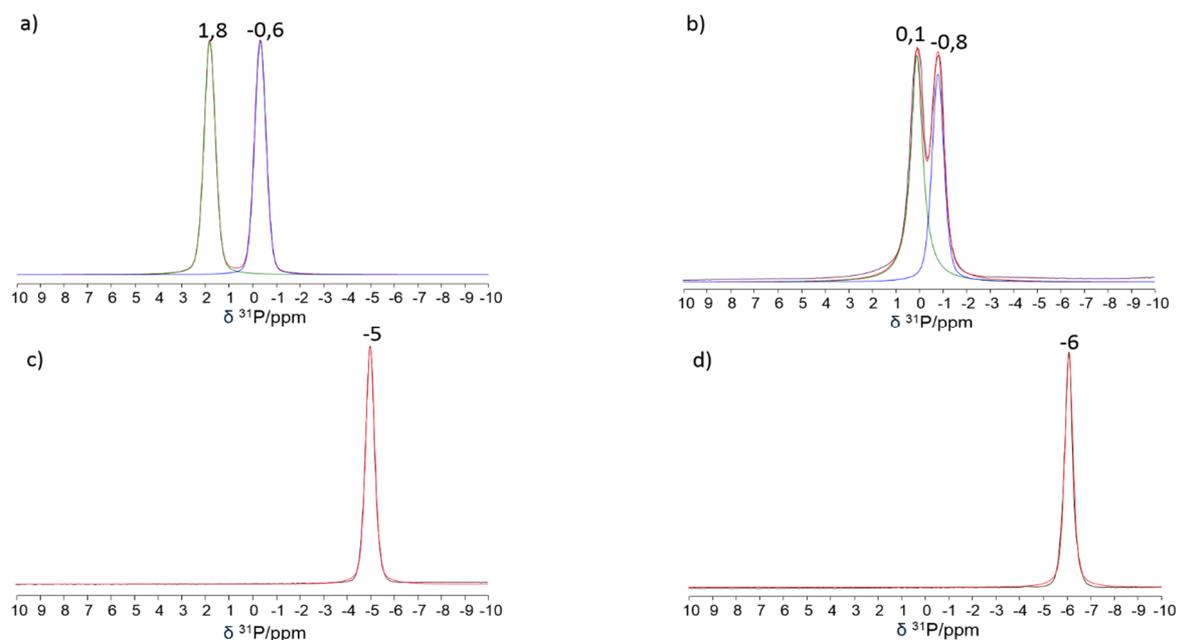


Figure 4.6 : Spectres NMR ³¹P des composés cristallisés a) NaMoO₂PO₄, b) AgMoO₂PO₄, c) RbMoO₂PO₄ et d) CsMoO₂PO₄ obtenus à 9,4T et rotation à l'angle magique (12,5 kHz).

Ces structures sont constituées de sites $Q_{4,Mo}^0$. Pour les séries 1 et 2 ($A^+ = Na$ et Ag), les déplacements chimiques des verres et du composé cristallisé sont proches (figures 4.6 a) et b) et tableaux 4.1 et 4.2). Les verres contiennent uniquement des unités $Q_{4,Mo}^0$. En revanche, pour les séries 3 et 4 ($A^+ = Rb$ et Cs), la déconvolution des spectres ³¹P des systèmes vitreux (tableaux 4.3 et 4.4) montre que le déplacement chimique est décalé vers des valeurs de plus en plus faibles (-0,5 ppm à -4 ppm).

Tableau 4.3: Déplacement chimique (δ_{iso}), largeur à mi-hauteur (Δ) et distribution des unités Q^n des verres de la série $(100-x) RbPO_3-xMoO_3$.

x	$Q_{m,Mo}^0$			$Q_{m,Mo}^1$			$Q_{m,Mo}^2$		
	δ_{iso} (ppm)	Δ (ppm)	%	δ_{iso} (ppm)	Δ (ppm)	%	δ_{iso} (ppm)	Δ (ppm)	%
0	-	-	0	-9	7,3	2	-20	6	98
10	-0,5	5,4	1	-8,9	7,6	27	-20	6,7	72
20	0,04	6,9	3	-9	7,8	51	-20,2	7,6	46
30	0,9	8,8	5	-9	8,6	75	-19,6	8,6	20
40	0,8	10,2	14	-9,1	10	81	-19,8	10	5
50	-3,5	12,8	60	-9,6	10,6	40	-	-	0
60	-3,4	10	74	-10,5	10,7	26	-	-	0
70	-3,8	9,4	100	-	-	0	-	-	0

Tableau 4.4 : Déplacement chimique (δ_{iso}), largeur à mi-hauteur (Δ) et distribution des unités Q^n des verres de la série (100-x) CsPO₃-xMoO₃.

x	$Q_{m,Mo}^0$			$Q_{m,Mo}^1$			$Q_{m,Mo}^2$		
	δ_{iso} (ppm)	Δ (ppm)	%	δ_{iso} (ppm)	Δ (ppm)	%	δ_{iso} (ppm)	Δ (ppm)	%
0	-	-	0	-9,4	4,8	1	-20,8	7,8	99
10	-0,7	4,4	3	-10	8,4	36	-21,1	6,7	61
20	-0,9	6,7	3	-10,6	8,6	56	-20,9	6,9	41
30	-1,2	6,4	5	-9,3	8,6	69	-18,8	10,6	26
40	-1,8	9	9	-9,2	8,7	83	-17,7	10,7	8
50	-2,2	10,7	34	-9	9,3	66	-	-	0
60	-3,4	10,2	86	-10,8	9,2	14	-	-	0
70	-4,2	10,8	100	-	-	0	-	-	0

Pour une fraction molaire en MoO₃ comprise en 0 et 50, la structure des verres est composée d'unités $Q_{2,Mo}^0$ et $Q_{3,Mo}^0$ et au-delà, d'unités $Q_{3,Mo}^0$ et $Q_{4,Mo}^0$.

Il est intéressant de noter que pour une fraction molaire de MoO₃ équivalente, la nature et les proportions des unités $Q_{m,Mo}^n$ diffèrent en fonction de la taille du cation. Par exemple, des unités $Q_{0,Mo}^1$ centrées autour de 7 ppm (tableau 4.2) ont uniquement été déterminées pour les verres de composition (100-x) AgPO₃-xMoO₃ (figure 4.5 b)). La position singulière de ces bandes Q^1 (déplacement chimique déblindé) est due à la création de liaisons covalentes P-O-Ag suggérées par Bartholomew [7]) en 1971 pour des verres de phosphates d'argent. De plus, pour les séries 3 et 4 (figures 4.5 c) et d)), des unités $Q_{m,Mo}^0$ apparaissent pour une fraction molaire en MoO₃ de 10% mol. Pour les verres de composition (100-x) NaPO₃-xMoO₃ et (100-x) AgPO₃-xMoO₃, ces bandes ne sont perceptibles que pour une fraction molaire en MoO₃ de 20% et 40%, respectivement (figures 4.5 a) et b)). Les différences observées lors de la déconvolution des spectres ³¹P démontrent que la taille du cation a bien une influence sur la distribution des chaînes phosphates.

2.1.2 Réactions de disproportionation

Après cette description qualitative du réseau phosphate, la caractérisation de la structure peut être affinée d'un point de vue quantitative. L'évolution des différentes unités $Q_{m,Mo}^n$ peut être

suivie en fonction de la fraction molaire en MoO₃. Différents modèles ont été développés pour décrire l'évolution des unités $Q_{m,Mo}^n$ des verres en fonction de la composition. Le modèle binaire ou modèle de l'ordre chimique de Van Wazer [8] est basé sur une dépolymérisation successive du système vitreux, c'est-à-dire que toutes les unités $Q_{m,Mo}^2$ disparaissent avant la création des unités $Q_{m,Mo}^0$. Les équations (4.1-4.3) déterminent la distribution des chaînes phosphates en fonction de la fraction molaire de MoO₃ :

$$\text{Pour } 0 \leq x \leq 0,5 : f(Q^3) = \frac{1-2x}{1-x} \text{ et } f(Q^2) = \frac{x}{1-x} \quad (4.1)$$

$$\text{Pour } 0,5 < x \leq 0,67 : f(Q^2) = \frac{2-3x}{1-x} \text{ et } f(Q^1) = \frac{2x-1}{1-x} \quad (4.2)$$

$$\text{Pour } x > 0,67 : f(Q^1) = \frac{3-4x}{1-x} \text{ et } f(Q^0) = \frac{3x-2}{1-x} \quad (4.3)$$

Il existe un autre modèle basé sur une modification aléatoire du système vitreux. La distribution des unités $Q_{m,Mo}^n$ est statistique. Il a été démontré, pour des systèmes vitreux phosphates et silicates binaires (ZnO-P₂O₅ [9], Li₂O-P₂O₅ [10], MgO-P₂O₅ [11]), que la distribution des unités $Q_{m,Mo}^n$ n'est pas totalement binaire ou aléatoire. Néanmoins, des tendances ont été définies en fonction du champ de force du cation. Les verres de phosphates ou de silicates contenant des cations, avec un faible champ de force comme les alcalins, suivent le modèle binaire alors que les verres de phosphates contenant des cations avec un champ de force élevé comme Mg²⁺ ou Pb²⁺ suivent plutôt un modèle aléatoire.

La figure 4.7 représente la distribution des unités Qⁿ déterminée par RMN ³¹P pour les quatre séries de verres. Les oxydes modificateurs contiennent des alcalins donc les résultats expérimentaux sont comparés au modèle binaire.

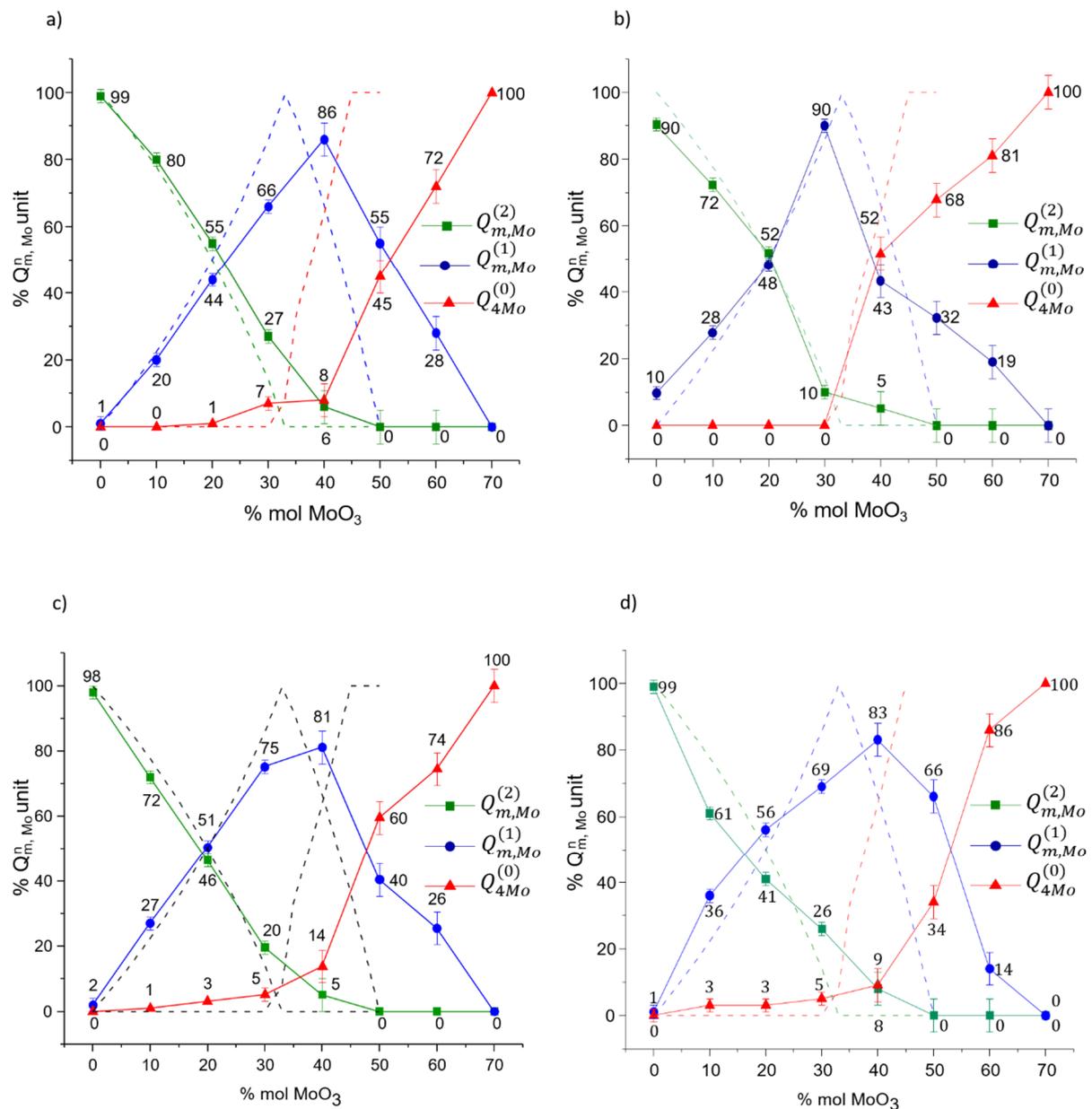
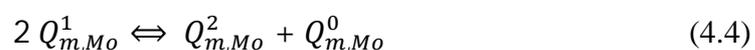


Figure 4.7 : Evolution de la proportion des unités $Q^{(n)}$ en fonction de la fraction molaire de MoO₃ pour les verres a) (100-x) NaPO₃-xMoO₃ b) (100-x) AgPO₃-xMoO₃, c) (100-x) RbPO₃-xMoO₃ et d) (100-x) CsPO₃-xMoO₃. Le modèle binaire est représenté en pointillé.

Les séries 1-3 sont en accord avec le modèle de Van Wazer jusqu'à 30% mol. en MoO₃. En revanche, pour la série 4, l'écart entre la théorie et l'expérience ne peut être négligé pour le verre 90CsPO₃-10MoO₃. Ce résultat s'explique par des réactions de disproportionation au voisinage de la composition des pyrophosphates (rapport O/P = 3,5) [12]. Deux extrémités de chaînes réagissent pour former une unité métaphosphate et une unité orthophosphate suivant l'équation 4.4:



La constante d'équilibre $k_1 = \frac{[Q^2][Q^0]}{[Q^1]^2}$ permet de quantifier les réactions de disproportionation.

D'après k_1 (tableau 4.5), l'équilibre (équation 4.4) est déplacé vers la droite lorsque la taille du cation augmente (ou champ de force du cation diminue).

Tableau 4.5: Constante d'équilibre des réactions de disproportionation déterminée à partir des résultats de la RMN ³¹P pour les verres de composition 90APO₃-10MoO₃.

alcalins	k_1
Na	0
Ag	0
Rb	0,10
Cs	0,14

Pour les phosphates et les silicates binaires, l'équilibre de l'équation 4 est déplacé vers la gauche lorsque le champ de force du cation modificateur augmente [9,13-15]. Le résultat est inversé pour les systèmes ternaires. Dans ce cas, ces réactions se produisent dans le liquide pour créer des oxygènes non-pontants. Ceux-ci vont permettre aux cations comme Rb⁺ ou Cs⁺ de respecter leurs besoins stériques. Ce résultat a également été obtenu pour les aluminophosphates d'alcalins où la constante d'équilibre k_1 est du même ordre de grandeur [3].

Pour toutes les séries de verres, des unités $Q_{m,Mo}^1$ sont déterminées pour une fraction molaire en MoO₃ supérieure à 50% alors que le modèle binaire prédit la présence exclusive d'unités $Q_{m,Mo}^0$. Les réactions de disproportionation décrites par l'équation 4.5 pourraient être à l'origine de l'écart entre la théorie et l'expérience.



Les oxygènes produits ne participent pas à la formation du réseau vitreux, ils sont uniquement liés aux cations modificateurs A⁺. Ces réactions ont été observées pour des orthosilicates de magnésium déficitaires en SiO₂ [16-17]. Pour une forte fraction molaire de MoO₃ ($x \geq 50$), la résolution des spectres RMN ³¹P est faible. L'incertitude sur la distribution des unités $Q_{m,Mo}^n$ ne permet pas de déterminer avec précision la constante d'équilibre de l'équation 5.

L'évolution des propriétés dépend des réactions de disproportionation car des oxygènes non-pontants sont formés. Pour approfondir, la description structurale des verres de molybdophosphates sont caractérisés par RMN ⁹⁵Mo.

2.2 Etude structurale par RMN ⁹⁵Mo

Pour décrire la structure des verres de phosphate de molybdène et mieux comprendre l'évolution des propriétés thermiques, il est essentiel de sonder l'environnement du molybdène par RMN du ⁹⁵Mo. L'étude des paramètres RMN ⁹⁵Mo des molybdophosphates cristallisés permet de différencier Mo en environnement octaédrique ou tétraédrique (chapitre 3, paragraphe 4).

Pour des faibles proportions d'oxyde de molybdène, le nombre d'oxygènes non-pontants est suffisant pour permettre la formation d'unités MoO_n isolées. En revanche, pour une fraction molaire en MoO₃ importante (> 40%), le nombre d'oxygène non-pontants est inférieur à la coordination moyenne de Mo donc les polyèdres MoO_n se lient par les sommets. Le réseau vitreux est donc principalement constitué d'un réseau molybdate. La RMN ⁹⁵Mo permet une description détaillée de la structure des verres.

Les expériences RMN ⁹⁵Mo sont réalisées à 18,8 T à des vitesses de rotation de 20 kHz. La faible sensibilité de l'isotope ⁹⁵Mo et la largeur du spectre liée à la distribution des environnements dans les verres nous ont poussés à utiliser la séquence QCPMG. Des verres enrichis en ⁹⁵Mo ont été synthétisés afin d'obtenir des spectres avec une bonne sensibilité, et dans le but d'y extraire les paramètres RMN. La figure 4.8 présente les spectres ⁹⁵Mo des séries 1 et 4 (A⁺=Na et Cs respectivement).

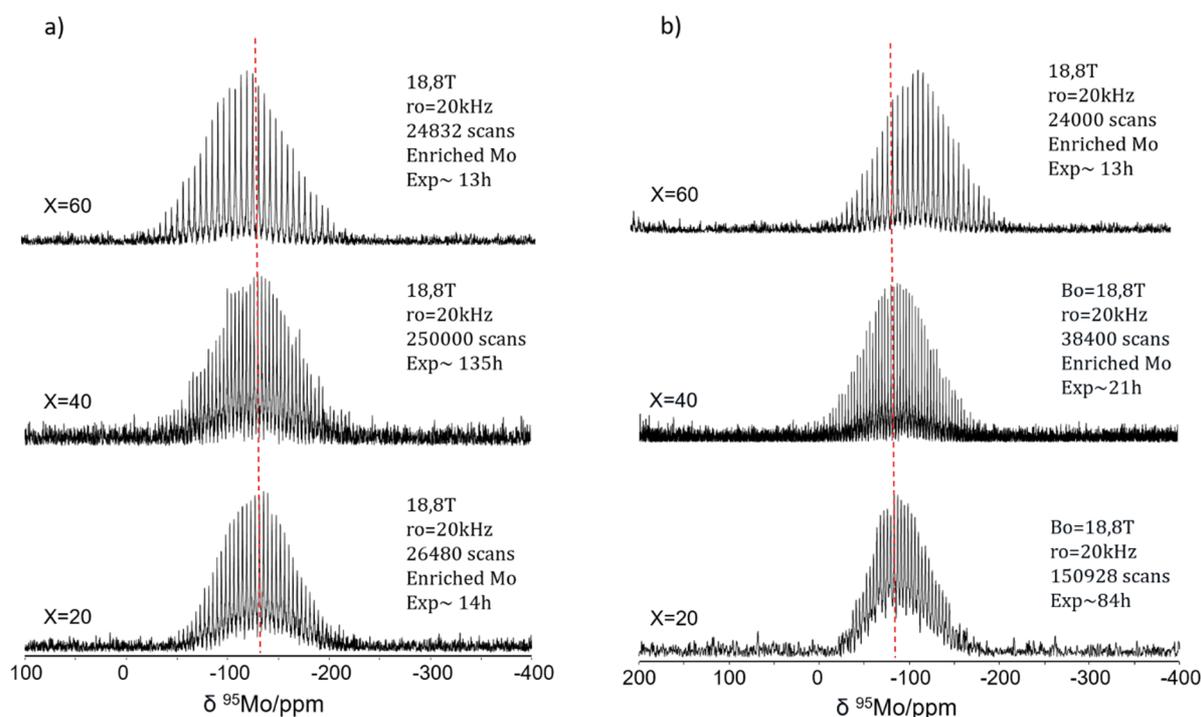


Figure 4.8: Spectres RMN ⁹⁵Mo pour les verres a) (100-x)NaPO₃-xMoO₃ et b) (100-x)CsPO₃-xMoO₃.

Les temps d'acquisitions, répertoriés sur la figure 4.8, démontrent l'intérêt de l'enrichissement isotopique. Pour obtenir des spectres RMN ⁹⁵Mo avec un bon rapport signal sur bruit, 150000 à 250000 scans sont accumulés pour les verres de composition 80CsPO₃-20MoO₃ et 60NaPO₃-40MoO₃. Les temps d'expériences sont de 3 à 5 jours. Pour les verres synthétisés avec du Mo enrichi, la durée de l'expérience (13 à 20h) est réduite d'un facteur 7.

Pour la série 1, figure 4.8a, tous les spectres sont centrés autour de -120 ppm. Les résonances sont plus larges lorsque la fraction molaire en MoO₃ augmente. Dans les systèmes vitreux, le désordre géométrique (longueurs et angles de liaisons) ou chimique (nature des voisins) autour du noyau observé génère une distribution des fréquences de résonance. L'élargissement des spectres provient d'un désordre plus important autour du molybdène. La forme des spectres est apparentée à une fonction gaussienne, les discontinuités liées à l'interaction quadripolaire sont difficilement perceptibles.

Pour la série 4, figure 4.8b, les raies des verres de composition 80CsPO₃-20MoO₃ et 60CsPO₃-40MoO₃ sont centrés autour de -90 ppm. La résonance du spectre pour le verre de composition 40CsPO₃-60MoO₃ est déplacée vers des valeurs de déplacement chimique plus négatives (-150 ppm). Ce décalage peut être lié à la formation d'un réseau molybdate. La large gamme de déplacement chimique de l'isotope ⁹⁵Mo permet de mettre en évidence des modifications subtiles de la structure des verres. D'après les résultats obtenus pour les composés cristallisés, le déplacement chimique n'est pas suffisant pour conclure sur la coordinence de Mo (chapitre 3 paragraphe 4).

La dynamique moléculaire est nécessaire pour définir la distribution des paramètres RMN (δ_{iso} , δ_{csa} et C_Q). La structure des verres peut être simulée en plaçant environ 1000 atomes dans une boîte cubique. La dynamique moléculaire classique utilise des potentiels (Morse, Buckingham, Lennard-Jones) pour représenter les interactions atomiques. Un bon potentiel est important pour reproduire l'ordre local (longueurs et angles de liaisons, coordination) et l'ordre à moyenne distance (connectivité du réseau) des verres. Le système est stabilisé à haute température (~2500°C) puis une trempe est effectuée. Le système est à nouveau stabilisé à température ambiante. Les coordonnées des atomes servent de données « input » pour effectuer des calculs de paramètres RMN. Des spectres RMN ⁹⁵Mo sont simulés et comparés aux spectres expérimentaux. Pour le molybdène, il n'existe pas de potentiels adaptés à nos verres de molybdophosphates. Ces potentiels doivent être capables de reproduire la forte distorsion longitudinale et angulaire des octaèdres MoO₆ mais également de reproduire la présence éventuelle de tétraèdres

MoO₄ plus réguliers. La dynamique moléculaire ab-initio est une alternative. Les forces interatomiques sont calculés à partir de calculs de la théorie fonctionnelle de la densité mais les coûts calculatoires ne permettent pas d'incorporer plus d'une centaine d'atomes dans la boîte de simulation. La précision sur la représentation des longueurs de chaînes (unités Qⁿ) est fortement impactée par ce faible nombre d'atomes.

Cependant, l'étude des molybdophosphates cristallisés par RMN ⁹⁵Mo à 18,8 T et pour une vitesse de rotation de 20 kHz est précieuse (chapitre 3). La largeur des résonances des composés avec le molybdène en environnement tétraédrique est de l'ordre de 10 ppm alors que pour les phases avec des polyèdres MoO₆, l'élargissement est de l'ordre de 50 à 100 ppm. Pour les systèmes vitreux, les bandes s'étendent sur 200 à 250 ppm. Le désordre chimique et structural des systèmes vitreux provoque une distribution des paramètres RMN et donc un élargissement des résonances. Ce résultat suggère que les verres de composition (100-x) APO₃-xMoO₃ (avec A= Ag, Na, Rb et Cs) ont des paramètres RMN ⁹⁵Mo proches des composés cristallisés contenant des octaèdres MoO₆. Contrairement aux aluminophosphates d'alcalins, la taille du cation n'a pas d'influence sur la coordination du molybdène.

Cette étude structurale par RMN ³¹P et ⁹⁵Mo a mis en évidence l'évolution du réseau molybdophosphate liée à la taille du cation modificateur. Dans les parties 3 et 4 suivantes, une analyse des propriétés thermiques et du mécanisme de cristallisation des verres de molybdophosphates sera présentée.

3 Etude des propriétés thermiques des verres de molybdophosphates

Les propriétés thermiques des verres sont intimement liées à la structure du réseau vitreux. Une étude approfondie de ces dernières a donc été réalisée et des relations avec la structure du réseau vitreux (liaisons P-O-P, P-O-Mo et Mo-O-Mo) ont été établies. L'influence de la taille du cation sur la structure locale a également été évaluée.

3.1 Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction molaire en MoO₃

Les verres de composition (100-x)NaPO₃-xMoO₃, (100-x)AgPO₃-xMoO₃, (100-x)RbPO₃-xMoO₃ et (100-x)CsPO₃-xMoO₃ ont été caractérisés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à l'aide d'un calorimètre SETARAM DSC131 de type flux de chaleur. Les mesures ont

été réalisées sur des échantillons finement broyés, sous flux d'azote, de l'ambiante jusqu'à 600°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. La figure 4.9 représente les thermogrammes des quatre séries de verres.

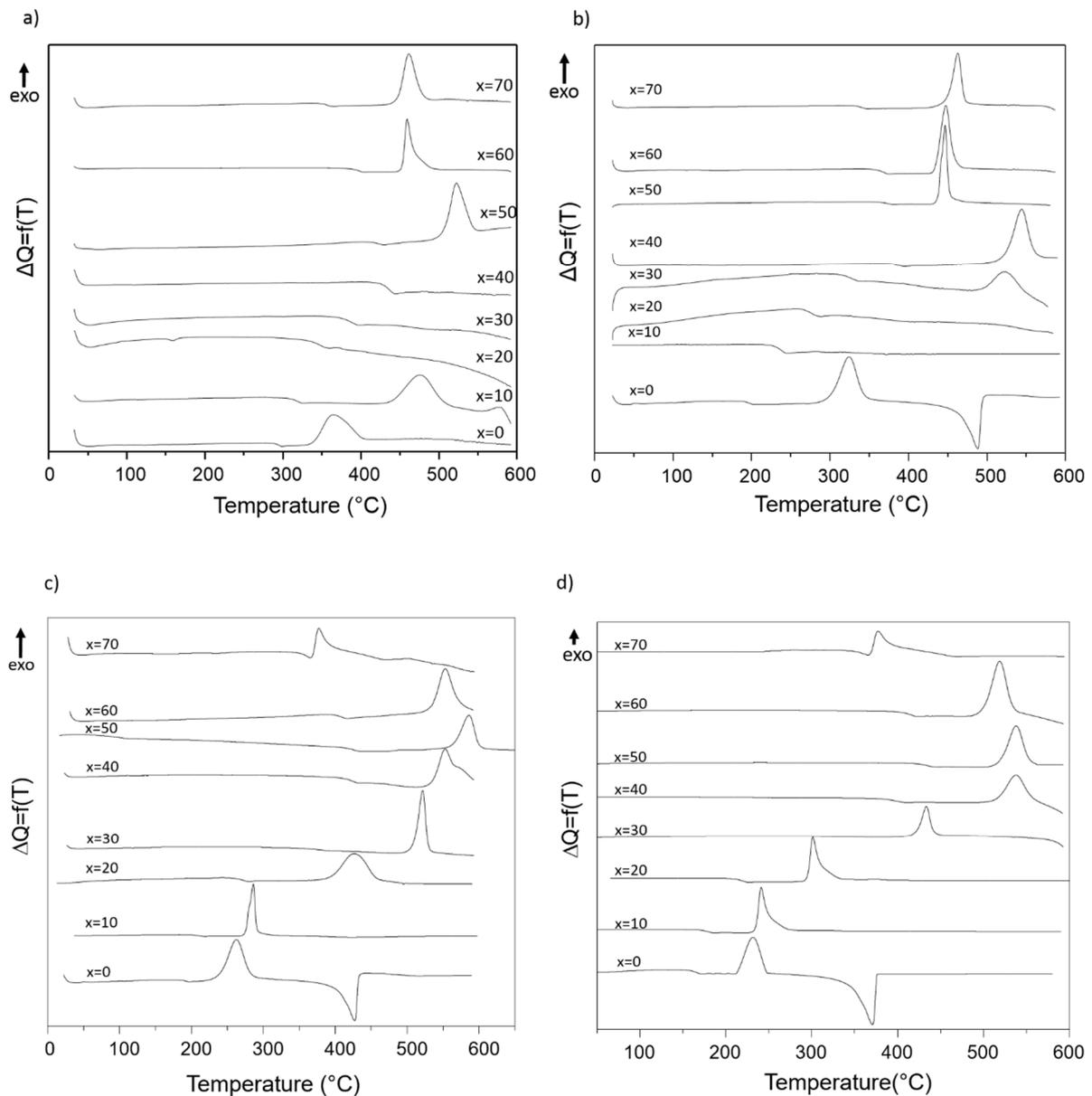


Figure 4.9 : Thermogrammes DSC des verres de composition a) $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$, b) $(100-x)\text{AgPO}_3-x\text{MoO}_3$, c) $(100-x)\text{RbPO}_3-x\text{MoO}_3$ et d) $(100-x)\text{CsPO}_3-x\text{MoO}_3$.

La température de transition vitreuse T_g dépend de la force moyenne des liaisons, de la connectivité du réseau et de la compacité. Pour toutes les séries de verres, l'évolution de la T_g en fonction de la fraction molaire de MoO₃ n'est pas linéaire (figure 4.10). L'ajout de MoO₃ (jusqu'à 50%) entraîne une augmentation de la T_g d'environ 150°C : le réseau vitreux est plus rigide. En coordinence 6, le molybdène participe à la formation du réseau vitreux, alors qu'en coordinence 4, le molybdène est un modificateur de réseau. L'étude structurale par RMN ⁹⁵Mo

a démontré que le molybdène est dans un environnement octaédrique donc l'évolution des propriétés thermiques s'explique par la formation d'un réseau mixte ($\text{P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$). Au-delà de 50% d'ajout de MoO_3 , la température de transition vitreuse diminue car les liaisons P-O-P sont progressivement remplacées par des liaisons P-O-Mo voire Mo-O-Mo. Or les liaisons P-O sont plus covalentes que les liaisons Mo-O ($E(\text{P-O}) = 599 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E(\text{Mo-O}) = 560 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [16]. Ce résultat était attendu, en revanche, aucune étude n'a montré les effets de la taille du cation sur les propriétés des molybdophosphates d'alcalins.

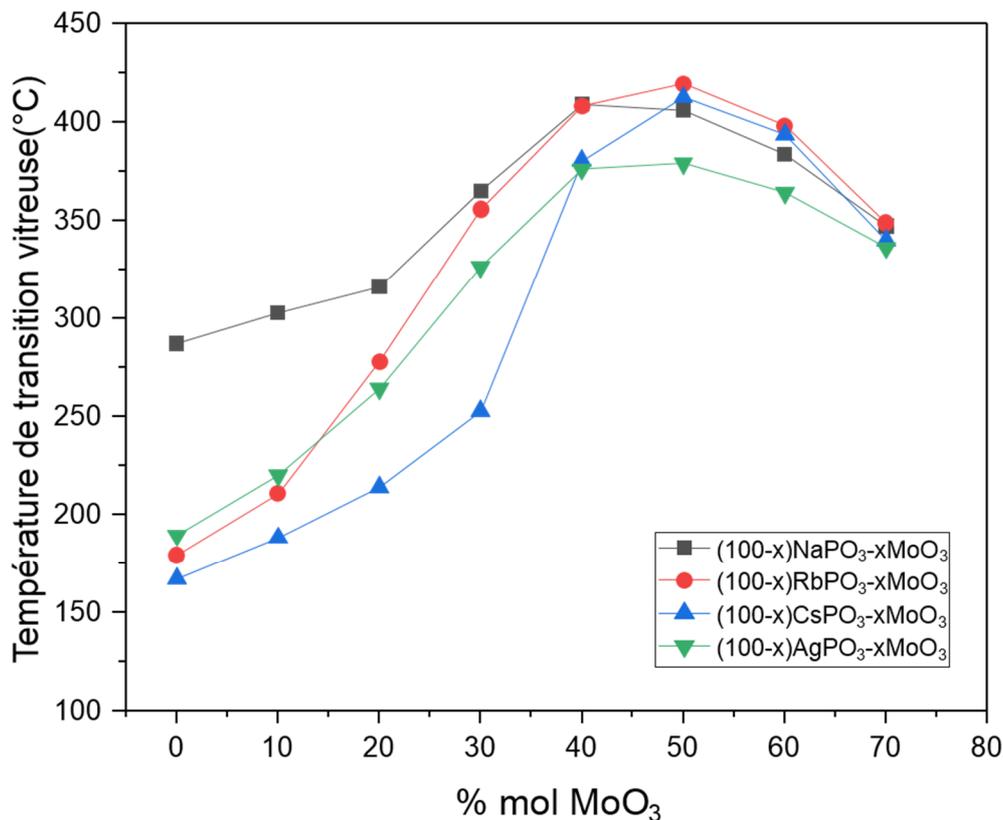


Figure 4.10 : Evolution de la température de transition vitreuse des quatre séries de verres de composition $(100-x)\text{APO}_3\text{-xMoO}_3$ en fonction de la fraction molaire en MoO_3 .

3.2 Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la taille des cations

L'évolution générale de la température de transition vitreuse correspond à la description de la partie 3.1. Néanmoins, des différences sont à noter en fonction de la taille du cation. Pour une fraction molaire en MoO_3 faible à modérée ($0 \leq x < 50$), il existe une centaine de degrés de différence entre les verres de composition $(100-x)\text{NaPO}_3\text{-xMoO}_3$ (série 1) et les verres de la série 4 $(100-x)\text{CsPO}_3\text{-xMoO}_3$. La différence de T_g s'explique par deux effets :

- le champ de force du cation ($F = \frac{z^2}{a}$), qui quantifie la force de l'interaction O⁻---A⁺, est de 0,18 pour Na⁺ et de 0,1 pour Cs⁺. L'énergie moyenne des liaisons est supérieure pour la série 1.
- L'étude structurale par RMN ³¹P (paragraphe 2.1) a montré que les cations Rb⁺ et Cs⁺ provoquent des réactions de disproportionation à proximité de la composition des pyrophosphates 90APO₃-10MoO₃ qui limite la connectivité du réseau phosphate.

En revanche, pour une forte fraction molaire en MoO₃ ($50 < x \leq 70$), la température de transition vitreuse des quatre séries est proche. La quantité d'oxydes modificateurs A₂O (A=Na, Ag, Rb et Cs) est faible donc l'influence de la taille du cation sur la force moyenne des liaisons et sur la connectivité du réseau molybdophosphate est négligeable.

3.3 Evolution du coefficient d'expansion thermique en fonction de la fraction molaire en MoO₃

Le coefficient d'expansion thermique (α) a été déterminé par dilatométrie pour les verres de composition 90APO₃-10MoO₃, 70APO₃-30MoO₃, 50APO₃-50MoO₃, 30APO₃-70MoO₃. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un dilatomètre Nietzsche DIL 402C pour des températures comprises entre 25 et 350°C. La partie linéaire de la courbe (100-200°C) de dilatométrie (figure 4.11) est utilisée pour calculer le coefficient α .

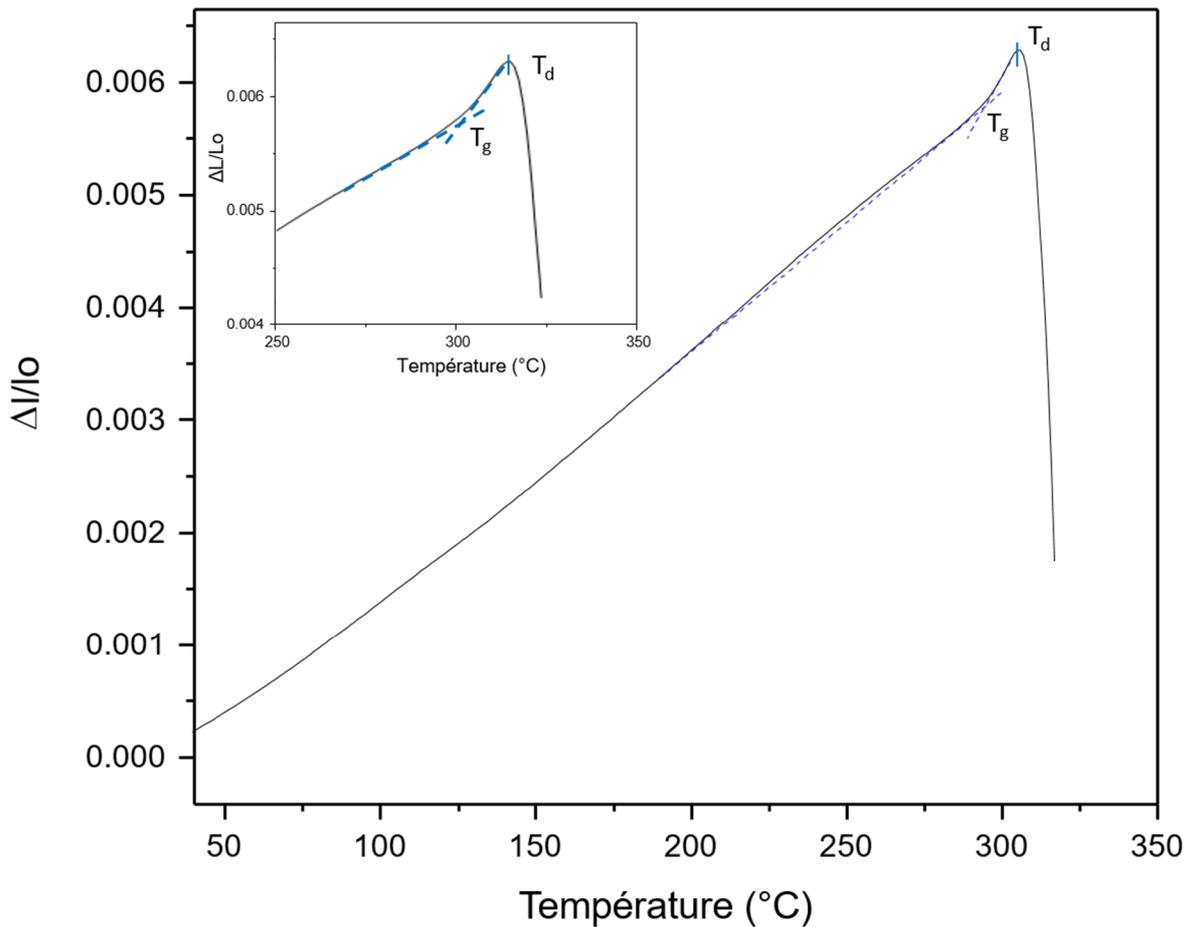


Figure 4.11 : Courbe de dilatométrie du verre 90NaPO₃-10MoO₃. La température de transition vitreuse (T_g) et la température de ramolissement dilatométrique (T_d) sont indiquées sur la courbe.

L'évolution du coefficient d'expansion thermique suit une tendance opposée à la température de transition vitreuse (figure 4.12). Pour une fraction molaire en MoO₃ faible à modérée ($0 \leq x < 50$), la connectivité du réseau vitreux augmente. Le verre est plus rigide ce qui se traduit par une réduction du coefficient de dilatation thermique. La valeur minimale du coefficient α est d'environ $19.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Pour une fraction molaire en MoO₃ importante ($50 < x \leq 70$), la force moyenne des liaisons diminue donc la dilatation des verres α augmente légèrement.

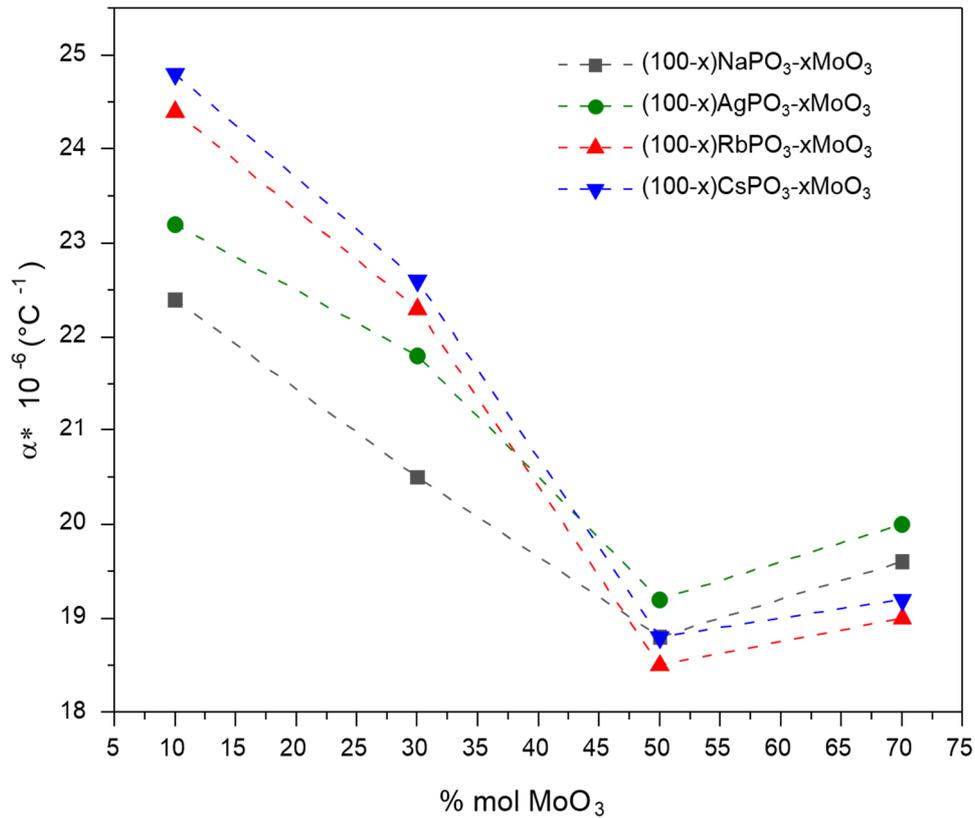


Figure 4.12 : Evolution du coefficient d'expansion thermique α (100-200°C) des quatre séries de verre de composition $(100-x) APO_3-xMoO_3$ en fonction de la fraction molaire en MoO₃.

3.4 Sensibilité thermique des verres de composition $(100-x)NaPO_3-xMoO_3$ et $(100-x)AgPO_3-xMoO_3$

La sensibilité thermique d'un verre caractérise sa tendance à la cristallisation. Le rapport $\frac{(T_x - T_g)}{T_x}$ présenté dans les travaux de Du *et al.* [17] permet de quantifier la stabilité du liquide surfondu et donc sa résistance à la dévitrification. Un paramètre $\Delta T_x = (T_x - T_g)$ élevé signifie que le phénomène de cristallisation nécessite une diffusion des atomes à longue distance.

Un phénomène exothermique lié à la cristallisation est observable sur la plupart des courbes DSC des verres de composition (100-x)NaPO₃-xMoO₃ et (100-x)AgPO₃-xMoO₃. L'absence de pic de cristallisation pour une fraction molaire en MoO₃ entre 20 et 40% pour la série 1 et entre 10 et 20% mol. en MoO₃ pour la série 2 est le signe d'une forte résistance à la dévitrification. La sensibilité thermique est améliorée jusqu'à x = 40% mol en MoO₃ pour la série 1 (tableau 4.4) ce qui confirme la connectivité accrue du réseau vitreux.

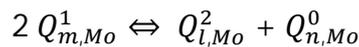
Tableau 4.4 : Tableau récapitulatif des températures de transition vitreuse (T_g), températures de début de cristallisation (T_x) et de la sensibilité thermique des verres de composition a) (100-x)NaPO₃-xMoO₃ et b) (100-x)AgPO₃-xMoO₃.

a)				b)			
Fraction molaire de MoO ₃ (%)	T_g	T_x	$(T_x - T_g)/T_x$	Fraction molaire de MoO ₃ (%)	T_g	T_x	$(T_x - T_g)/T_x$
0	286	339	0,16	0	189	299	0,37
10	303	436	0,31	10	220	-	-
20	316	-	-	20	264	-	-
30	365	-	-	30	326	509	0,36
40	409	-	-	40	376	513	0,27
50	406	490	0,17	50	379	452	0,16
60	384	449	0,15	60	364	440	0,17
70	356	441	0,19	70	355	449	0,21

Pour la série 1 (A=Na), la température de début de cristallisation (T_x) diminue pour une fraction molaire de MoO₃ de 30%. Ce phénomène est attribué à la création de liaisons Mo-O-Mo qui vont jouer le rôle de sites préférentiels de cristallisation [18]. Au-delà de 50% mol., la sensibilité thermique est stable (autour de 0,2) ce qui soutient le fait que la structure est saturée en liaisons P-O-Mo et la création de nouvelles liaisons Mo-O-Mo modifie difficilement la rigidité du réseau.

3.5 Sensibilité thermique des verres de composition (100-x)RbPO₃-xMoO₃ et (100-x)CsPO₃-xMoO₃

Pour toutes les compositions de ces séries, le phénomène de cristallisation se manifeste pour des températures inférieures à 600°C. Ceci témoigne de l'influence d'un cation comme Rb⁺ ou Cs⁺ sur la structure vitreuse. La RMN ³¹P a démontré que la connectivité du réseau phosphate est modifiée par le champ de force du cation. La réaction de disproportionation est déplacée vers la droite et le nombre d'oxygènes non pontants augmente.



Pour une fraction molaire en MoO₃ entre 50 et 60%, la température de début de cristallisation (T_x) et la sensibilité thermique des verres de composition (100-x)RbPO₃-xMoO₃ et (100-x)CsPO₃-xMoO₃ sont supérieures aux séries précédentes (tableau 4.5). Les oxydes modificateurs Rb₂O et Cs₂O semblent inhiber la polymérisation du réseau molybdate.

Tableau 4.5 : Tableau récapitulatif des températures de transition vitreuse (T_g), températures de début de cristallisation (T_x) et de la sensibilité thermique des verres de composition a) (100-x) RbPO₃-xMoO₃ et b) (100-x) CsPO₃-xMoO₃.

a)				b)			
Fraction molaire de MoO ₃ (%)	T _g	T _x	(T _x -T _g)/T _x	Fraction molaire de MoO ₃ (%)	T _g (°C)	T _x (°C)	(T _x -T _g)/T _x
0	179	215	0,17	0	167	202	0,17
10	210	274	0,23	10	188	242	0,26
20	278	403	0,31	20	214	318	0,33
30	356	508	0,3	30	294	420	0,3
40	408	535	0,24	40	380	508	0,25
50	412	565	0,27	50	412	512	0,20
60	398	533	0,25	60	405	498	0,19
70	349	368	0,05	70	360	378	0,05

La température de début de cristallisation et la sensibilité thermique chutent fortement entre 60 et 70% de MoO₃. Le réseau molybdate (liaisons Mo-O-Mo) est formé, la cristallisation est facilitée sur ces sites privilégiés. En effet, les verres 30RbPO₃-70MoO₃ et 30RbPO₃-70MoO₃ cristallisent immédiatement après la transition vitreuse donc la sensibilité thermique est très faible (0,05).

4 Etude du mécanisme de cristallisation des verres de molybdophosphates

L'étude du mécanisme de cristallisation des verres de molybdophosphates permet de mieux comprendre la structure locale. En effet, les verres conservent généralement les motifs des solides cristallins apparentés.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur poudre a été utilisée pour étudier les mécanismes de cristallisation des verres de molybdophosphates. Les différentes méthodes mathématiques (Kissinger [19], Matusita [20], Augis-Bennett [21] ...) développées pour analyser les données DSC dérivent de la théorie de la cinétique de transformation de phases. L'équation

(4.6) de Johnson-Mehl-Avrami [22-24] permet de décrire les changements de phases non-isothermes :

$$-\ln(1-x) = \left(\int_0^t k(t) dt \right)^n \quad (4.6)$$

Le terme x fait référence à la fraction de volume cristallisé après un temps t . Le terme k est la constante cinétique de transformation et l'exposant d'Avrami (n) est lié à la morphologie de la croissance des cristaux.

Kissinger a simplifié cette expression pour déterminer l'énergie d'activation d'une transformation de phase comme la cristallisation des verres.

$$\ln \frac{T_c^2}{\beta} = \frac{E_A}{RT} + C \quad (4.7)$$

Où, T_c est la température de cristallisation, E_A l'énergie d'activation de la cristallisation, β la vitesse de chauffe et C une constante.

4.1 Mécanisme de cristallisation des verres (100-x)NaPO₃ – xMoO₃

Les verres de composition 90NaPO₃-10MoO₃, 50NaPO₃-50MoO₃ et 30NaPO₃-70MoO₃ ont été traités thermiquement à des températures supérieures à T_c , respectivement à 500°C, 550°C et 510°C pendant 8 heures. Les diffractogrammes des rayons X des produits de cristallisation sont représentés en figure 4.13. Le diffractogramme de MoO₃ est ajouté pour mettre en évidence les pics caractéristiques de ce composé.

Le composé NaPO₃ est obtenu après la cristallisation du verre 90NaPO₃-10MoO₃. Le molybdène est maintenu dans la phase vitreuse. La phase NaMoO₂PO₄ provient du traitement thermique du verre 50NaPO₃-50MoO₃. Enfin, un mélange de phase NaMoO₂PO₄ et MoO₃ résulte de la cristallisation du verre 30NaPO₃-70MoO₃. Dans toutes ces structures cristallines, le molybdène est dans un environnement octaédrique ce qui confirme le résultat de la RMN ⁹⁵Mo (paragraphe 2.2).

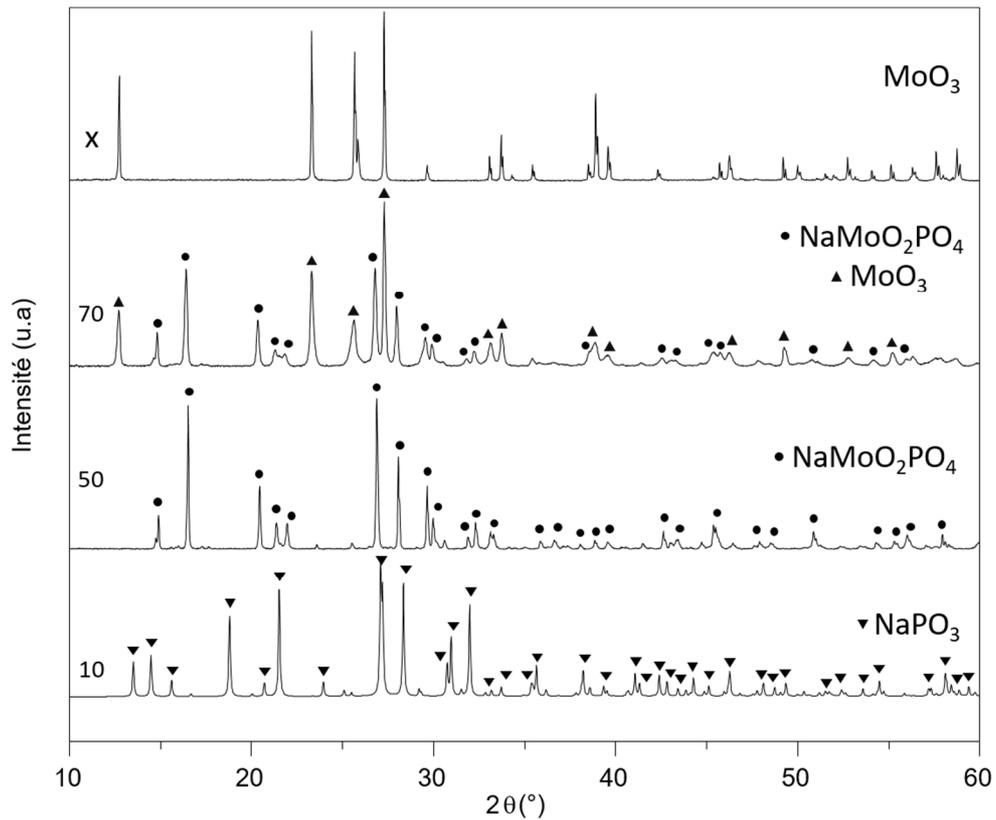


Figure 4.13 : Diffractogrammes des rayons X des produits de cristallisation des verres de composition 90NaPO₃-10MoO₃, 50NaPO₃-50MoO₃, 30NaPO₃-70MoO₃.

A titre d'exemple, la figure 4.14 illustre les pics de cristallisations obtenus après les analyses DSC pour le verre 50NaPO₃-50MoO₃, à différentes vitesses de chauffe (de 3°C/min à 15°C/min). Un décalage du phénomène exothermique est perceptible, la cinétique importante retarde la croissance des cristaux.

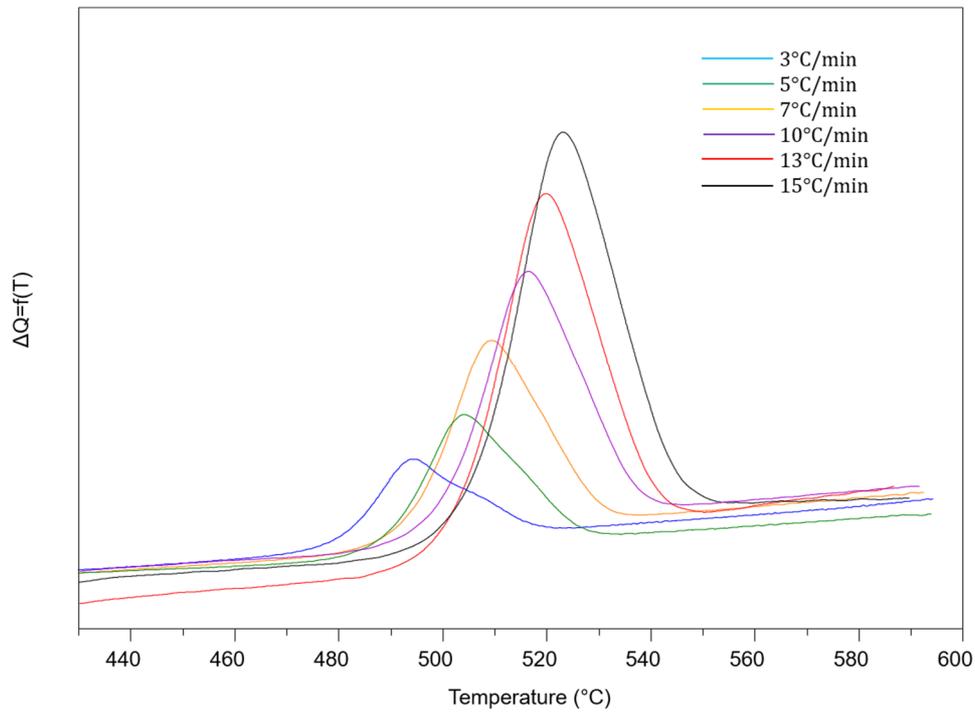


Figure 4.14 : Pics de cristallisation obtenus lors des analyses DSC à différentes vitesses de chauffe pour le verre 50NaPO₃-50MoO₃.

L'énergie d'activation est déterminée à partir de la pente de la courbe $\ln \frac{T_c^2}{\beta}$ en fonction de $1000/T$ (figure 4.15), pour les verres de composition 90NaPO₃-10MoO₃, 50NaPO₃-50MoO₃ et 30NaPO₃-70MoO₃. L'énergie d'activation de la cristallisation augmente de 156 à 336 kJ.mol⁻¹ car MoO₃ lie les chaînes phosphates. Il faut fournir plus d'énergie thermique pour réorganiser la structure vitreuse et former des phases cristallines stables.

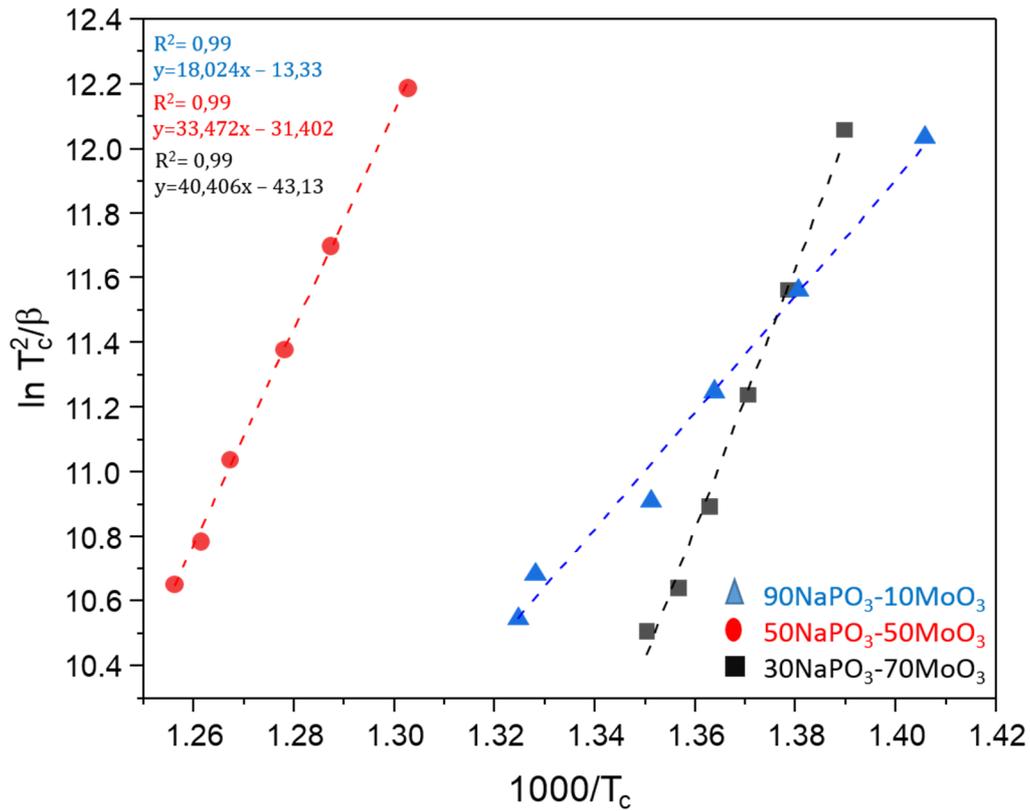


Figure 4.15 : Courbes $\ln(T_c^2/\beta)$ en fonction de $1000/T_c$ pour les verres de composition $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$.

Le tableau 4.6 regroupe les énergies d'activation de cristallisation, le paramètre d'Avrami et les produits de cristallisation obtenus après traitement thermique.

Tableau 4.6 : Energie d'activation, paramètre d'Avrami et phases cristallisées des verres de composition $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$

Composition	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	Paramètre d'Avrami	Produits de cristallisation
90NaPO ₃ -10MoO ₃	156	2,2	NaPO ₃
70NaPO ₃ -30MoO ₃	-	-	-
50NaPO ₃ -50MoO ₃	278	1,7	NaMoO ₂ PO ₄
30NaPO ₃ -70MoO ₃	336	1,8	NaMoO ₂ PO ₄ + MoO ₃

Le paramètre d'Avrami (n) définit le mécanisme de cristallisation et la morphologie des cristaux formés. L'équation 4.8 permet d'évaluer n :

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} * \frac{RT_c^2}{E_A} \quad (4.8)$$

ΔT est la largeur à mi-hauteur du pic de cristallisation. Les pics larges sont généralement le signe d'une cristallisation en surface alors que les pics fins sont liés à une cristallisation en volume.

Pour le verre de composition 90NaPO₃-10MoO₃, le paramètre d'Avrami est supérieur à 2 ce qui est le signe d'une cristallisation en volume. En revanche, pour une fraction molaire en MoO₃ élevée ($x \geq 50$), le paramètre d'Avrami est inférieur à 2, caractéristique d'une cristallisation en surface. L'évolution du mécanisme de cristallisation est corrélée à la création de liaisons Mo-O-Mo jouant le rôle de sites préférentiels à la cristallisation. Cette étude permet de sonder la condensation du réseau molybdate.

4.2 Mécanisme de cristallisation des verres (100-x)AgPO₃ – xMoO₃

La figure 4.16 présente les diffractogrammes des phases cristallisées obtenues après le traitement thermique des verres 70AgPO₃-30MoO₃, 50AgPO₃-50MoO₃, 30AgPO₃-70MoO₃. La phase AgMoO₂PO₄ est majoritaire dans les verres 70AgPO₃-30MoO₃ et 50AgPO₃-50MoO₃. La cristallisation du verre 30AgPO₃-70MoO₃ montre un mélange de phases AgMoO₂PO₄ et MoO₃. Comme tous les composés contiennent des polyèdres MoO₆, nous supposons que les verres de molybdophosphates conservent la structure locale de ces solides cristallins.

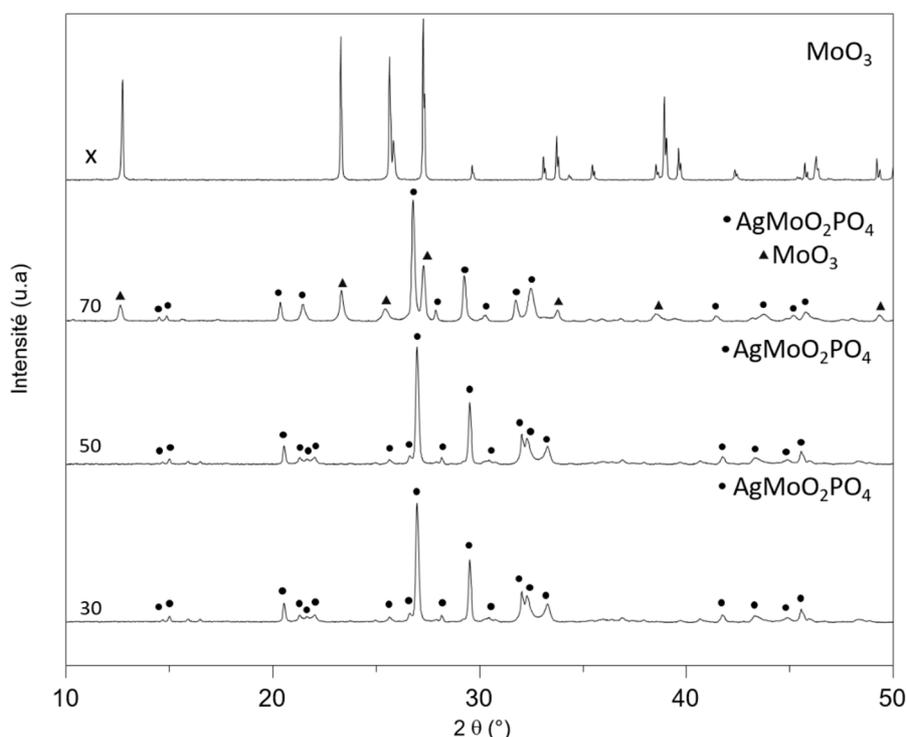


Figure 4.16 : Diffractogrammes des rayons X des produits de cristallisation des verres de composition 70AgPO₃-30MoO₃, 50AgPO₃-50MoO₃, 30AgPO₃-70MoO₃.

La méthode Kissinger, développée dans le paragraphe 4.1, a également été appliquée pour décrire le mécanisme de cristallisation des verres (100-x)AgPO₃-xMoO₃. Le paramètre d'Avrami est compris entre 1,5 et 1,8 (tableau 4.7), ce qui traduit une cristallisation en surface. Un réseau molybdate se forme à partir d'une fraction molaire en MoO₃ de 30% et se développe avec l'ajout de cet oxyde modificateur. Les liaisons Mo-O-Mo influent également sur l'énergie d'activation de la cristallisation. En effet, la phase cristalline pure (ou obtenue majoritairement) AgMoO₂PO₄ ne contient pas de liaisons Mo-O-Mo contrairement aux verres ayant une fraction molaire en MoO₃ supérieure à 30%. Pour x = 70, la structure vitreuse est essentiellement constituée d'un réseau molybdate qui lie des unités phosphates isolées $Q_{m,Mo}^0$. Il faut donc fournir plus d'énergie thermique pour casser les liaisons Mo-O-Mo et obtenir la phase AgMoO₂PO₄. Ce phénomène explique l'augmentation de l'énergie d'activation (206 à 301 kJ.mol⁻¹).

Tableau 4.7 : Energie d'activation, paramètre d'Avrami et phases cristallisées des verres de composition (100-x)AgPO₃-xMoO₃.

Composition	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	Paramètre d'Avrami	Produits de cristallisation
90AgPO ₃ -10MoO ₃	-	-	-
70AgPO ₃ -30MoO ₃	206	1,7	AgMoO ₂ PO ₄
50AgPO ₃ -50MoO ₃	252	1,5	AgMoO ₂ PO ₄
30AgPO ₃ -70MoO ₃	301	1,8	AgMoO ₂ PO ₄ + MoO ₃

4.3 Mécanisme de cristallisation des verres (100-x)RbPO₃ – xMoO₃

D'après le paramètre d'Avrami (tableau 4.8), les verres ayant une fraction molaire en MoO₃ comprise entre 10 et 50 % cristallisent dans le volume. Comme expliqué précédemment, les réactions de disproportionation créent suffisamment d'oxygènes non-pontants pour éviter la formation de clusters Mo-O-Mo. Pour x = 70%, le paramètre d'Avrami est égal à 1 donc la cristallisation se fait en surface. Pour 0 ≤ x ≤ 50, l'énergie d'activation de la cristallisation augmente progressivement de 144 à 212 kJ.mol⁻¹. En revanche, E_A du verre de composition 30RbPO₃-70MoO₃ croît brutalement (468 kJ.mol⁻¹).

Tableau 4.8 : Energie d'activation, paramètre d'Avrami et phases cristallisées des verres de composition (100-x)RbPO₃-xMoO₃.

Composition	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	Paramètre d'Avrami	Produits de cristallisation
90RbPO ₃ -10MoO ₃	144	2,2	RbPO ₃
70RbPO ₃ -30MoO ₃	175	2,5	RbMoO ₂ PO ₄
50RbPO ₃ -50MoO ₃	212	2,3	RbMoO ₂ PO ₄
30RbPO ₃ -70MoO ₃	468	1,0	Rb ₃ PMo ₁₂ O ₄₀

L'analyse des phases cristallisées est intéressante pour comprendre cette variation. La figure 4.17 présente les diffractogrammes des produits de cristallisation de cette série de verre. La phase RbPO₃ résulte de la cristallisation du verre 90RbPO₃-10MoO₃. Le composé RbMoO₂PO₄ est obtenu après traitement thermique des verres 70RbPO₃-30MoO₃ et 50RbPO₃-50MoO₃. La phase Keggin Rb₃PMo₁₂O₄₀ est le produit de cristallisation du verre 30RbPO₃-70MoO₃ [25].

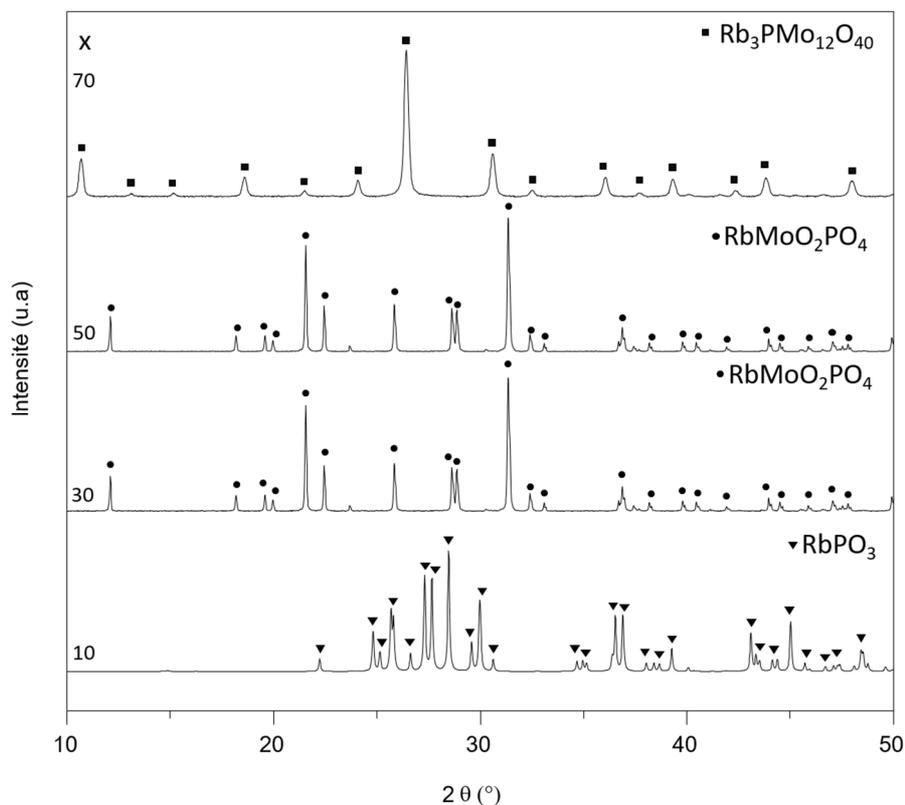


Figure 4.17 : Diffractogrammes des rayons X des produits de cristallisation des verres de composition 90RbPO₃-10MoO₃, 70RbPO₃-30MoO₃, 50RbPO₃-50MoO₃, 30RbPO₃-70MoO₃.

Le composé α -Keggin de groupe d'espace Pn-3m cristallise dans une structure cubique et contient un site Mo et un site P. La structure est composée d'un cluster anionique [PMo₁₂O₄₀]³⁻ (figure 4.18). Cette unité de base repose sur l'assemblage entre un tétraèdre central PO₄³⁻ entouré par douze octaèdres MoO₆ liés par les sommets et les arêtes. Le polyanion [PMo₁₂O₄₀]³⁻ contient quatre sous-unités Mo₃O₁₃ formées par trois octaèdres MoO₆ qui partagent des arêtes. Il existe cinq isomères Keggin (α , β , γ , δ , ϵ) qui diffèrent dans le type de liaisons entre les sous-unités Mo₃O₁₃. Pour les isomères α et β les sous-unités sont liées par les sommets alors que pour les isomères γ , δ et ϵ , elles s'additionnent par les arêtes [26-27].

L'énergie d'activation élevée provient d'une réorganisation structurale importante du réseau vitreux pour former les clusters anioniques [PMo₁₂O₄₀]³⁻.

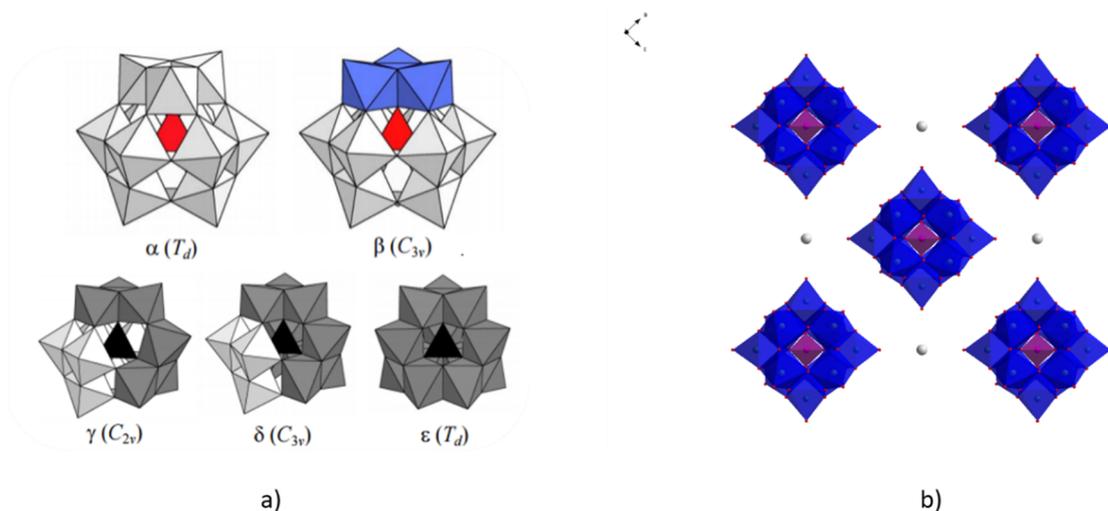


Figure 4.18 : (a) Représentation des isomères Keggin avec les octaèdres MoO₆ en blanc et les tétraèdres PO₄ en rouge, une sous-unité Mo₃O₁₃ en bleu pour l'isomère β (b) Représentation de la structure Rb₃PMo₁₂O₄₀ avec les octaèdres MoO₆ en bleu, les tétraèdres PO₄ en violet et les atomes de Rb en blanc.

4.4 Mécanisme de cristallisation des verres (100-x)CsPO₃ – xMoO₃

Un rapprochement peut être fait entre l'évolution du mécanisme de cristallisation, de l'énergie d'activation et les produits de cristallisation obtenus après traitement thermique des séries 3 et 4 (A = Rb et Cs, respectivement). La cristallisation en surface n'intervient que pour le verre de composition 30CsPO₃-70MoO₃. Le produit de cristallisation est le composé Cs₄Mo₅P₂O₂₂ (figure 4.19).

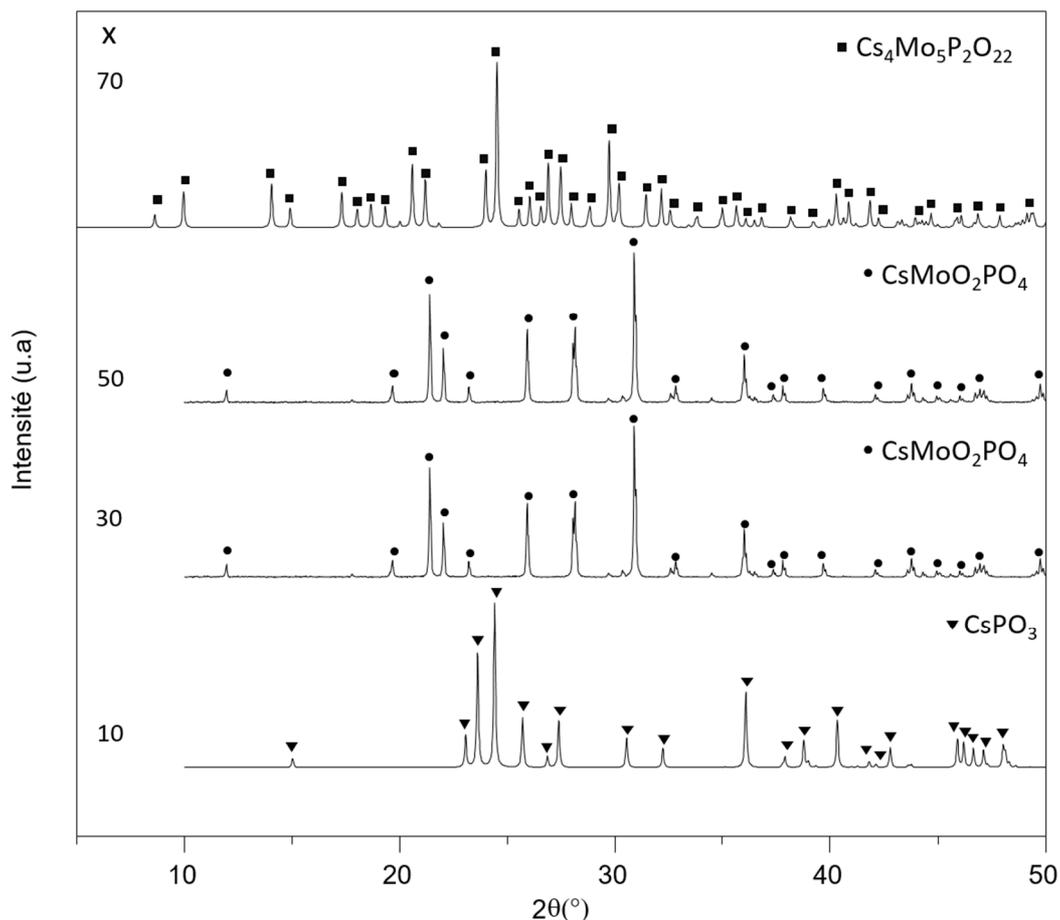


Figure 4.19: Diffractogrammes des rayons X des produits de cristallisation des verres de composition 90CsPO₃-10MoO₃, 70CsPO₃-30MoO₃, 50CsPO₃-50MoO₃, 30CsPO₃-70MoO₃.

De plus, l'énergie d'activation pour obtenir la phase Cs₄Mo₅P₂O₂₂ est élevée (382 kJ.mol⁻¹). Ce solide cristallin à la même structure que le composé Rb₄Mo₅P₂O₂₂ étudié dans le chapitre 3 [28]. L'élément de base dans cette maille est le cluster [Mo₅P₂O₂₂]⁴⁻ constitué par cinq octaèdres MoO₆ liés par les sommets et les arêtes (figure 4.20). La formation de ces clusters augmente l'énergie d'activation de la cristallisation.

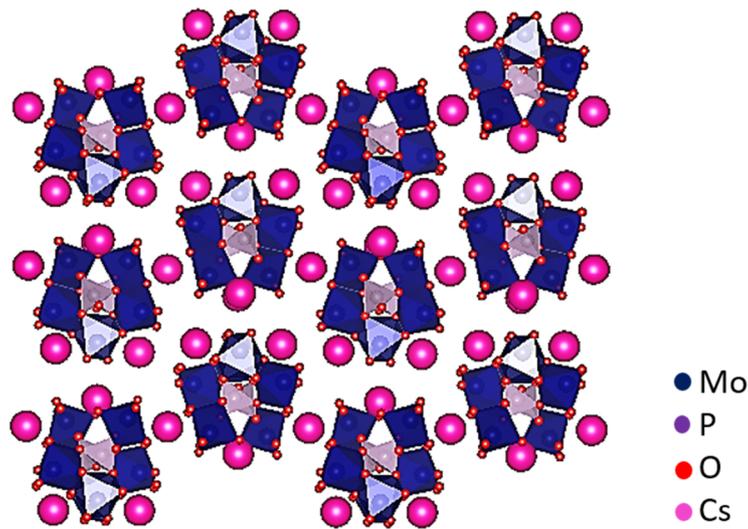


Figure 4.20: Représentation de la structure Cs₄Mo₅P₂O₂₂.

Le tableau 4.9 regroupe l'énergie d'activation, le paramètre d'Avrami et les phases cristallisées des verres de composition (100-x) CsPO₃-xMoO₃

Tableau 4.9 : Energie d'activation, paramètre d'Avrami et phases cristallisés des verres de composition (100-x)CsPO₃-xMoO₃.

Composition	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	Paramètre d'Avrami	Produits de cristallisation
90CsPO ₃ -10MoO ₃	138	2,8	CsPO ₃
70CsPO ₃ -30MoO ₃	162	2,4	CsMoO ₂ PO ₄
50CsPO ₃ -50MoO ₃	198	2,5	CsMoO ₂ PO ₄
30CsPO ₃ -70MoO ₃	382	1,3	Cs ₄ Mo ₅ P ₂ O ₂₂

Conclusion partielle : L'étude du mécanisme de cristallisation permet de sonder la formation des clusters Mo-O-Mo. La condensation du réseau molybdate s'accompagne d'une cristallisation en surface. Pour les séries 3 et 4 contenant les cations Rb et Cs, le paramètre d'Avrami n'est inférieur à 2 que pour les verres 30APO₃-70MoO₃. La taille du cation semble également avoir une influence sur la polymérisation Mo-O-Mo.

Tableau 4.10 : Tableau récapitulatif de l'énergie d'activation de la cristallisation, du paramètre d'Avrami et des produits de cristallisation.

Composition	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	Paramètre d'Avrami	Produits de cristallisation
90NaPO ₃ -10MoO ₃	156	2,2	NaPO ₃
70NaPO ₃ -30MoO ₃	-	-	-
50NaPO ₃ -50MoO ₃	278	1,7	NaMoO ₂ PO ₄
30NaPO ₃ -70MoO ₃	336	1,8	NaMoO ₂ PO ₄ + MoO ₃
90AgPO ₃ -10MoO ₃	-	-	-
70AgPO ₃ -30MoO ₃	206	1,7	AgMoO ₂ PO ₄
50AgPO ₃ -50MoO ₃	252	1,5	AgMoO ₂ PO ₄
30AgPO ₃ -70MoO ₃	301	1,8	AgMoO ₂ PO ₄ + MoO ₃
90RbPO ₃ -10MoO ₃	144	2,2	RbPO ₃
70RbPO ₃ -30MoO ₃	175	2,5	RbMoO ₂ PO ₄
50RbPO ₃ -50MoO ₃	212	2,3	RbMoO ₂ PO ₄
30RbPO ₃ -70MoO ₃	468	1,0	Rb ₃ PMo ₁₂ O ₄₀
90CsPO ₃ -10MoO ₃	138	2,8	CsPO ₃
70CsPO ₃ -30MoO ₃	162	2,4	CsMoO ₂ PO ₄
50CsPO ₃ -50MoO ₃	198	2,5	CsMoO ₂ PO ₄
30CsPO ₃ -70MoO ₃	382	1,3	Cs ₄ Mo ₅ P ₂ O ₂₂

Conclusion

L'étude structurale des molybdophosphates d'alcalins (100-x)APO₃-xMoO₃ par RMN ³¹P confirme l'insertion du molybdène dans le réseau vitreux. La dépolymérisation des chaînes phosphates est influencée par la taille du cation modificateur. Des réactions de disproportionation permettent au réseau phosphate de s'accommoder des contraintes stériques des cations comme Rb⁺ ou Cs⁺ en créant des oxygènes non-pontants. L'effet de la taille des cations peut également avoir un impact sur la coordination du molybdène. D'après la RMN ⁹⁵Mo, le molybdène est dans un environnement octaédrique quel que soit la fraction molaire en MoO₃ et le rayon des cations.

L'analyse des propriétés thermiques démontre que la condensation du réseau molybdate (liaisons Mo-O-Mo) fragilise le réseau vitreux. La force moyenne des liaisons diminue ce qui se traduit par une baisse de la température de transition vitreuse, de la sensibilité thermique et une

augmentation du coefficient d'expansion thermique. La formation du réseau molybdate peut être impactée par la taille du cation. Pour les verres de composition (100-x)RbPO₃-xMoO₃ et (100-x)CsPO₃-xMoO₃, les liaisons Mo-O-Mo ne se créent que pour des fractions molaires de MoO₃ supérieures à 50%.

Le mécanisme de cristallisation déterminé à partir du paramètre d'Avrami est lié à la structure des verres de molybdophosphates. Une cristallisation de surface provient de la condensation des molybdates. La cristallisation est homogène (dans le volume) lorsque les polyèdres MoO₆ sont isolés.

Références

1. R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, and G. L. Turner, "Nature of Alumina in Phosphate Glass: II, Structure of Sodium Aluminophosphate Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 4, pp. 919–928, 1993.
2. J.-J. Videau and G. Le Flem, "Les verres phosphates : de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux," *Icmcb*, p. 66, 2009.
3. E. E. Metwalli, R. K. Brow, and F. S. Stover, "Cation Effects on Anion Distributions in Alumino-phosphate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 5, pp. 1025–1032, 2001.
4. I. Rösslerová, L. Koudelka, Z. Černošek, P. Mošner, and L. Benes, "Thermal properties and crystallization of PbO-MoO₃-P₂O₅ glasses," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 20, pp. 6751–6757, 2011.
5. J. Šubčík *et al.*, "Glass-forming ability and structure of ZnO-MoO₃-P₂O₅ glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 44–49, pp. 2509–2516, 2010.
6. L. Pauling, "the Nature of the Chemical Bond Iv. the Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 326, pp. 3570–3582, 1932.
7. R. F. Bartholomew, "Structure and properties of silver phosphate glasses - Infrared and visible spectra," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 7, no. 3, pp. 221–235, 1972.
8. J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its Compounds.*, Interscience Publishers, 1964.
9. B. C. Sales, L. A. Boatner, and J. O. Ramey, "Intermediate-range order in simple metal-phosphate glasses: The effect of metal cations on the phosphate-anion distribution," *J. Non. Cryst. Solids*, pp. 107–112, 1998.
10. R. K. Brow, D. R. Tallant, S. T. Myers, and C. C. Phifer, "The short-range structure of zinc poly-phosphate glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 191, no. 5, pp. 45–55, 1995.
11. M. S. Bødker, J. C. Mauro, S. Goyal, R. E. Youngman, and M. M. Smedskjaer, "Predicting Q-Speciation in Binary Phosphate Glasses Using Statistical Mechanics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 122, no. 30, pp. 7609–7615, 2018.
12. U. Hoppe *et al.*, "The structure and properties of xZnO–(67-x)SnO–33P₂O₅ glasses: (II) Diffraction, NMR, and chromatographic studies," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 492, no. April, pp. 68–76, 2018.
13. D. C. Kaseman, A. Retsinas, A. G. Kalampounias, G. N. Papatheodorou, and S. Sen, "Q-Speciation and Network Structure Evolution in Invert Calcium Silicate Glasses," *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, no. 26, pp. 8440–8445, 2015.
14. N. K. Nasikas, T. G. Edwards, S. Sen, and G. N. Papatheodorou, "Structural characteristics of novel Ca-Mg orthosilicate and suborthosilicate glasses: Results from ²⁹Si and ¹⁷O NMR spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 9, pp. 2696–2702, 2012.
15. S. Sen, H. Maekawa, and G. N. Papatheodorou, "Short-range structure of invert glasses along the pseudo-binary join MgSiO₃-Mg₂SiO₄: Results from ²⁹Si and ²⁵Mg MAS NMR spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 46, pp. 15243–15248, 2009.

16. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton. 2003.
17. X. H. Du and J. C. Huang, "New criterion in predicting glass forming ability of various glass-forming systems," *Chinese Phys. B*, vol. 17, no. 1, pp. 249–254, 2008.
18. S. H. Santagneli *et al.*, "Structural studies of NaPO₃-MoO₃ glasses by solid-state nuclear magnetic resonance and Raman spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 34, pp. 10109–10117, 2007.
19. H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in differential thermal analysis," *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 1956, pp. 1702–1706, 1957.
20. Matusita K., Komatsu T., and Yokota R., "Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 1, pp. 291–296, 1984.
21. J. A. Augis and J. E. Bennett, "Calculation of the Avrami Parameters," *J. Therm. Anal.*, vol. 13, pp. 283–292, 1978.
22. M. Avrami, "Kinetics of phase change. I: General theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 12, pp. 1103–1112, 1939.
23. M. Avrami, "Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei," *J. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 2, pp. 212–224, 1940.
24. M. Avrami, "Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 2, pp. 177–184, 1941.
25. P. Armand, D. Granier, and A. Van Der Lee, "Rb₃[PMo₁₂O₄₀], a compound containing Keggin anions," *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, vol. 63, no. 11, pp. 1–7, 2007.
26. X. López, J. J. Carbó, C. Bo, and J. M. Poblet, "Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: A theoretical perspective," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 22, pp. 7537–7571, 2012.
27. F. Q. Zhang, W. Guan, Y. T. Zhang, M. T. Xu, J. Li, and Z. M. Su, "On the origin of the inverted stability order of the reverse-Keggin [(MnO₄)(CH₃)₁₂Sb₁₂O₂₄]⁶⁻: A DFT study of α , β , γ , δ , and ϵ isomers," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 12, pp. 5472–5481, 2010.
28. Y. Wang *et al.*, "Cs₄Mo₅P₂O₂₂: A first Strandberg-type POM with 1D straight chains of polymerized [Mo₅P₂O₂₃]⁶⁻ units and moderate second harmonic generation response," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 3, pp. 306–308, 2013.

Chapitre 5 : Influence de l'oxyde de molybdène sur l'effet alcalin mixte des verres de phosphate

Introduction

Les verres d'oxydes contenant deux cations monovalents de natures différentes sont marqués par une évolution non linéaire de certaines propriétés en fonction de la concentration en cations : c'est l'effet alcalin mixte (MAE) [1]. Cet effet a été répertorié pour les propriétés liées à la diffusion des atomes comme la conductivité électrique, la durabilité chimique et les pertes mécaniques. De nombreuses études théoriques [2-4] et expérimentales [5-7] ont été menées pour mieux comprendre ce phénomène. Par exemple, le modèle de la structure dynamique (DSM) [8] repose sur trois principes (i) la structure vitreuse n'est pas figée en dessous de la température de transition vitreuse (T_g), (ii) chaque cation a un environnement local adapté à sa taille et à sa coordination, (iii) la migration d'un cation A^+ vers un site précédemment occupé par un cation B^+ n'est pas favorable d'un point de vue énergétique. En effet, ce saut cationique s'accompagne d'une relaxation structurale. Si le rayon ionique de A^+ est supérieur (ou inférieur) à B^+ alors le réseau vitreux subit localement une expansion (ou contraction).

Pour les verres de phosphates, il a été démontré que la conductivité électrique est réduite de plusieurs ordres de magnitude [9]. De plus, l'amplitude de l'effet alcalin mixte n'est pas uniquement liée à la différence de taille entre les cations. Tsuchida *et al.* [10] ont démontré pour des verres de composition $Na_{1-x}M_xPO_3$ avec $M = Li, Ag, K, Rb,$ et Cs que la distribution des cations n'est pas aléatoire lorsque Na^+ est remplacé par des ions de plus grande taille comme K^+, Rb^+ et Cs^+ . Une séparation des cations est mise en évidence.

Nous nous sommes donc intéressés à l'influence de MoO_3 sur l'amplitude de l'effet alcalin mixte dans les verres de compositions $xNa_2O-(40-x)Li_2O-yMoO_3-(60-y)P_2O_5$. Ces dernières ont été choisies pour contenir une fraction molaire de porteurs de charges suffisante pour générer un important effet alcalin mixte sur la structure vitreuse. La substitution de P_2O_5 par 20 à 40% mol. en MoO_3 provoque une évolution prononcée du réseau molybdophosphate. Les propriétés étudiées sont la température de transition vitreuse (T_g) et la conductivité électrique (σ_{dc}).

1 Synthèse de verres

Les verres de composition $xNa_2O-(40-x)Li_2O-yMoO_3-(60-y)P_2O_5$ (avec $0 \leq x \leq 40$ et $20 \leq y \leq 40$) ont été synthétisés par fusion-trempe. Les précurseurs, $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, LiH_2PO_4 ,

Li_2CO_3 , Na_2CO_3 et MoO_3 ont été broyés, traités thermiquement à 450°C pendant 4 heures puis fondus à 800°C pendant 1 heure. Comme le montre la figure 5.1, le caractère amorphe des verres est démontré par diffraction des rayons X (DRX) pour les verres contenant 30% mol. de MoO_3 . Par soucis de clarté, les diffractogrammes des autres compositions de verres ne sont pas présentés mais le caractère amorphe y est confirmé.

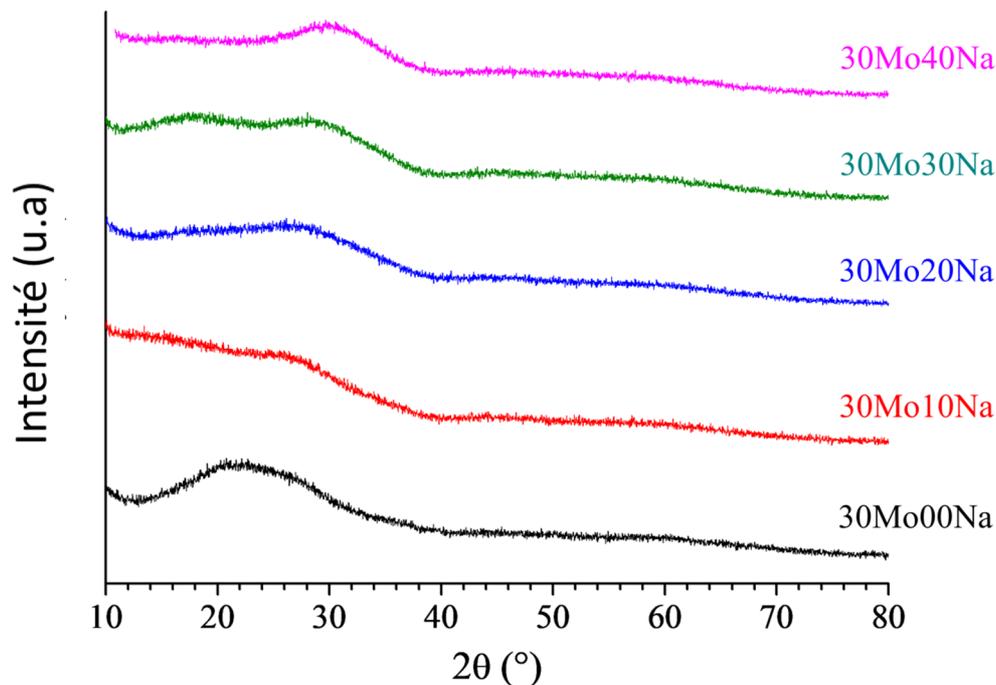


Figure 5.12: Diffractogrammes des rayons X des verres contenant 30% mol. en MoO_3 .

2 Influence de MoO_3 sur la température de transition vitreuse des verres de composition $x \text{Na}_2\text{O} - (40-x) \text{Li}_2\text{O} - y \text{MoO}_3 - (60-y) \text{P}_2\text{O}_5$

2.1 Evolution de la température de transition

La température de transition vitreuse a été déterminée à partir d'analyses DSC sous flux d'azote avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les thermogrammes DSC, des verres contenant 30% mol. en MoO_3 (figure 5.2) montrent l'évolution des températures caractéristiques (T_g , T_x et T_c). Les verres contenant 20, 25, 35 et 40% mol. en MoO_3 suivent une tendance similaire.

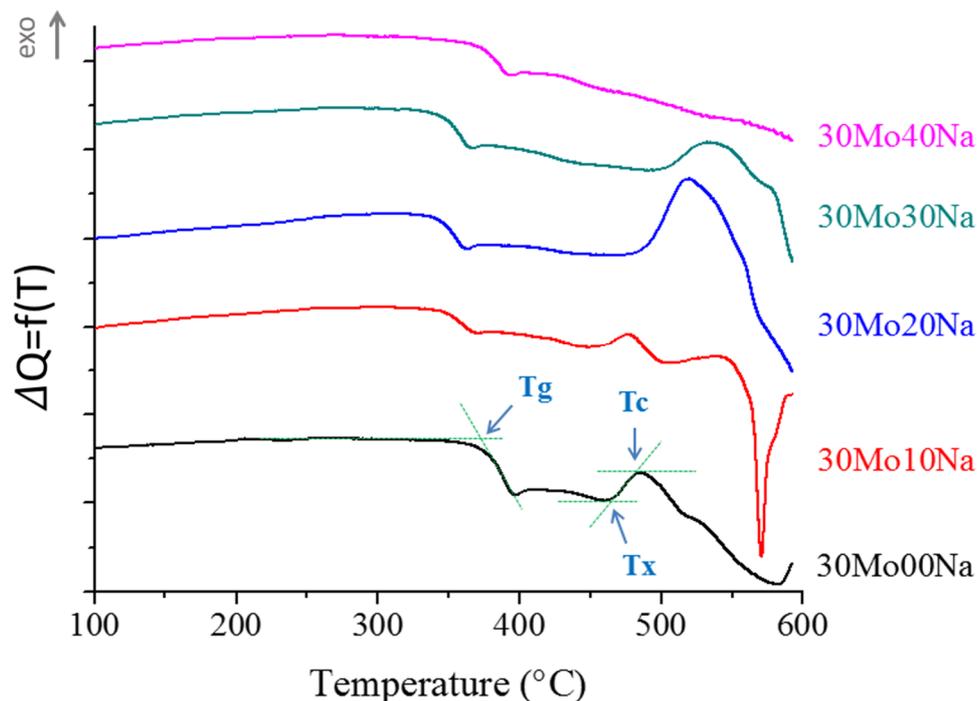


Figure 5.13: Thermogrammes DSC des verres contenant 30% mol. en MoO_3 . Détermination des températures de transition vitreuse (T_g), de début de cristallisation (T_x) et de cristallisation (T_c).

L'évolution non-linéaire de la température de transition vitreuse (T_g) en fonction de la concentration en ion Na^+ est caractéristique de l'effet alcalin mixte (figure 5.3). La T_g minimale est atteinte pour $\frac{[\text{Na}]}{[\text{Na}+\text{Li}]} = 0,5$.

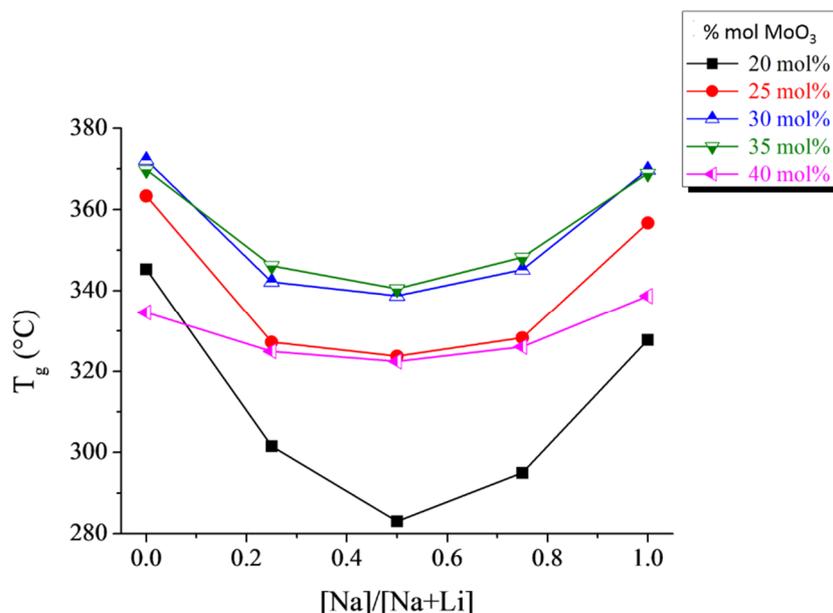


Figure 5.14: Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction en Na sur la fraction totale de porteurs de charges et pour différentes fractions en MoO_3 .

La diffusion de Na^+ dans un site précédemment occupé par Li^+ provoque une expansion locale de la structure. Cette relaxation structurale fragilise le réseau vitreux et explique la baisse de la T_g . L'introduction de MoO_3 réduit l'amplitude de l'effet alcalin mixte. La substitution de P_2O_5 par MoO_3 renforce la connectivité du réseau. L'oxyde de molybdène s'insère dans la structure vitreuse créant ainsi des liaisons P-O-Mo au détriment des liaisons P-O-P. Les tétraèdres PO_4 sont donc progressivement remplacés par des octaèdres MoO_6 . Le réseau vitreux en est plus rigide et donc moins affecté par les contraintes mécaniques locales générées par l'effet alcalin mixte.

2.2 Distribution des cations dans la structure vitreuse

En parallèle, des analyses RMN ont été réalisées pour déterminer la distribution moyenne des cations ^7Li par rapport aux cations ^{23}Na . Des expériences REDOR $^{23}\text{Na}\{^7\text{Li}\}$ (figure 5.4) ont été effectuées à 9,4T avec une vitesse de rotation de 20kHz [11-12] et un temps de relaxation de 1s. Pour chaque verre, 64 scans ont été accumulés et 30 points REDOR ont été enregistrés pour chaque verre. Ces expériences permettent d'évaluer la distance moyenne entre les deux types de cations pour des verres ayant un ratio $\frac{\text{Na}}{\text{Na}+\text{Li}}$ constant et avec une variation de la fraction molaire en MoO_3 .

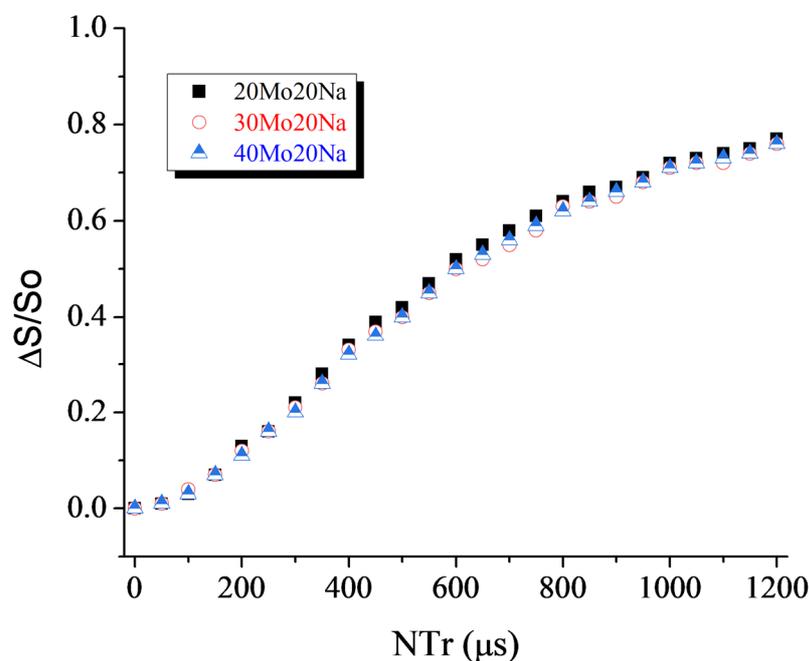


Figure 5.15: Résultats des expériences REDOR $^{23}\text{Na}\{^7\text{Li}\}$ pour les verres de composition $20\text{Na}_2\text{O}-20\text{Li}_2\text{O}-20\text{MoO}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$, $20\text{Na}_2\text{O}-20\text{Li}_2\text{O}-30\text{MoO}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$ et $20\text{Na}_2\text{O}-20\text{Li}_2\text{O}-40\text{MoO}_3-20\text{P}_2\text{O}_5$.

La partie initiale de la courbe ($\frac{\Delta S}{S_0} < 0,2$) est analysée pour déterminer le second moment hétéronucléaire M_2 à partir de l'équation 5.1. Le paramètre M_2 est lié à la force de l'interaction dipolaire. Celle-ci est inversement proportionnelle à la distance $^{23}\text{Na}-^7\text{Li}$ au cube ($\frac{1}{r^3}$).

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{1}{15\pi^2} (2 + 18f_1) M_2 (NT_r)^2 \quad (5.1)$$

Où, N est le nombre de périodes de rotor, T_r la période de rotor et f_1 un facteur de calibration.

La partie initiale de la courbe n'étant pas modifiée par l'ajout de MoO_3 justifie que le paramètre M_2 est constant. La distance moyenne $^{23}\text{Na}-^7\text{Li}$ est maintenue quel que soit le ratio $\frac{M_o}{P}$. L'évolution de l'effet alcalin mixte ne dépend pas d'une redistribution des charges dans la structure vitreuse.

3 Influence de MoO_3 sur la conductivité des verres de compositions $x \text{Na}_2\text{O}-(40-x) \text{Li}_2\text{O}-y \text{MoO}_3-(60-y) \text{P}_2\text{O}_5$

3.1 Mécanisme de conduction

Dans les verres de molybdophosphates, la conduction électrique peut être assurée par la diffusion des cations dans les interstices de la structure (conduction ionique) et/ou par un transfert électronique entre un état de basse valence d'un métal de transition vers un état de haute valence (conduction électronique). Lors de la synthèse de nos verres, une faible fraction de Mo^{6+} peut être réduite pour former l'ion Mo^{5+} . La conduction électronique nécessite la présence de liaisons $\text{M}^{n+}-\text{O}-\text{M}^{(n+1)+}$ [13]. La spectroscopie Raman, de type Jobin Yvon HORIBA LabRAM HR 800, a permis de sonder l'existence éventuelle de liaisons $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. Le rayon incident est généré par un laser He-Ne, et diffusé, est collecté par un détecteur CCD. La figure 5.5 représente la déconvolution des spectres des verres 20Mo00Na et 40Mo00Na. Les verres contenant du sodium ont montré la même évolution des bandes.

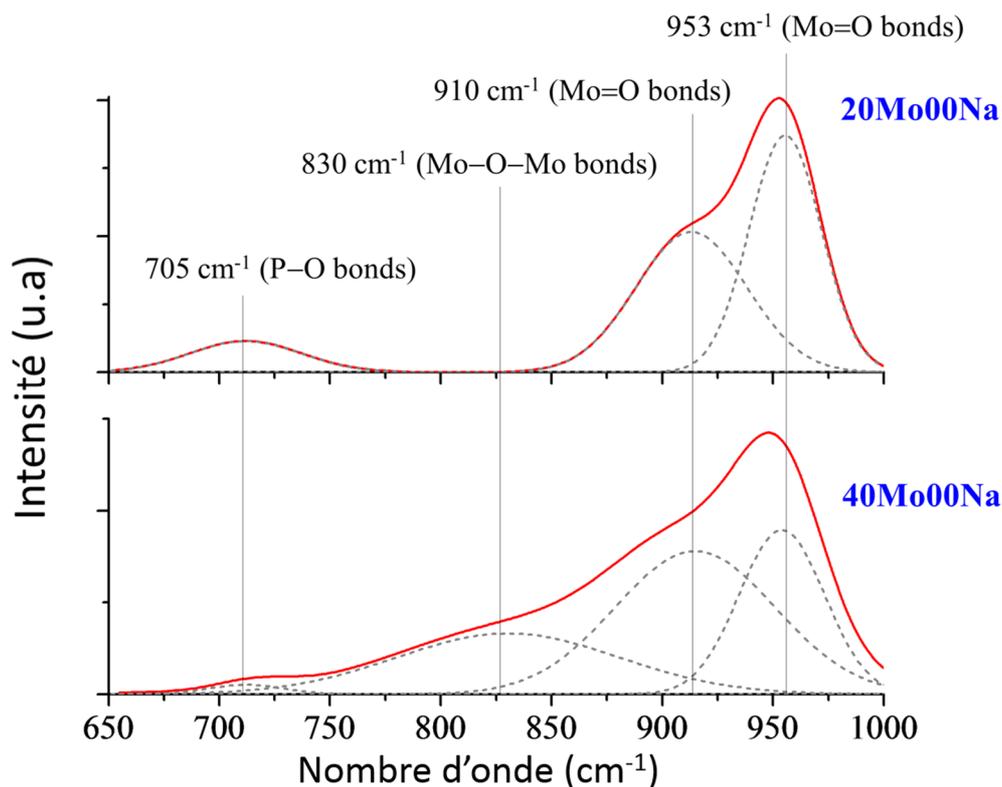


Figure 5.16: Déconvolution des spectres Raman sur gamme de longueur d'onde de 650 à 1000 cm^{-1} des verres de composition $0\text{Na}_2\text{O}-40\text{Li}_2\text{O}-20\text{MoO}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ et $0\text{Na}_2\text{O}-40\text{Li}_2\text{O}-40\text{MoO}_3-20\text{P}_2\text{O}_5$.

La bande à 705 cm^{-1} correspond au mode d'élongation symétrique des liaisons P-O-P. Les bandes à 910 et 953 cm^{-1} sont attribuées à la vibration des liaisons terminales Mo-O⁻ lorsque le molybdène est dans un environnement tétraédrique, pentaédrique ou octaédrique. La bande à 830 cm^{-1} n'est présente que pour une fraction molaire de MoO₃ de 40%. Elle correspond au mode de vibration d'élongation des liaisons Mo-O-Mo [14]. Le mécanisme de transfert électronique est donc limité par l'absence de liaisons Mo-O-Mo pour une fraction molaire de MoO₃ inférieure à 40% mol.

De plus, des mesures SQUID ont permis de déterminer la fraction de $\frac{\text{Mo}^{5+}}{\text{Mo}_{\text{total}}}$. Les propriétés paramagnétiques des ions Mo⁵⁺ sont identifiées. Les résultats ont montré que moins de 1% des ions Mo⁶⁺ étaient réduits en ion Mo⁵⁺. La conduction électronique est exclue et l'effet mixte alcalin sera expliqué à partir de la mobilité des ions (conduction ionique).

3.2 Effet alcalin mixte

Pour les verres de phosphates contenant deux types de cations modificateurs, l'évolution non-linéaire de la conductivité est définie par le modèle de structure dynamique. En effet, le saut

d'un cation dans un site non adapté à sa taille s'accompagne d'une relaxation structurale. Pendant cette réorganisation, le cation est piégé, et la mobilité des porteurs de charges diminue. Ceci explique la chute de plusieurs ordres de magnitude de la conductivité [8].

La conductivité électrique (σ_{dc}) est déterminée à partir de la spectroscopie d'impédance. Un appareil Solartron SI 1260 est utilisé sur une gamme de fréquence de 10 à 10^6 Hz. Les tests ont été réalisés à des températures équivalentes aux études précédentes (185 et 205°C) pour les mêmes systèmes vitreux [15-16]. Les échantillons ont été coulés et recuits 20°C sous la température de transition vitreuse. Un revêtement en or a été déposé sur les faces des pastilles. La résistance totale (R_{tot}) a été évaluée à partir des diagrammes d'impédances. La conductivité électrique est calculée d'après l'équation 5.2 :

$$\sigma_{dc} = \frac{1}{R_{tot}} \left(\frac{d}{S} \right) \quad (5.2)$$

S et d sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon.

La figure 5.6 représente l'évolution de la conductivité en fonction du ratio $\frac{Na}{Na+Li}$ et pour différentes fractions molaires de MoO_3 .

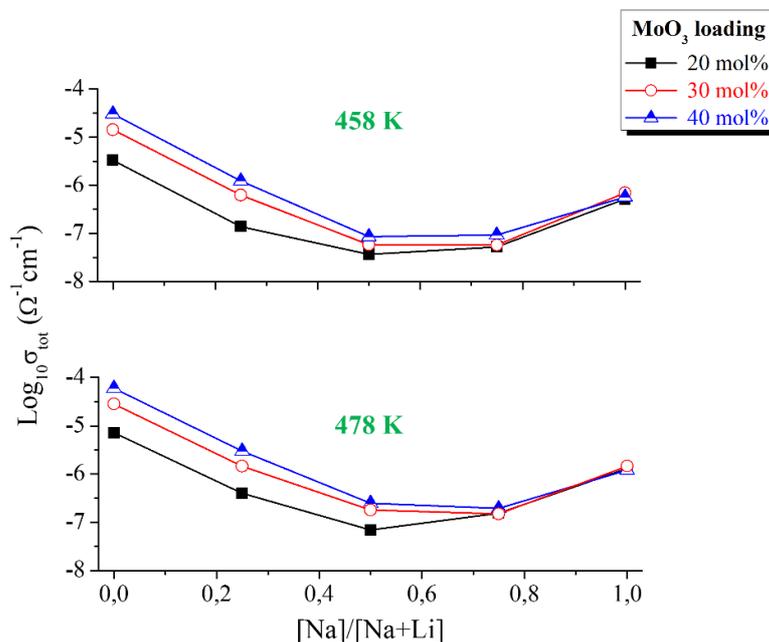


Figure 5.17: Evolution de la conductivité en fonction du ratio $\frac{Na}{Na+Li}$ et pour différentes fractions molaires de MoO_3 .

Lorsque la conductivité est uniquement assurée par la diffusion de Na^+ ($\frac{Na}{Na+Li} = 1$) alors $\sigma = 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette valeur est inférieure d'un à deux ordres de magnitude à la conductivité des verres ne contenant que des ions Li^+ ($\frac{Na}{Na+Li} = 0$). Ce résultat s'explique par la diffusion plus rapide à

travers le réseau vitreux du cation possédant le rayon ionique le plus faible (Li^+). La conductivité minimale est obtenue pour $\frac{Na}{Na+Li} = 0,5$. La forme des spectres est caractéristique de l'effet alcalin mixte.

L'introduction de MoO_3 ne diminue pas l'effet alcalin mixte, la forme des courbes est similaire (figure 5.6). Les expériences REDOR $^{23}\text{Na}\{^7\text{Li}\}$ (figure 5.4) permettent d'expliquer ce phénomène. La distribution des ions reste aléatoire quel que soit la fraction molaire de MoO_3 . La probabilité de trouver un site précédemment occupée par un ion de nature différente est similaire pour les trois compositions de verres. Behrends *et al.* [17] ont obtenu des résultats similaires pour les verres de composition $[\text{xNa}_2\text{O}(1-\text{x})\text{Li}_2\text{O}]_{0.46}[\text{yAl}_2\text{O}_3(1-\text{y})\text{P}_2\text{O}_5]_{0.54}$. L'oxyde de molybdène MoO_3 et l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 ont une influence similaire sur l'effet mixte alcalin des verres de phosphates.

Conclusion

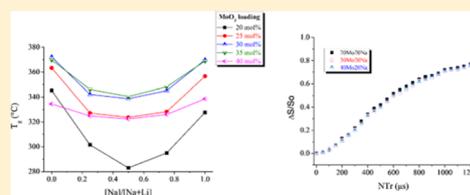
L'effet alcalin mixte (Mixed Alkali Effect) a été évalué à la fois pour la température de transition vitreuse (T_g) et la conductivité électrique (σ_{dc}). Ces travaux apportent de nouvelles informations sur l'influence de MoO_3 sur ces propriétés. Des caractérisations par RMN $^{23}\text{Na}\{^7\text{Li}\}$ REDOR et par Raman ont été effectuées pour évaluer les changements structuraux induits par l'incorporation de MoO_3 dans le réseau vitreux. Cet oxyde augmente la connectivité des verres, le matériau est plus rigide. Il a été observé que cette évolution structurale entraînait des effets importants sur la T_g . Par exemple, le MAE a diminué pour la T_g lorsque du Mo a été ajouté aux échantillons préparés. De plus, il a été démontré que Mo joue un rôle clé dans le comportement électrique des verres de phosphate, conduisant à une augmentation de σ_{dc} . En revanche, pour la conductivité, l'effet alcalin mixte est peu influencé par le molybdène car la distance moyenne entre les cations est constante quel que soit la fraction molaire en MoO_3 .

Molybdenum Influence on the Mixed-Alkali Effect of Lithium–Sodium Phosphate Glasses

Luiz F. P. Pereira,^{*,†,‡} Kadiali Bodiang,[†] Eduardo H. M. Nunes,[‡] François O. Mear,^{*,†} Laurent Delevoye,[†] and Lionel Montagne[†][†]University of Lille, CNRS, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181—UCCS—Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Lille 59655, France[‡]Department of Metallurgical and Materials Engineering, Federal University of Minas Gerais—UFMG, Campus Pampulha, Escola de Engenharia, bloco 2, sala 2233, Belo Horizonte 31270-901, Minas Gerais, Brazil

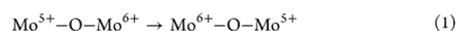
Supporting Information

ABSTRACT: In this work, we investigated the mixed-alkali effect (MAE) in molybdophosphate glasses of general composition $x\text{Na}_2\text{O}-(40-x)\text{Li}_2\text{O}-y\text{MoO}_3-(60-y)\text{P}_2\text{O}_5$, where $0 \leq x \leq 40$ and $20 \leq y \leq 40$. MAE was assessed in terms of the glass-transition temperature (T_g) and electrical conductivity of the prepared samples. New insights concerning the influence of molybdenum on MAE are provided herein. In particular, it was observed by differential scanning calorimetry that the addition of molybdenum decreased MAE magnitude for T_g . This behavior seems to be related to the formation of better connected and stronger networks when molybdenum oxide (MoO_3) was incorporated into the phosphate glasses. Moreover, it was demonstrated that the addition of MoO_3 increases the overall electrical conductivity of the glasses, mainly due to the increase of the density of mobile atoms, with no clear influence on MAE. This work provides a deeper understanding regarding the structure of molybdophosphate glasses in terms of both the formation of Mo clusters and random distribution of cations in the glass network. These observations could be related to the variation of MAE.



1. INTRODUCTION

Phosphate glasses have been widely used in many fields, including biomaterials, sensors, and nuclear waste storage.^{1–3} They have also been doped with transition metals for improving their chemical stability, mechanical strength, and thermal stability against devitrification.^{4,5} Moreover, the incorporation of transition metals into these materials may also give rise to electronic conductive glasses.⁶ It has been reported that this property is related to the existence of transition-metal ions in more than one oxidation state, which may lead to the hopping of electrons among these ions.⁷ For instance, in Mo-containing glasses, this charge transfer occurs according to the mechanism described in eq 1^{8,9}



This phenomenon has been called “small polaron hopping”, and it is strongly related to the distance between the adjacent Mo ions.^{10,11} However, Abbas et al.⁸ stated that for glass samples with similar compositions, the ionic conductivity predominates over the electronic one, and the latter can be neglected. Indeed, the electronic conductivity is associated with the presence of Mo–O–Mo bonds, which appear only for MoO_3 content from 40 mol % and beyond. The ionic conductivity of phosphate glasses is widely related to the concentration, density, and mobility of alkali ions in the glass network.¹²

Besides affecting the electrical behavior of phosphate glasses, Mo may also influence their glass-transition temperature (T_g). It is well established that T_g for oxide glasses is strongly related to the bond strength, packing density, and cross-linking of the glass network.¹³ It has been reported that the incorporation of Mo into phosphate glasses breaks P–O–P bonds and forms P–O–Mo bonds, which increase both the cross-linking of the glass network and T_g .^{12,14,15}

The nonlinear variation of different physical properties in glasses due to the substitution of alkalis has been called mixed-alkali effect (MAE).¹⁶ MAE has been reported for several properties, including electrical conductivity, T_g , chemical durability, viscosity, and some mechanical properties.^{16,17} For diffusive processes, MAE has been described by the dynamic structure model (DSM),^{18,19} where it is suggested that each type of alkali gives rise to its own local lattice environment to decrease the overall system energy. As a consequence, the diffusion of ions is favored when it takes place between sites previously occupied by similar ions. However, ions cannot easily migrate to a site previously occupied by an ion showing different properties, such as size. In this case, ionic motion should be accompanied by a network relaxation, which is less energetically favorable.

Received: May 5, 2018

Revised: June 21, 2018

Published: June 28, 2018

In this work, we prepared glass samples by the conventional melt-quenching technique from the $x\text{Na}_2\text{O}-(40-x)\text{Li}_2\text{O}-y\text{MoO}_3-(60-y)\text{P}_2\text{O}_5$ system, where x ranged from 0 to 40 mol % and y varied from 20 to 40 mol %. The concentration of alkalis (Na + Li) was fixed at 40 mol % to keep constant the concentration of charge carriers. The MoO_3 content, ranging from 20 to 40 mol %, was chosen to induce an important modification of the phosphate glass network. Moreover, network former percentage was set to 60 mol % to have more network formers than modifiers. The prepared samples were examined by X-ray powder diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and $^{23}\text{Na}\{^7\text{Li}\}$ rotational-echo double-resonance (REDOR) NMR spectroscopy. $^{23}\text{Na}\{^7\text{Li}\}$ REDOR experiments were performed to assess the dipolar coupling between a heteronuclear spin pair and estimate the spatial distribution of the alkali ions. The T_g of these materials was evaluated by means of differential scanning calorimetry (DSC), and the electrical conductivity (σ_{dc}) was determined by impedance spectroscopy. In many works available in the literature, most of the authors only modified the concentration of either network modifiers^{8,9,20} or network formers.¹⁸ However, in this work, we investigated the effect of changing the concentration of both species on the behavior of phosphate glasses. The aim of this study was to assess the influence of Mo on the network properties of phosphate glasses and correlate these structural modifications to T_g and σ_{dc} . Special attention was paid in this study to the magnitude of MAE for these two properties. Compared to previous studies, where authors reported similar compositions but varying either the network modifiers^{8,9,20} or the network formers,¹⁸ we present herein an investigation based on the variations of both network modifiers and formers.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Syntheses. The specimens obtained herein belong to the $x\text{Na}_2\text{O}-(40-x)\text{Li}_2\text{O}-y\text{MoO}_3-(60-y)\text{P}_2\text{O}_5$ glass system, where $0 \leq x \leq 40$ mol % and $20 \leq y \leq 40$ mol %. Monobasic lithium phosphate (LiH_2PO_4 /Sigma-Aldrich), lithium carbonate (Li_2CO_3 /Alfa Aesar), monobasic sodium phosphate dihydrated ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /Sigma-Aldrich), sodium carbonate (Na_2CO_3 /CARLO ERBA), and molybdenum(VI) oxide (MoO_3 /Acros Organics) were used as the starting materials. According to the suppliers, these chemicals show purities above 99% and were used without further purification. Table 1 gives the chemical compositions of the samples prepared herein. Appropriate amounts of the aforementioned starting materials were mixed in a platinum crucible. The as-prepared mixtures were initially heated up to 450 °C for 4 h to remove water and physisorbed gases. Next, they were melted at 800 °C for 1 h. The samples were subsequently removed from the furnace and divided into two groups. The first one was allowed to cool down to room temperature in air and then powdered. The second group was casted in a carbon mold and annealed at 20 °C below T_g for 10 h. At this point, T_g was estimated on the basis of previous studies.^{8,14} After this heat treatment step, the samples were polished to obtain two parallel sides to perform the impedance tests. XRD was performed for ensuring that the prepared glasses showed no crystalline phase after the quenching step.

2.2. Characterization. XRD was carried out using a Bruker D8 diffractometer at a step size of 0.06 °, using Cu K α as the radiation source. DSC was performed using Setaram 131 Evo and TA Instruments Q10 calorimeters under N_2 flow (20 mL min⁻¹) at 10 °C min⁻¹. Raman spectra were recorded

on a Jobin Yvon HORIBA LabRAM HR 800 spectrometer with a 633 nm He-Ne laser and at a step size of 1.1 cm⁻¹. The collected backscattered radiation was dispersed by a monochromator and detected with a liquid nitrogen-cooled charge-coupled device camera. Raman spectra were deconvoluted using the PeakFit software and keeping the correlation coefficient (r^2) above 0.995. The electrical conductivity was evaluated by impedance spectroscopy using a Solartron SI-1260 gain/phase analyzer. These tests were carried out similarly to previous studies^{8,9} at 458 and 478 K, within the frequency range of 10⁰–10⁶ Hz using a two-electrode configuration. The samples used in these examinations were previously polished and sputter-coated with gold on two opposite sides. The total bulk resistance (R_{tot}) was assessed from the obtained complex impedance diagrams. σ_{dc} was evaluated from R_{tot} using eq 2

$$\sigma_{dc} = \left(\frac{1}{R_{tot}} \right) \left(\frac{d}{S} \right) \quad (2)$$

where S and d represent, respectively, the area and thickness of the samples.^{9,21} The experimental error associated with the determination of σ_{dc} was about 1%.

$^{23}\text{Na}\{^7\text{Li}\}$ REDOR NMR spectroscopy was performed at 9.4 T with a spinning speed of 20 kHz. For each sample, 60 experiments (providing 30 REDOR points) have been performed using 64 accumulations with a recycling delay of 1 s. Using the multispin system approximation, only the initial part of the REDOR curve ($\Delta S/S_0 < 0.2$) was analyzed using a parabolic fit to evaluate the magnitude of the dipolar moment $M_2(^7\text{Li}/^{23}\text{Na})$ by eq 3

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{1}{15\pi^2} (2 + 18f_1) M_2 (NT_r)^2 \quad (3)$$

where f represents a calibration factor, M_2 is the heteronuclear second moment, N is the number of rotor period, and T_r is the rotor period. M_2 is a parameter related to the strength of the $^{23}\text{Na}/^7\text{Li}$ dipolar interaction and provides an estimation of the average distance between the studied alkalis in the glass network.

3. RESULTS, DATA ANALYSIS, AND INTERPRETATION

3.1. Influence of Molybdenum on T_g . Figures 1 and 2 show, respectively, typical XRD patterns and DSC profiles obtained in this study. As no reflection line is observed in Figure 1, it can be inferred that these samples show no crystalline phases. The same trend was observed for the other glass compositions prepared in this work. Some important characteristic temperatures are indicated in Figure 2, including (T_g), the crystallization onset temperature (T_x), and maximum crystallization temperature (T_c). One observes that those temperatures can be assessed by the intersection of straight lines in the DSC profiles. It is worth mentioning that no baseline correction was applied to the curves shown in Figure 2.

Figure 3 displays T_g as a function of the MoO_3 concentration. It can be observed that T_g increased when the MoO_3 loading was changed from 0 to 35 mol %. It is well established that Mo breaks P–O bonds and creates P–O–Mo bonds.¹⁴ As Mo is usually octahedrally coordinated in glass samples, one should expect that the network connectivity increases with increasing MoO_3 loading. A further increase of the MoO_3 concentration from 35 to 40 mol % decreased T_g .

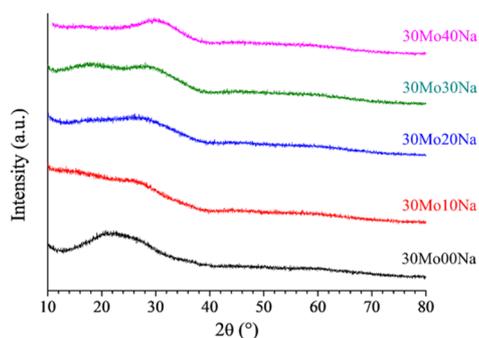


Figure 1. XRD patterns for glass samples containing 30 mol % MoO_3 loading. A similar trend was observed for the other compositions studied herein.

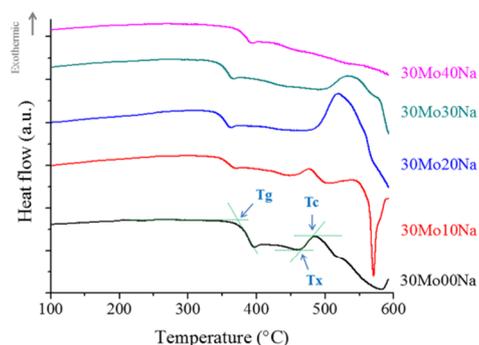


Figure 2. DSC profiles (10 °C min^{-1}) for samples containing 30 mol % MoO_3 loading. A similar trend was observed for the other compositions investigated in this work.

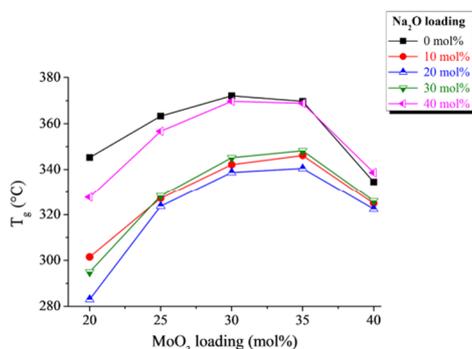


Figure 3. T_g as a function of the MoO_3 concentration. The solid straight lines connecting the data points are only used as a guide to the eye.

Figure 4 depicts Raman spectra of Na-free samples. It can be observed that the sample with the highest phosphorus loading

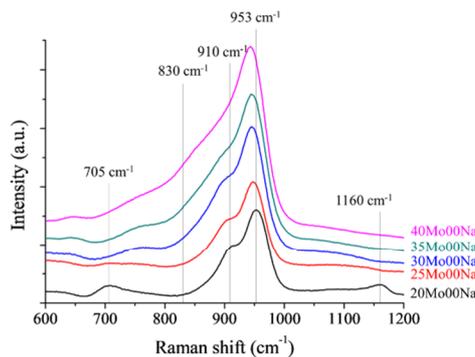


Figure 4. Raman spectra of sodium-free samples. Similar spectra were obtained for sodium-containing materials.

(20Mo00Na) showed two well-defined bands at 1160 and 705 cm^{-1} ascribed to the symmetric stretching of (PO_2^-) groups and P–O–P bonds.^{22–24} These bands become less notable when phosphate species are replaced by MoO_3 . The bands at 953 and 910 cm^{-1} can be associated with terminal oxygen atoms bonded to molybdenum ($\text{Mo}=\text{O}$ and $\text{Mo}-\text{O}^-$).^{14,25,26} For samples exhibiting MoO_3 loadings above 35 mol %, an additional band at 830 cm^{-1} was also observed. This band was attributed by Santagneli et al.¹⁴ to the stretching mode of Mo–O bonds within Mo–O–Mo units.

The decrease of T_g when the MoO_3 concentration increased from 35 to 40 mol % (Figure 3) is supported by the Raman results (Figure 4). It appears that for samples showing MoO_3 loadings above 35 mol %, Mo–O bond starts to prevail over P–O bond. As the former bond is weaker than the latter, the glass network becomes weaker, which in turn decreases T_g .^{9,14,15} Figure 5 shows the deconvolution of the Raman spectra of sodium-free samples. One clearly observes that the

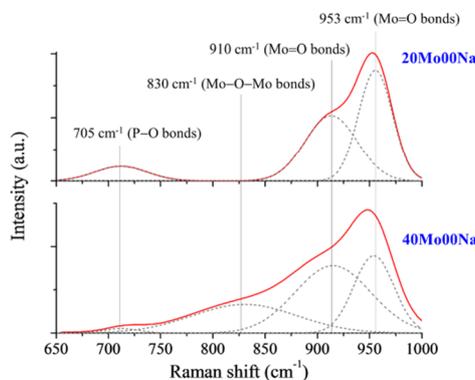


Figure 5. Deconvolution of Raman spectra of sodium-free samples. The correlation coefficient was kept above 0.995 in these fittings.

band at 830 cm^{-1} , which is associated with Mo–O bonds, becomes more evident when the Mo loading is increased from 20 to 40 mol %. This finding reinforces the fact that Mo–O bonds are present in high concentrations (40 mol %) in MoO₃-containing specimens.

Figure 6 exhibits T_g as a function of the alkali ratio ($[\text{Na}]/[\text{Na} + \text{Li}]$) for samples showing different MoO₃ loadings. One

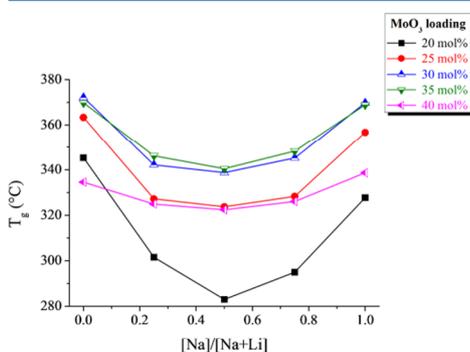


Figure 6. T_g for samples containing different concentrations of alkalis and MoO₃.

notes that T_g shows a nonlinear behavior over the examined composition range. Moreover, a minimum value for T_g is observed when the alkali ratio is 0.5. This behavior can be associated with the diffusion of alkalis through the glass network. For instance, when Na⁺ is diffusing in the glass framework and it reaches a site previously occupied by Li⁺, a network expansion should take place to accommodate the former because it is larger than the latter. This local rearrangement induces a local stress, which weakens the glass network and decreases T_g .²⁷

Figure 7 displays ²³Na{⁷Li} REDOR results for samples prepared keeping the Na concentration constant at 20 mol %. The three examined samples exhibited the same slope in the initial portion of the REDOR curve ($\Delta S/S_0 < 0.2$). As a result, they are considered to show a similar heteronuclear second moment (M_2). Moreover, the spatial distance between ²³Na

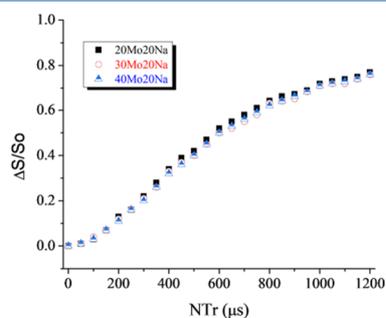


Figure 7. (⁷Li/²³Na) REDOR NMR spectroscopy results for three different glass compositions.

and ⁷Li is similar for all examined samples. Consequently, it is equally probable that a site be occupied by either ²³Na or ⁷Li regardless of the MoO₃ content in the sample. However, when phosphate groups are replaced by molybdate groups in phosphate glasses, it is well known^{14,15} that the latter increase the connectivity of the phosphate network, leading to a strong glass network. On the basis of these findings, it can be suggested that highly connected and strong networks are obtained when Mo is added into phosphate glasses. Because of this behavior, MAE is less notable when the Mo loading is increased, as shown in Figure 6.

3.2. Influence of Molybdenum on the Electrical Properties.

Figure 8 displays σ_{dc} at 458 and 478 K for

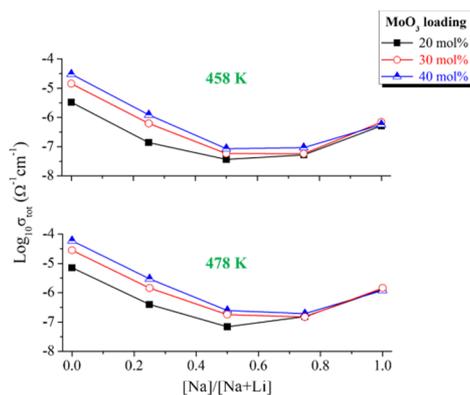


Figure 8. σ_{dc} at 458 and 478 K. The error bars are smaller than the symbols.

samples containing three distinct MoO₃ loadings, namely, 20, 30, and 40 mol %. The shape of these curves reveals that MAE is also taking place for σ_{dc} which is in agreement with other studies.^{8,16,18,28} It can be observed that sodium-free samples ($[\text{Na}]/[\text{Na} + \text{Li}] = 0$) exhibit a higher conductivity than the sodium-rich ones ($[\text{Na}]/[\text{Na} + \text{Li}] = 1$). This finding can be associated with the smaller size of Li⁺ compared to Na⁺,²⁹ which leads to a faster diffusion of Li⁺ through the glass network. It can also be observed that there is a minimum value for σ_{dc} when samples containing Na₂O and Li₂O loadings about 20 mol % ($[\text{Na}]/[\text{Na} + \text{Li}] = 0.5$) are taken into consideration. This behavior reinforces the occurrence of MAE for σ_{dc} .

The shape of the curves, shown in Figure 8, is similar to the one recently reported by Behrends et al.¹⁸ for aluminophosphate glasses ($x\text{Na}_2\text{O} - (46 - x)\text{Li}_2\text{O} - y\text{Al}_2\text{O}_3 - (54 - y)\text{P}_2\text{O}_5$). In Figure 8, it can be observed that glasses showing large contents of Mo also exhibited high values of σ_{dc} . This behavior was expected due to the high density of mobile ions in Mo-rich glasses.¹⁸ This increase displays the same magnitude in the examined composition range because all curves exhibited a similar shape. Thus, it can be inferred that the magnitude of MAE for σ_{dc} is not affected by adding Mo into the glass samples. ²³Na{⁷Li} REDOR NMR results displayed in Figure 7 support this idea. As discussed before, this test revealed that the distance between ²³Na and ⁷Li is similar regardless of the MoO₃ content in the sample. According to the DSM approach,

the probability of finding a nonadapted site created by a dissimilar ion is the same for all studied glasses. Therefore, the diffusion of Na^+ and Li^+ will be affected in a similar fashion, and MAE should be the same in all cases. The current results bring a new insight since MoO_3 plays a similar role to Al_2O_3 for the aluminophosphate glasses investigated by Behrends et al.¹⁸

It appears that the ionic conductivity is the main conduction mechanism in the samples obtained herein. Indeed, Mott³⁰ reported that the electronic conductivity should decrease with increasing temperature. Nonetheless, the samples tested in this work exhibited an increase of their electrical conductivity when the temperature was increased, reinforcing the occurrence of ionic conduction in these materials. Moreover, Mo–O–Mo bonds were only observed in the Raman spectra of samples containing MoO_3 loadings as high as 40 mol %. As a consequence, Mo atoms generally do not share the same oxygen, revealing that the mechanism of electron hopping suggested for phosphate glasses (eq 1) does not take place in the samples prepared herein. The paramagnetic properties of the samples studied in this work were examined by superconducting quantum interference device (SQUID) measurements (not shown in this work). It was observed that less than 1% of the Mo ions present in the samples prepared herein is pentavalent. This value is considered low to both promote charge transfer between Mo ions and give rise to electronic conduction. Therefore, it can be stated that the samples prepared in this study show ionic conductivity only.

4. CONCLUSIONS

Molybdophosphate glasses were successfully prepared in this work, and MAE was assessed for both T_g and σ_{dc} . This work brings new insights concerning the influence of MoO_3 on these properties. Characterizations by $^{23}\text{Na}\{^7\text{Li}\}$ REDOR NMR and Raman were performed to evaluate the structural changes induced by the incorporation of Mo into the glass network. It was observed that such structural changes led to important effects on T_g . For instance, MAE decreased for T_g when Mo was added to the prepared samples. This behavior is related to the formation of a highly connected and strong network. Moreover, it was demonstrated that Mo plays a key role in the electrical behavior of phosphate glasses, leading to a uniform increase of σ_{dc} when it was added to the obtained materials.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04305.

Chemical composition of the samples prepared in this study (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: luiz.pereira@cea.fr (L.F.P.P.).

*E-mail: francois.mear@univ-lille.fr (F.O.M.).

ORCID

Luiz F. P. Pereira: 0000-0001-9555-0352

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

L.F.P.P. thanks Dr L.D. and F.O.M. for the scholarship provided by the École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL) and Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS). The authors also thank Dr L. O. Faria and Dr F. Lameiras for the support offered in the DSC. They thank Dr M. Houmard for offering his laboratory facilities for conducting part of this study in Brazil. Besides, the authors acknowledge INCT Acqua for sharing their Raman facilities with them and thank Dr O. Mentré for helping them to quantify $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{tot}}$ ratio using SQUID measurements.

■ REFERENCES

- (1) Christie, J. K.; Ainsworth, R. I.; de Leeuw, N. H. Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of Structural Changes Associated with the Incorporation of Fluorine in Bioactive Phosphate Glasses. *Biomaterials* **2014**, *35*, 6164–6171.
- (2) Pérez-Rodríguez, C.; Martín, L. L.; León-Luis, S. F.; Martín, I. R.; Kumar, K. K.; Jayasankar, C. K. Relevance of Radiative Transfer Processes on Nd^{3+} Doped Phosphate Glasses for Temperature Sensing by Means of the Fluorescence Intensity Ratio Technique. *Sens. Actuators, B* **2014**, *195*, 324–331.
- (3) Lemesle, T.; Montagne, L.; Méar, F.; Revel, B.; Campayo, L.; Pinet, O. Bismuth Silver Phosphate Glasses as Alternative Matrices for the Conditioning of Radioactive Iodine. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol., Part B* **2015**, *56*, 71–75.
- (4) Al-Hawery, A. S. Infrared Absorption and Differential Scanning Calorimetry Studies of Sodium Tungstate Dihydrate Glasses Containing Iron Oxide. *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58*, 1325–1328.
- (5) Boudlich, D.; Bih, L.; Archidi, M. E. H.; Haddad, M.; Yacoubi, A.; Nadiri, A.; Elouadi, B. Infrared, Raman, and Electron Spin Resonance Studies of Vitreous Alkaline Tungsten Phosphates and Related Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 623–630.
- (6) Al-Shahrani, A.; Al-Hajry, A.; El-Desoky, M. M. Electrical Relaxation in Mixed Lithium and Sodium Iron Phosphate Glasses. *Phys. B* **2005**, *364*, 248–254.
- (7) Mott, N. F. Conduction in Glasses Containing Transition Metal Ions. *J. Non-Cryst. Solids* **1968**, *1*, 1–17.
- (8) Abbas, L.; Bih, L.; Nadiri, A.; El Amraoui, Y.; Mezzane, D.; Elouadi, B. Properties of Mixed Li_2O and Na_2O Molybdenum Phosphate Glasses. *J. Mol. Struct.* **2008**, *876*, 194–198.
- (9) Bih, L.; El Omari, M.; Réau, J.-M.; Haddad, M.; Boudlich, D.; Yacoubi, A.; Nadiri, A. Electronic and Ionic Conductivity of Glasses inside the Li_2O – MoO_3 – P_2O_5 System. *Solid State Ionics* **2000**, *132*, 71–85.
- (10) Nasu, H.; Soga, N. Temperature Dependence of Electrical Conduction of Sodium-Iron Phosphate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, *53*, 123–134.
- (11) Moguš-Milanković, A.; Day, D. E. Thermally Stimulated Polarization and Dc Conduction in Iron Phosphate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *162*, 275–286.
- (12) Bridge, B.; Patel, N. D. The Elastic Constants and Structure of the Vitreous System Mo–P–O. *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 1187–1205.
- (13) Ray, N. H. Composition–property Relationships in Inorganic Oxide Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **1974**, *15*, 423–434.
- (14) Santagneli, S. H.; de Araujo, C. C.; Strojek, W.; Eckert, H.; Poirier, G.; Ribeiro, S. J. L.; Messaddeq, Y. Structural Studies of NaPO_3 – MoO_3 Glasses by Solid-State Nuclear Magnetic Resonance and Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 10109–10117.
- (15) Santagneli, S. H.; Ren, J.; Rinke, M. T.; Ribeiro, S. J. L.; Messaddeq, Y.; Eckert, H. Structural Studies of AgPO_3 – MoO_3 Glasses Using Solid State NMR and Vibrational Spectroscopies. *J. Non-Cryst. Solids* **2012**, *358*, 985–992.
- (16) Isard, J. O. The Mixed Alkali Effect in Glass. *J. Non-Cryst. Solids* **1969**, *1*, 235–261.
- (17) Austin, I. G.; Mott, N. F. Polarons in Crystalline and Non-crystalline Materials. *Adv. Phys.* **1969**, *18*, 41–102.

Références

1. J. O. Isard, "The Mixed Alkali Effect in Glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 1, pp. 235–261, 1969.
2. A. Hall, J. Swenson, S. Adams, and C. Meneghini, "Mixed mobile ion effect and cooperative motions in silver-sodium phosphate glasses," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 19, pp. 1–4, 2008.
3. J. Swenson, A. Matic, L. Borjesson, C. Karlsson, C. Meneghini, and W. S. Howells, "Random distribution model: A structural approach to the mixed-alkali effect in glasses," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 1491, pp. 1–6, 1999.
4. J. Swenson and S. Adams, "Mixed Alkali Effect in Glasses," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 15, p. 4, 2003.
5. J. Schneider, J. Tsuchida, and H. Eckert, "Cation size effects in mixed-ion metaphosphate glasses: Structural characterization by multinuclear solid state NMR spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 34, pp. 14328–14339, 2013.
6. J. F. Stebbins, "Cation sites in mixed-alkali oxide glasses: Correlations of NMR chemical shift data with site size and bond distance," *Solid State Ionics*, vol. 112, no. 1–2, pp. 137–141, 1998.
7. J. E. Tsuchida *et al.*, "Ionic conductivity and mixed-ion effect in mixed alkali metaphosphate glasses," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 9, pp. 6594–6600, 2017.
8. A. Bunde, M. D. Ingram, and P. Maass, "The dynamic structure model for ion transport in glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 172, pp. 1222–1236, 1994.
9. D. E. Day, "Mixed alkali glasses-their properties and uses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 21, pp. 343–372, 1976.
10. J. Tsuchida, J. Schneider, R. R. Deshpande, and H. Eckert, "Cation distribution and local order in mixed sodium metaphosphate glasses," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 46, pp. 24449–24461, 2012.
11. W. Strojek, M. Kalwei, and H. Eckert, "Dipolar NMR strategies for multispin systems involving quadrupolar nuclei: $^{31}\text{P}\{^{23}\text{Na}\}$ rotational echo double resonance (REDOR) of crystalline sodium phosphates and phosphate glasses," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 22, pp. 7061–7073, 2004.
12. T. Gullion and J. Schaefer, "Rotational echo double resonance NMR," *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 81, pp. 196–200, 1989.
13. G. Broglia, C. Mugoni, J. Du, C. Siligardi, and M. Montorsi, "Lithium vanado-phosphate glasses: Structure and dynamics properties studied by molecular dynamics simulations," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 403, pp. 53–61, 2014.
14. J. Maaß, H. Ahrens, P. Frobel, and K. Barner, "Raman spectra and cluster modes of some molybdate and tungstate-borate glasses," *Solid State Commun.*, vol. 87, no. 6, pp. 567–572, 1993.
15. L. Bih *et al.*, "Electronic and ionic conductivity of glasses inside the," *Solid State Ionics*, vol. 132, pp. 71–85, 2000.

16. L. Abbas, L. Bih, A. Nadiri, Y. El Amraoui, D. Mezzane, and B. Elouadi, "Properties of mixed Li₂O and Na₂O molybdenum phosphate glasses," *J. Mol. Struct.*, vol. 876, no. 1–3, pp. 194–198, 2008.
17. F. Behrends and H. Eckert, "Mixed-alkali effects in aluminophosphate glasses: A re-examination of the system [x Na₂O (1 - X)Li₂O]0.46[y Al₂O₃ (1 - Y)P₂O₅]0.54," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 34, pp. 17175–17183, 2011.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de 1) d'étudier les relations structures-propriétés de verres de phosphates de molybdène et 2) de démontrer l'aptitude de la RMN ^{95}Mo des solides à fournir des informations sur l'environnement local de ces verres de molybdophosphates d'alcalins. Comme les données bibliographiques en RMN ^{95}Mo pour les phosphates de molybdène sont limitées, nous avons étudié au préalable des composés modèles avec Mo en environnement tétraédrique ou octaédrique. Dans un premier temps, il était nécessaire d'obtenir des spectres exploitables. D'un point de vue méthodologique, la séquence QCPMG est particulièrement adaptée pour nos molybdophosphates car les temps de relaxation transversaux (T_2) sont longs. Un grand nombre d'échos sont enregistrés lors de chaque accumulation ce qui permet d'améliorer la sensibilité. D'un point de vue technologique, une meilleure résolution et un bon rapport signal sur bruit sont obtenus à l'aide de spectromètres possédant un fort champ magnétique ($B_0 = 18,8\text{T}$) et en rotation à l'angle magique. Néanmoins, les résonances des différents sites Mo se recouvrent et un jeu de paramètres RMN ne peut pas être précisément extrait pour chaque site. L'apport des calculs des paramètres RMN est essentiel pour obtenir des informations spécifiques sur chaque site Mo.

La première partie de cette étude était consacrée à la caractérisation des molybdophosphates cristallisés par RMN ^{95}Mo . Les déplacements chimiques de nos composés modèles sont situés de -300 à 0 ppm. Les résultats démontrent que les gammes de déplacements chimiques isotropes (δ_{iso}) de $\text{Mo}^{+\text{VI}}$ en environnement tétraédrique et octaédrique sont confondues. Ce paramètre RMN ne permet donc pas de distinguer les deux environnements. En revanche, l'anisotropie de déplacement chimique (δ_{csa}) et la constante de couplage quadripolaire (C_Q) sont des paramètres pertinents pour différencier les polyèdres de coordination du molybdène. En effet, pour les MoO_6 , δ_{csa} est compris entre 200 et 400 ppm et C_Q est compris entre 2 et 5 MHz. En revanche pour les tétraèdres MoO_4 , l'anisotropie de déplacement chimique est négligeable et la constante de couplage quadripolaire est faible ($0,5 < C_Q < 1,5$ MHz). Une analyse approfondie des paramètres RMN ^{95}Mo est utile pour caractériser l'environnement local des phosphates de molybdates.

De plus, la constante quadripolaire C_Q des MoO_6 est sensible à des variations subtiles de la structure. Nous avons donc voulu expliquer l'évolution de ce paramètre RMN. L'interaction quadripolaire (considérée comme localisée) a souvent été liée à la distorsion des polyèdres mais pour les molybdophosphates, $C_Q(^{95}\text{Mo})$ n'est pas corrélée à un paramètre géométrique local

(distorsion angulaire (Ψ) ou distorsion longitudinale (α)). Des calculs ab-initio avec une approche moléculaire ont mis en évidence l'influence d'effets électrostatiques à moyenne distance. Le molybdène interagit avec les atomes de la deuxième et de la troisième sphère de coordination. Pour Mo, la constante de couplage quadripolaire est un paramètre semi-local.

La deuxième partie de ce manuscrit concerne la structure et les propriétés des verres de composition $(100-x)APO_3-xMoO_3$ (avec $A=Ag, Na, Rb$ et Cs). La RMN ^{31}P a permis de caractériser le squelette phosphate. La distribution des unités $Q_{m,Mo}^n$ est influencée par la taille du cation modificateur. Des réactions de disproportionation se produisent dans le liquide au voisinage de la composition des pyrophosphates pour permettre à la structure des verres de s'accommoder des besoins stériques des cations Rb^+ et Cs^+ . La RMN ^{95}Mo est appliquée pour obtenir une description complète de la structure des molybdophosphates. Des paramètres RMN précis n'ont pas pu être définis mais l'étude des composés cristallisés avec un champ magnétique de 18,8T et une vitesse de rotation de 20 kHz est très utile. D'après la largeur des résonances, on en conclut que le molybdène est majoritairement (voire exclusivement) en environnement octaédrique. Ce résultat est valable quelle que soit la taille du cation. L'étude structurale des phases issues de la cristallisation des verres vient confirmer les résultats de la RMN ^{95}Mo . Pour les quatre séries de verres, les composés obtenus après un traitement thermique sont constitués par des octaèdres MoO_6 .

Nous avons finalement déterminé des relations entre la structure et les propriétés des verres de molybdophosphates. Dans un premier temps, la sensibilité thermique et la température de transition vitreuse (T_g) augmente car la connectivité du réseau est accrue. Les octaèdres MoO_6 s'insèrent dans la structure vitreuse et un réseau mixte phosphate/molybdate (liaisons P-O-Mo) est formé. Pour une fraction molaire en MoO_3 importante, la formation de liaisons Mo-O-Mo (moins forte que les liaisons P-O) provoque une diminution de la T_g et de la sensibilité thermique. L'apparition de ce réseau molybdate est affectée par la taille du cation A^+ . L'étude du mécanisme de cristallisation à l'aide du paramètre d'Avrami et de l'énergie d'activation de la cristallisation nous ont permis de définir la fraction molaire correspondant à la formation d'un réseau molybdate. Une cristallisation en surface (paramètre d'Avrami inférieur à 2) provient d'une structure vitreuse constituée par des liaisons Mo-O-Mo qui jouent le rôle de sites préférentiels de nucléation. Pour la série 1 ($A=Ag^+$), la cristallisation se fait en surface pour une fraction molaire en MoO_3 comprise entre 30 et 70%. Pour la série 2 ($A=Na^+$), une cristallisation hétérogène (en surface) se produit pour $50 \leq x \leq 70$. Pour les séries 3 et 4 ($A=Rb^+$ et Cs^+), la cristallisation se fait en surface pour $50 < x \leq 70$.

La troisième partie est une étude de l'effet mixte alcalin (MAE) dans les verres de molybdophosphates de composition $x\text{Na}_2\text{O}-(40-x)\text{Li}_2\text{O}-y\text{MoO}_3-(60-y)\text{P}_2\text{O}_5$. Le molybdène réduit l'amplitude de MAE pour la température de transition vitreuse. Comme évoqué précédemment, l'oxyde de molybdène (MoO_3) renforce la connectivité du réseau. La structure est donc moins sensible aux contraintes locales générées par le saut de Li^+ (Na^+) dans un site précédemment occupé par un cation Na^+ (Li^+). En revanche, le molybdène a une faible influence sur l'effet mixte alcalin lié à la conductivité. Les expériences REDOR $^{23}\text{Na}\{^7\text{Li}\}$ démontrent que la distance moyenne entre les deux cations ne varie pas en fonction de la fraction molaire en MoO_3 . La probabilité qu'un cation soit piégé dans un site précédemment occupé par un cation de nature différente est équivalente.

Perspectives

Pour les molybdophosphates cristallisés, une approche combinant RMN ^{95}Mo expérimentale et des calculs de paramètres RMN avec la méthode GIPAW a démontré son aptitude à caractériser l'environnement local du molybdène. Pour les systèmes vitreux, des simulations de structures vitreuses à l'aide de la dynamique moléculaire sont nécessaires pour extraire des paramètres RMN et confirmer de manière indubitable la présence d'octaèdres MoO_6 . De plus, lorsque la fraction molaire en MoO_3 augmente, les spectres RMN ^{95}Mo sont plus larges et les résonances sont déplacées vers des valeurs de déplacements chimiques plus négatives. Les structures simulées permettraient également de définir la distribution des angles (Mo-O-Mo ou Mo-O-P) et des longueurs de liaisons (Mo-O).

Actuellement, les méthodes de dynamiques moléculaires couramment employés ne peuvent être appliquées à notre problématique. La dynamique moléculaire classique est basée sur des potentiels interatomiques développés de manière empirique. A notre connaissance, il n'existe pas de potentiels permettant de reproduire simultanément la forte distorsion des octaèdres MoO_6 et des tétraèdres MoO_4 plus réguliers. La dynamique moléculaire ab-initio est limitée par son coût calculatoire donc les simulations sont restreintes à une centaine d'atomes. L'ordre à moyenne distance (connectivité des chaînes phosphates) n'est pas toujours reproduit précisément car la statistique est insuffisante. La dynamique moléculaire réactive (ReaxFF) développée par Adri C. T. Van Duin [1] en 2001 peut être une alternative. Cette méthode est à l'interface entre les calculs quantiques et les calculs réalisés à partir des potentiels interatomiques. En effet, les interactions atomiques sont décrites par des potentiels définis à partir de calculs DFT. Les boîtes

de simulations peuvent contenir jusqu'à 10^3 atomes. De plus, ReaxFF dépend d'une part d'une relation entre les distances atomiques et l'ordre de liaison (nombre de connexion entre deux atomes) et d'autre part d'une relation entre l'ordre de liaison et l'énergie de liaison. Ce formalisme permet de créer et de casser des liaisons au cours de la simulation et d'obtenir une description structurale avec une précision comparable à la chimie quantique. La dynamique moléculaire réactive est intéressante pour décrire le passage d'un liquide surfondu (phase haute température) à la structure vitreuse (phase basse température). Nous avons effectué des essais sur nos composés molybdophosphates modèles mais les potentiels ne sont pas paramétrés pour décrire les interactions Mo/O/P. Dans le futur, l'objectif est de développer un potentiel adapté aux molybdophosphates.

ReaxFF peut également être utilisée pour déterminer le mécanisme et la barrière d'énergie à franchir pour les réactions chimiques [2]. Le molybdène est un atome qui suscite un intérêt certain pour la catalyse donc une caractérisation par RMN ^{95}Mo couplé à la dynamique moléculaire réactive est une approche à considérer pour connaître la nature initiale des sites actifs, les états de transitions et l'état final des centres métalliques Mo.

La RMN ^{95}Mo est également attractive pour caractériser la structure locale des catalyseurs hétérogènes ou homogènes. L'un des enjeux majeurs de l'industrie pétrolière est d'éliminer les polluants qui résultent de la combustion des hydrocarbures. Des réactions catalysées d'hydrodésulfuration (HDS) et d'hydrogénation (HDN) ont été développées pour réduire la teneur des carburants en oxyde de soufre (SO_x) et en oxyde d'azote (NO_x) respectivement [3]. Ces réactions chimiques sont effectuées à haute température (environ 300°C) et à haute pression (34 bar). Les catalyseurs sont formés par imprégnation de support d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) par des composés à base de molybdène (MoS_2 ou $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). L'activité catalytique dépend de la morphologie, de la taille des particules et de l'état de dispersion des sites actifs. Montesinos-Castellanos *et al.* [4] ont étudié la structure de systèmes MoP- Al_2O_3 par RMN ^{95}Mo avec un spectromètre ayant un champ magnétique de 7,05T et une vitesse de rotation de 5kHz. Les conditions de la HDS (sous flux de H_2) provoquent la réduction du molybdène. Le déplacement chimique des sites Mo est d'environ 5715 et 5800 ppm (figure 1a) mais les autres paramètres RMN n'ont pas été déterminés. Cette gamme de déplacement chimique correspond au molybdène métallique (Mo^0). Les seules informations obtenues par cette étude sont le nombre de sites Mo. L'échantillon MoP- Al_2O_3 -1 contient un site Mo qui correspond au phosphore de molybdène (MoP). L'échantillon MoP- Al_2O_3 -2 (dont la quantité massique de Mo est supérieure à l'échantillon précédent) contient deux sites Mo qui sont attribués à MoP et au Mo métallique.

Les proportions de ces deux sites évoluent en fonction de la température de synthèse. Les paramètres anisotropes ^{95}Mo qui fournissent de nombreuses informations sur la structure locale ne peuvent être définis. D'espinoze de Lacaille *et al.* [5] ont caractérisé des catalyseurs à base d'ammonium heptamolybdate sur un support composé de silice et d'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). Les spectres sont obtenus à 19,6T et en rotation à l'angle magique (figure 1b). Les résonances sont situées entre 0 et -200 ppm et elles sont déplacées vers des valeurs négatives avec la fraction massique de SiO_2 . La gamme de déplacement chimique correspond à des sites Mo^{+VI} . La largeur des spectres est liée à la distribution des résonances à la surface des catalyseurs.

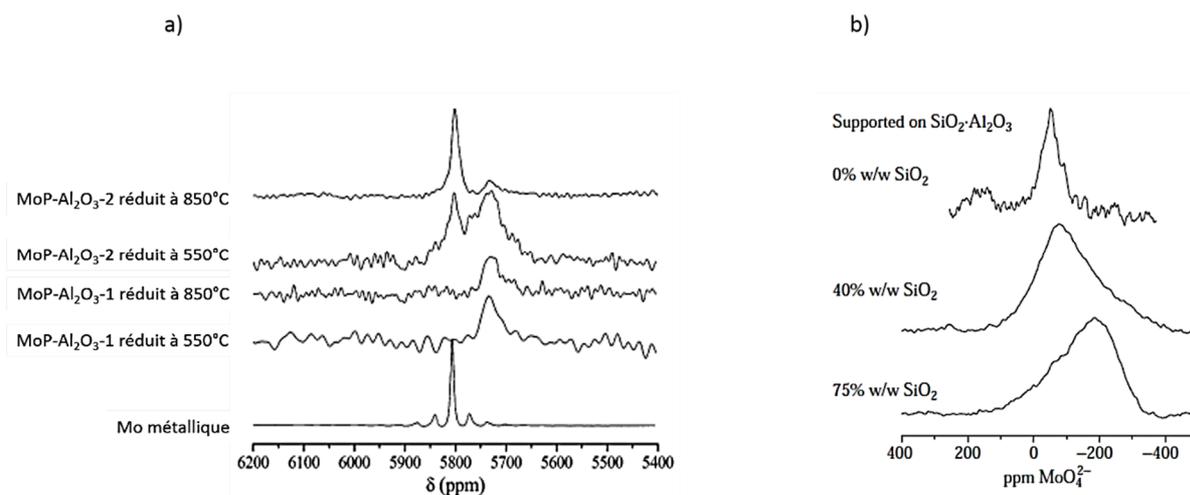


Figure 18 : Spectres RMN ^{95}Mo a) des catalyseurs $\text{MoP-Al}_2\text{O}_3$ obtenus à 7,05T et en rotation à 5kHz et b) des catalyseurs $\text{Mo-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (d'après les références [4-5]).

Ces deux études témoignent de la difficulté pour définir les paramètres d'analyse. En fonction des conditions de synthèse du catalyseur (agent réducteur, température, nature du support), le molybdène peut avoir un degré d'oxydation de 0 à +VI. D'après ces deux exemples, la gamme de déplacement chimique est de l'ordre de 6000 ppm ce qui est un problème car pour ces systèmes catalytiques, la faible quantité de Mo en surface nous oblige à positionner la porteuse à proximité de la fréquence de résonance des sites Mo pour obtenir un signal. Des calculs de paramètres RMN sont essentiels pour cibler une zone à analyser mais il faut au préalable caractériser l'état de surface.

Des systèmes catalytiques composés de MoO_3 greffés sur un support de zéolites (HZSM-5) sont utilisés pour faciliter la transformation du méthane (CH_4) en composés aromatiques (réactions de déshydroaromatization). Des mécanismes de réaction ont été proposés pour expliquer l'intérêt de Mo. Les phases MoO_x réagissent avec CH_4 pour former des carbures de molybdène (MoC_x) qui vont activer la création de liaisons $\text{C}=\text{C}$ (éthylène). Les sites acides de Bronsted des zéolites convertissent l'éthylène en cycle aromatiques. Des incertitudes existent sur la nature

des sites catalytiques actifs donc Zheng *et al.* [6-7] ont sondé l'environnement local autour du molybdène par RMN ^{95}Mo . Des spectres ont été enregistrés à 21,1T en statique et rotation (15kHz) (figure 2) pour des catalyseurs contenant différentes quantités de MoO_3 . La largeur des résonances (~ 800 ppm en statique, ~ 200 ppm en rotation) limite une identification précise des différents sites Mo.

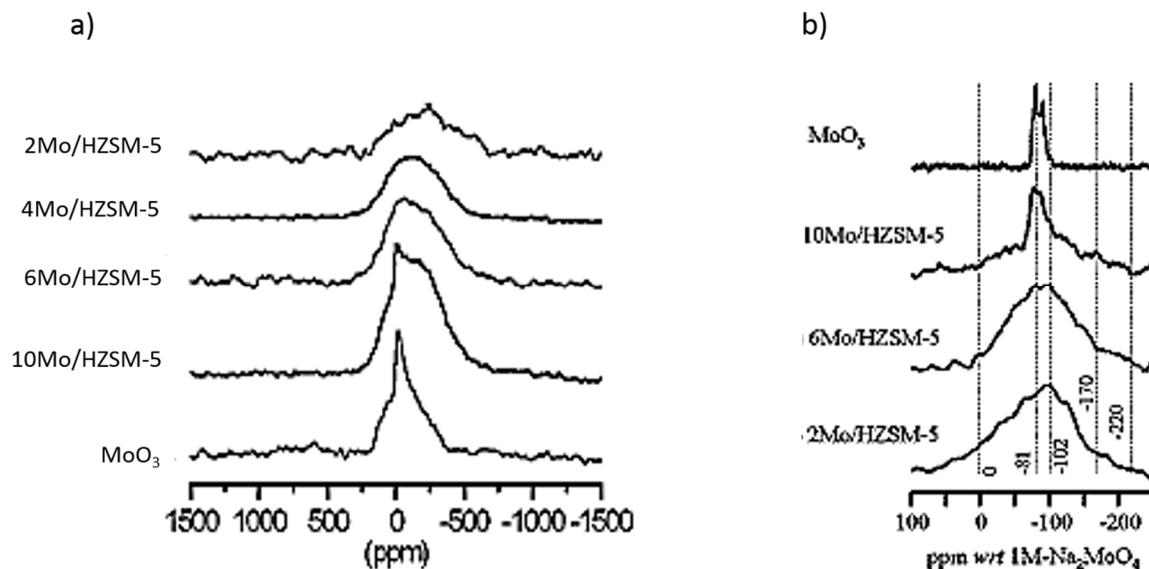


Figure 19: Spectres RMN ^{95}Mo obtenus à 21,1T a) en condition statique et b) en rotation à l'angle magique (15kHz) des catalyseurs $x\text{Mo}/\text{HZSM-5}$ contenant différentes quantités de Mo.

Finalement, la RMN ^{95}Mo peut apporter des informations sur la structure de catalyseurs composés par des complexes moléculaires à base de molybdène greffés sur des supports en silice. Ces systèmes catalytiques sont utilisés pour la métathèse des oléfines [8-9]. La surface du support est composée de sites bien définis mais seulement une faible fraction molaire des métaux de transition est active pour la catalyse. Les principales difficultés sont de déterminer la nature des sites actifs (conformation, liaisons avec le support).

Pour des sites localisés, l'approche moléculaire (GIAO) est plus adaptée aux calculs des paramètres RMN. Notre étude sur les molybdophosphates cristallisés a démontré que la constante de couplage quadripolaire ^{95}Mo est bien reproduite si l'on en prend en compte la deuxième ou troisième sphère de coordination et la précision du déplacement chimique dépend de la construction d'un cluster qui reproduit les éléments de symétrie de la maille [10]. Pour ces catalyseurs, les calculs de paramètres RMN sont limitées par la précision sur l'environnement local des atomes Mo à la surface du catalyseur. Une étude RMN multi-nucléaires (^1H , ^{16}O , ^{27}Al , ^{29}Si ,

⁹⁵Mo) couplé avec des méthodes de diffraction des rayons X haute résolution permettrait d'affiner la description de l'état de surface et de calculer des paramètres RMN pour le centre actif métallique (Mo).

Références

1. A. C. T. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, "ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons," *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, no. 41, pp. 9396–9409, 2001.
2. W. A. Goddard *et al.*, "Development of the ReaxFF reactive force field for mechanistic studies of catalytic selective oxidation processes on BiMoOx," *Top. Catal.*, vol. 38, no. 1–3, pp. 93–103, 2006.
3. C. Song, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel," *Catal. Today*, vol. 86, no. 1–4, pp. 211–263, 2003.
4. A. Montesinos-Castellanos, E. Lima, J. A. H. De Los Reyes, and V. Lara, "Fractal dimension of MoP-Al₂O₃ catalysts and their activity in hydrodesulfurization of dibenzothiophene," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 37, pp. 13898–13904, 2007.
5. J. B. D'Espinoose De Lacaillerie and Z. Gan, "MAS NMR strategies for the characterization of supported molybdenum catalysts," *Appl. Magn. Reson.*, vol. 32, no. 4, pp. 499–511, 2007.
6. Z. H. Jian *et al.*, "Studies of the active sites for methane dehydroaromatization using ultrahigh-field solid-state ⁹⁵Mo NMR spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 7, pp. 2936–2942, 2009.
7. X. Bao *et al.*, "Direct Observation of the Active Center for Methane Dehydroaromatization Using an Ultrahigh Field ⁹⁵Mo NMR Spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 12, pp. 3722–3723, 2008.
8. N. Merle *et al.*, "Well-Defined Molybdenum Oxo Alkyl Complex Supported on Silica by Surface Organometallic Chemistry: A Highly Active Olefin Metathesis Precatalyst," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 6, pp. 2144–2147, 2017.
9. S. Barman *et al.*, "Well-Defined Silica Grafted Molybdenum Bis(imido) Catalysts for Imine Metathesis Reactions," *Organometallics*, vol. 36, no. 8, pp. 1550–1556, 2017.
10. S. T. Holmes, R. J. Iulucci, K. T. Mueller, and C. Dybowski, "Critical analysis of cluster models and exchange-correlation functionals for calculating magnetic shielding in molecular solids," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 11, no. 11, pp. 5229–5241, 2015.

