

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POUPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N°d'ordre :.....
Série :.....

THÈSE

présentée par

ZEBIRI Ikram épouse BENAHMED

pour obtenir

le diplôme de Doctorat en Sciences

Option : Chimie Théorique

THÈME

*Synthèse, caractérisation, étude théorique dans
le cadre de la DFT de nouveaux composés hybrides
organiques – inorganiques*

Soutenue le 09/03/2017 Devant la commission d'examen

Mme. L. BENCHARIF	Prof	Université Frères Mentouri-Constantine1	Président
Mr. A. BOUDJADA	Prof	Université Frères Mentouri-Constantine1	Examineur
Mme. B. ANAK	M.C.A	ENS Constantine	Examineur
Mme. S. BOUFAS	M.C.A	Université Skikda	Examineur
Mr. M. BENCHARIF	Prof	ENS Constantine	Rapporteur

Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués au Laboratoire de Chimie des Matériaux Constantine (LCMC) à l'Université Frères Mentouri – Constantine 1.

Je souhaiterais tout d'abord remercier la directrice du LCMC, le professeur *Leïla BENCHARIF*, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de la thèse.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude au professeur *Mustapha BENCHARIF*, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueillie dans son groupe de recherche, pour sa disponibilité, pour la confiance qu'il m'a témoigné ainsi que pour ses nombreux encouragements dans les moments difficiles durant ces années.

Ma gratitude va au professeur *Ali BOUDJADA* de l'Université Frères Mentouri - Constantine1 pour avoir trouvé une disponibilité et accepter d'être membre de jury de thèse.

J'adresse mes respectueux remerciements à *Madame Berkahem ANAK*, maître de conférences à l'université Constantine 3 pour avoir accepté d'examiner le travail de thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à *Madame Sihem BOUFAS*, maître de conférences à l'Université de Skikda, pour s'être intéressée à mon sujet, notamment dans son aspect cristallographique et dont les orientations ont permis de faire avancer le travail.

Je tiens à remercier *Monsieur le Professeur. M.S. AÏDA* de l'Université Frères Mentouri – Constantine1 pour nous avoir permis de faire les mesures de conductivité de nos échantillons et d'utiliser son spectrophotomètre UV-visible.

Remerciements

Un grand merci à l'ensemble des membres de l'équipe de notre laboratoire LCMC. Je les remercie tous pour la bonne ambiance qu'ils savent apporter et pour leur aide scientifique.

Enfin, je remercie du fond du cœur, et ne remercierai jamais assez, mes parents, mon mari, ma sœur et mes frères pour l'amour, l'aide et le soutien qu'ils m'ont toujours apportés, aussi bien dans les moments difficiles que radieux.

A mes parents,

A Mon époux,

A mes frères,

A mes anges, Mimi, Moudjib et Mazen

<i>Préambule</i>	1
------------------------	---

Chapitre 1

<i>Introduction générale</i>	4
1.1. Les Polyoxométallates...	5
1.2. Structure principale des polyoxométallates.....	6
1.2.1 Les Isopolyanions (IPAs).....	7
1.2.2. Les Hétéropolyanions (HPAs).....	7
a) La structure de Keggin.....	8
b) La structure de Dawson.....	9
c) La structure d'Anderson.....	10
1.3. Propriétés des polyoxométallates.....	11
1.3.1. Propriétés acido-basiques.....	11
1.3.2. Les propriétés d'oxydoréduction.....	11
1.3.3. Les propriétés photophysiques.....	12
1.3.4. L'isomérisme.....	13
1.4. Fonctionnalisation des Polyoxométallates.....	13
1.4.1. La substitution métallique.....	13
1.4.2. La substitution de l'oxygène par un ligand.....	15
1.5. But et objectifs de la thèse.....	16
Références.....	17

Chapitre 2

Synthèse, Etude Structurale et Spectroscopique d'un Nouveau Isopolyoxométallate:

Octakis[2,2',5,5'-tétrathiafulvalénium^(0,5+)] bis [hexamolybdate⁽²⁻⁾]acétonitrile



2.1. Introduction.....	20
2.2. Synthèse et caractérisation de $(TTF)_8[Mo_6O_{19}]_2(CH_3CN)$	21
2.2.1. Détails expérimentaux pour le composé (1)	21
a) Synthèse de $(TTF)_8[Mo_6O_{19}]_2(CH_3CN)$ (1).....	22
b) Etude cristallographique.....	24
b.1. Enregistrement des intensités.....	24

b.2. Résolution et affinement de la structure.....	25
2.2.2. Structure cristalline et moléculaire.....	25
2.2.3. Propriétés physiques.....	29
a) Caractérisation par IR.....	29
b) Caractérisation par UV.....	30
2.3. Etude théorique du composé $(\text{TTF})_8(\text{Mo}_6\text{O}_{19})_2(\text{CH}_3\text{CN})$	30
2.3.1. La densité d'états totale (DOS)	34
2.3.2. Etude de la conductivité des molécules TTF dans le composé (1).....	37
a) Structure de bandes	37
2.4. Conclusion.....	40
Références.....	41

Chapitre 3

Synthèse, Etude Structurale et Spectroscopique d'un Nouveau Isopolyoxométallate: 3,3'-dimethyl benzidine, mono et dicationique 3,3' dimethyl benzidine β -octamolybdate(VI)
 $(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2)[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$

3.1. Introduction.....	44
3.2. Synthèse et caractérisation de $(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2)[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$	45
3.2.1. Détails expérimentaux pour le composé (2).....	45
a) Synthèse de $(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2)[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ (2)	45
b) Etude cristallographique.....	46
3.2.2. Structure cristalline et moléculaire.....	47
3.2.3. Propriétés physiques.....	55
a) Caractérisation par IR	55
b) Caractérisation par UV visible.....	57
c) Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	57
d) Voltamétrie cyclique.....	58
e) Mesure des propriétés électriques.....	59
f) Calcul du gap optique.....	61

3.3. Etude théorique dans le cadre de la DFT.....	62
3.3.1. Description cristallographique.....	63
3.3.2. Détails des calculs.....	65
3.3.3. Résultats et discussion.....	65
3.3.4. Propriétés électroniques.....	66
a) Structure de la densité d'états du sous réseau organique.....	67
b) Structure de la densité d'états après interactions avec la partie inorganique.....	68
c) Etude de Structure de bandes dans les composés (2).....	70
3.3.5. Espèces isolées($C_{14}H_{16}N_2$), $(C_{14}H_{17}N_2)^+$ et $(C_{14}H_{18}N_2)^{2+}$	71
3.3.5.1 Géométries optimisées.....	72
a) La molécule neutre ($C_{14}H_{16}N_2$).....	72
b) Le monocation $(C_{14}H_{17}N_2)^+$	73
c) Le dication $(C_{14}H_{18}N_2)^{2+}$	75
3.4. Conclusion.....	77
Références.....	78

Chapitre 4

Synthèse, Etude Structurale et Spectroscopique du [HMoO₃]

4.1. Introduction.....	80
4.2. Synthèse et caractérisation de H[MoO ₃].....	80
4.2.1. Détails expérimentaux pour le composé (5).....	80
a) Synthèse de H [MoO ₃] (5).....	80
b) Etude cristallographique	81
4.2.2. Structure cristalline et moléculaire.....	82
4.2.3. Propriétés physiques.....	85
a) Caractérisation par IR.....	85
b) Mesure des propriétés électriques.....	85
c) Calcul du gap optique.....	88
4.3. Etude théorique dans le cadre de la DFT.....	89
4.3.1. Structure de la densité d'états du composé (5).....	89

4.3.2. Etude de la structure de bandes dans les composés (5).....	91
4.4 Conclusion.....	93
Références.....	94
Conclusion Générale	95

Annexes

Annexe1 : Numérotation des atomes et tableaux des longueurs de liaisons.....	98
Annexe2 : Synthèse Hydrothermale.....	110
Annexe3 : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	113
Annexe4 : Formalisme utilisé pour l'étude de la dispersion des bandes.....	119
Annexe5: Abréviations utilisées.....	126

Résumé

Ce mémoire de thèse consiste à l'élaboration et à l'étude de nouveaux composés hybrides organiques-inorganiques, et particulièrement à la caractérisation de ce type de matériaux basés sur les polyoxométallates à large bande interdite sous forme mono et polycristalline.

Les polyoxométallates présentent un grand intérêt dans la catalyse, en science des matériaux, en biologie, en médecine, dans le magnétisme moléculaire et dans les systèmes optiques non linéaires ^[1-3]. Ils nous intéressent par leur propriété de modifier la largeur de leur bande interdite en fonction des motifs organiques avec lesquels ils sont combinés.

La capacité des polyoxométallates (ou POMs), oxydes métalliques moléculaires anioniques, à agir en tant que photocatalyseurs dans le transfert d'électrons des substrats organiques aux ions métalliques a récemment été rapportée ^[4]. Dans ce processus, la bande de transfert de charge oxygène → métal (près des régions UV et visible) fait des POMs des oxydants forts, capables d'arracher des électrons à une grande variété de composés organiques, en incluant les polluants ^[4].

Ce travail consiste à obtenir trois types de molybdates de différentes nucléarités en molybdène, c'est-à-dire Mo₈, Mo₆ et Mo, et à déterminer leurs propriétés optiques et électroniques.

L'essentiel des travaux de thèse exposés dans ce manuscrit, débute par une introduction de généralités permettant une familiarisation avec les diverses propriétés structurales des polyoxométallates.

Le deuxième chapitre présente divers composés obtenus par voie humide en utilisant les techniques de la synthèse hydrothermale. Nous en présentons un précurseur, le $(TTF)_8[Mo_6O_{19}]_2(CH_3CN)$.

Une étude plus fine est utilisée au troisième chapitre ; il s'agit de l'élaboration d'un nouveau composé hybride organique-inorganique de formule $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$ et dont la particularité réside dans la molécule organique de tolidine qui s'y trouve à ses états neutre, mono et di-cationique.

Au dernier chapitre, est présentée une nouvelle phase de l'isopolyoxomolybdate qui, à notre connaissance, est bien connue depuis 1963 ^[5] avec une symétrie monoclinique ; mais, la nouvelle phase synthétisée, de couleur "bleu" et d'unité asymétrique (H) MoO₃, présente une symétrie hexagonale.

Les composés ont été caractérisés par différentes techniques : diffraction des RX, conductivité, absorption optique et infrarouge, voltamétrie cyclique. Une approche dans le cadre de la fonctionnelle de la densité, pour essayer d'identifier les différents états au voisinage du niveau de Fermi, responsables de la propriété de conduction, est également effectuée.

Finalement, après une conclusion générale, des annexes rassemblent les coordonnées cristallographiques, le montage réalisé pour la synthèse des matériaux et un aperçu sur la méthode DFT.

Références

- [1] M. Bencharif , L. Ouahab and D. Gandjean , C.R. Acad. Sci. Paris Série II. 307, 749-752, **1988**
- [2] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer : New York, **1983**
- [3] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 30, 34, **1991**
- [4] A. Troupis, E. Gkika, A. Hiskia. *C. R. Chimie* 9. p851-857, **2006**
- [5] (a) L. Kihlberg, *Ark. Kemi.* 21, 357, **1963**, (b) R. Rousseau, E. Canadell, P. Alemany, D.H. Galva, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 36,4627- 4632, **1997**

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 Les Polyoxométallates

Les polyoxométallates (POMs) sont des complexes anioniques formés par des ligands oxo O^{2-} et des métaux de transition de début de série. Il existe un grand nombre d'ouvrages et d'articles de revue qui présentent une introduction à la chimie des polyoxométallates [1-8].

Dans ces composés, les ions métalliques, essentiellement du vanadium, molybdène et tungstène, sont en général dans leur plus haut degré d'oxydation. Les POMs sont obtenus le plus souvent par condensation en acidifiant une solution aqueuse de VO_4^{3-} , MO_4^{2-} ou WO_4^{2-} [9].

Différentes structures se forment en fonction du pH, de la température ou de la concentration. La nature des contre-ions peut également jouer un rôle, de même que le changement de solvant [10, 11].

Différentes voies peuvent mener aux différentes structures anioniques de type Lindqvist, Keggin, Dawson et Anderson, comme représentées sur la **figure 1.1**.

La diversité des produits formés est encore augmentée si on effectue la condensation en présence de différents ligands organiques. Pour notre travail, nous avons choisi comme ligand, la molécule de tétrathiafulvalène (TTF) et la tolidine.

En fait, la majorité des éléments du tableau périodique peuvent être incorporés dans les POMs. Cette souplesse dans la synthèse permet d'ajuster virtuellement toutes les propriétés des POMs, que ce soient leur structure, leur charge, leur acidité, leurs propriétés redox, photophysiques, magnétiques ou biologiques. Il résulte de cette multiplicité de propriétés, une diversité d'applications des POMs qui couvre des domaines aussi différents que les sciences des matériaux ou la pharmacologie [12].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'aspect électronique des polyoxométallates synthétisés.

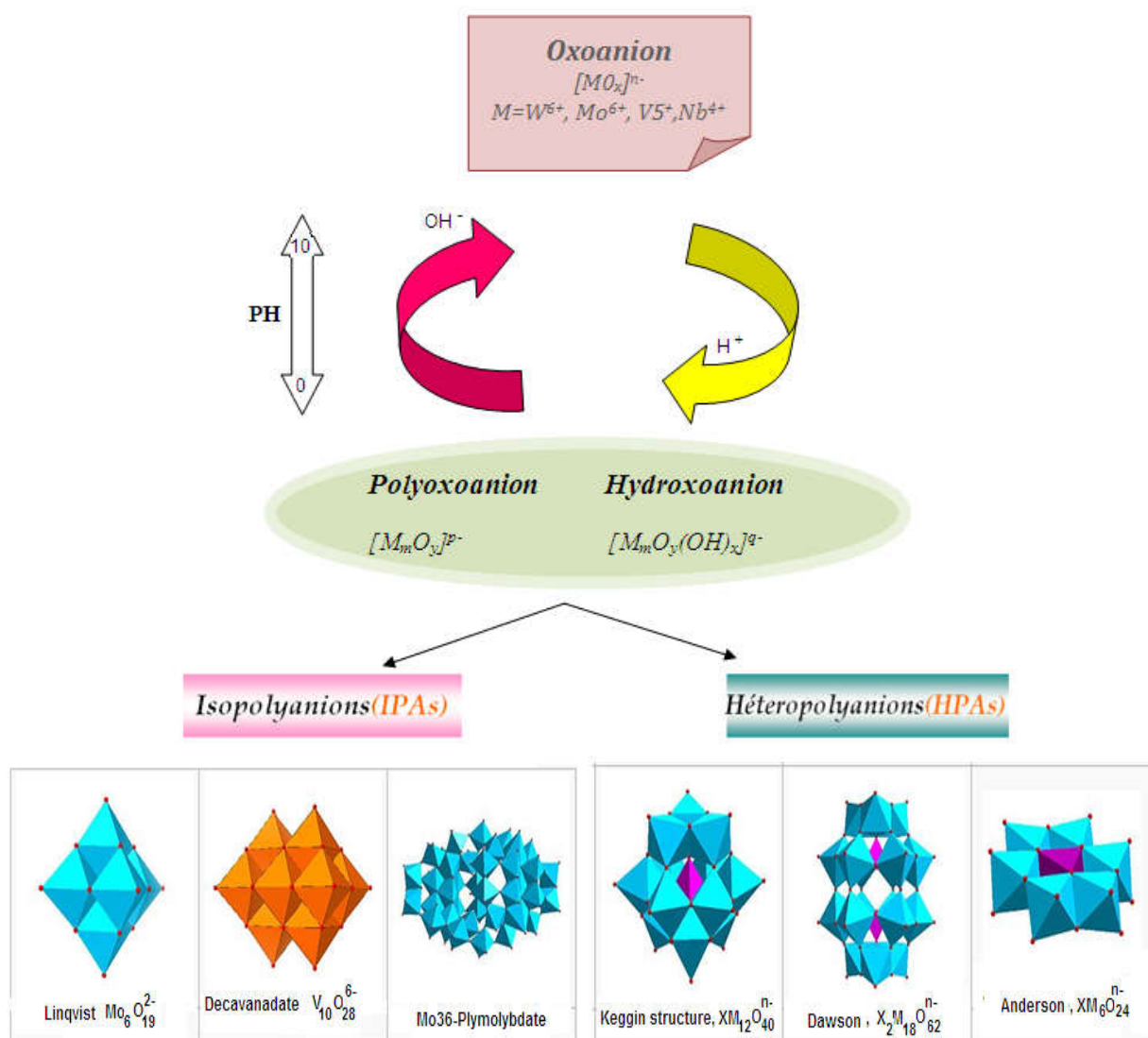
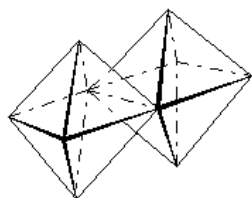


Figure. 1.1 Voies d'obtention des types d'anions polyoxométallates

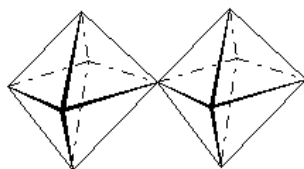
1.2 Structure principale des polyoxométallates

Les polyoxométallates [Mo(VI), W(VI)] sont formés principalement par des fragments présentant des géométries octaédriques (MO_6) ; mais, des géométries pyramidales (MO_5) et tétraédriques (MO_4) peuvent être observées. Les plus communes sont celles qui contiennent un groupe oxo terminal et cinq groupes oxo en pont (*octaèdre de type I*) ainsi que celles qui contiennent deux groupes oxo terminaux et quatre groupes oxo en pont (*octaèdre de type II*) [13]. Les structures tridimensionnelles des polyoxométallates sont décrites dans la plupart des

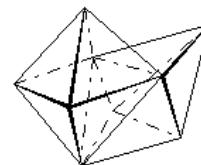
cas comme un assemblage compact d'octaèdres (MO_6) partageant des sommets ou des arêtes, plus rarement une face.



Octaèdres partageant une arête



Octaèdres partageant un sommet

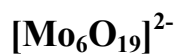
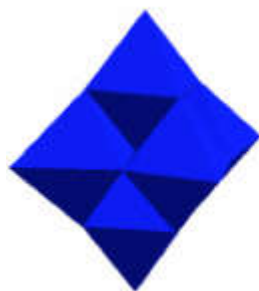


Octaèdres partageant une face

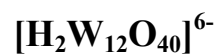
En fonction de leur composition, les complexes polyoxométallates sont divisés en deux groupes :

1.2.1 Les Isopolyanions (IPAs)

Ils ne se composent que d'un élément métallique et de l'oxygène. On y rencontre des formes compactes comme $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ ou $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, et des formes creuses comme $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. Ces isopolyanions sont illustrés dans le **figure. 1.2**.



Forme Compacte



Forme Creuse

Figure. 1.2 Différentes formes d'isopolyoxométallates

1.2.2 Les Hétéropolyanions (HPAs)

La formule des hétéropolyanions correspond à $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$ avec ($x < m$), où X est (Si^{IV} , Ge^{IV} , P^{V} , As^{V} , ...) et M est (W^{VI} , Mo^{VI} , V^{V} , ...), comme par exemple $[\text{As}_3\text{Mo}_5\text{O}_{15}]^{3-}$.

Ces anions renferment, en plus de l'atome métallique et des atomes d'oxygène, un ou plusieurs hétéroatomes X. Ces derniers peuvent aussi correspondre à plus de soixante éléments du tableau périodique. Les hétéropolyanions sont illustrés dans la **figure. 1.3**.

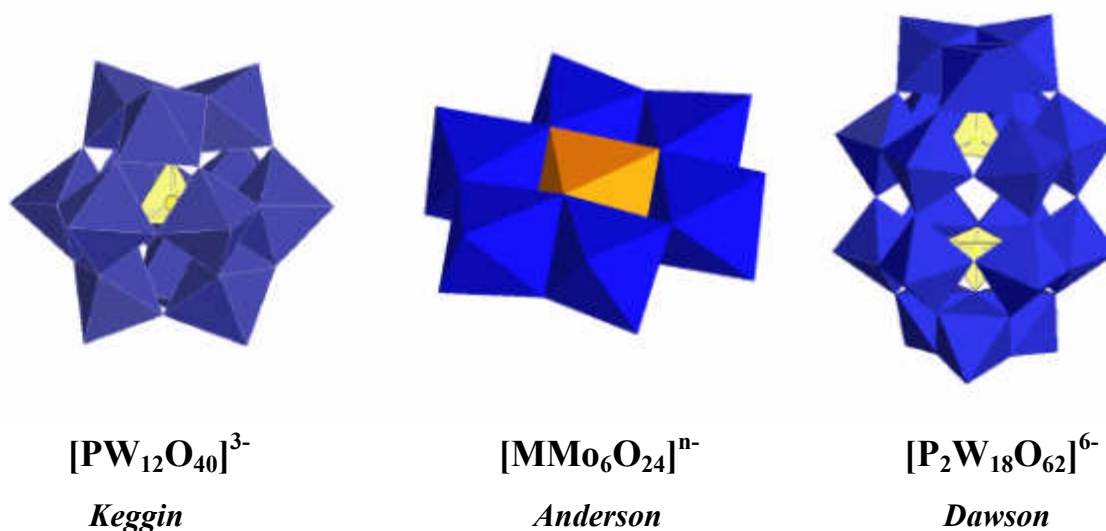


Figure. 1.3 Différentes formes d'hétéropolyanions

Les hétéroatomes sont piégés à l'intérieur de la cavité formée par les octaèdres MO_6 constituant la cage. Il existe trois types principaux d'hétéropolyoxométallates reliés à leur géométrie (les phases de Keggin, de Dawson et d'Anderson), et à partir desquels d'autres édifices minoritaires peuvent être formés ^[13].

a. La structure de Keggin

La structure des ions $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ a été découverte pour la première fois en 1933 par Keggin qui a déterminé la structure de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ^[14] par diffraction des Rayons X, d'où le nom de structure de Keggin. Cette structure, en **figure 1.4**, se présente comme un assemblage compact d'octaèdres MO_6 (M : Mo, W) autour d'un tétraèdre central XO_4 . Trois octaèdres forment, par mise en commun d'arêtes, un groupement M_3O_{13} de symétrie propre C_{3v} . Les quatre groupements M_3O_{13} ainsi formés sont alors assemblés par mise en commun de sommets selon une symétrie T_d .

D'autres modes d'assemblage sont possibles. Ils dérivent du précédent par rotation de 60° d'un ou plusieurs groupes M_3O_13 . Au total, cinq isomères, α , β , γ , δ et ε ont été proposés dans la littérature [15], mais seuls les isomères α , β et γ ont été caractérisés structurellement.

Ces composés présentent une chimie de coordination très riche, car le tungstène W(VI) ou le molybdène Mo(VI) peuvent être très facilement substitués par d'autres métaux de transition avec une couche d^0 , ou par des groupes organométalliques ou purement organiques.

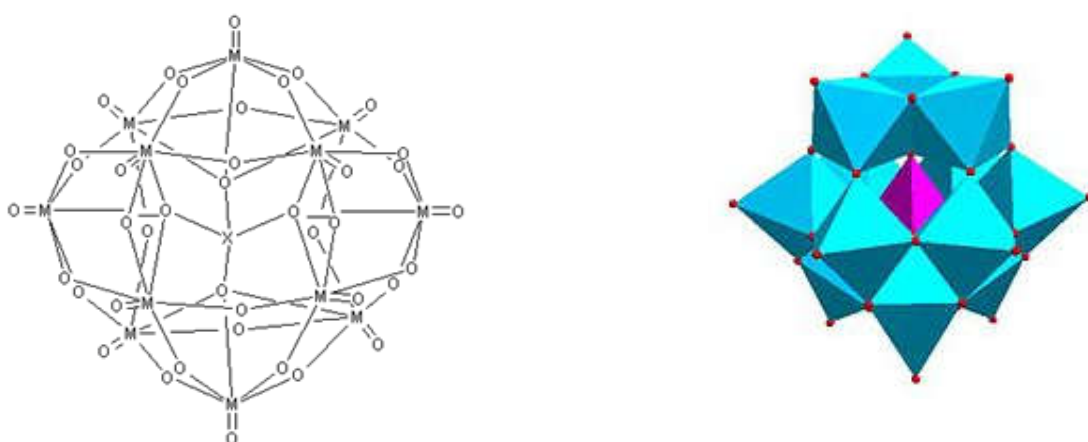


Figure 1.4 Structure de Keggin $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$

b. La structure de Dawson

Les composés de type Dawson, en **figure 1.5**, sont formés à partir d'une solution acide contenant des anions de Keggin $[X^V M_{12} O_{40}]^{3-}$ (X : P, As ; M : Mo, W). Sous ces conditions, chaque anion de Keggin perd trois octaèdres (unité M_9). Par la suite, deux espèces tri-vacantes se condensent pour former un complexe à 18 molybdènes. Ceux-ci sont connus sous le nom de structures de Dawson ou de Wells Dawson. Leur structure a été établie pour la première fois en 1953 [16], mais avait déjà été proposée auparavant par Wells en 1945 [17].

De même que pour les structures de Keggin, les structures de Dawson possèdent des isomères dont les deux principaux sont α et β . L'isomère β est formé à partir de l'isomère α par une rotation de 60° d'une des unités M_9 . Chaque isomère α ou β possède des unités M_3O_{13} qui peuvent, elles aussi, subir de nouvelles rotations donnant ainsi naissance à d'autres isomères de Dawson.

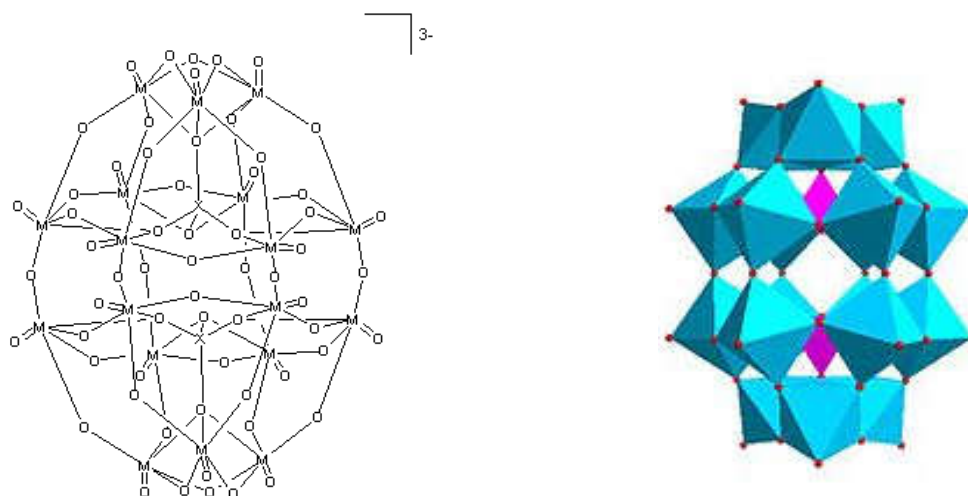


Figure 1.5 Structure de Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{3-}$

c. La structure d'Anderson

Elle apparaît avec des hétéroatomes de grande taille comme Te^{IV} , I^{VII} , Co^{III} et Al^{III} . Les composés sont obtenus à partir de solutions aqueuses de pH 4-5. Ils adoptent la structure dite d'Anderson, en **figure 1.6**, dans laquelle l'hétéroatome est coordonné à six octaèdres MoO_6 partageant des arêtes formant un hexagone autour d'un octaèdre XO_6 . Il existe deux versions de la structure d'Anderson : avec ou sans protonation de l'octaèdre central XO_6 . Ces structures sont plus fréquemment observées dans le cas du molybdène que du tungstène. Ceci est expliqué par le fait que le molybdène forme plus facilement des octaèdres partageant des arêtes. Ainsi, il n'existe aucun exemple d'hétéropolyoxoanion de type $[XMo_9O_{32}]^{n-}$ (géométrie octaédrique) dont les structures sont basées exclusivement sur ce type d'assemblage d'octaèdres avec le tungstène ^[18].

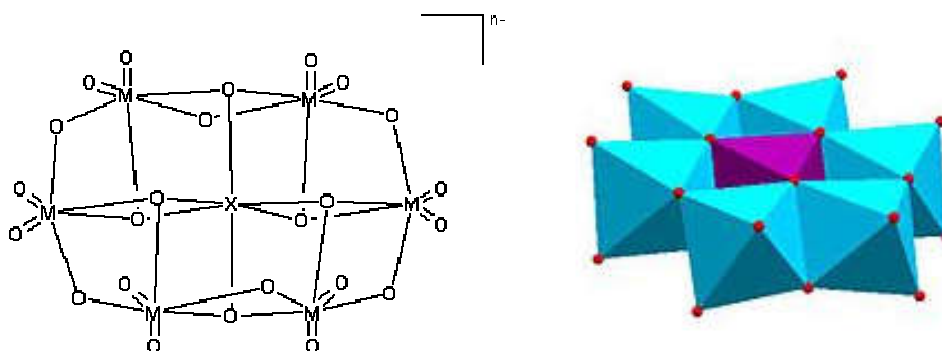


Figure 1.6 Structure d'Anderson $[XM_6O_{24}]^{n-}$

1.3 Propriétés des polyoxométallates

1.3.1 Les propriétés acido-basiques

Les formes protonées des polyoxométallates courants tels que les anions de Keggin et de Dawson sont obtenues le plus souvent par la méthode de *l'éthérate* qui fut développée en 1887 par Drechsel [19]. L'addition d'éther à une solution aqueuse fortement acide du POM donne une phase visqueuse et très dense qui se sépare des deux autres phases. *L'éthérate* est ensuite décomposé par l'eau et cristallisé.

A ce propos, on peut noter que la première structure d'un POM résolue par diffraction de rayons X sur monocristal fut obtenue en 1933 par Keggin avec l'acide $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$ (corrigé en 6 H_2O plus tard). Les acides polyoxomolybdiques et polyoxotungstiques ont une très forte acidité, supérieure à celle des acides minéraux usuels comme H_2SO_4 , HCl et HNO_3 . Ils sont donc complètement déprotonés dans l'eau. Les sites de protonation ont été identifiés par diffraction de rayons X et de neutrons à l'état solide, et par RMN ^{17}O en fonction du pH en solution. Les résultats montrent le plus souvent une protonation des ligands oxo pontants, mais avec beaucoup d'exceptions. En fait, les ligands oxo pontants sont plus basiques, mais moins accessibles. Par ailleurs, l'alkylation des ligands oxo par des alcools (estérification) procède de la même manière, et les ligands oxo terminaux sont très rarement alkylés, malgré leur grande accessibilité [20].

1.3.2 Les propriétés d'oxydoréduction

Dans les POMs, les métaux M ($M = W, Mo, V, \dots$) se présentent dans leur état d'oxydation le plus élevé, en général dans leurs configurations électroniques d^0 ou d^1 . Ils se

lient aux oxygènes O^{2-} , ce qui leur confère une structure à caractère ionique. Une faible donation du ligand vers le métal est constatée dans ce type de structure ; c'est cet effet qui nous intéresse, car le transfert d'électrons peut peupler la bande de conduction et conférer ainsi un caractère conducteur modulable.

Les centres métalliques, avec une couche de valence vide sont disposés à accepter les électrons. La charge globale de ces anions dépend de l'hétéro atome X (formellement P^{5+} , Al^{3+} , I^{7+} ...) et du métal.

A cause des différents états oxydés des métaux M de charges formelles allant de +4 à +6, ces clusters peuvent pomper jusqu'à 32 électrons sans grand changement de leur géométrie [21]. Ces électrons occupent les couchent **d** du métal [22].

1.3.3 Les propriétés photophysiques

Les POMs oxydés (contenant seulement des ions métalliques de configuration d^0) sont incolores ou jaunes, alors que les POMs réduits (contenant des centres d^1 ou d^2) ont une coloration très intense, le plus souvent bleue. Cette coloration bleue est d'ailleurs utilisée dans l'analyse du phosphate par le molybdate, qui consiste à réduire le molybdophosphate d'ammonium $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$ (Keggin molybdate) par le benzidinium $H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_3^+$ [23]. Le changement de couleur induit par un changement du degré d'oxydation est à la base des applications électrochromes [24]. La réduction et par conséquent la coloration bleue peuvent également être induites par une activation photochimique.

Les applications technologiques développées actuellement utilisent en général des films de WO_3 [25, 26]. Mais l'importance de la structuration à l'échelle nanométrique étant reconnue, les POMs ont certainement leur place dans ces applications, particulièrement en tant que dyes sensitizers pour les cellules photovoltaïques que nous développons dans notre laboratoire.

Une autre propriété que nous présentons à titre indicatif, la complexation de lanthanides (surtout Eu) par des POMs lacunaires, permet d'accéder à des composés fluorescents. Le POM joue un double rôle dans ce cas. Premièrement, il empêche la coordination de molécules d'eau sur le lanthanide, ce qui évite la relaxation non radiative. Deuxièmement, il y a un transfert d'énergie de l'absorption de la bande LMCT W-O vers le lanthanide, ce qui augmente l'excitation. Ces phénomènes sont le plus fréquemment observés à l'état solide, mais dans certains cas, également en solution [12].

1.3.4 L'isomérisme

L'isomérisme est une autre propriété que nous présentons à titre indicatif.

L'isomérisation des POMs a été étudiée expérimentalement et théoriquement [27]. Nous indiquons à titre indicatif qu'il existe des isomères, des HPAs, dans les phases de Keggin, de Dawson et d'Anderson, et des isomères pour les IPAs dans les phases Lindqvist. Ces structures ont différentes formes isomériques.

Ainsi, un ensemble de quatre unités M_3O_{13} trimériques forme l'anion de Keggin $XM_{12}O_{40}^{n-}$. Chacun de ces trimères peut présenter deux orientations possibles dans la structure et conduit aux cinq isomères notés α , β , γ , δ et ϵ [28]. La structure Lindqvist est constituée de six unités (MO_6) qui donnent $[Mo_6O_{19}]^{n-}$; l'environnement des six centres de Mo est identique et il y a seulement un atome d'oxygène terminal autour de chaque atome de Mo. En augmentant le nombre de centres métalliques, on obtient l'isopolyanion $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ ou (di- μ_4 -oxo-tétra- μ_3 -oxo-hexa- μ -oxo-tétradécaoxo= octamolybdate) $^{4-}$ qui présente une variété de structures isomères, tels que α , β γ ... ϵ [29].

D'autres configurations qui modulent les propriétés des polyoxométallates peuvent être obtenues par leur fonctionnalisation. Nous en indiquons un bref aperçu dans le paragraphe suivant.

1.4 Fonctionnalisation des Polyoxométallates

Un polyoxométallate fonctionnalisé comporte une fonction chimique supplémentaire qui modifie ses propriétés. Il y a deux méthodes de fonctionnalisation :

1.4.1 La substitution métallique

La réaction contrôlée d'un polyoxométallate avec une base donne des structures lacunaires. Ces lacunes peuvent être comblées par des atomes métalliques. Aussi, il est possible de substituer un métal du polyoxométallate (V, Mo, W) par un autre, ou par plusieurs centres métalliques, comme illustré en **figures 1.7 et 1.8**.

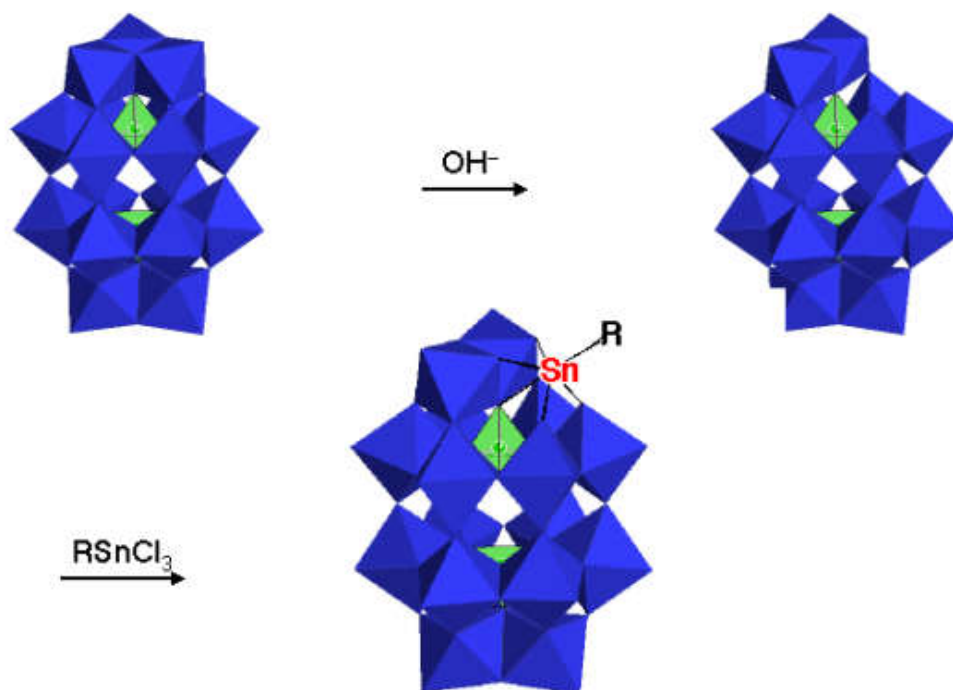


Figure1.7. Substitution d'un métal

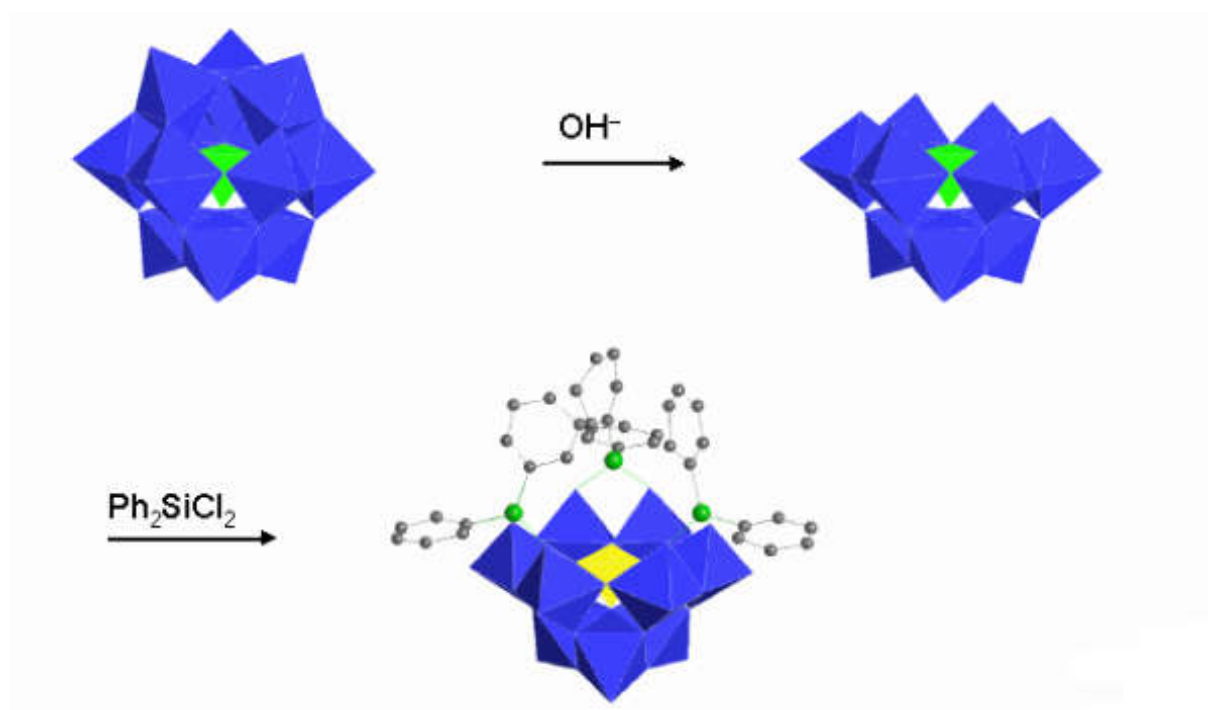


Figure 1.8 Substitution de plusieurs métaux

1.4.2 La substitution de l'oxygène par un ligand

Il existe aussi des composés qui résultent du remplacement d'un ligand oxo par un autre ligand, en maintenant une structure polyoxométallique intacte, comme montré en **figure 1.9**.

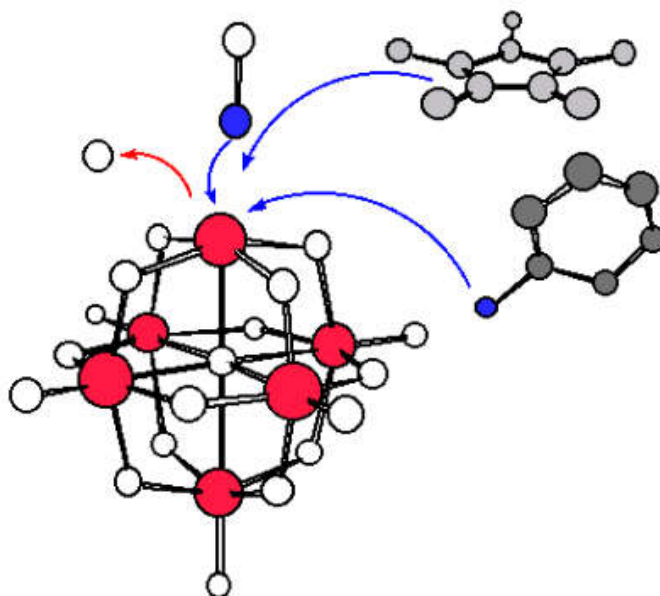


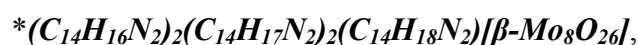
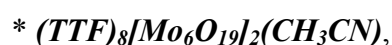
Figure 1.9 Substitution de l'oxygène

1.5 But et objectifs de la thèse

Ce travail constitue une tâche complémentaire dans le thème réservé dans le laboratoire LCMC, à l'étude des cellules photovoltaïques d'une part, et à celle des matériaux électroniques d'autre part.

L'objectif est de préparer de nouveaux composés hybrides organiques-inorganiques basés sur les polyoxométallates. Nous avons utilisé la méthode hydrothermale pour élaborer de nouveaux isomolybdates. La synthèse hydrothermale est une technique qui permet d'obtenir des solides sous forme cristalline ; elle permet en outre d'obtenir de manière thermodynamiquement contrôlée des matériaux hybrides ^[30].

Nous avons alors préparé les composés :



Ils ont été caractérisés ensuite par diffraction des RX pour l'étude de leur cristallographie, et par leur structure électronique dans le cadre de la DFT à l'état solide pour l'étude de leurs propriétés physiques.

Références

- [1] H-T. Evans Jun. « Heteropoly and Isopoly Complexes of the Transition Elements of Groups 5 and 6 ». *Perspect. Struct. Chem.* 4, p. 1-59, **1971**
- [2] M-T. Pope, A.Müller. (Edttors). « Polyoxometalates: Oxoanion Clusters of the Early Transition Elements. ». *Molec. Eng.* 3 (1-3), p. 1-284, **1993**
- [3] M-T. Pope. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. *Springer Verlag: Berlin.* **1983**
- [4] M-T. Pope, A.Müller. Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications. *Kluwer Academic Publishers: Dordrecht.* **2001**
- [5] J-J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M-T. Pope. (Éds), Polyoxometalate Molecular Science. *Kluwer Academic Publishers: Dordrecht.* Vol. 98, **2003**
- [6] M-T. Pope. « Polyoxo anions: synthesis and structure ». In *Comprehensive Coordination Chemistry II*, A-G. Wedd. (Éd.) *Elsevier: Oxford.* vol. 4, p. 635-678, **2004**
- [7] C-L. HILL. « Polyoxometalates: Reactivity ». In *Comprehensive Coordination Chemistry II*, A-G. WEDD. (Éd.) *Elsevier: Oxford.* vol. 4, p. 679-759, **2004**
- [8] C- L. Hill. (EDITOR). « Polyoxometalates - Multicomponent Molecular Vehicles to Probe Fundamental Issues and Practical Problems ». *Chem. Rev.* 98 (1), p. 1-388, **1998**
- [9] G. Hervé, A. Tézé, R. Contant. « General Principles of the Synthesis of Polyoxometalates in Aqueous Solution ». In *Polyoxometalate Molecular Science*, J-J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A.M. Müller, M-T. Pope. (Éds.). *Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Nato Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry.* vol. 98, p. 33-54, **2003**
- [10] R. Contant, G. Hervé. « The heteropolyoxotungstates: Relationships between routes of formation and structures ». *Rev. Inorg. Chem.* 22 (2), p. 63-111, **2002**
- [11] W-G. KLEMPERER, (ED.). « Early transition metal polyoxoanions ». In *Inorganic Synthesis.* vol. 27, p. 71-135, **1990**
- [12] B. Hasenknopf. «Polyoxométallates fonctionnalisés : de l'assemblage supramoléculaire vers les nanobiotechnologies». *Habilitation.* **2005**
- [13] N-N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford. 1184, **1997**
- [14] (a) J-F. Keggin, *Nature.* 131, 908, **1933**; (b) J-F. Keggin. *Proc. R. Soc. London.* A. 144, 75, **1934**
- [15] L-C. W. Baker, J-S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3794, **1970**
- [16] B. Dawson, *Acta Crystallogr.* 6, 113, **1953**

- [17] A-F. Wells. *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press : Oxford. 344, **1945**
- [18] E-G. Fidalgo. *Thèse de doctorat es-sciences*. l'Université de Neuchâte, **2001**,
- [19] M-T. Pope. « Introduction to Polyoxometalate Chemistry ». In *Polyoxometalate Molecular Science*. J-J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M- T. Pope. (Éds.). *Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Nato Science Series*. vol. 98, p. 3-31, **2003**
- [20] V-W. Day, W-G. Klemperer, C. Schwartz. *J. Am. Chem. Soc.* 109 (20), p. 6030-6044, **1987**
- [21] M-T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 30, 34, **1991**
- [22] E-G Fidalgo. *Thèse de doctorat es-sciences*. l'Université de Neuchâtel. **2001**
- [23] G. Jander, E. Blasius. *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. 12 éd.; S. Hirzel Verlag: Stuttgart, **1985**
- [24] T. Yamase. *Chem. Rev.* 98, p. 307-325, **1998**
- [25] W-H. Lai, J. Shieh, L-G. Teoh, I- M. Hung, C- S. Liao, M-H. Hon. *J. Alloys Compd.* 396 (1-2), p. 295-301, **2005**
- [26] C-G. Granqvist, E. Avendano, A. Azens. *Thin Solid Films*. 442 (1,2), p. 201-211, **2003**
- [27] A- J. Bridgeman, G. Cavigliasso, *Inorg. Chem.* 41, 3005-3007, **2002**
- [28] I. Zebiri. *Mémoire de magister*. bu.umc.edu.dz/theses/chimie/ZEB5052, **2008**
- [29] V. Coué, R. Dessapt, M. Bujoli-Doeuff, M. Evain, S. Jobic, *J. Solid State Chemistry*. 179, 3615–3627, **2006**
- [30] R. Corriu, T-A Nguyễn. *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux*. Edition de l'école polytechnique. France. **2008**.

Chapitre 2

*Synthèse, Etude Structurale et Spectroscopique
d'un Nouveau Isopolyoxométallate:
Octakis[2,2',5,5'-tetrathiafulvalenium (0.5+)] bis
[hexamolybdate(2-)]acetonitrile
(TTF)₈[Mo₆O₁₉]₂CH₃CN*

2.1 Introduction

Un développement récent des POMs en science des matériaux s'intéresse à l'utilisation des oxydes métalliques solubles comme un réseau inorganique accepteur d'électrons [1-4], avec de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques basés sur différents empilements de donneurs organiques [5] comportant des chaînes conjuguées π tels que les amides substituées [6], les amines aromatiques [7], ou des substrats riches en électrons tels que le tétrathiafulvalène (TTF) [1,8], le bis-(éthylènedithio)tétrathiafulvalène (BEDT-TTF ou ET) [9-12] ou le décaméthylferrocène ($FeCp^*_2$) [13]. Ce type de composés est doté des propriétés des entités organiques et inorganiques et est au centre de recherches importantes pour la richesse des propriétés physiques qu'il peut présenter tels que le magnétisme [14], la supraconductivité [15] et les propriétés optiques non linéaires [16].

Il serait intéressant d'utiliser un ligand de faible potentiel d'ionisation avec une structure bien connue de type Keggin $[XM_{12}O_{40}]$ et d'apprécier la conductivité que présenterait ce type de matériau.

Au début des années soixante dix, Wudl et ses collaborateurs décrivent la synthèse du donneur organique, le tétrathiafulvalène (TTF) [17] qui est une molécule plane formée par une double liaison carbone au centre entre deux cycles contenant des atomes de soufre et de carbone. Cette molécule est représentée sur la figure 2.1 ci-dessous.

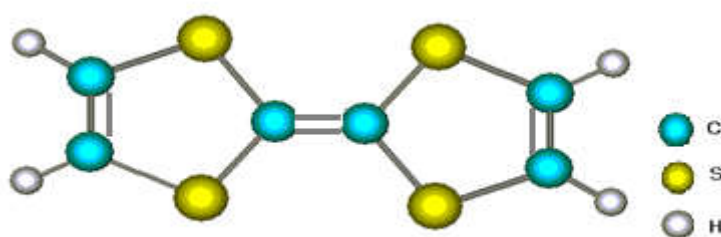


Figure 2.1. Molécule de tétrathiafulvalène (TTF)

La structure des polyoxométallates consiste essentiellement en un assemblage d'octaèdres MO_6 ($M = Mo, W, Nb, V, Ta$). Différents composés hybrides sont obtenus par association de molécules TTF avec des polyanions, représentés par la **figure 2.2**, de type Keggin [18,19] ou Lindqvist [20]), à l'exemple des $TTF_6(Et_4N)[XM_{12}O_{40}]$ ($M = Mo, W$ et $X = Si, P$), $TTF_2[M_6O_{19}]$ et $TTF_3[M_6O_{19}]$ ($M = Mo, W$).



Figure 2.2. Polyanions de type Keggin et Lindqvist utilisés avec TTF pour la synthèse de sels hybrides

Dans ce chapitre nous décrivons la préparation, la cristallographie et certaines propriétés physiques d'un nouveau composé hybride de formule : (TTF)₈ [Mo₆O₁₉]₂ (CH₃CN).

2.2 Synthèse et caractérisation de (TTF)₈[Mo₆O₁₉]₂(CH₃CN)

La synthèse traditionnelle à l'état solide donne des produits thermo-dynamiquement stables, par interactions solide-solide à des températures avoisinant les 1000 C° ; ces conditions ne vont pas retenir les fonctionnalités structurales du composé organique ; c'est pour cela que les techniques à basse température sont recherchées. Nous avons utilisé la technique solvo / hydrothermale pour l'élaboration des composés hybrides organiques-inorganiques étudiés.

En général, les réactifs sont dissous dans le solvant, ici dans l'acétonitrile CH₃CN, et placés dans un réacteur en téflon emprisonné dans un module en acier résistant au choc thermique et à la pression. Toutefois, le pH du mélange réactionnel est soigneusement ajusté afin d'apporter à la solution l'acidité nécessaire pour favoriser la formation des espèces recherchées dans ces composés.

2.2.1 Détails expérimentaux pour le composé (1)

a) Synthèse de (TTF)₈[Mo₆O₁₉]₂(CH₃CN) (1)

Tous les sels de types Bechgaard sont obtenus par électrocrystallisation. A notre connaissance, très peu de composés synthétisés par voie hydrothermale de ce type de sels ont été reportés. Nous présentons dans ce paragraphe les conditions expérimentales pour obtenir le composé (TTF)₈[Mo₆O₁₉]₂(CH₃CN).

Le composé (TTF)₈[Mo₆O₁₉]₂(CH₃CN) ^[21] a été préparé dans un autoclave de 23 ml à partir d'un mélange d'ammonium molybdate (NH₄)₆Mo₇O₂₄.1,5H₂O (137mg, 1mmol), de tétrathiafulvalène (612mg, 3mmol) dans 3ml de solvant CH₃CN. Après trois jours de traitement à 160 °C dans un four à moufle programmable, le mélange est récupéré, refroidi jusqu'à température ambiante. Après 72h, des aiguilles de couleur rouge sont obtenues et montrées dans la **figure 2.3.a**.



Figure 2.3.a Aiguilles de (TTF)₈[Mo₆O₁₉]₂CH₃CN

Pour observer la morphologie des aiguilles, nous avons utilisé la microscopie à balayage électronique (*MEB*).



Figure 2.3.b. Clichés MEB de $(TTF)_8(CH_3CN)(Mo_6O_{19})_2$

Les images enregistrées sont introduites par la **figure 2.3.b** ci-dessus. Pour le film de $(TTF)_8(Mo_6O_{19})_2(CH_3CN)$, on observe des pics dans différents points et sur plusieurs plans.

Avant de procéder à l'analyse par RX pour la détermination de la structure de $(TTF)_8(Mo_6O_{19})_2(CH_3CN)$, nous avons jugé utile de confirmer l'analyse par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), la présence et la densité du molybdène. Cette analyse sur un cristal du composé obtenu révèle la présence des éléments molybdène, oxygène et soufre, avec des taux de l'ordre de 22.01%, 23.56% et 5.61% respectivement. La **figure 2.3.c** présente les différents pics observés.

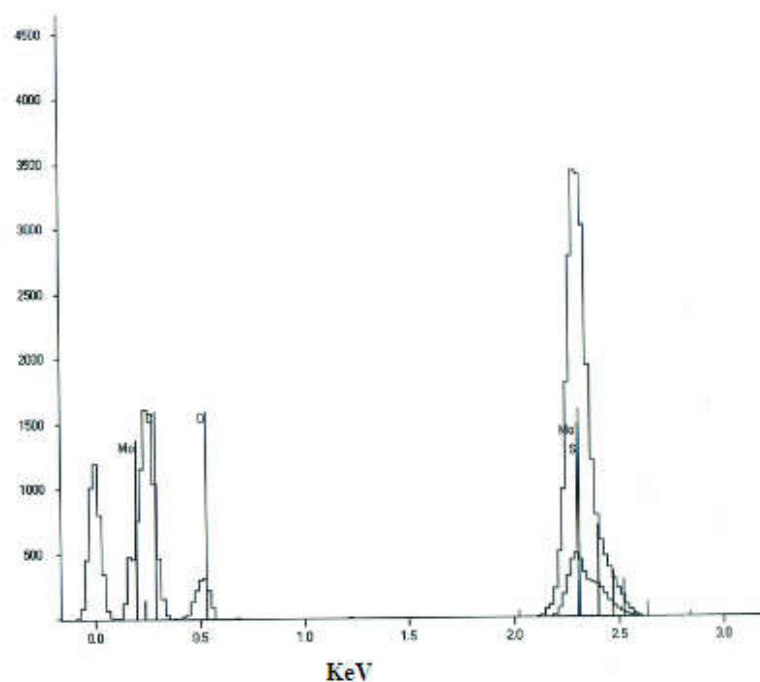


Figure 2.3.c. Spectre fourni par microscopie électronique à balayage du $(TTF)_8(Mo_6O_{19})_2(CH_3CN)$

Après la certitude de la présence du molybdène, de l'oxygène et du soufre dans le cluster synthétisé, nous avons entamé une étude cristallographique.

b) Etude cristallographique

b.1 Enregistrement des intensités

Les enregistrements des intensités diffractées par les monocristaux ont été effectués sur diffractomètre automatique Nonius Kappa CCD muni d'une anticathode en molybdène ($\lambda_{K\alpha} = 0.71073\text{\AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $w/2\theta$. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de 25 réflexions indépendantes.

La collection des données a été réalisée à $T=100\text{K}$ à l'aide d'un programme adapté PROCESS-AUTO. Les réflexions sont mesurées jusqu'à l'angle de Bragg maximal $\theta_{\text{max.}} = 27.3^\circ$.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le **tableau 2.1**.

Tableau 2.1: Données cristallographiques du composé (1)

Formule	(TTF) ₈ (CH ₃ CN)(Mo ₆ O ₁₉) ₂
M _r g/mol	3434.99
Système cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	P2 ₁ /m
a(Å)	14.3179 (8)
b(Å)	20.2299 (10)
c(Å)	16.7625 (10)
β°	101.266 (3)
V(Å ³)	4761.7 (5)
Z	2
$\mu(\text{mm}^{-1})$	2.31
T(K)	100
R _{int}	0.072
Dimension (mm)	$-18 \leq h \leq 18, -26 \leq k \leq 26, -21 \leq l \leq 21$
Réflexions mesurées	45527
Réflexions indépendantes	11170

0.25 x 0.15 x 0.10 mm

Diffractomètre

Nonius Kappa CCD

b.2 Résolution et affinement de la structure

Les intensités collectées sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. La structure est résolue par les méthodes directes à l'aide du programme *SIR92* (Altomare et al. 1993). Les compléments de structure sont obtenus par des séries de fourier différences. Les atomes autres que les atomes hydrogène sont affinés avec un facteur d'agitation thermique anisotrope, alors que ceux d'hydrogène placés théoriquement à l'aide de la procédure *HYDRO*, tenant compte de l'hybridation du carbone porteur, sont affectés d'un facteur d'agitation thermique global.

L'affinement de la structure est effectué à l'aide du programme *SHELXL97* (Sheldrick, 2008)

2.2.2 Structure cristalline et moléculaire

Le composé (1) cristallise dans le système monoclinique, avec les paramètres de maille : $a = 14.3179\text{Å}$, $b = 20.2299\text{Å}$, $c = 16.7630\text{Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.26^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4761.34\text{Å}^3$ et groupe d'espace $P2_1/m$. La **figure 2.4** représente une vue en perspective de la maille selon l'axe b . La charge de l'anion est égale à (-2) avec deux motifs élémentaires. La maille élémentaire contient deux anions $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, huit fragments organiques TTF et une molécule CH_3CN .

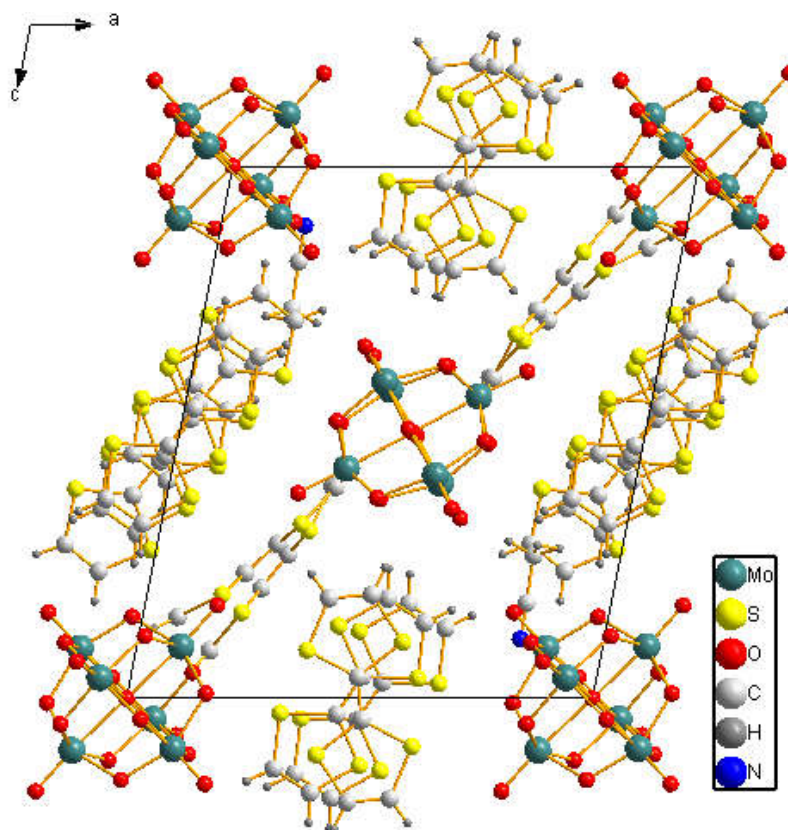


Figure 2.4. Vue en perspective du contenu de la maille du composé **1** selon l'axe b

Dans le composé (1), la structure de l'anion $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ est formée par l'assemblage de six octaèdres MoO_6 dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et les centres, par les atomes métalliques du molybdène. D'après la coordination de l'oxygène dans la structure $[Mo_6O_{19}]^{2-}$, nous proposons trois types de distances Mo-O, représentés dans la **figure 2.5** :

-le premier type concerne les oxygènes terminaux $Mo=O_t$ (O_t : les oxygènes terminaux) qui se trouvent à $[1.681-1.697\text{\AA}]$,

-le deuxième type concerne les oxygènes pontant $Mo-O_{\mu_2}$ (O_{μ_2} : les oxygènes pontant deux molybdènes) qui sont de $[1.860- 2.028\text{\AA}]$,

-et le dernier type concerne les $Mo-O_{\mu_6}$ (O_{μ_6} : l'oxygène commun à 6 octaèdres) qui sont de $[2.315-2.336\text{\AA}]$.

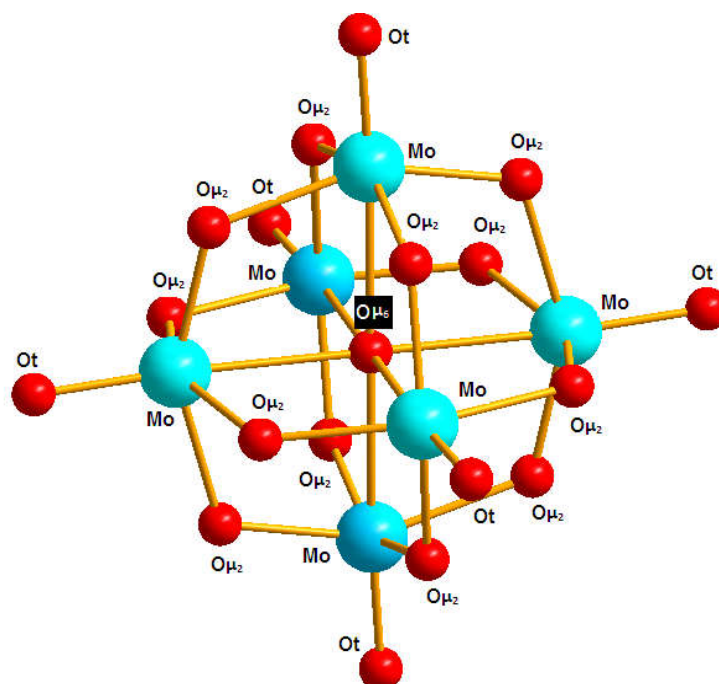


Figure 2.5 Représentation des types de coordination Mo-O dans Mo_6O_{19}

L'environnement de l'oxygène O_{μ_6} , représenté sur la **figure 2.6**, est commun à 6 octaèdres dont 4 partagent une arête commune deux à deux (en mauve sur la **figure 2.6**), les cinquième et sixième octaèdres (en jaune) sont liés aux 4 autres sur un même coté.

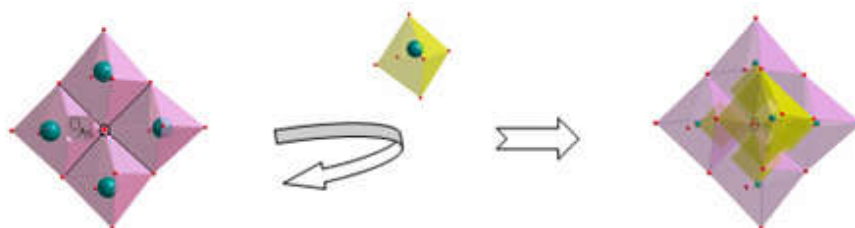


Figure 2.6. Environnement d' O_{μ_6}

La structure du composé (1) peut être caractérisée par la présence de deux chaînes qui s'empilent en alternance le long de la direction b du réseau et se développent le long de l'axe c du système cristallin. Une chaîne purement organique présente un empilement des entités

TTF le long de la direction c et la deuxième chaîne est constituée par des entités inorganiques $[Mo_6O_{19}]^{2-}$.

Dans le composé (1), les cations $[TTF]^{+0.5}$ forment avec leurs équivalents, une chaîne régulière qui se développe parallèlement au plan (cb). A l'intérieur des chaînes de TTF, il n'y a pas de contacts S---S inférieurs au rayon de VDW, comme représenté dans la **figure 2.7** alors qu'il existe des courts contacts S---S [3.373 - 3.943Å] dans les inter-chaînes des TTF. Ce genre de contact est connu ; c'est une caractéristique de la structure de base de TTF quasi-2D [22].

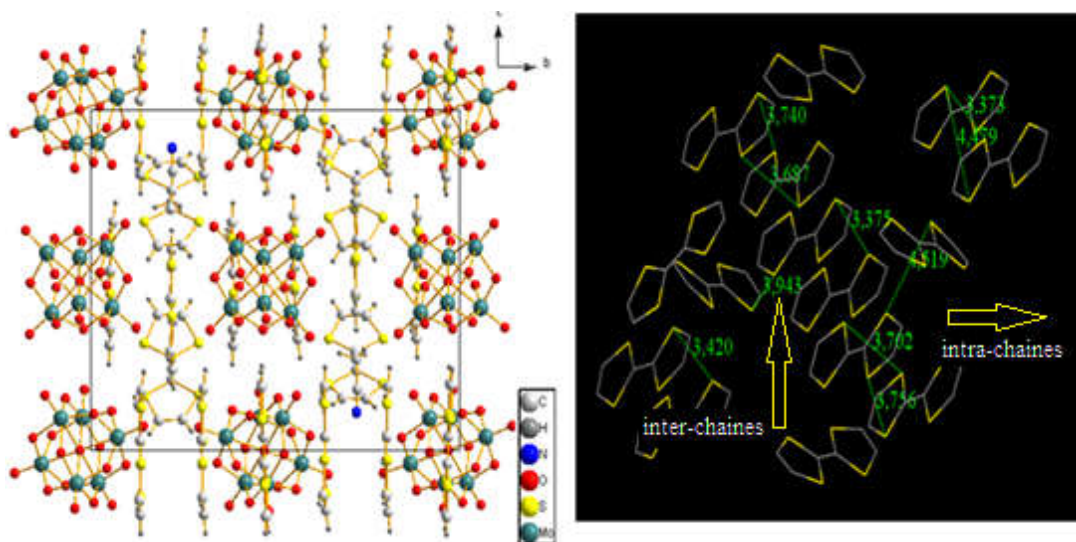


Figure 2.7. (a) Représentation des chaînes organiques (TTF) et inorganiques (Mo_6O_{19})
(b) Les interactions S---S inter-chaînes de TTF

Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ne sont pas représentés pour plus de clarté.

L'arrangement de la partie organique peut être décrit comme étant constitué d'un empilement de molécules organiques. Pour ce composé, il existe deux types différents d'empilements.

-Le premier est formé par des molécules TTF planes (type A). Ces molécules TTF planaires sont situées sur les centres d'inversion.

-Le deuxième type se compose d'une alternance de molécules TTF planes (type B).

Les chaînes organiques prennent une configuration de type A-B-A-B comme illustrées sur la **figure 2.8**.

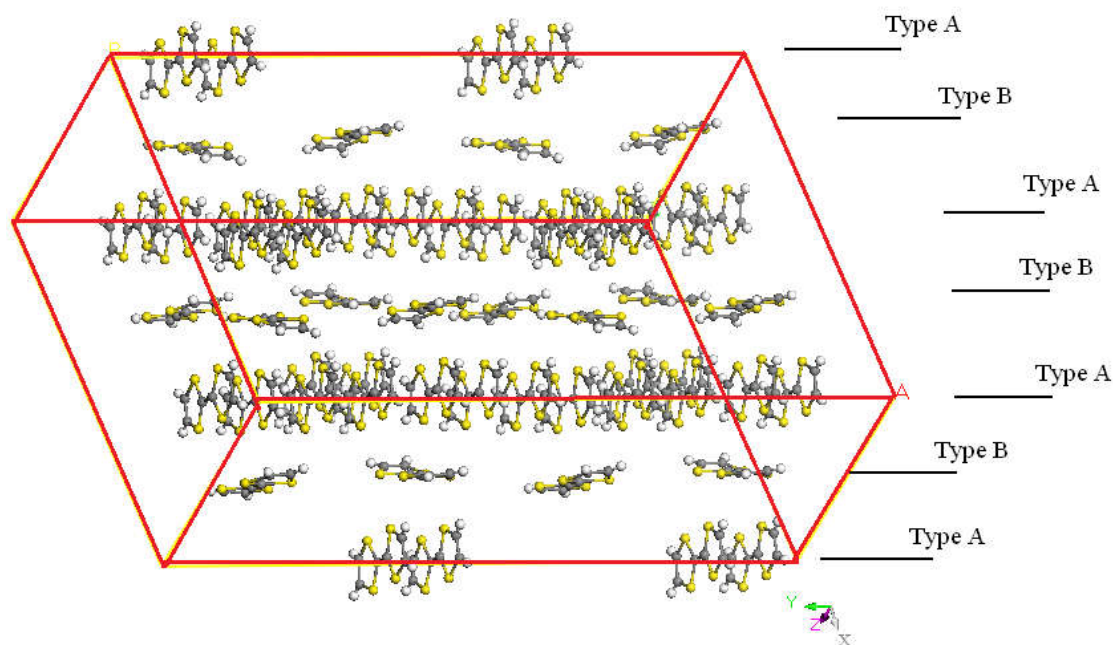


Figure 2.8. Empilement des molécules TTF dans le composé (1)

2.2.3 Propriétés spectrales

a) Caractérisation par IR

Entre deux atomes liés (liaison covalente), il existe une amplitude de vibrations. Lors d'un rayonnement IR sur cette liaison, les photons absorbés ont une longueur d'onde caractéristique. C'est donc une analyse fonctionnelle qui a pour but de déterminer les groupements d'atomes d'une molécule. Les spectres IR sont enregistrés à l'aide d'un appareil *FTIR-8201PC SHIMADZU* ; les échantillons sont examinés en phase liquide dans le dichlorométhane ou en pastille solide dans le KBr (2mg d'échantillon et 48mg de KBr). Les fréquences d'absorption sont en cm^{-1} . Le spectre infra-rouge a été réalisé à température ambiante entre $[4000 - 350 cm^{-1}]$, en pastille KBr sur spectromètre à transformée de fourier. Il est présenté sur la **figure 2.9**.

Dans la région de faible nombre d'onde ($\nu < 1000 cm^{-1}$) du spectre IR, il ya quelques bandes intenses à 867.9, 769.5, 657.7 et 630.7 cm^{-1} qui pourraient être attribués respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons $\nu (Mo = Ot)$, $\nu (Mo - Ob - Mo)$ et $\nu (Mo - Oc - Mo)$ dans l'anion $[Mo_6O_{19}]^{2-}$.

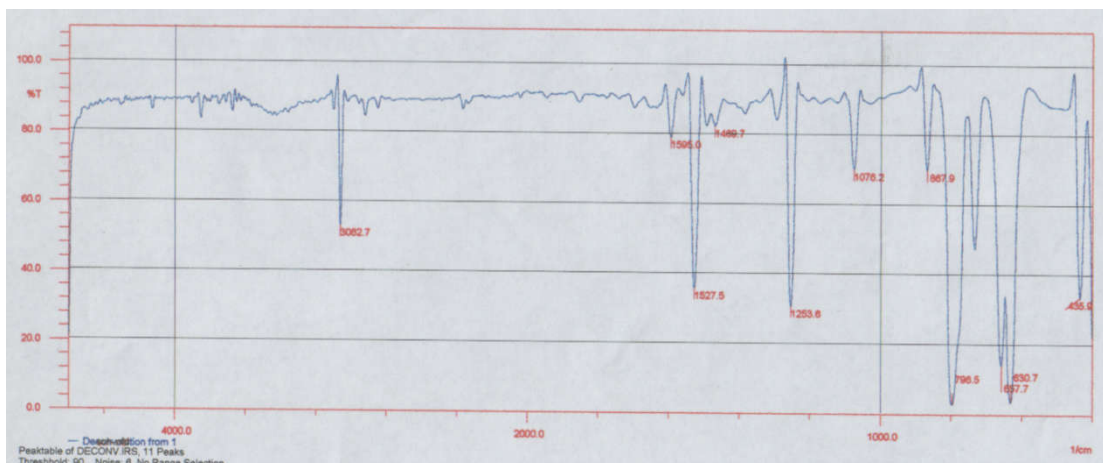


Figure 2.9. Spectre IR réalisé en pastille de KBr de $(TTF)_8(Mo_6O_{19})_2(CH_3CN)$

b) Caractérisation par UV

Le spectre UV est enregistré à l'aide d'un appareil spectrophotomètre UV-Visible, a double faisceau «PC SHIMADZU 3101» piloté par un logiciel qui donne directement les spectres de transmission ou de l'absorbance dont les courbes représentent la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ à 2500nm avec une résolution de 5nm .

Le spectre UV-visible enregistré dans une solution de DMSO

-Une bande large est observée à 325 nm , correspondant à un transfert de charge $L \rightarrow M$ entre l'oxygène terminal (π -type HOMO) vers le molybdène (π -type LUMO), ($Mo=Ot$) dans $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ [23].

2.3 Etude théorique du composé $(TTF)_8(Mo_6O_{19})_2(CH_3CN)$ et $(TTF)_4(W_6O_{19}).0,5(CH_3CN)$ [24]

Pour caractériser les propriétés de conduction de ces composés, nous avons effectué un calcul de densité d'états « DOS » et nous avons établi l'allure de la structure de bandes à partir des coordonnées atomiques obtenues lors de la résolution structurale de $(TTF)_8(Mo_6O_{19})_2(CH_3CN)$ et $(TTF)_4(W_6O_{19}).0,5(CH_3CN)$ [24], respectivement nommés composé (1) et composé (2).

Nous avons utilisé, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), différentes approches : l'approximation des gradients généralisés (GGA) [24] avec la fonctionnelle (PBE) et l'approximation de la densité locale (LDA) [25] avec la fonctionnelle (CA-PZ), en base double numérique (DN) avec un "cutoff orbital" de moyenne qualité sur ce type de composé.

Ces deux composés sont isostructuraux et cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1/m$ du système monoclinique. Les structures cristallines sont constituées d'entités M_6O_{19} ($M = Mo, W$) et de quatre molécules TTF. La **figure 2.10** représente la maille du composé (2) et rappelons que celle du composé (1) est en **figure 2.10**.

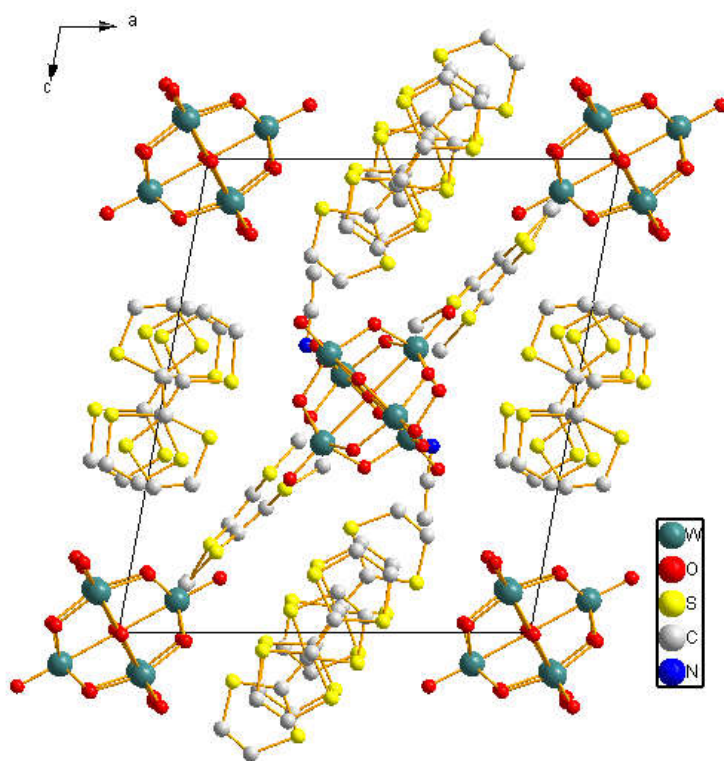


Figure 2.10 Maille cristalline du composé (2) selon l'axe b
(Pour la clarté, les atomes d'hydrogène sont omis)

Les mailles cristallines se caractérisent en effet par la présence d'une chaîne organique isolée dans le réseau des anions minéraux, leur conférant un caractère quasi-monodimensionnel. Ceci a pour conséquence une faible interaction entre les deux entités organique-inorganique.

Dans ces composés, les entités [M₆O₁₉]²⁻ possèdent une structure de type Lindqvist ; cette structure est décrite par l'association d'octaèdres MO₆ partageant en commun des arêtes et des sommets.

Les composés **1** et **2** sont isostructuraux. Nous nous sommes intéressés particulièrement au système organique TTF dont les propriétés structurales sont résumées dans le **tableau 2.2**.

Ces composés se caractérisent par un empilement de type A-B-A-B comme le montre la **figure 2.5**. La distance entre plans moyens A et B est de 3.45 Å.

La structure cristalline est constituée de trois sortes de molécules TTF, selon leur position dans la structure, notées A, B et C, comme observé dans la **figure 2.11**.

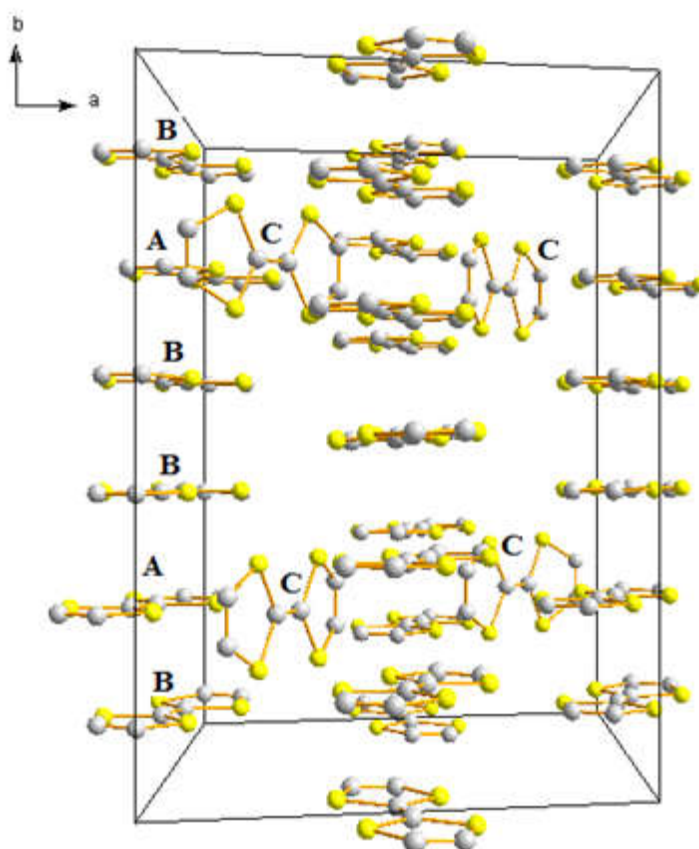


Figure 2.11 Vue des molécules TTF (A, B et C)

L'alternance des molécules de TTF dans le même feuillet est représentée sur la **figure 2.12** ci-dessous.

Les molécules de type A et B forment un empilement colonnaire monodimensionnel parallèle à la direction cristallographique b avec un enchaînement de type ...ABBABBA.... . Elles sont cristallographiquement indépendantes (ne sont pas reliées par translation suivant l'axe b).

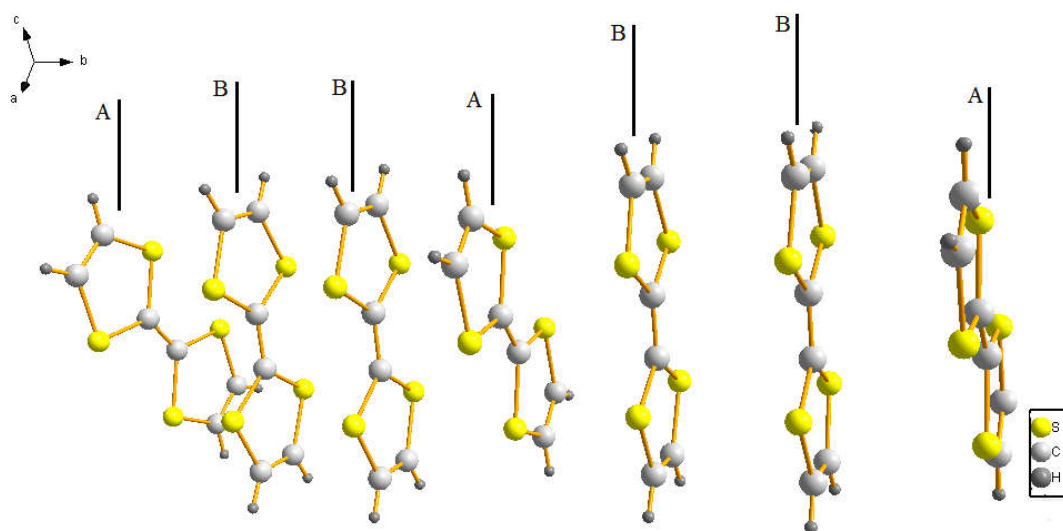


Figure 2.12 Alternance des molécules de TTF dans le même feuillet

Nous avons entrepris un calcul des différentes longueurs de liaisons de chacune des molécules de TTF dans les composés (1) et (2). Les distances intramoléculaires sont reportées sur le **tableau 2.2** et correspondent aux liaisons schématisées sur la **figure 2.13** suivante :

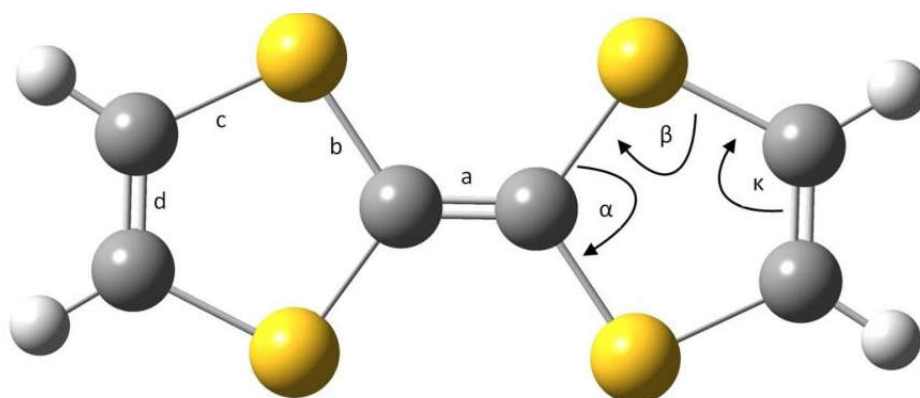


Figure 2.13 Structure moléculaire de TTF

Tableau 2.2 Données structurales - Distances en (Å) et angles en (°)

Chapitre 2: (TTF)₈[Mo₆O₁₉]₂(CH₃CN)

Composé (1)				Composé (2)		
TTF ^{+0.5}	A	B	C	A	B	C
a	1.332	1.393	1.344	1.380	1.403	1.362
b	1.759	1.732	1.770	1.736	1.712	1.741
c	1.749	1.724	1.745	1.745	1.781	1.722
d	1.322	1.343	1.323	1.333	1.294	1.312
α	114.36	115.72	114.50	116.018	115.943	111.339
β	94.49	94.80	94.51	95.166	93.965	97.441
κ	118.55	117.58	118.37	115.575	1115.949	116.776

2.3.1 La densité d'états totale (DOS)

Les calculs périodiques ont été effectués sur les couches organiques TTF, car les systèmes traités à l'état solide contiennent plus de 250 atomes par maille élémentaire, en plus des atomes lourds (Mo).

Pour décrire la nature des entités responsables ou à l'origine de la propriété de conductivité de ces composés, une étude du sous-réseau organique a été entreprise. La représentation de la partie organique considérée dans les calculs est reportée sur la **figure 2.11**.

On rappelle que le diagramme de densité d'états représente le nombre de niveaux orbitaux par maille élémentaire en fonction de l'énergie E. Nous remarquons la présence de plusieurs pics relatifs à la bande énergétique comprise entre -14 eV et -1.5 eV, qui proviennent des niveaux orbitaux des atomes de soufre et de carbone.

L'allure obtenue des densités d'états totale et partiels est représentée sur les **figures 2.14** et **2.15** pour le composé (TTF)₈(Mo₆O₁₉)₂(CH₃CN) et sur les **figures 2.16** et **2.17** pour le composé (TTF)₄(W₆O₁₉).0,5(CH₃CN).

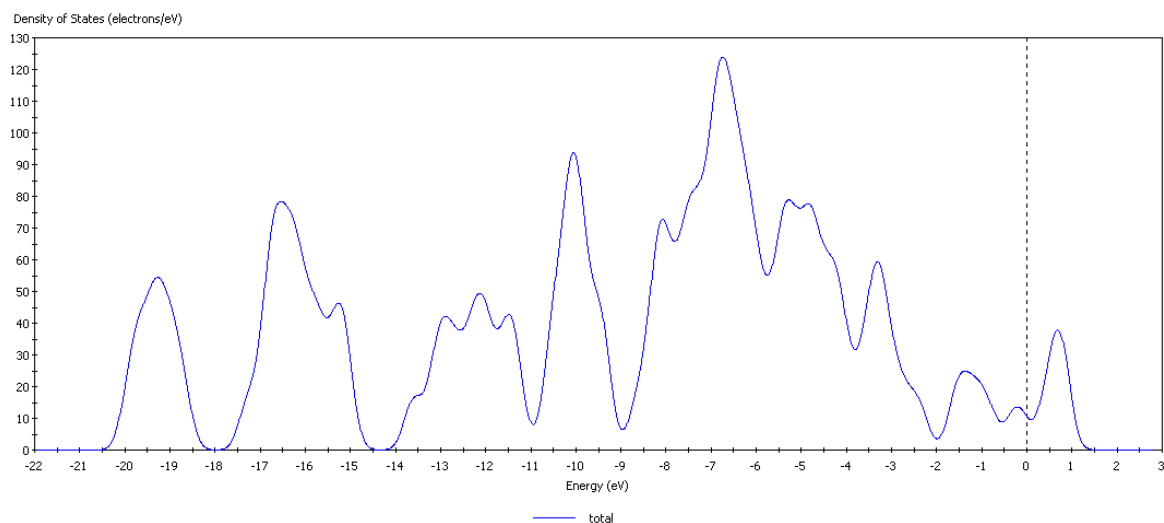


Figure 2.14 Densité d'états totale des molécules TTF dans le sel $(TTF)_8(Mo_6O_{19})_2(CH_3CN)$

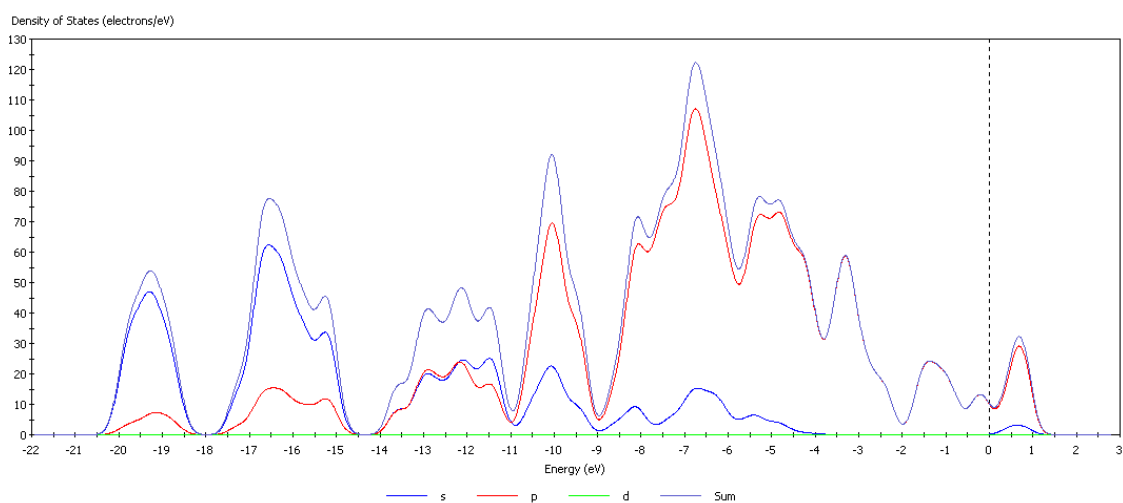


Figure 2.15 Projection de la densité d'états partiels des atomes de soufre et de carbone dans le sel $(TTF)_8(Mo_6O_{19})_2(CH_3CN)$ (Niveau de Fermi en pointillés)

Dans le sous-réseau organique du composé (1), la densité d'états partiels en **figure 2.15** est constituée de plusieurs pics relatifs à la bande énergétique comprise entre [-9 eV à -2 eV]. Elle est composée d'un mélange d'orbitale s et p. Les orbitales p sont majoritaires. Une deuxième bande composée de trois pics apparaît entre [-2eV à 1.5eV] ; son caractère est

presque p pur ; la participation d'orbitale d est totalement diminuée, la phase inorganique n'étant pas introduite dans les calculs Seuls les électrons σ sont mis en jeu.

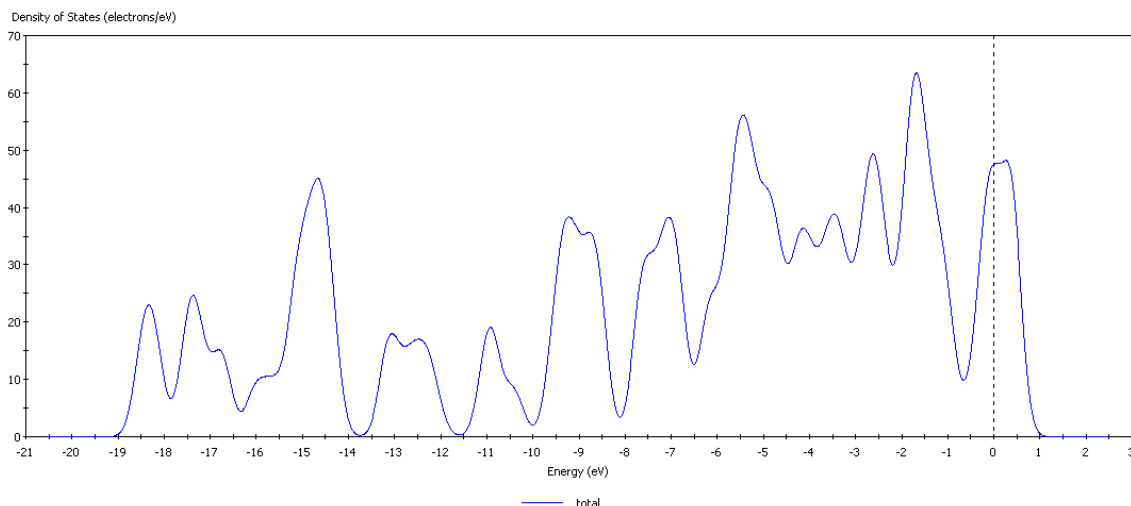


Figure 2.16 Densité d'états totale des molécules TTF dans le sel (TTF)₄(W₆O₁₉)_{0.5}(CH₃CN)

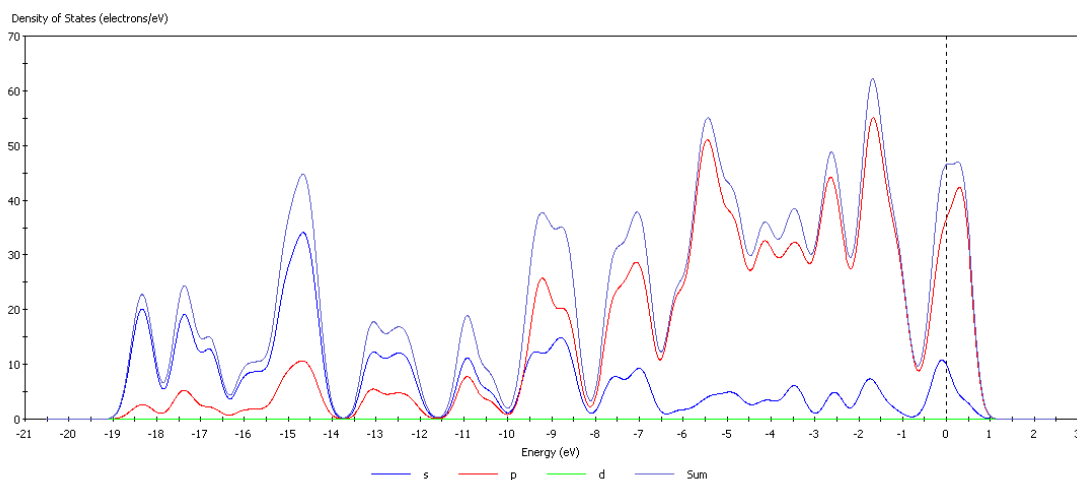


Figure 2.17 Projection de la densité d'états partiels des atomes de soufre et de carbone dans le sel (TTF)₄(W₆O₁₉)_{0.5}(CH₃CN). (Niveau de Fermi en pointillés)

Dans le sous-réseau organique du composé (2), la densité d'états partiels en **figure 2.17** est constituée d'un massif qui s'étale de [-8eV à -1eV] et est composée d'un mélange d'états s et p. Les orbitales p sont majoritaires. Un deuxième pic apparaît entre [-0.5eV à -1eV]. Nous remarquons que dans les sous-réseaux organiques, le caractère p est prédominant au niveau de Fermi.

Bien que ces deux composés soient isostucturaux, présentant une allure voisine de leurs courbes DOS, quelques détails ont attiré notre attention. En effet, lorsque le métal utilisé est le molybdène, le peuplement au niveau de Fermi est plus petit que lorsque le métal utilisé est du tungstène pour lequel le niveau de Fermi coupe la bande de conduction, lui conférant ainsi un caractère particulièrement conducteur. Cette bande de conduction est constituée majoritairement par des orbitales p pures dans le cas du tungstène et se mélange avec des orbitales s dans le cas du molybdène. Cette bande est donc influencée de manière différente lorsqu'il s'agit des molybdates, peut être à cause d'un apport électronique plus important pour le tungstène.

2.3.2 Etude de la conductivité des molécules TTF dans le composé (1)

Pour étudier la conductivité de ce composé, nous avons effectué un calcul de structure de bandes à partir des coordonnées atomiques déterminées par l'étude de structure cristalline.

Les radicaux cations qui sont à l'origine de l'apparition du comportement métallique de ce composé sont les trois cations A, B et C. L'étude de l'allure de la structure des bandes nous permet de définir l'anisotropie de la propriété de conduction pour ce composé.

a) Structure de bandes

Les structures de bandes électroniques ont été déterminées dans le cadre de l'approximation LDA. Les bandes de ce composé, représentées qualitativement en **figure 2.18(a)**, sont tracées selon les lignes de symétrie G(0,0,0) , Y(0,0.5,0) , A(0.5,0.5,0) , B(0.5,0,0) puis G(0,0,0) de la première zone de Brillouin comme représentée sur la **figure 2.18(b)**.

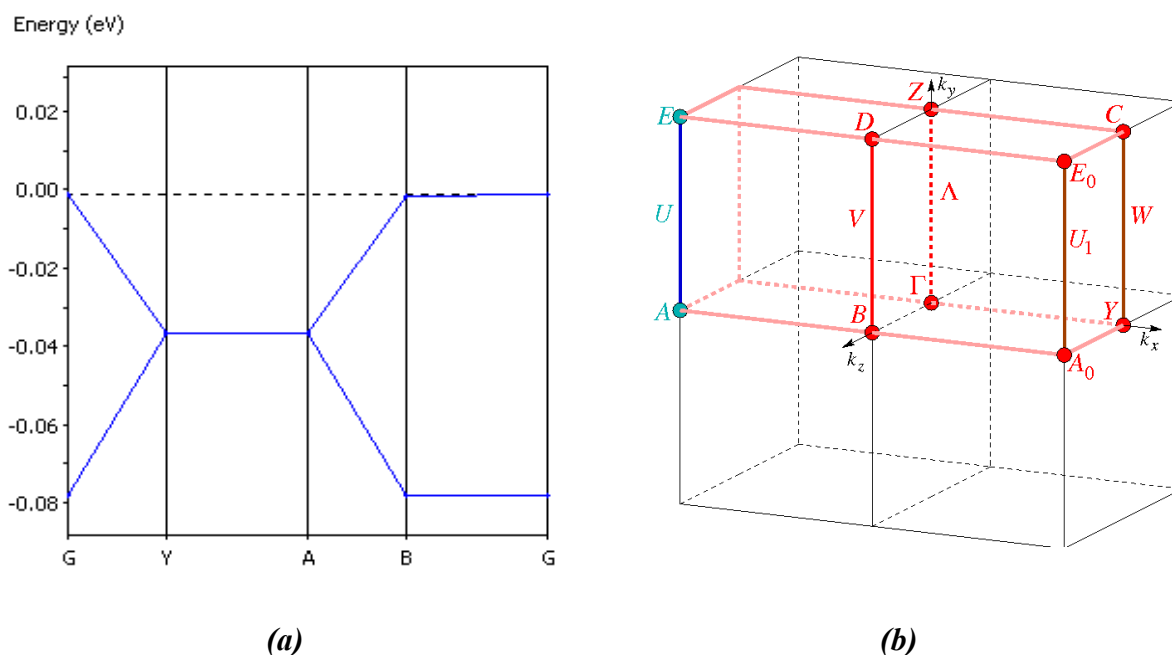


Figure 2.18 (a) Courbe de dispersion des bandes dans le plan (ab)

(b) Première zone de Brillouin du système monoclinique

Les distances des atomes de soufre calculées pour les empilements interchaînes montrent qu'elles sont faibles et sont orientées selon la direction ab de la maille élémentaire. Ces interactions proviennent des deux cations A et B dont l'interaction S...S est inférieure au rayon de VDW, comme montré sur la **figure 2.19**.

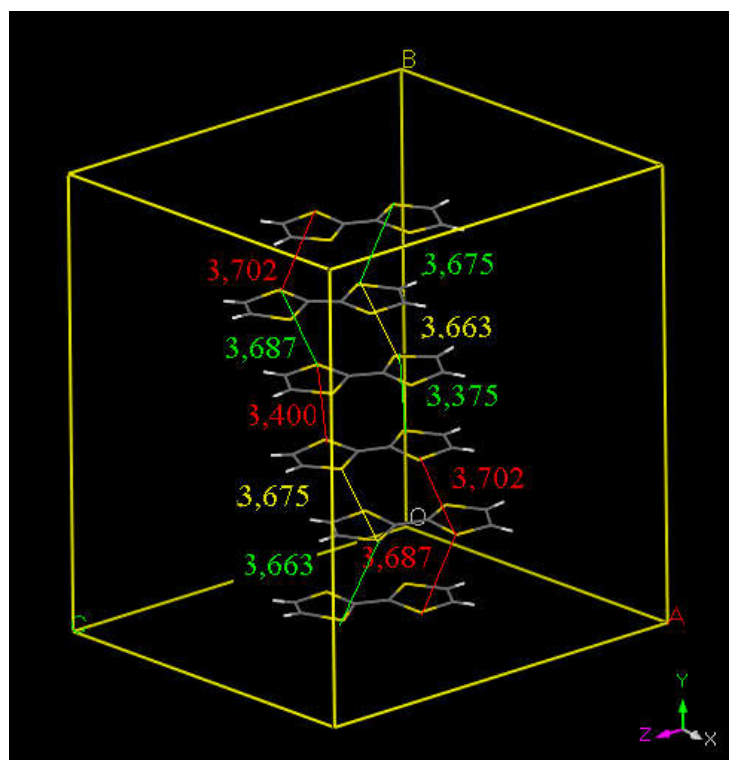


Figure 2.19 Interactions S...S des cations A et B

L'interaction A---B vaut 3.6 Å ; elle est relative à la présence de courtes distances S...S ^[26] et manifeste un caractère conducteur selon la direction [010] de la maille. Cependant, cette interaction reste faible pour une meilleure conductivité pour ce composé.

Ceci est en bon accord avec les calculs sur la structure de bandes, car on remarque des bandes dispersées selon la direction b et des bandes quasi-étroites selon la direction a. L'allure des bandes dans la direction [100] est complètement plate ; il n'y a plus d'interactions dans cette direction où les cations alternent avec les anions et les distances cation-cation sont supérieures aux rayons de VDW, d'où le caractère quasi-monodimensionnel.

A partir de la courbe de la densité d'états partiels, nous constatons au voisinage du niveau de fermi, un mélange des orbitales s et p. Nous observons que la densité des états a un caractère p prédominant.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous décrivons la préparation, la cristallographie et la caractérisation de la propriété de conduction d'un nouveau composé hybride de formule : (TTF)₈[Mo₆O₁₉]₂(CH₃CN) et de son analogue au tungstène .

L'étude des propriétés de ce type de composés nous a permis de constater le caractère conducteur monodimensionnel et les instabilités que peut subir ce composé.

Le composé (TTF)₈[Mo₆O₁₉]₂(CH₃CN) est donc monodimensionnel et ne permet que de très faibles interactions interchaînes.

Notre composé présente une anisotropie de la conductivité puisque le diagramme des bandes confirme les interactions de π - π^* le long de l'axe b.

Références

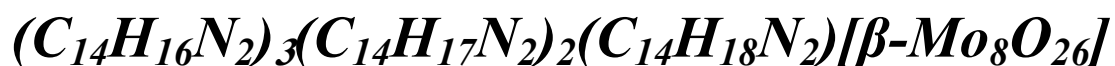
- [1] E. Coronado, C-J. Gomez-Garcia, *Chem. Rev.* 98, 273, **1998**
- [2] N. Casan-Pastor, P. Gomez-Romero, *Frontiers in Bioscience.* 9, 1759, **2004**
- [3] D-L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* 36, 105, **2007**
- [4] M-T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 34, **1991**
- [5] E. Coronado, P. Delhaes, J-R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C-J. Gomez-Garcia, *Synth.Met.* 85, 1647, **1997**
- [6] J-Y. Niu, X-Z. You, C-Y. Duan, et al, *Inorg. Chem.* **1996**, 35 (14), 4211
- [7] P. Le Maguerés, S-M. Hubig, S-V. Lindeman et al. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (41), 10073, **2000**
- [8] J. Peng, E. Wang, Y. Zhou et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 22, 3865, **1998**
- [9] J. Peng, E. Wang, M .Xin et al. *Polyhedron.* 18, 3147, **1999**
- [10] E. Coronado, J-R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (19), 4671, **1998**
- [11] E. Coronado, J-R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz et al. *Adv. Mater.* 8 (10), 801, **1996**
- [12] M. Clemente-León, E. Coronado, J-R. Galán-Mascarós et al. *J. Mater. Chem.* 2, 309, **1998**
- [13] S. Golhen, L. Ouahab, D. Grandjean et al. *Inorg. Chem.* 37 (7), 1499, **1998**
- [14] J-S. Miller, A. Epstein, *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33, 385, **1994**
- [15] H-K. Onnes, *Proc. Akad. Wetenshaffen.* 11, 113, **1911**
- [16] J-Y. Niu, X-Z. You, C-Y. Duan, H-K. Fun, Z-Y. Zhou. *Inorg. Chem.* 35, 4211, **1996**
- [17] F. Wudl, G-M. Smith, E-J. Hufnagel. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1453, **1970**
- [18] L. Ouahab, M. Bencharif, D. Grandjean, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser II.* 307, 749 **1988**
- [19] A. Mhanni, L. Ouahab, O. Pena, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaes. *Synth. Met.* 42, 1703, **1991**
- [20] S. Triki, L. Ouahab, J. Padiou, D. Grandjean. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1068, **1989**
- [21] I. Zebiri, B. Anak, Y. Djebli, S. Boufas, I. Bencharif. *Acta Cryst E.* E65, m1063-m1064, **2009**
- [22] A. Łapiński, V. Starodub, M. Golub, A. Kravchenko, V. Baumer, E. Faulques, A. Graja. *Synthetic Metals.* 138, 483, **2002**
- [23] J-M. Poble, X. López, C. Bo. *Chem. Soc. Rev.* 32, 297, **2003**

- [24] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865, **1996**
- [25] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*, **45**, 13244, **1992**
- [26] N-D. Kushch, S-V. Konovalikhin, G-V. Shilov, L-I. Buravov, P-P. Kushch, T-G. Togonidze, K-V. Van. *Synthetic metals*. **123**, 535-539, **2001**
- [27] L.Pauling, *The nature of the chemical bond*, University Press, Cornell. **1960**

Chapitre 3

*Synthèse, Etude Structurale et Spectroscopique
de Nouveau Isopolyoxométallate:*

*3,3'-dimethyl benzidine, dicationique et
monocationique 3,3' dimethyl benzidine β -
octamolybdate(VI)*



3.1 Introduction

Les Polyoxométallates sont pour la plupart des composés organisés selon un nombre limité de structures particulièrement stables et relativement rigides, telles que les structures de $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ pour les isopolyanions. Certaines de ces structures ont des possibilités d'isomérisation structurale (isomérisation α , β , γ , ϵ) [1].

L'octamolybdate $[Mo_8O_{26}]^{4-}$, dont il existe trois isomères (α , β , γ), est le molybdate le plus fréquemment obtenu. Les isomères α , β et γ ont été isolés dans beaucoup de sels [1,2]. L'isomère γ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$, considéré comme la forme insaturée due à la présence de deux molybdènes pentacoordinés, est proposé comme un intermédiaire entre les isomères α - et β - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$, comme représenté dans le **schéma 3.1**.

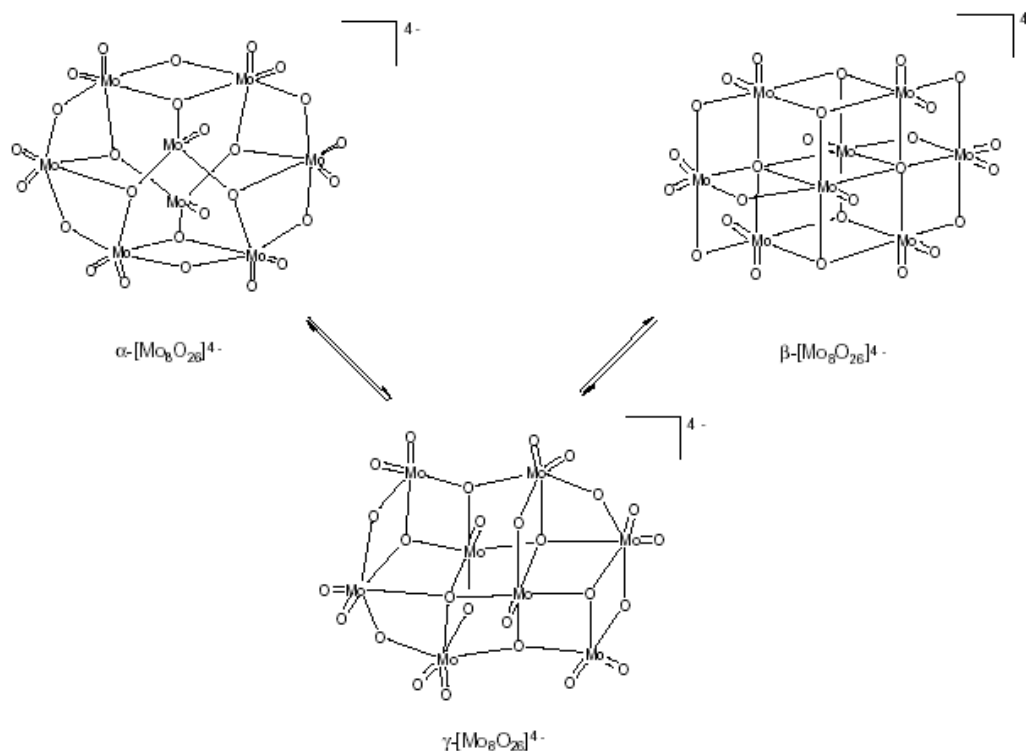


Schéma 3.1 Equilibre entre les formes α -, β - et γ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$

Les structures des isomères β - et γ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ sont formées par l'assemblage d'octaèdres MoO_6 par la mise en commun de sommets ou d'arêtes tandis que celle de l'isomère α - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ contient deux molybdènes avec une géométrie tétraédrique MoO_4^{2-} .

A pH beaucoup plus acide, les espèces formées présentent des structures constituées par un assemblage de différentes formes géométriques. Le cas le plus spectaculaire est celui de l'isopolyanion $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_6]^{8-}$ qui montre une structure contenant à la fois des

octaèdres MoO_6 et des pyramides pentagonales MoO_7 , ce qui fait de cet anion un exemple unique [3].

La formation d'isopolyanions dans des solutions non-aqueuses s'avère également possible. Ainsi, nous trouvons plusieurs exemples dans la littérature, tels que $[Mo_5O_{17}H]^{3-}$ [4], ou les isomères α - et β - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ [5] que nous nous proposons d'obtenir par voie aqueuse.

L'anion β - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ représenté sur le schéma 3.2 est constitué de deux sous-groupes centrosymétriques $[Mo_4O_{13}]$. β - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ est de symétrie approximative C_{2h} et est constitué de huit octaèdres MoO_6 dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et les centres, par des atomes métalliques.

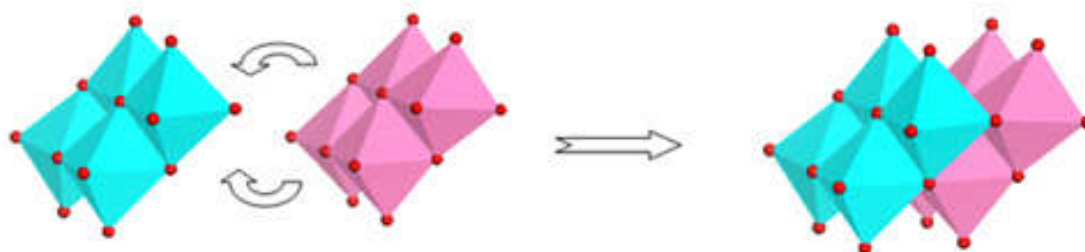


Schéma 3.2 Description de la structure β - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$

L'objectif du présent travail est la synthèse par la méthode hydrothermale d'un nouveau octamolybdate de formule $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$. Sont effectués son étude structurale, les analyses spectroscopiques *IR*, *RMN H^1* , *UV*, la voltamétrie cyclique, la détermination de quelques propriétés physiques comme la conductivité électrique et une étude dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) sur l'isomère β - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ qui consiste à trouver une corrélation entre sa cristallographie et sa structure électronique pour rationaliser les propriétés physiques.

3.2 Synthèse et caractérisation de $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$

3.2.1 Détails expérimentaux pour le composé (3)

a) Synthèse de $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$ (3)

Le 3,3'-diméthylbenzidine monocationique et dicationique-3,3'-diméthylbenzidine- β -octamolybdate (VI) ou $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$ a été préparé à partir d'un mélange de l'o-tolidine ($C_{14}H_{16}N_2$, 0.212g, 2mmol) et du trioxyde de molybdène (MoO_3 , 0.144g, 1mmol) dans 6ml d'eau distillée. Après agitation pendant 30 min, la solution résultante est ajustée avec HCl 6 M à pH de l'ordre de 5-7. Le mélange est transféré dans un container en téflon de 23 ml de volume recouvert d'une chambre en acier. Après 24h de réaction à 140 C° dans un four à moufle programmable, le mélange est récupéré, abandonné jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante. Des cristaux jaunes en grappes ou dendrites commencent à apparaître, comme montré en **figure 3.1**. Après filtration, les cristaux sont lavés plusieurs fois à l'eau, au méthanol et à l'acétone.

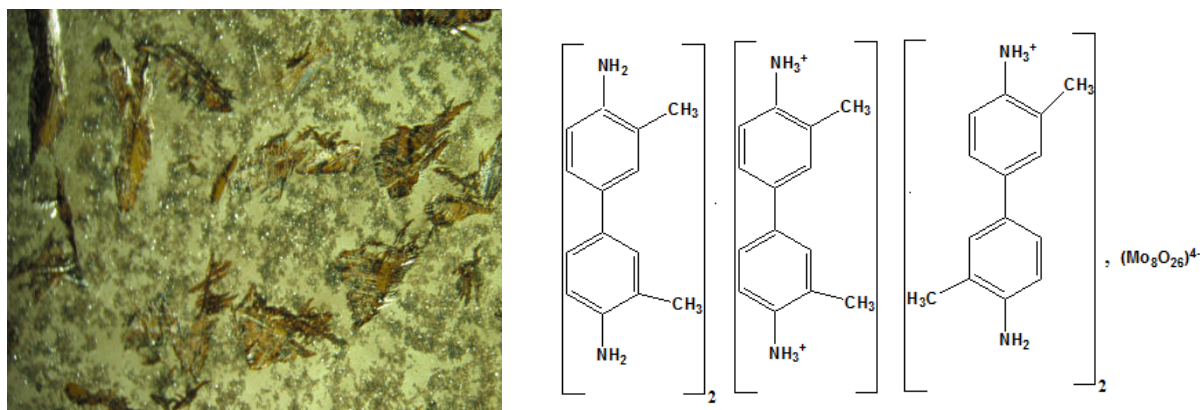


Figure 3.1 Cristaux de $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$

La réaction hydrothermique entre le trioxyde de molybdène et l'o-tolidine dans l'eau donne naissance au nouveau isomolybdate $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$.

b) Etude cristallographique

Les mêmes conditions d'enregistrement des intensités, résolution et affinement de la structure utilisé dans le premier chapitre, sauf la collection des données pour le deuxième composé a été réalisée à $T = 150K$ à l'aide d'un programme adapté PROCESS-AUTO.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le **tableau 3.1**.

Chapitre 3 : $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)$ [β - Mo_8O_{26}]

Tableau 3.1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé (3)

Formule	$C_{70}H_{82}Mo_8N_{10}O_{26}$
M_r g/mol	2246.98
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
a(Å)	11.5453(15)
b(Å)	11.6342(15)
c(Å)	15.2755(19)
α (deg)	72.375(5)
β (deg)	79.327(5)
γ (deg)	86.852(6)
V(Å ³)	1921.7(4)
Z	1
μ (mm ⁻¹)	1.348
T(K)	150
Réflexions mesurées	27416
Réflexions indépendantes	8736
<i>hkl</i> ranges	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -19 \leq l \leq 13$
Dimension (mm)	0.22 x 0.15 x 0.09
Diffractometer	APEXII, Brüker-AXS

3.2.2 Structure cristalline et moléculaire

Le composé (3) cristallise dans le système triclinique avec des paramètres de maille : $a = 11.5453 \text{ \AA}$, $b = 11.6342 \text{ \AA}$, $c = 15.2755 \text{ \AA}$, $\alpha = 72.375^\circ$, $\beta = 79.327^\circ$, $\gamma = 86.852^\circ$, $V = 1921.7 \text{ \AA}^3$ et groupe d'espace P-1. La charge de l'anion est égale à (-4).

Le contenu de la maille est représenté sur la **figure 3.2**. La structure peut être caractérisée par la présence de deux chaînes qui s'empilent en alternance le long de la direction **c** du réseau et se développent le long de l'axe **b** du système cristallin. Une chaîne purement organique présente un empilement en zig-zag des tolidine neutre, mono et dicationique le long de la direction **b** et la deuxième se caractérise par des entités inorganiques.

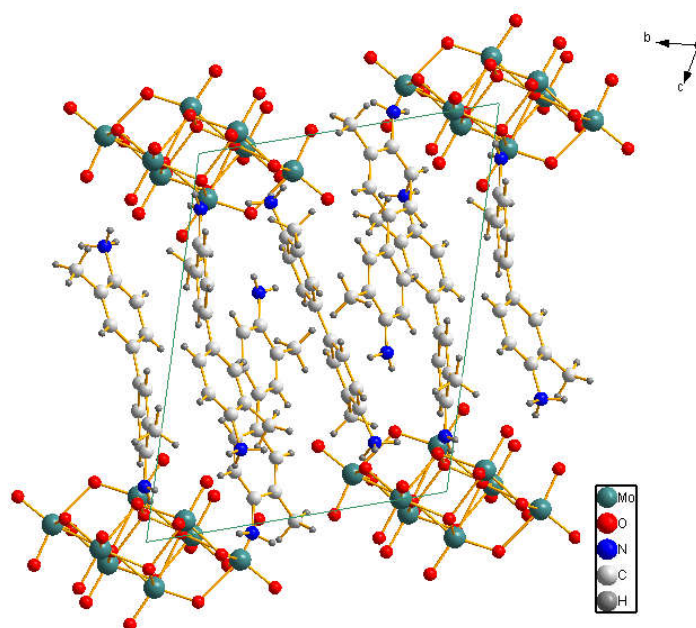


Figure 3.2 Vue en perspective du contenu de la maille

Dans le composé (3), la structure de l'anion $\beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$ est constituée de huit octaèdres MoO_6 dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et les centres par les atomes métalliques du molybdène, comme représenté dans le **schéma 3.3**.

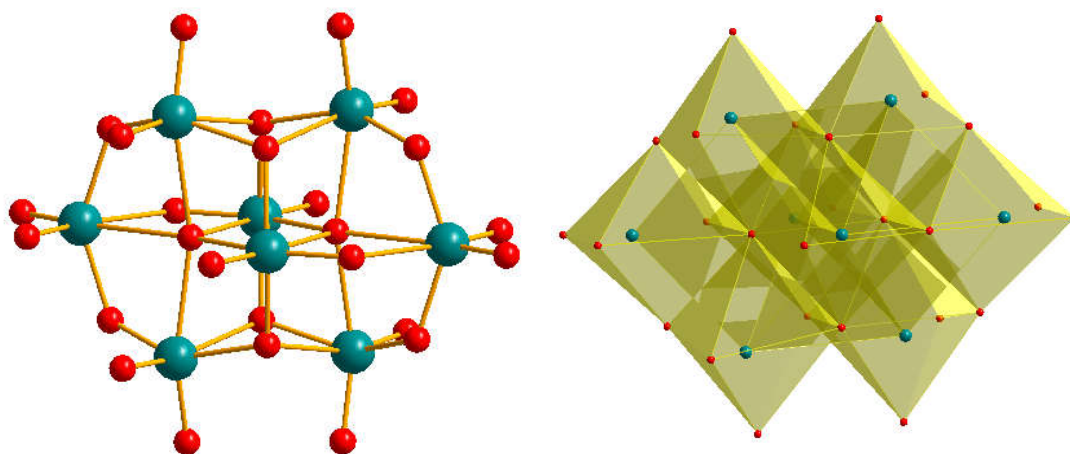


Schéma 3.3 Description de la structure $\beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$

D'après la coordination de l'oxygène dans la structure $\beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$, nous proposons la nomenclature suivant quatre catégories:

- (Ot) pour les oxygènes terminaux au nombre de 14.
- ($O_{\mu 2}$) pour les oxygènes pontant deux molybdènes, au nombre de 6.
- ($O_{\mu 3}$) pour les oxygènes pontant un plan de 3 molybdènes, au nombre de 4.
- ($O_{\mu 5}$) pour les 2 oxygènes communs à 5 octaèdres.

L'environnement de l'oxygène $O_{\mu 5}$ est commun à 5 octaèdres, dont 4 partagent une arête commune deux à deux et le cinquième octaèdre est lié aux 4 autres sur un même coté.

Les atomes de Mo peuvent être divisés en trois types selon leur coordination :

- Environnement 1:

Chaque atome métallique (Mo_3 , Mo_4) est entouré par deux oxygènes terminaux (Ot), un oxygène ($O_{\mu 2}$), deux de type ($O_{\mu 3}$) et un de type ($O_{\mu 5}$), comme montré dans le **schéma 3.4**.

- Environnement 2:

Chaque atome métallique (Mo_2) est entouré de 2deux oxygènes terminaux (Ot), trois de type ($O_{\mu 2}$) e tun de type ($O_{\mu 5}$), comme montré dans le **schéma 3.5**.

- Environnement 3:

Chaque atome métallique (Mo_1) est entouré d'un oxygène terminal (Ot), un de type ($O_{\mu 2}$), deux de type ($O_{\mu 3}$), et deux de type ($O_{\mu 5}$), comme montré dans le **schéma 3.6**.

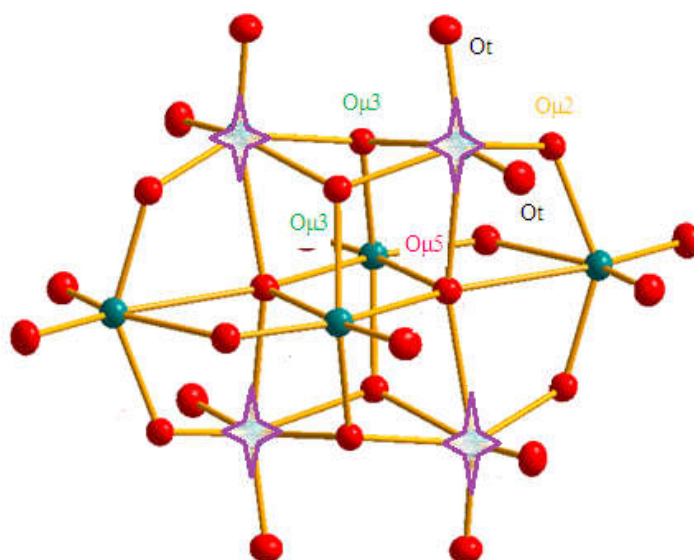


Schéma 3.4 Représentation de l'environnement 1

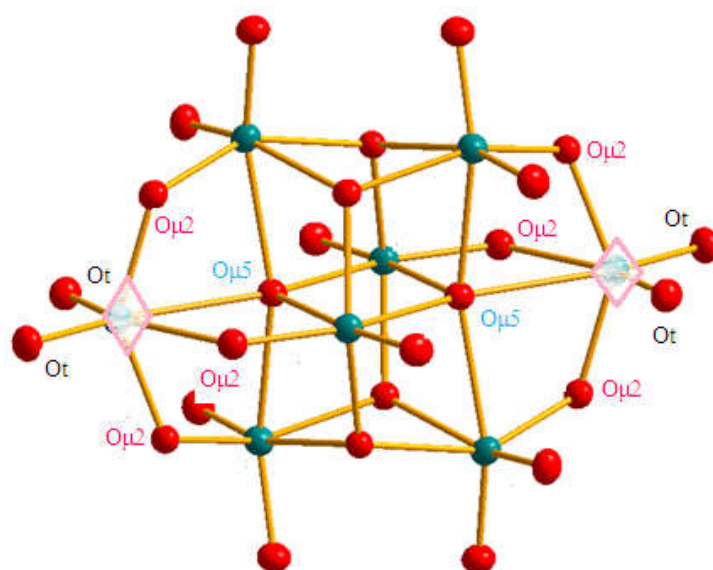


Schéma 3.4 Représentation de l'environnement 2

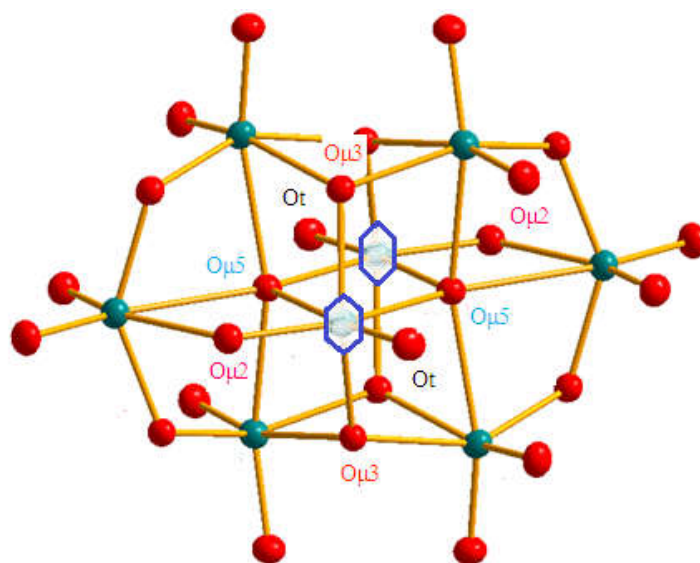


Schéma 3.6 Représentation de l'environnement 3

La numérotation des atomes dans $\beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$ est présentée sur la **figure 3.3**. Les distances Mo—O sont alors de 4 types :

a- le premier concerne les oxygènes terminaux qui se trouvent à une distance de [1.69019(9) – 1.7219(9) Å] du molybdène dans l'anion $[Mo_8O_{26}]$.

b- le deuxième type concerne les oxygènes qui sont communs à deux octaèdres et qui présentent une longueur Mo–O μ_2 de [1.761(8) – 2.276(9) Å] dans l'anion $[Mo_8O_{26}]$.

c- Mo–O μ_3 sont caractérisés par une distance entre [1,948(9) – 2,330(9) Å] dans l'anion $[Mo_8O_{26}]$.

d- le dernier type concerne les distances Mo–O μ_5 qui sont de [2,169(9) – 2,475(9) Å] dans l'anion $[Mo_8O_{26}]$.

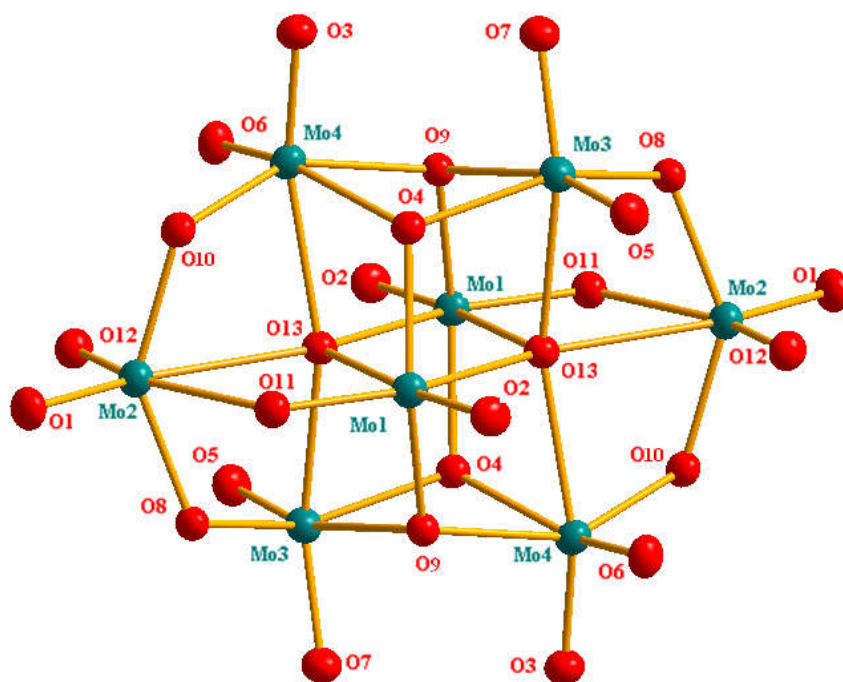


Figure 3.3 Numérotation des atomes dans le $\beta-[Mo_8O_{26}]$

La plus courte distance dans les contacts anion-anion est observée entre les oxygènes terminaux d'une même chaîne. Elle est de 2.926 Å et indique de faibles interactions intra-chaînes si on tient compte de la somme des rayons de Van der Waals O---O = 2.8 Å représenté en **figure 3.4**.

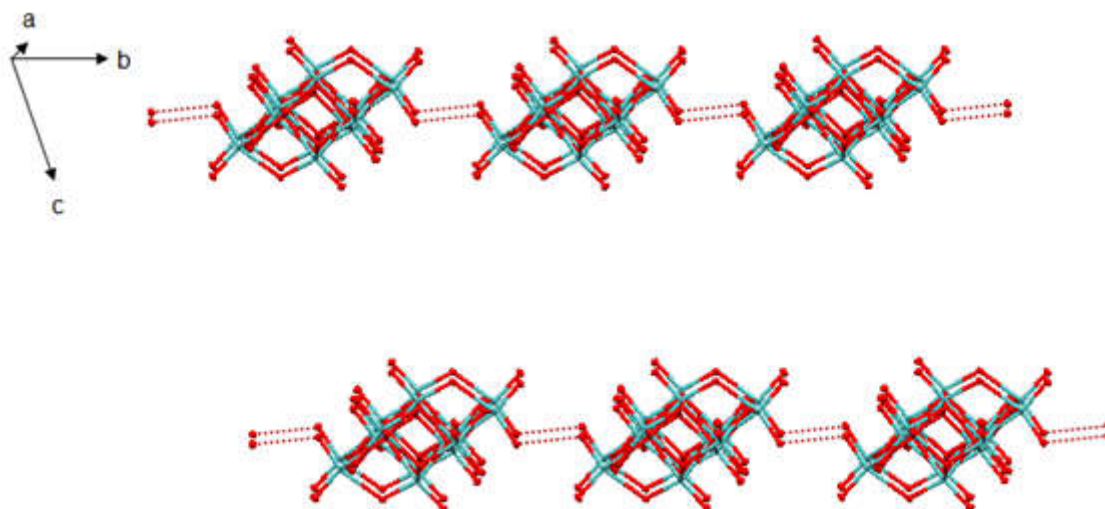


Figure 3.4 Représentation de la double chaîne unidimensionnelle parallèle au plan (bc) .

Les molécules organiques sont omises pour plus de clarté

Dans le composé (3), les entités $(C_{14}H_{16}N_2)$, $(C_{14}H_{17}N_2)^+$ et $(C_{14}H_{18}N_2)^{2+}$ forment avec leurs équivalents une chaîne régulière quasi-monodimensionnelle. Elles présentent en effet un empilement en zig-zag le long de la direction c .

Les contacts inter-cations et intra-chaînes dans la chaîne organique sont de l'ordre de 1.877 Å pour N---H et 2.584 Å pour C---H ; ces interactions sont très fortes si on tient compte de la somme des rayons de Van der Waals qui sont de 2.74 Å pour N---H et 3.05 Å pour C--H.

Le deuxième type d'interactions dans la chaîne organique, les contacts intra-cations et inter-chaînes sont de l'ordre de 2.015 Å de type N---H ; ces interactions sont également très fortes si on tient compte de la somme des rayons de Van der Waals qui sont de 2.74 Å. Les interactions sont indiquées dans la **figure 3.5**.

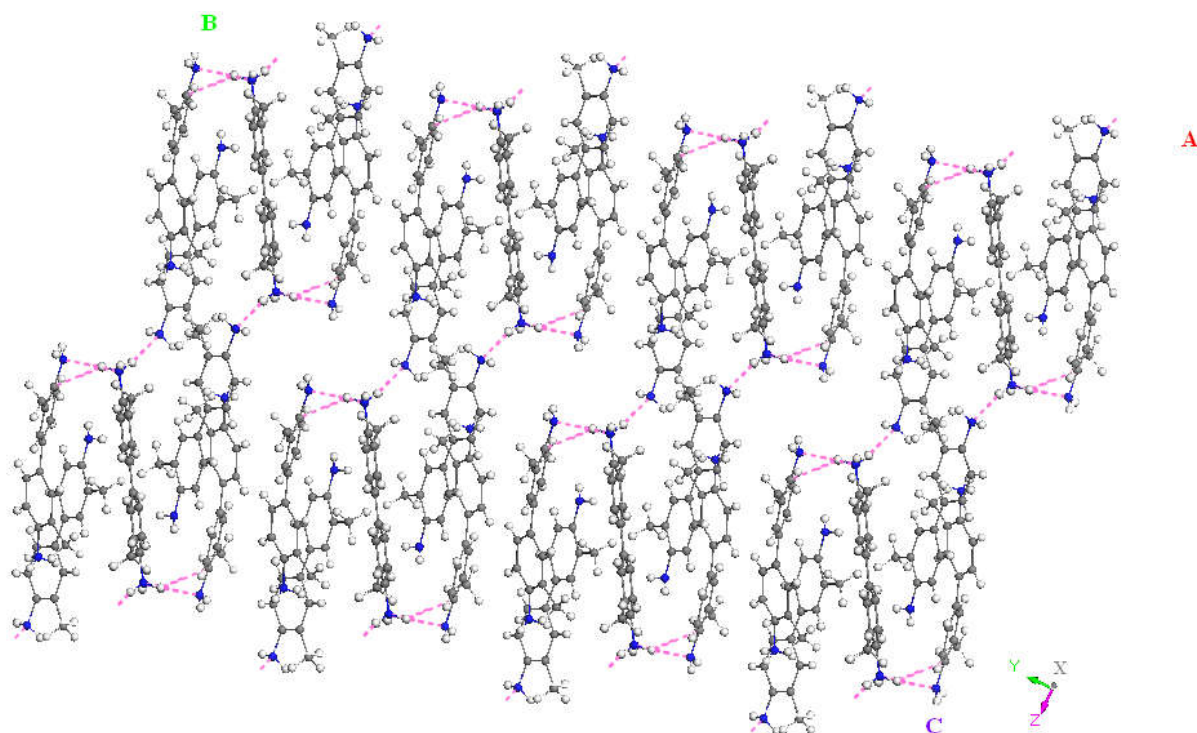


Figure 3.5 Empilement et contacts cations-cations des molécules organiques

Dans les contacts cation-anion, nous constatons qu'ils sont de deux types:

- des interactions de Van der Waals entre les oxygènes terminaux et les hydrogènes (la somme des rayons de Van der Waals $O_t \cdots H = 2.6 \text{ \AA}$).
- des liaisons hydrogène entre les oxygènes pontant $O_\mu \cdots H$, de 2.28 \AA .

La **figure 3.6** montre les différents contacts observés et sur le **tableau 3.2**, nous avons reporté les interactions les plus significatives.

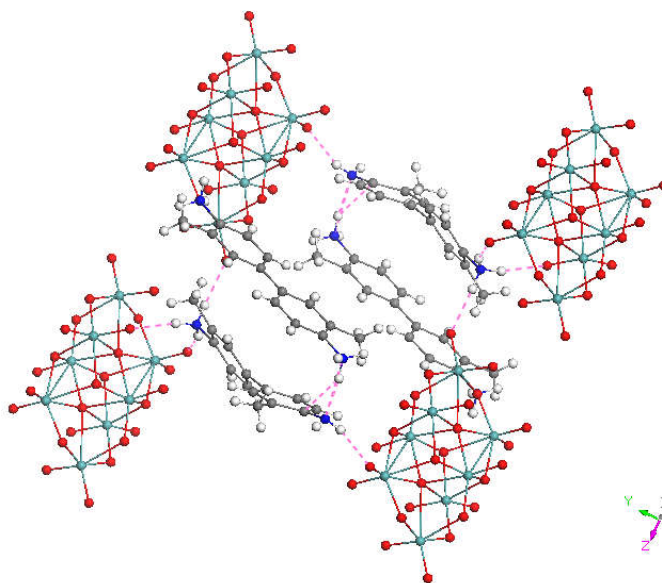


Figure 3.6 Les interactions N-H...O entre cations organiques - anions inorganiques

Tableau 3.2 Les interactions les plus significatives dans la cohésion du réseau

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
N101—H10A...O4 ⁱ	0.88	2.22	3.060 (3)	159
N101—H10B...N301 ⁱ	0.88	2.56	2.899 (3)	104
N115—H11A...O12 ⁱⁱ	0.88	2.55	3.327 (3)	147
N201—H20A...O6 ⁱⁱⁱ	0.88	2.40	3.035 (3)	130
N201—H20B...O11 ^{iv}	0.88	2.53	3.388 (3)	166
N215—H21A...O5 ^v	0.91	2.03	2.888 (3)	158
N215—H21B...O2 ^v	0.91	2.46	2.785 (3)	101
N215—H21B...O3 ^v	0.91	1.98	2.878 (3)	171
N215—H21C...O1 ^{vi}	0.91	2.07	2.978 (3)	173
N301—H30A...O6 ^{iv}	0.88	2.59	3.024 (3)	112
N301—H30A...O8 ^{iv}	0.88	2.00	2.786 (3)	148
N301—H30B...N101 ⁱ	0.88	2.30	2.899 (3)	126
C108—H10D...O2 ^{vii}	0.98	2.45	3.382 (3)	158
C108—H10E...O8 ⁱⁱⁱ	0.98	2.56	3.396 (3)	144

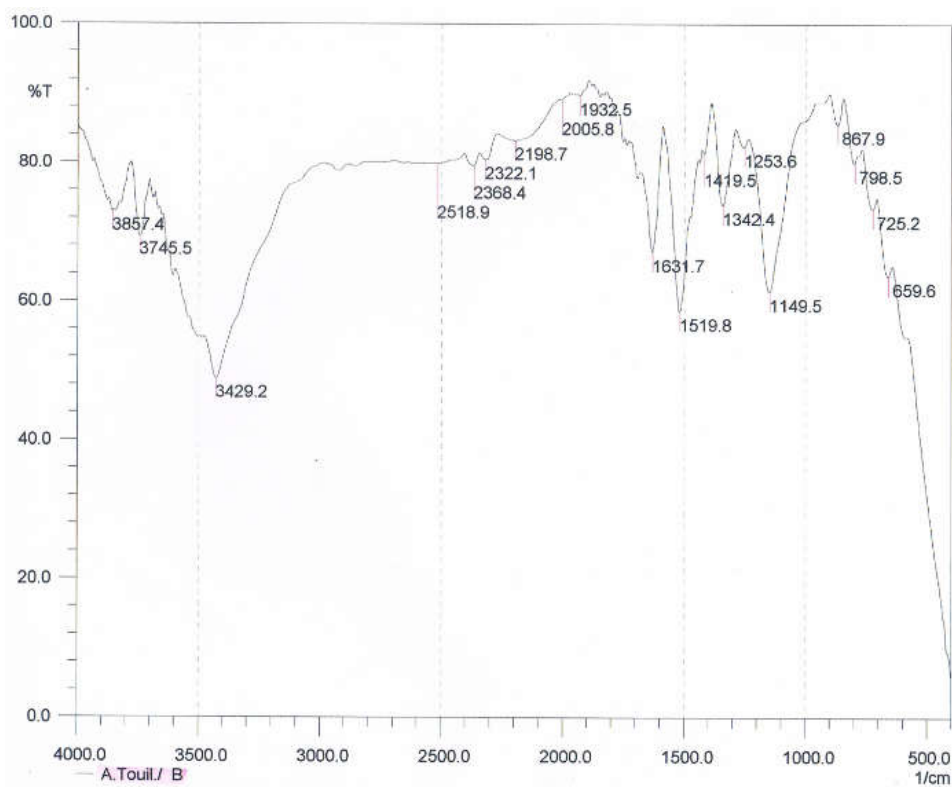
D'après les valeurs dans ce tableau, nous notons l'existence de nombreux contacts courts, inférieurs à la somme des rayons de VDW entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène, traduisant ainsi de fortes interactions intra-chaînes et quelques interactions inter-chaînes.

3.2.3 Propriétés spectrales

a) Caractérisation par IR

Les spectres IR sont enregistrés à température ambiante entre $[4000 - 400 \text{ cm}^{-1}]$ en pastilles KBr sur spectromètre à transformée de fourier.

Nous présentons les spectres IR du composé synthétisé $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$ et du réactif tolidine $(C_{14}H_{16}N_2)$. Les deux spectres, celui du réactif en **figure 3.7.a** et celui du composé synthétisé en **figure 3.7.b**, présentent des différences évidemment.



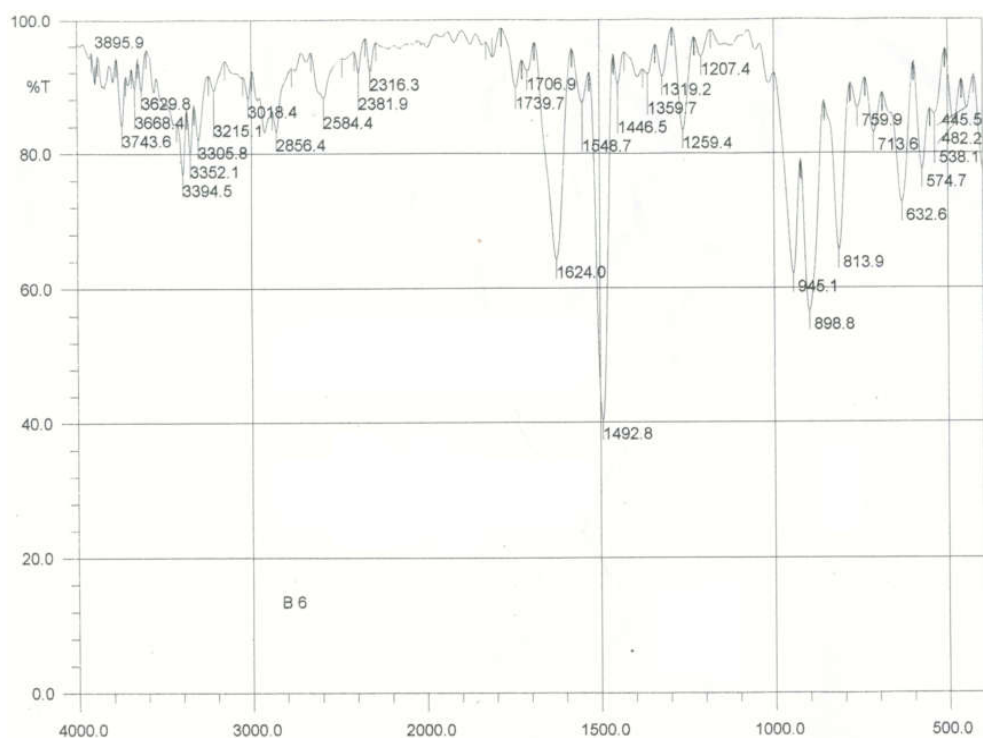


Figure 3.7 Spectres IR réalisés en pastilles de KBr

(a) Spectre IR du réactif tolidine ($C_{14}H_{16}N_2$)

(b) Spectre IR du composé 3 synthétisé $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$

Nous avons caractérisé chacune des raies du composé synthétisé comme suit:

- $538.1-574.7\text{ cm}^{-1}$: bande de vibration d'élongation de la liaison pontante Mo—O—Mo hors du plan [6].
- $632.6-713.6\text{ cm}^{-1}$: bande de vibration d'élongation de la liaison pontante Mo—O—Mo dans le plan [6].
- $813.9-898.8-945.1\text{ cm}^{-1}$: bande de vibration d'élongation de la liaison Mo—O molybdène-oxygène terminal.
- $1492,8\text{ cm}^{-1}$: bande de vibration d'élongation de la liaison C=C (noyau aromatique).
- 1624 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison C—N (amine).
- 3394.5 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de NH_2 .
- 3018.4 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison N—H dans le plan (du cation NH_3^+).

b) Caractérisation par UV visible

Le spectre UV-visible, en **figure 3.8**, enregistré dans une solution de DMSO présente :
- une bande à 300 nm correspondant à un transfert de charge des oxygènes vers les métaux Mo ^[7].

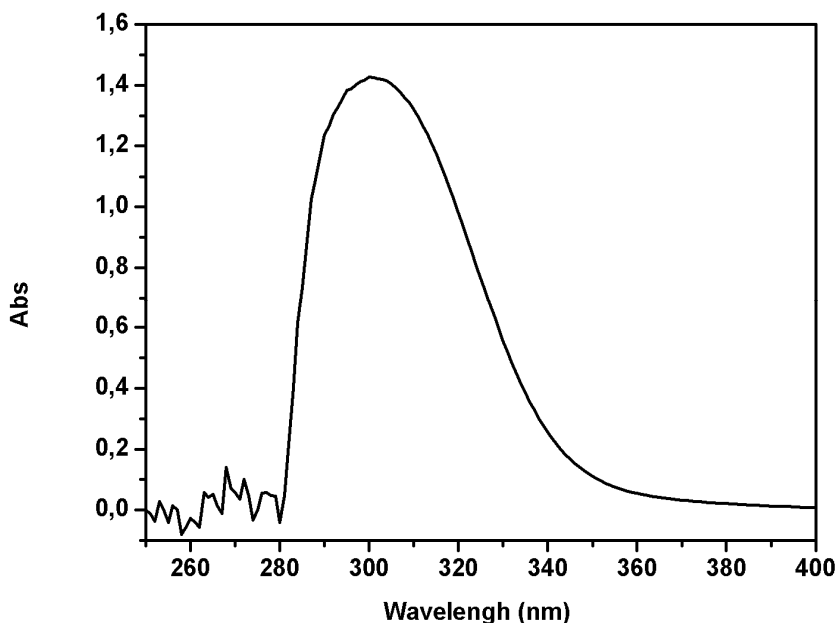


Figure 3.8 Spectre UV- visible du composé 3 enregistré dans le DMSO

c) Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Le spectre RMN 1H du composé 3, en **figure 3.9**, a été enregistré sur un spectromètre Bruker Avance DPX à 250 MHz dans DMSO- d_6 . Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Le spectre RMN 1H présente trois différents pics correspondant aux protons aromatiques, aux protons liés à l'azote et aux protons du méthyle. La présence du signal multiplet enregistré entre 7.25 - 6.82 ppm correspond aux protons aromatiques. Un pic large à 4.1 ppm est celui des groupements NH_2 et NH_3^+ . Un singulet attribué aux protons de méthyle est observé à 2.15 ppm.

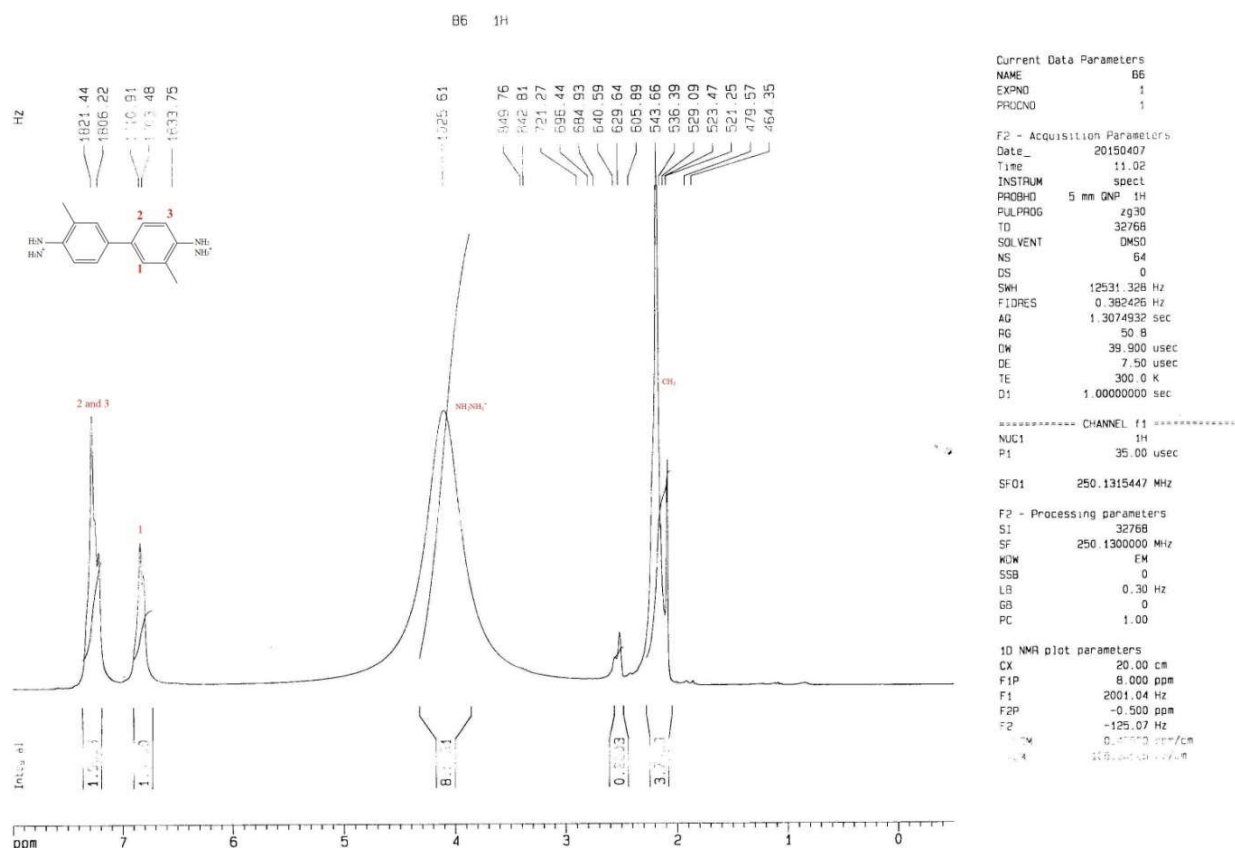


Figure 3.9 Spectre RMN 1H (250 MHz, $DMSO-d_6$) du composé 3.

d) Voltamétrie cyclique

L'étude électrochimique du composé 3 est réalisée par voltamétrie cyclique, à différentes vitesses de balayage, en milieu électrolytique constitué du solvant, le $DMSO$, et de l'électrolyte-support, $LiClO_4$ 0,1 M. Les voltamogrammes tracés entre 800 et 200 mV et représentés en **figure 3.10.a**, montrent deux pics réversibles I et II dont les valeurs des potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ sont respectivement 608,5 mV et 439,5 mV par rapport à l'électrode de référence utilisée. Ces pics réversibles correspondent à un processus monoélectronique du métal Mo [8] et sont attribués à la transformation rédox des fragments $\beta[Mo_8O_{26}]^{4-}$. Les deux processus de réduction, selon le potentiel imposé, peuvent correspondre aux transformations $Mo^{VI} \rightarrow Mo^V$ et $Mo^V \rightarrow Mo^{IV}$ [9].

En augmentant la vitesse de balayage de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à $400 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (**figure 3.10.b**), les valeurs des potentiels de pics d'oxydation et de réduction varient progressivement : les pics

cathodiques se déplacent vers des potentiels plus négatifs et les pics anodiques correspondants, vers des potentiels plus positifs : la différence entre potentiel du pic anodique et potentiel du pic cathodique $E_{pa} - E_{pc}$ augmente. La courbe des densités de courant i_a et i_c en fonction de la vitesse de balayage est une droite confirmant un processus contrôlé par le transfert de charge et non par la diffusion.

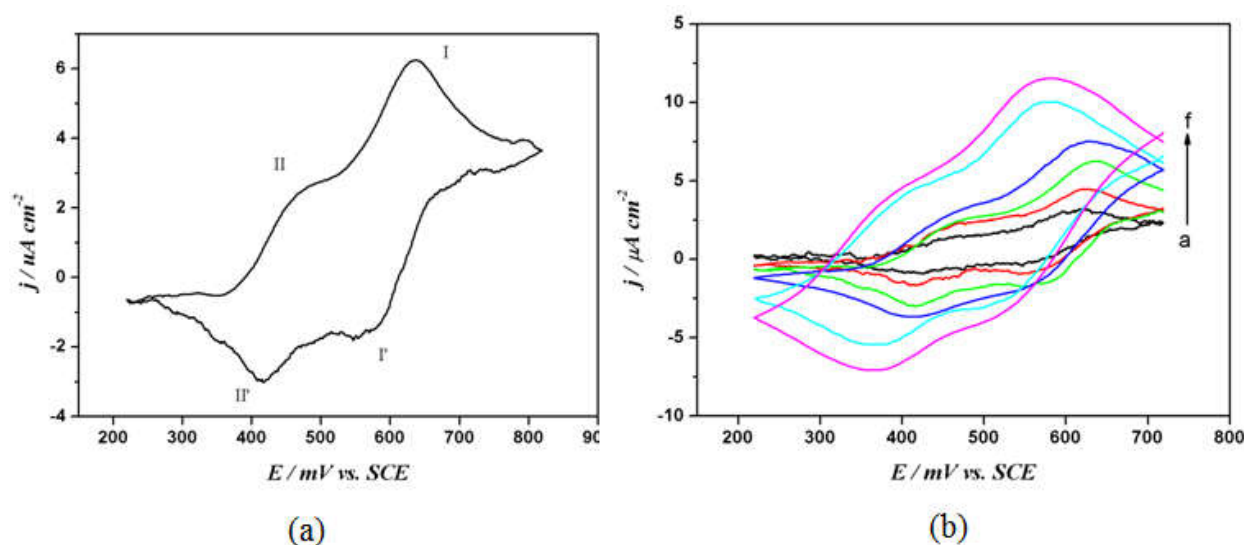


Figure 3.10 Voltammogrammes du composé **3** dans $LiClO_4$ 0.1M/DMSO solution.

Électrode de travail: Pt. Electrode de référence: SCE. **(a)** à $v=100$ mV/s
(b) à différentes vitesses de balayage (de (a) 20, (b) 50, (c) 100, (d) 200, (e) 300 et (f) 400 mV/s).

e) Mesure des propriétés électriques

Les mesures de conductivité électriques ont été réalisées au laboratoire de Physique des Couches Minces et Interfaces de l'université Frères Mentouri-Constantine 1. Elles sont réalisées par la méthode des deux points sur une pastille du composé entre la température ambiante et 303°K. Les valeurs du courant I en fonction de la tension appliquée sont montrées dans le **tableau 3.3**.

Tableau 3.3 Valeurs du potentiel V et de l'intensité I

à $T=30\text{ C}^\circ$ (dark)		à $T=30\text{ C}^\circ$ (photon)	
V (Volt)	I (nA)	V (Volt)	I (nA)
2.4	0.331	2.1	0.376
3.1	0.362	3.3	0.497
4.1	0.403	4.7	0.538

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension I-V. En variant la tension de polarisation de 0 à 40V, le courant qui circule dans l'échantillon est enregistré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à 10^{-12} A.

Les courbes I-V nous servent pour calculer approximativement la résistance de l'échantillon à partir de la pente de la courbe linéaire, comme montré dans la figure 3.11. Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique R de l'échantillon et des paramètres géométriques comme la distance inter-électrodes L et l'épaisseur d de la pastille. La conductivité σ est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{L}{S} \right) \left(\frac{1}{R} \right)$$

La courbe $I = f(V)$ est linéaire; sa pente $\Delta I/\Delta V$, est égale à $0.11 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}$ indiquant ainsi une résistance de $0.11 \cdot 10^9 \Omega$. D'après la valeur de la résistance mesurée dans l'échantillon, on peut supposer que ce matériau est très résistif.

La conductivité à 30°C est $\sigma_{303\text{ K}} = 7.37 \cdot 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$ correspondant à des composés semi-conducteurs à large gap.

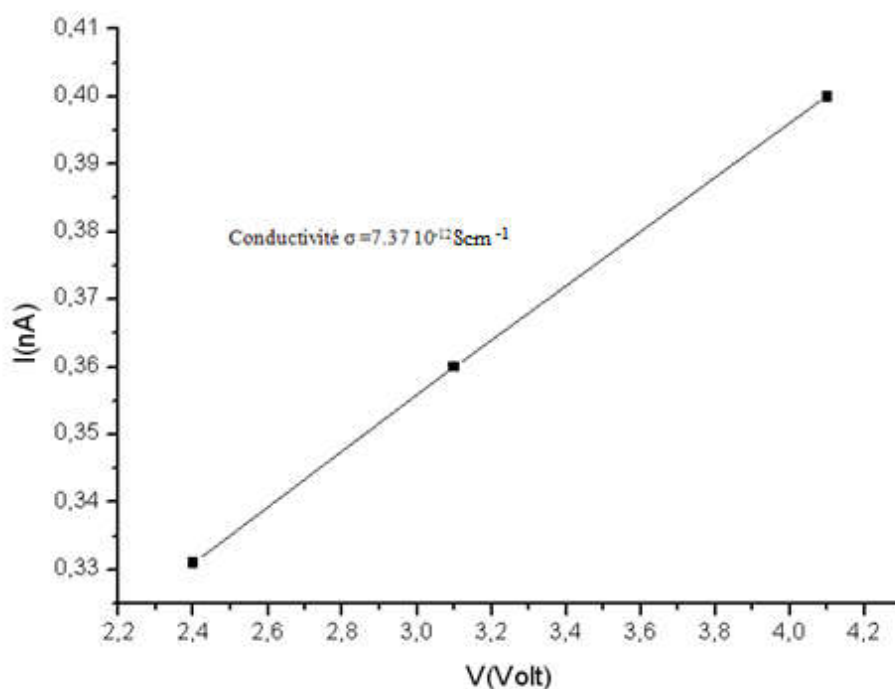


Figure 3.11 Courbe $I=f(V)$ du composé 3

En variant la température de l'échantillon de 30-80°C par pas de 10°C, nous avons déterminé la conductivité comme résumé dans le **tableau 3.4**.

Comme on peut le voir, la conductivité est pratiquement insensible à la température ; elle varie légèrement tout en restant dans le même ordre de grandeur. Ceci traduit encore le caractère résistif du matériau et son large gap. Cette conclusion est confortée aussi par l'insensibilité du matériau à l'effet de l'éclairement comme on peut le déduire à partir des valeurs de σ_{phot} dans le **tableau 3.4**.

Tableau 3.4 Valeurs de σ_{dark} et σ_{phot} en fonction de T.

T(c°)	$\sigma_{\text{dark}} (\text{Scm}^{-1})$	$\sigma_{\text{phot}} (\text{Scm}^{-1})$
30	$7.37 \cdot 10^{-12}$	$1.20 \cdot 10^{-11}$
40	$3.98 \cdot 10^{-11}$	$2.44 \cdot 10^{-11}$
50	$1.67 \cdot 10^{-10}$	$1.68 \cdot 10^{-11}$
60	$3.55 \cdot 10^{-11}$	$1.61 \cdot 10^{-11}$
70	$2.58 \cdot 10^{-11}$	$1.67 \cdot 10^{-11}$
80	$3.84 \cdot 10^{-11}$	$2.486 \cdot 10^{-11}$

f) Calcul du gap optique

Le spectre UV est enregistré à l'aide d'un appareil spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau, «PC SHIMADZU 3101», piloté par un logiciel qui donne directement le spectre représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ à 2500 nm avec une résolution de 5 nm.

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, connaissant l'épaisseur de la pastille de l'échantillon, on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Ce coefficient est déduit du spectre de transmission en appliquant la loi de Beer-Lambert :

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{où:} \quad \alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$$

avec : d : épaisseur de l'échantillon, T : transmission mesurée.

A partir d'un spectre de transmission dans le visible, on peut déterminer le gap optique.

Pour un gap indirect, comme celui du composé (3), le gap (E_g) est relié au coefficient par la relation suivante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

Avec : A : constante, E_g [eV] : gap optique, $h\nu$: énergie d'un photon

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$, sachant que :

$$h\nu (\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda (\text{eV})}$$

et que l'on extrapole la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient ainsi la valeur du gap indirect E_g , comme relaté sur la **figure 3.12**.

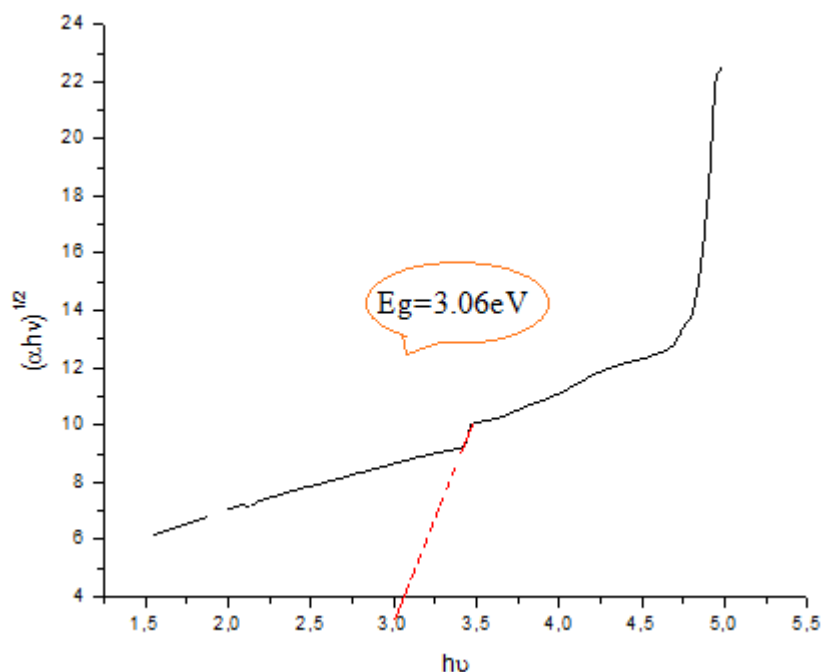


Figure.3.12 Détermination du gap optique pour le composé (3).

3.3 Etude théorique dans le cadre de la DFT

Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales et physiques d'une famille de deux composés constituées d'entités $\beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$; le premier est le composé (3) $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$ et le deuxième, le composé (4) ou $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$ que nous avons également synthétisé [10]. Nous avons étudié la cristallographie de ce type de composés et trouver une corrélation avec leur structure électronique pour rationaliser leurs propriétés physiques. L'étude est réalisée à l'état solide dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

3.3.1 Description cristallographique

Ces deux composés (3) et (4) sont de même stoechiométrie de l'anion, différents seulement par la nature du cation. La charge des ions est identique dans les deux composés. Le premier cristallise dans le système triclinique avec un seul motif élémentaire et le deuxième, dans le système monoclinique avec deux motifs élémentaires. Leurs structures cristallines sont représentées sur les **figures 3.2 et 3.13** respectivement. Elles se caractérisent par la présence de chaînes organiques isolées dans le réseau des anions minéraux, leur

Chapitre 3 : $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)$ [β - Mo_8O_{26}]

conférant un caractère quasi-monodimensionnel. Ceci a pour conséquence de faibles interactions entre les deux entités organiques et inorganiques. L'unité asymétrique pour le composé (3) contient un anion et cinq fragments organiques, et pour le composé (4), deux anions et huit fragments organiques.

Les géométries cristallines sont comparées dans le **tableau 3.5**. La numérotation des atomes et les longueurs de liaisons sont regroupées en **annexe 1**, comme pour chaque structure de ce mémoire (1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5).

Tableau 3.5 Données cristallographiques.

Code	(3)	(4)
Formule	$C_{70}H_{82}Mo_8N_{10}O_{26}$	$C_{48}H_{128}Mo_{16}N_8O_{52}$
Mr g/mol	2246.98	3184.62
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P-1	$P2_1$
a Å	11.5453(15)	10.7150
b Å	11.6342(15)	22.8880
c Å	15.2755(19)	19.9340
α°	72.375(5)	-
β°	79.327(5)	96.91
γ°	86.852(6)	-
Z	1	2
Volume Å ³	1921.7(4)	4853.20

D'après la **figure 3.13** représentant la maille du composé (4), la structure peut être caractérisée par la présence de deux chaînes qui s'empilent en alternance le long de la direction **b** du réseau et se développent le long de l'axe **c** du système cristallin. Une chaîne purement organique présente un empilement en zig-zag des entités "tétraéthylammonium" le long de la direction **c**, et la deuxième se caractérise par une alternance des entités organiques $[(C_2H_5)_4N]^+$ et $[NH_4]^+$ et inorganiques $[Mo_8O_{26}]^{4-}$.

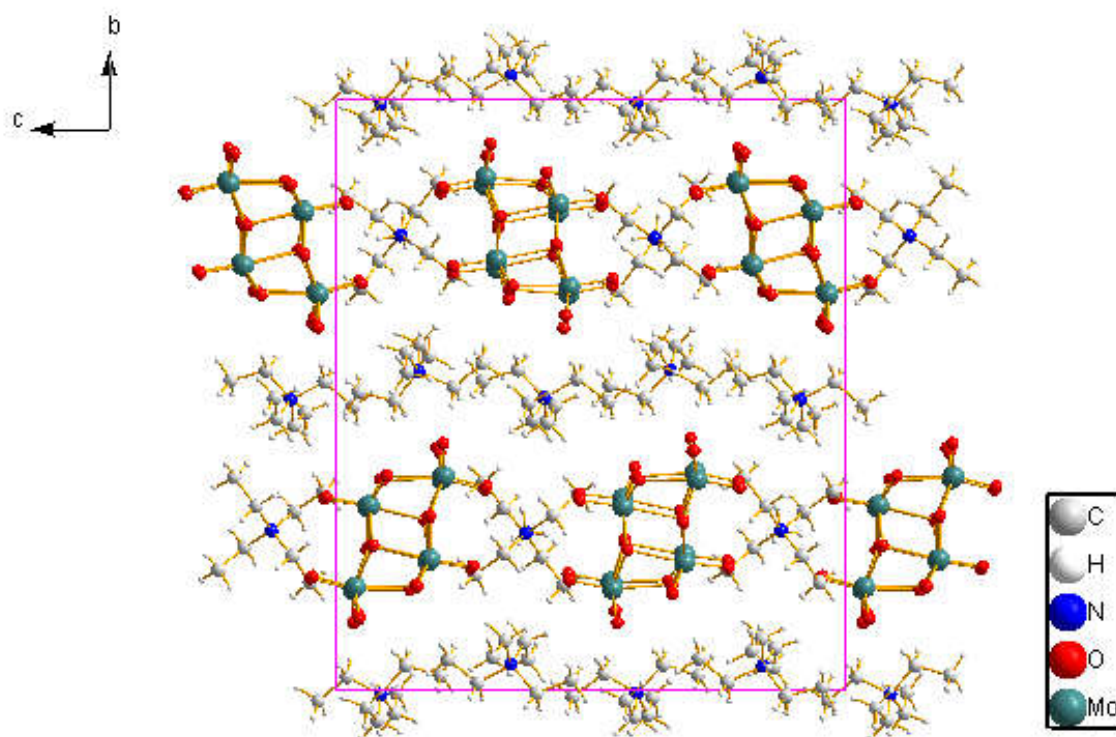


Figure 3.13 Vue en perspective du contenu de la maille du composé (4)

Dans le composé (4), les cations $[(C_2H_5)_4N]^+$ forment avec leurs équivalents, deux chaînes régulières quasi-monodimensionnelles ; la première chaîne présente en effet un empilement en zig-zag le long de la direction c ; la deuxième est constituée des cations $[(C_2H_5)_4N]^+$ et $[NH_4]^+$, isolés par l'isopolyanion $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ comme représentées sur la **figure 3.14** avec une séquence d'empilement du type A B A B.

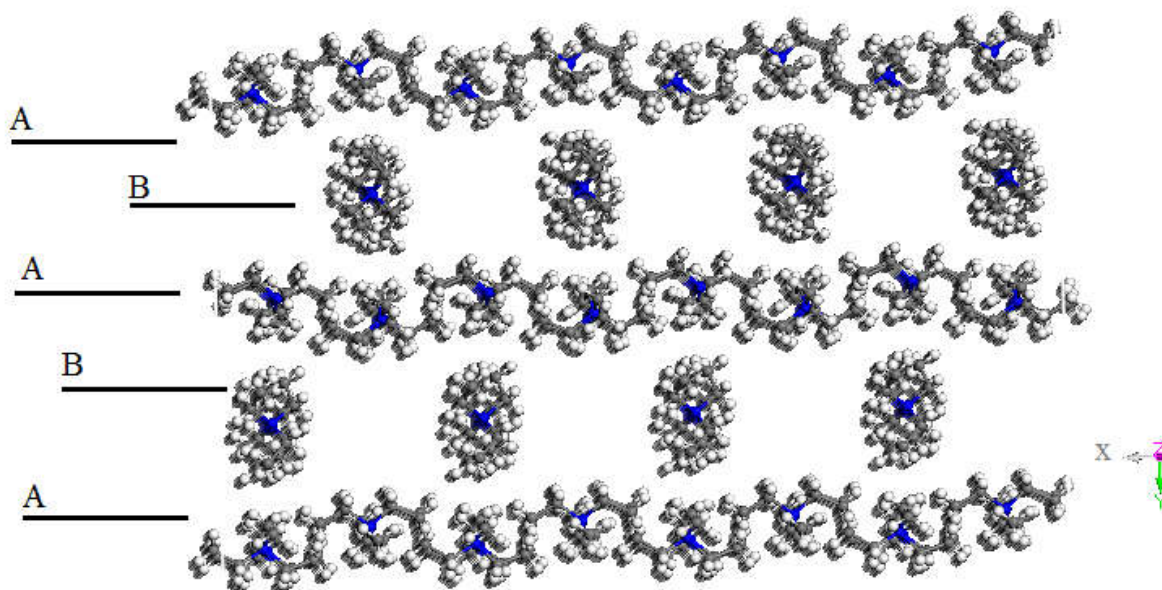


Figure 3.14 Empilement des molécules organiques dans $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$

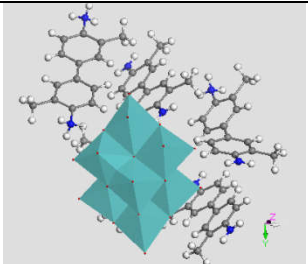
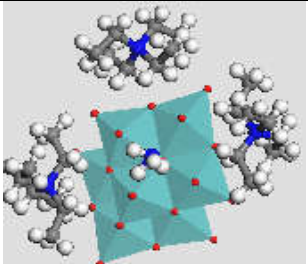
3.3.2 Détails des calculs

Pour étudier la propriété de conduction de ces composés, nous avons effectué un calcul de densité d'états DOS à partir des coordonnées atomiques obtenues lors de la résolution structurale de $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$ (3) et $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$. Nous avons utilisé, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), différentes approches : l'approximation des gradients généralisés (*GGA*)^[11] avec la fonctionnelle (*PW91*) et l'approximation de la densité Locale (*LDA*)^[12] avec la fonctionnelle (*PWC*) en base double numérique (*DN*), avec un "cutoff orbital" de moyenne qualité sur ce type de composés.

3.3.3 Résultats et discussion

Pour éviter la surcharge, nous n'avons présenté que les schémas obtenus dans l'approximation LDA. Les valeurs obtenues dans le cadre GGA sont reportées numériquement sur le **tableau 3.6**.

Tableau 3.6 Représentations des valeurs de la Zone interdite

Structures	Paramètre (Å)	Courtes interactions org-inorg(Å)	Gap _{exp} (eV)	LDA Gap (eV)	GGA Gap (eV)
 $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2$ $(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$	a = 11.5453 b = 11.6342 c = 15.2755	Ot---H = 1.98 Ot---H = 2.56	3.06	3.4	4.1
 $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)$ $\beta-[Mo_8O_{26}]$	a = 10.715 b = 22.888 c = 19.934	Ot---H = 2.000 Ot---H = 2.089	2.40	2.36	2.58

Pour chacun des composés, nous avons étudié la propriété de conduction (Valeurs de la Zone interdite) dans le cadre de l'approximation locale (LDA) et dans celui du gradient généralisé (GGA) (voir **Annexe 2**), les valeurs sont représentées sur le **tableau 3.6**.

Les résultats obtenus pour ces deux composés montrent que les valeurs du gap calculé dans le cadre de la GGA sont surestimées par rapport à l'approximation LDA. Nous remarquons par ailleurs que plus la valeur moyenne de la distance Ot---H est grande, plus le gap augmente.

3.3.4 Propriétés électroniques

Pour déterminer la nature des états responsables dans le caractère conducteur de ces composés, nous nous sommes intéressés à l'étude des structures de densités d'états partiels.

a) Structure de la densité d'états du sous-réseau organique

Pour décrire la nature des entités responsables ou à l'origine de la propriété de conduction de ces composés, une étude du sous-réseau organique a été entreprise.

On rappelle que le diagramme de densité d'états représente le nombre de niveaux orbitaux par maille élémentaire des entités organiques en fonction de l'énergie E.

L'allure obtenue est représentée sur les **figures 3.15** et **3.16** pour les densités d'états partiels respectivement pour les composés (3) et (4).

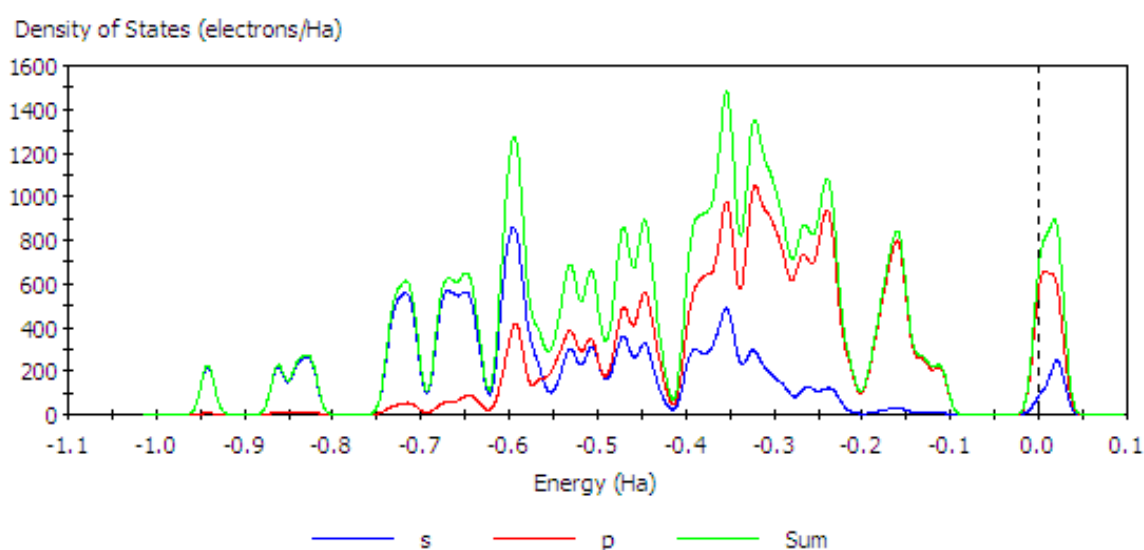


Figure 3.15 Projection de la densité d'états partiels de $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)$

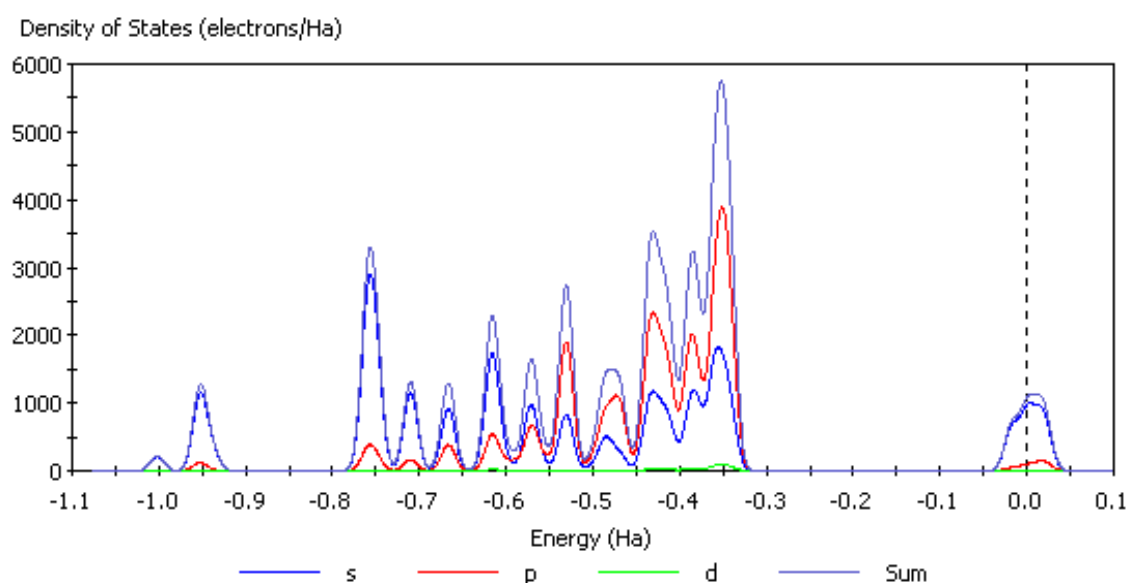


Figure 3.16 Projection de la densité d'états partiels de $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)$

Dans le sous-réseau organique du composé (3), la densité d'états partiels en **figure 3.15** est constituée de plusieurs pics relatifs à la bande énergétique comprise entre [-0.4Ha à -0.1Ha]. Elle est constituée d'un mélange d'orbitales s et p. Un deuxième pic constitué d'orbitales p majoritaires, à moitié plein apparaît entre [-0.05Ha à 0.1Ha].

La densité (DOS) d'états partiels du composé (4) est représentée sur la **figure 3.16**. Elle est constituée d'un mélange d'orbitales s et p et s'étend de [-0.5Ha et -0.3Ha]. Un deuxième pic apparaît entre [-0.5Ha à 0.1Ha]. Nous remarquons que le caractère p prédominant dans le premier pic se transforme en un caractère prédominant s au niveau de Fermi.

Remarquons que dans le sous-réseau organique du composé (3), le niveau de Fermi est peuplé essentiellement d'états p ; c'est le caractère p qui est responsable dans la propriété de conduction. Dans le cas du composé (4), c'est le caractère s qui l'emporte.

b) Etude de la densité d'états après interactions avec la partie inorganique

La partie organique peut-elle influencer l'allure de la densité d'états calculée précédemment ?

Vu précédemment, les états sont de type p pour le composé (3) et s pour le composé (4). Pour déterminer la nature des états responsables dans le caractère conducteur après interactions avec la partie inorganique, nous nous sommes intéressés à l'étude des densités d'états.

L'allure des densités d'états prennent la forme représentée sur les **figures 3.17** et **3.18** pour (3) et (4) respectivement.

Le premier massif se déplace vers le niveau de Fermi, alors que le deuxième pic se dépeuple traduisant un gap de 3.06 eV pour le composé (3) et 2.36 eV pour (4) conférant une plus grande stabilité au composé étudié. Ainsi, le niveau de Fermi coupe la première bande de valence et indique un composé semi-conducteur.

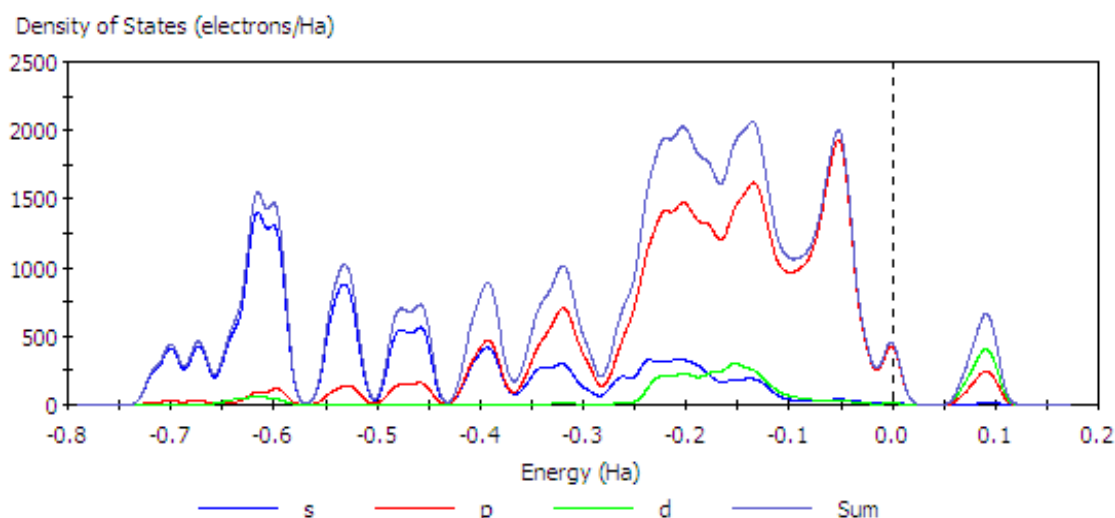


Figure 3.17 Projection de la densité d'états partiels des atomes pour le composé (3) $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$

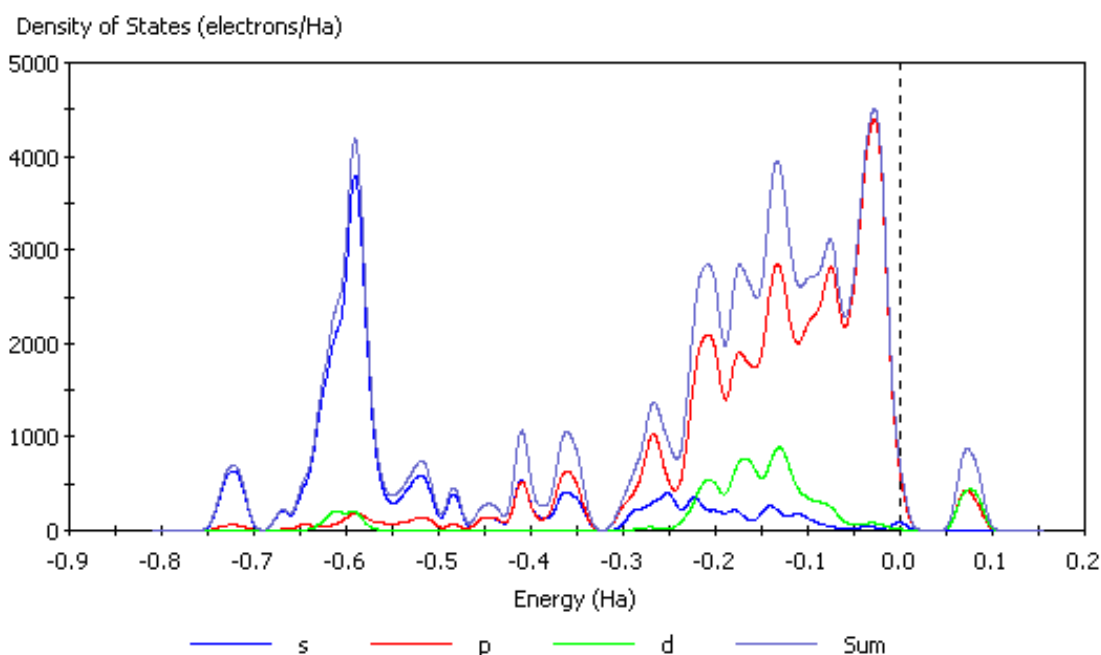


Figure 3.18 Projection de la densité d'états partiels des atomes pour le composé (4) $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$

Dans les deux composés, nous remarquons la présence de plusieurs pics relatifs à la bande énergétique comprise entre $[-0.3\text{Ha et } 0.0\text{Ha}]$, qui proviennent des niveaux orbitaux des atomes de molybdène, oxygène, azote et de carbone (**figures 3.17 et 3.18**).

A partir de la courbe de la densité d'états partiels, nous constatons au voisinage du niveau de Fermi, un mélange des orbitales s, p et d. Nous observons que la densité des états a un caractère p prédominant.

Remarquons que la propriété de conduction est due principalement à la structure des molécules organiques ; la stabilité relative quant à elle, est due à l'entité inorganique.

c) Etude de Structure de bandes dans le composé (3)

Nous avons effectué un calcul de structure de bandes à partir des coordonnées atomiques déterminées par la résolution structurale.

L'étude de la structure des bandes peut nous permettre d'identifier la direction préférentielle où se manifeste la propriété de conduction.

Structure de bandes

Les structures de bandes électroniques ont été déterminées à l'aide d'un calcul réalisé dans le cadre de l'approximation LDA. L'allure des bandes de ce composé est représentée sur la **figure 3.20** ; les bandes sont tracées selon les lignes de symétrie $G(0,0,0)$, $F(0,0,0.5)$, $Q(0,0.5,0.5)$, $Z(0,0,0.5)$, puis $G(0,0,0)$ de la première zone de Brillouin, avec un nombre limité de points k entre les lignes pour diminuer le temps de calcul.

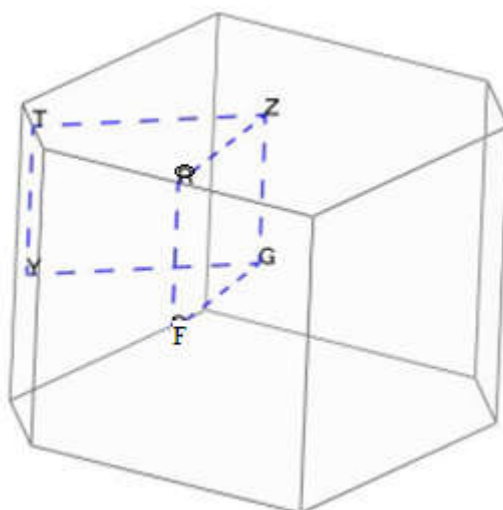


Figure 3.19 Première zone de Brillouin du système triclinique

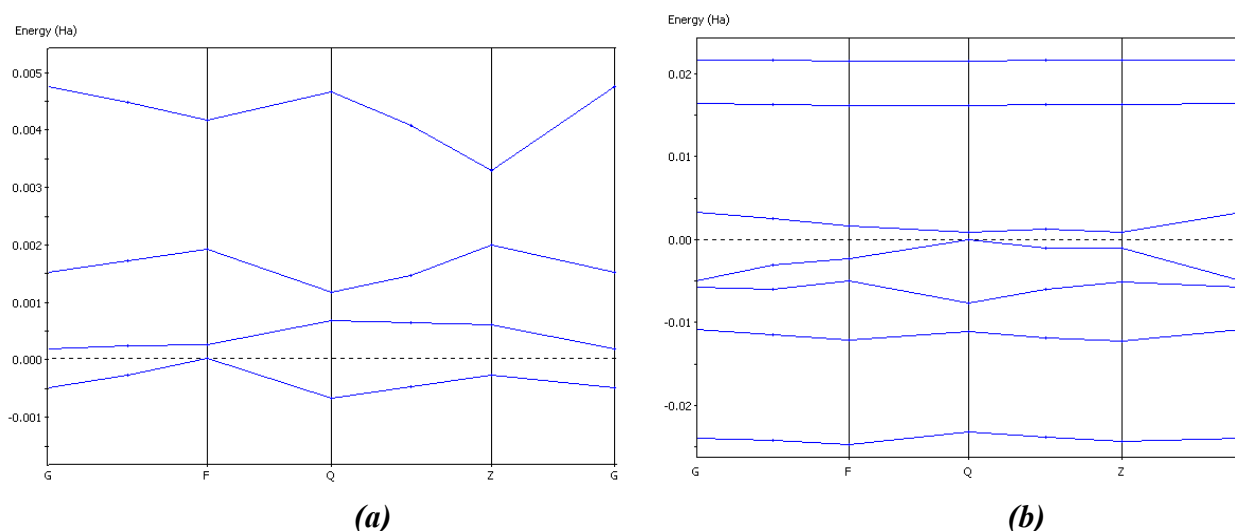
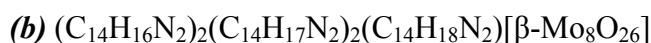


Figure 3.20 Structure de bande des composés :



Les bandes sont bien dispersées selon l'axe \vec{c} correspondant à la direction (G→Z) et la direction (F→Q). Cette allure traduit de fortes interactions entre les molécules organiques et les molécules inorganiques. Les bandes qui traversent les autres directions sont plates, les interactions sont alors faibles.

Ce calcul nous a permis de confirmer le caractère semi-conducteur du composé avec une bande interdite d'environ 3.4 eV. Ce résultat est en très bon accord avec la mesure expérimentale de 3.06 eV.

Nous constatons que, c'est la partie organique qui impose la propriété de conduction électronique. La partie inorganique sert à accélérer la mobilité électronique

3.3.5 Espèces isolées $(C_{14}H_{16}N_2)$, $(C_{14}H_{17}N_2)^+$ et $(C_{14}H_{18}N_2)^{2+}$

Les molécules de tolidine ($C_{14}H_{16}N_2$) suscitent un intérêt particulier en synthèse organique à cause de leur capacité à céder réversiblement un ou deux électrons pour obtenir un cation $(C_{14}H_{17}N_2)^+$, puis un dication $(C_{14}H_{18}N_2)^{2+}$ ^[13], comme montré dans le schéma 3.7.

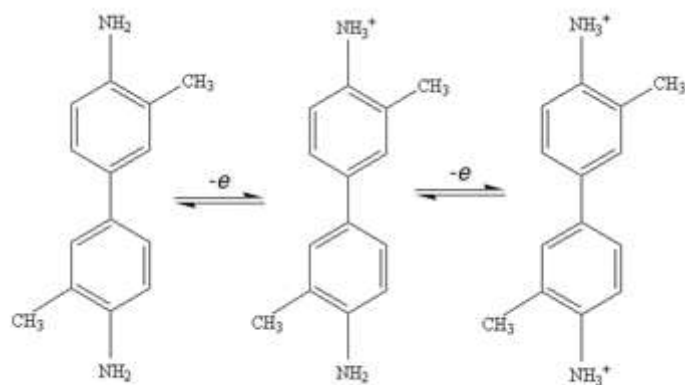


Schéma 3.7 Oxydation réversible de la tolidine ($C_{14}H_{16}N_2$)

3.3.5.1 Géométries optimisées

a) La molécule neutre ($C_{14}H_{16}N_2$)

Les résultats de l'optimisation géométrique des distances de ($C_{14}H_{16}N_2$) sont reportés dans le **tableau 3.7**.

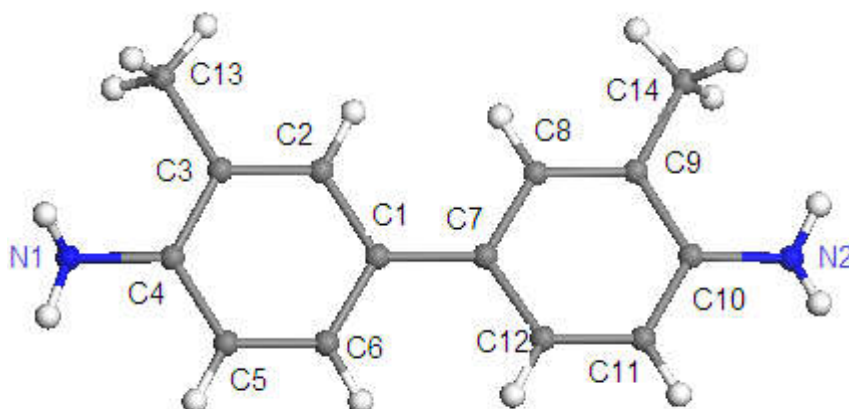


Schéma 3.8 Numérotation des atomes dans le ($C_{14}H_{16}N_2$)

Tableau 3.7. Paramètres structuraux de la molécule $(C_{14}H_{16}N_2)$ neutre optimisée, Distances en (Å)

Méthode DFT	Distances Exp(Å)	Distances Théo(Å)					
		PW91	Pb	Pbe	Blyp	Bop	Vwn-bp
C ₁ -C ₇	1.491	1.478	1.481	1.479	1.493	1.483	1.486
C ₁ -C ₂	1.404	1.410	1.411	1.411	1.410	1.412	1.413
C ₂ -C ₃	1.395	1.397	1.400	1.399	1.396	1.393	1.394
C ₃ -C ₄	1.401	1.419	1.420	1.419	1.412	1.405	1.409
C ₄ -C ₅	1.392	1.410	1.410	1.400	1.423	1.418	1.419
C ₅ -C ₆	1.385	1.393	1.395	1.395	1.401	1.397	1.399
C ₆ -C ₁	1.402	1.409	1.411	1.411	1.418	1.411	1.413
C ₄ -N ₁	1.429	1.391	1.303	1.391	1.402	1.392	1.393
C ₇ -C ₈	1.400	1.409	1.412	1.412	1.418	1.413	1.414
C ₈ -C ₉	1.394	1.397	1.399	1.398	1.401	1.397	1.399
C ₉ -C ₁₀	1.407	1.418	1.421	1.420	1.423	1.416	1.419
C ₁₀ -C ₁₁	1.393	1.408	1.412	1.412	1.412	1.407	1.409
C ₁₁ -C ₁₂	1.388	1.392	1.395	1.396	1.396	1.393	1.394
C ₁₂ -C ₇	1.406	1.410	1.411	1.411	1.417	1.412	1.413
C ₁₀ -N ₂	1.398	1.390	1.393	1.391	1.402	1.391	1.393
C ₃ -C ₁₃	1.505	1.509	1.514	1.512	1.522	1.511	1.513
C ₉ -C ₁₂	1.503	1.511	1.421	1.511	1.522	1.512	1.513

Les calculs obtenus sont en très bon accord avec la structure expérimentale du $(C_{14}H_{16}N_2)$; les longueurs de liaisons sont reproduites avec la fonctionnelle utilisée et particulièrement avec B3lyp pour laquelle les déviations entre les distances calculées et expérimentales sont inférieures à 0,02 Å.

b) Le monocation $(C_{14}H_{17}N_2)^+$

L'optimisation géométrique du monocation $(C_{14}H_{17}N_2)^+$ présente deux cycles en libre rotation et inclinés l'un par rapport, comme représenté en **figure 3.21**.

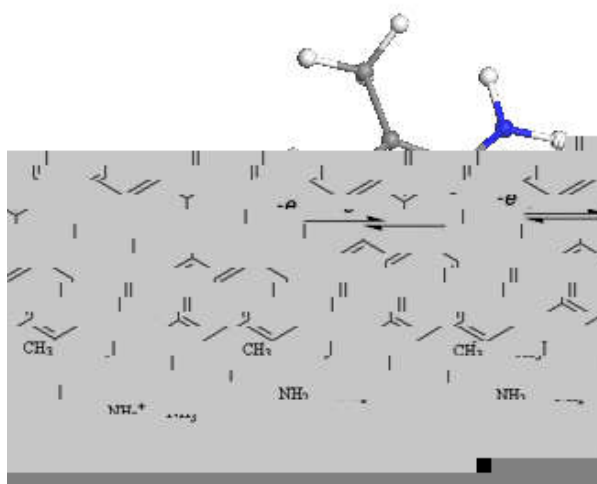


Figure 3.21 Géométrie expérimentale du monocation $(C_{14}H_{17}N_2)^+$

Les paramètres structuraux de l'optimisation géométrique sont rassemblés dans le **tableau 3.8**.

Tableau 8. Paramètres structuraux du monocation $(C_{14}H_{17}N_2)^+$ optimisés (distances en (Å))

Méthode DFT	Distances Exp(Å)	Distances Théo(Å)					
		PWC	Pb	Pbe	Blyp	Bop	Vwn-bp
Fonctionnelle		PWC	Pb	Pbe	Blyp	Bop	Vwn-bp
C ₁ -C ₇	1.481	1.443	1.481	1.478	1.486	1.490	1.480
C ₁ -C ₂	1.397	1.399	1.411	1.411	1.416	1.418	1.411
C ₂ -C ₃	1.395	1.379	1.395	1.395	1.307	1.399	1.395
C ₃ -C ₄	1.392	1.387	1.411	1.410	1.414	1.417	1.410
C ₄ -C ₅	1.388	1.370	1.420	1.420	1.424	1.427	1.420
C ₅ -C ₆	1.391	1.377	1.400	1.399	1.402	1.404	1.399
C ₆ -C ₁	1.397	1.400	1.412	1.412	1.417	1.419	1.412
C₄-N₁	1.471	1.462	1.396	1.395	1.472	1.404	1.396
C ₇ -C ₈	1.400	1.397	1.411	1.411	1.415	1.417	1.411
C ₈ -C ₉	1.396	1.375	1.395	1.395	1.398	1.399	1.395
C ₉ -C ₁₀	1.404	1.408	1.412	1.411	1.415	1.417	1.412
C ₁₀ -C ₁₁	1.396	1.397	1.422	1.423	1.425	1.427	1.422
C ₁₁ -C ₁₂	1.385	1.372	1.399	1.398	1.402	1.404	1.399
C ₁₂ -C ₇	1.398	1.396	1.411	1.412	1.416	1.417	1.411
C ₁₀ -N ₂	1.419	1.355	1.393	1.392	1.401	1.403	1.393
C ₃ -C ₁₃	1.492	1.483	1.513	1.511	1.491	1.523	1.513
C ₉ -C ₁₂	1.503	1.483	1.511	1.510	1.519	1.522	1.511

Chapitre 3 : $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)$ [β - Mo_8O_{26}]

Les distances optimisées calculées sont bien reproduites globalement. La fonctionnelle Blyp présente le meilleur accord avec la géométrie expérimentale.

distances C – N. À l'oxydation, les distances de la liaison $C_4 - N_1$ et $C_{10} - N_2$ sont les plus affectées, elles sont allongées à 1,461 Å et 1,469 Å.

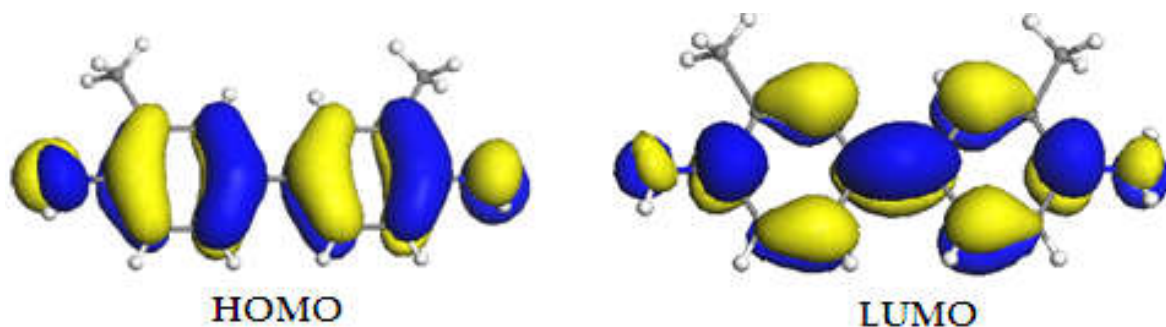


Figure 3.22 HOMO et LUMO de la tolidine ($C_{14}H_{16}N_2$)

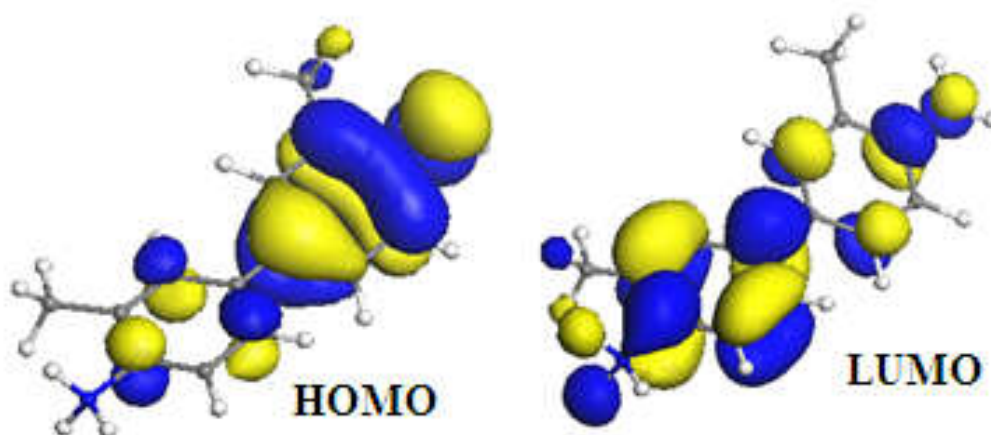


Figure 3.23 HOMO et LUMO du $(C_{14}H_{16}N_2)^+$

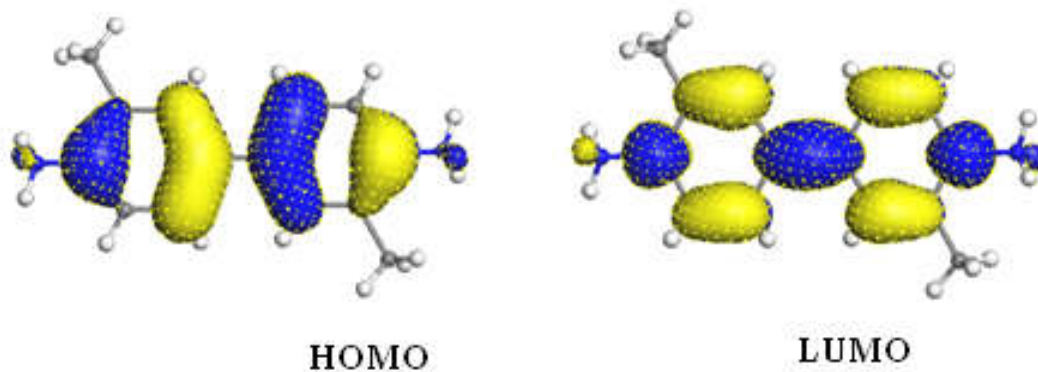


Figure 3.24 HOMO et LUMO du $(C_{14}H_{16}N_2)^{2+}$

Lors de l'oxydation de la molécule $(C_{14}H_{16}N_2)$, celle-ci subit un réarrangement géométrique des liaisons, dicté par les interactions orbitales de la HOMO, comme illustré en **figure 3.22, 3.23 et 3.24**. L'augmentation de charge provoque un allongement de la liaison $C_4 - N_1$ et $C_{10} - N_2$ de caractère antiliant.

3.4 Conclusion

Au cours de ce troisième chapitre, nous avons obtenu le composé $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$. Nous avons déterminé sa structure cristalline avec une résolution de $R = 0.0306$. Nous avons caractérisé les différentes raies de vibration du spectre IR. Le spectre UV nous a permis de calculer la valeur du gap optique $E_g = 3.06$ eV. Les mesures électriques que nous avons effectuées présentent une valeur de $\sigma_{303\text{K}} = 3.3710^{-12} \text{Scm}^{-1}$ correspondant à des composés semi-conducteurs à large gap. Nous avons identifié le transfert de charge de l'oxygène vers les centres métallique à 300 nm.

Nous avons également réalisé une étude théorique à l'aide de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de densité, au niveau moléculaire et solide, sur une famille de matériaux hybrides semi-conducteurs.

Nous constatons que lors de l'étude des propriétés structurales et physiques d'une famille de deux composés constituées d'entités $\beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$, le premier étant le composé (3) $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$ et le deuxième, le composé $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$, dans le sous-réseau organique, le niveau de fermi se déplace vers une bande d'états à caractère non liant ou instable; ces états sont principalement constitués d'orbitales p et s.

Après réaction avec la partie inorganique, le bloc à caractère liant se déplace vers l'échelle des petites énergies. Il confère à la structure une plus grande stabilité et annule le mélange orbitalaire constaté au niveau de fermi qui n'est plus constitué que d'états p pur. Les contacts Ot---H générés après réaction avec l'isopolyanion sont impliqués dans la modulation de la valeur du gap des différents composés étudiés. En effet, plus ces contacts sont courts et nombreux, plus la largeur de la bande interdite est petite.

Références

- [1] M-T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer: New York. **1983**
- [2] M. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 3055
- [3] I-P. Böschén, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 780
- [4] J. Fuchs, K-F. Jahr, *Z. Naturforsch.* **1968**, 23b, 1380
- [5] V-W. Day, M-F. Fredrich, W-G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6146
- [6] M-H. Alizadeh, A-R. Salimi, *Spectrochimica ActaPart.*, **2006**, A65, 1104–1111
- [7] L. Qiang, W. Pingfan, X. Yun, W. Yongge, G. Hongyou. *Journal of Organometallic Chemistry.* **2006**, 691, 1223–1228
- [8] Z-Y Shi, X-J Gu, J Peng, Y-H Chen. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 1996
- [9] Z. Xiao, Y. Zhu, Y. Wie, Y. Wang. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9,400
- [10] I. Zebiri, L. Bencharif, A. Direm, M. Bencharif, N. Benali-Cherif. *Acta Cryst.* **2008**, E64, m474-m475
- [11] J-P. Perdew. K.Burke, M.Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.***1996**, 77, 3865
- [12] J-P. Perdew, Y.Wang. *Phys. Rev.* **1992**, B 45, 13244
- [13] G. Smith, U-D. Wermuth, J-M.Whitec. *Acta Cryst.* **2006**, C62, 694-698

Chapitre 4

Synthèse, Etude Structurale et Spectroscopique du Trioxyde de molybdène dopés à l'hydrogène [HMoO₃]

4.1 Introduction

Le trioxyde de molybdène a fait l'objet de recherches intenses ces dernières années [1-4] à cause de ses nombreuses applications dans divers domaines. Les formes différentes du trioxyde de molybdène ont plusieurs propriétés importantes qui ont contribué à cette attention, telles que : une bonne capacité photocatalytique [5], une performance de stockage de Li [6] dans les dispositifs de batterie. Aussi, MoO_3 est largement utilisé dans l'industrie, comme catalyseurs [7], dans les sondes à gaz [8] et dans les électrodes de batteries [9].

Un autre intérêt que présente l'oxyde de molybdène est sa chimie structurale fascinante [10]. Différentes approches de synthèse ont été utilisées pour isoler des échantillons hautement cristallins [11]. Récemment, l'emploi des méthodes hydrothermales a permis d'obtenir de nouveaux produits présentant à la fois de nouvelles structures avec de nouvelles propriétés [12].

L'objectif du présent travail est une synthèse par la méthode hydrothermale d'un nouveau isomolybdate de formule $H[MoO_3]$, son étude structurale et la rationalisation de certaines de ses propriétés physiques telle que sa conductivité électrique à partir de sa structure électronique.

4.2 Synthèse et caractérisation de $H[MoO_3]$

4.2.1 Détails expérimentaux pour le composé (5)

a) Synthèse de $H[MoO_3]$ (5)

Le $H[MoO_3]$ a été synthétisé à partir d'un mélange réactionnel de chlorure d'ammonium NH_4Cl (0.138g, 2 mmol) et de trioxyde de molybdène MoO_3 (0,144 g, 1 mmol) dans 6 ml d'eau. Après agitation pendant 30 min, le pH de la solution résultante est ajustée à 2-4 par ajout d'acide chlorhydrique HCl 6 M. Le mélange est ensuite transféré dans un container en téflon de 23 ml de volume recouvert d'une chambre en acier. Après 24h de traitement à 180 C° dans un four à moufle programmable, le mélange est récupéré et abandonné à température ambiante. Après refroidissement, des cristaux bleu foncé apparaissent et sont représentés sur le schéma 4.1. Après filtration, les cristaux sont lavés plusieurs fois à l'eau, puis au méthanol et à l'acétone.

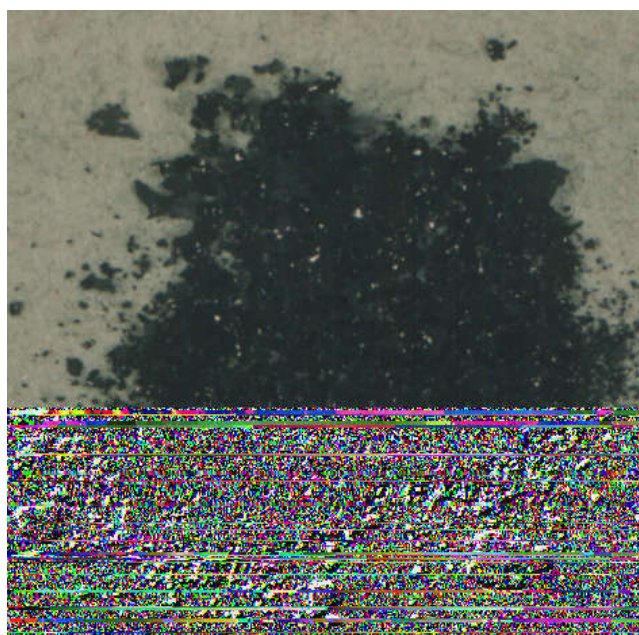


Schéma 4.1 Cristaux de $H[MoO_3]$

b) Etude cristallographique

Les mêmes conditions d'enregistrement des intensités, résolution et affinement de la structure utilisé dans le premier chapitre, sauf la collection des données pour le troisième composé a été réalisée à $T = 293K$ à l'aide d'un programme adapté PROCESS-AUTO.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le **tableau 4.1**.

Tableau 4.1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé (5).

Formule	$H Mo O_3$
M_r g/mol	144.95
Système cristallin	Hexagonal
Space group	$P 6_3/m$
$a(\text{Å})$	10.5420 (11)
$c(\text{Å})$	3.7310 (4)
a/b	1.0000
b/c	2.8255
c/a	0.3539

$V(\text{\AA}^3)$	359.09 (6)
Z	6
Densité. Calc g/cm^3	4.02152
T(K)	293
Diffractomètre	APEXII, Brüker-AXS

4.2.2 Structure cristalline et moléculaire

Le composé (5) cristallise dans le système hexagonal avec des paramètres de maille: $a = 10.5420 \text{ \AA}$, $c = 3.7310 \text{ \AA}$, degré de compacité $c/a = 0.3539$, $V = 359.09 \text{ \AA}^3$ et groupe d'espace $P 6_3/m$. La charge de l'anion est égale à (-1) avec six motifs élémentaires. L'unité asymétrique contient un anion $[MoO_3]^-$ et un fragment $(H)^+$.

Le contenu de la maille est représenté sur la **figure 4.1.a**. La structure peut être caractérisée par la présence de deux chaînes qui s'empilent en alternance le long de la direction c du réseau et se développent le long de l'axe a du système cristallin, comme indiqué dans la **figure 4.1.b**.

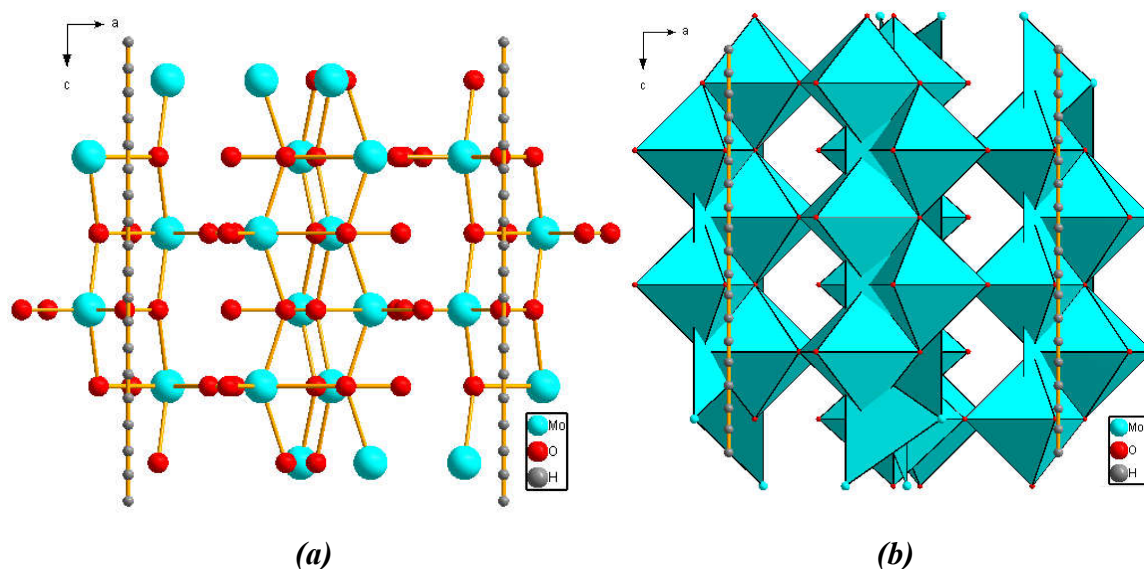


Figure 4.1. (a) Vue en perspective du contenu de la maille.
(b) Empilement des entités (MoO_3)

L'idée de base était l'utilisation de la synthèse hydrothermale à la préparation de composés à base du molybdène associés à un ion organique. L'étude des rayons X d'un monocristal sélectionné a confirmé la présence du cadre 3D bien connu ^[13]. Cette structure est constituée d'octaèdres MoO_6 . Ces octaèdres sont distordus, reliés par des sommets et des arêtes ; ils forment des feuillets qui sont réticulés par des atomes d'oxygène pour former des couches, comme montré dans la **figure 4.2**.

Les octaèdres ont une liaison courte Mo-O, deux liaisons moyennes et deux liaisons longues Mo-O avec des distances égales à 1.6927 Å, 1.7175 et 1.9607 Å, 2.1936 et 2.3543 Å respectivement. La courte distance dans le polyèdre correspond à $Mo=O_t$ (O_t : oxygènes terminaux). Les deux distances moyennes correspondent également à des atomes d'oxygène en position cis, mais une concerne l'oxygène pontant $Mo-O_{\mu_2}$ (O_{μ_2} : oxygènes pontant deux molybdènes) et la deuxième concerne l'oxygène pontant $Mo-O_{\mu_3}$ (O_{μ_3} : oxygènes pontant trois molybdènes).

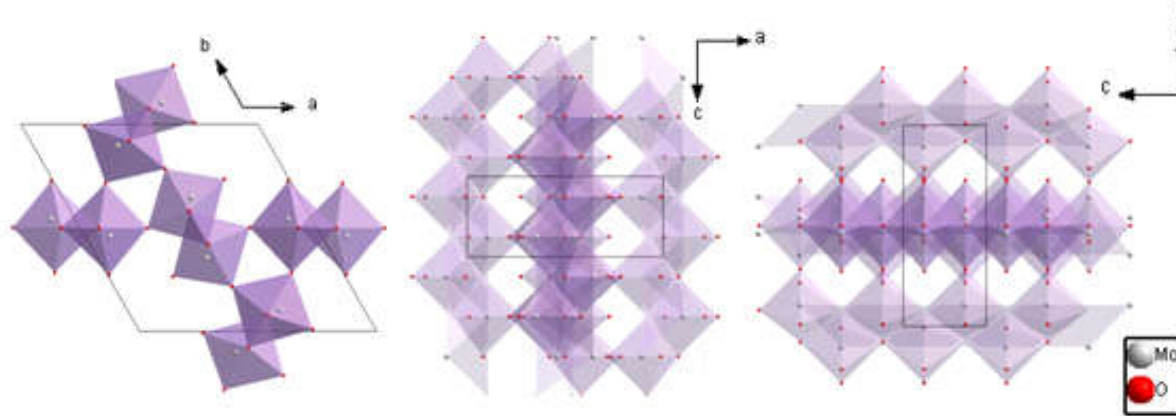


Figure 4.2. Représentation polyédrique le long des directions [100], [010] et [001]

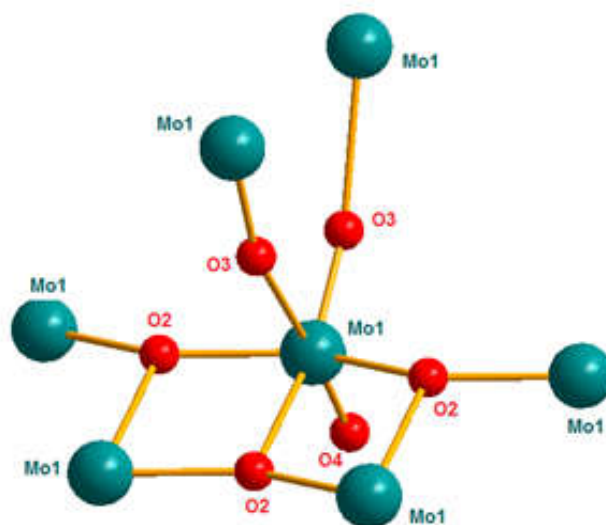


Figure 4.3 Numérotation des atomes dans $[MoO_3]$

Dans le composé (5), les cations $(H)^+$ sont réparties sur les sommets qui forment avec leurs équivalents une chaîne régulière monodimensionnelle qui se développe le long de la direction c , comme représenté dans la **figure 4.4**.

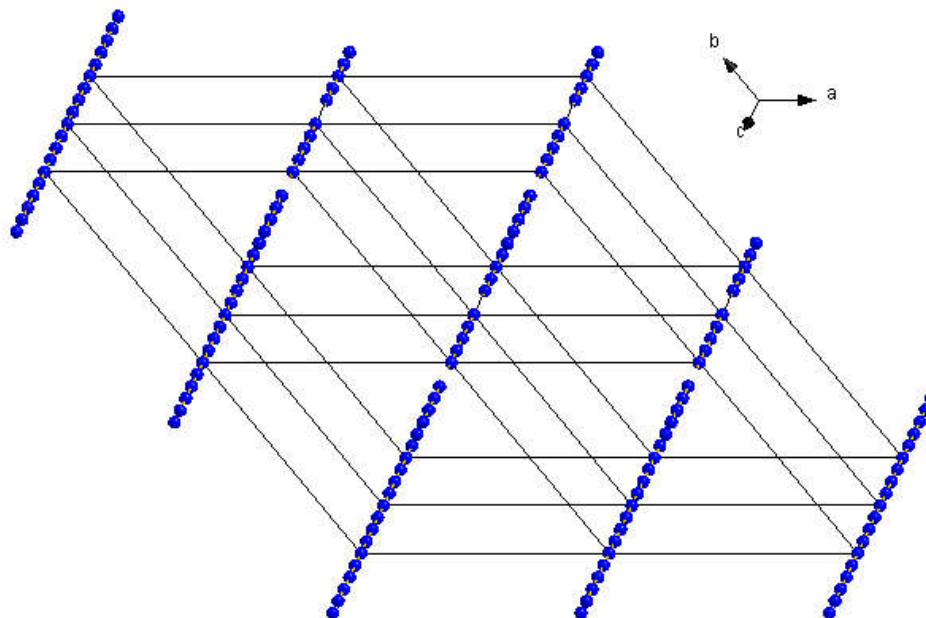


Figure 4.4 Modélisation des chaînes de protons $(H)^+$ dans $H(MoO_3)$
Les anions $[MoO_3]^-$ sont omis pour plus de clarté

4.2.3 Propriétés physiques

a) Caractérisation par IR

Le composé (5) a été caractérisé par spectroscopie infrarouge. Le spectre d'absorption IR est enregistré à température ambiante à l'aide d'un spectromètre de type "FTIR-8201PC SHIMADZU" à double faisceau. Le domaine de fréquences balayé s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} .

Les bandes d'absorption les plus significatives de la phase isolée se situent entre 3100 et 430 cm^{-1} .

Le spectre du composé (5) étudié est présenté sur la **figure 4.5**. Les bandes situées à 867.9, 796.5, 675.7, 630.7 et 435.9 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations métal-oxygène, $\nu_{as}M=O_d$, $\nu_{as}Mo-O_b-Mo$ et $\nu_{as} Mo-O_c-Mo$ respectivement. [14]

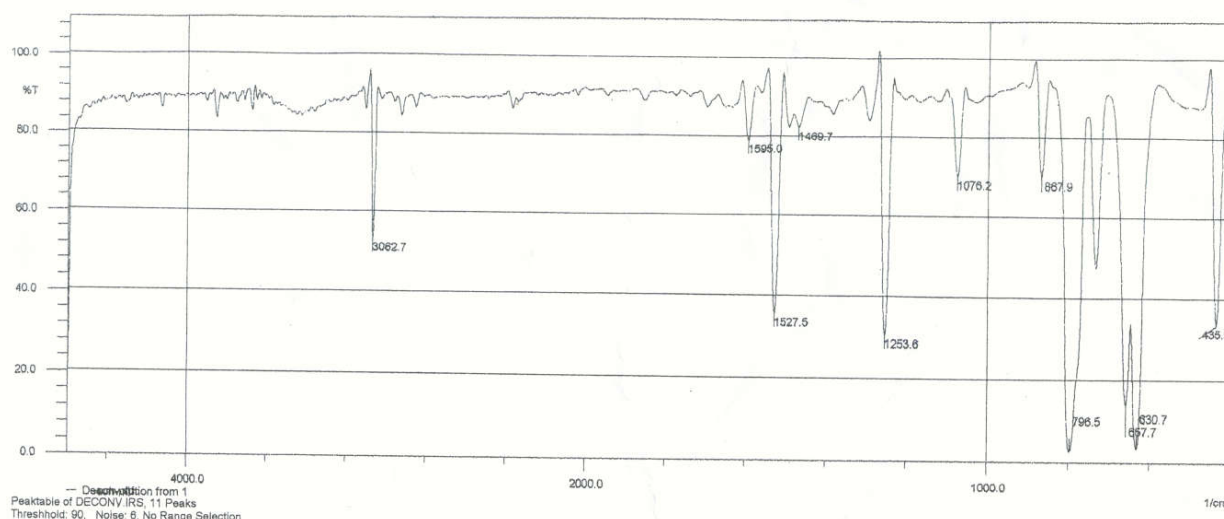


Figure 4.5. Spectre IR du composé (5)

b) Mesure des propriétés électriques

La caractérisation électrique de notre échantillon nécessite dans le cas les plus simples deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée.

Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. La différence de potentielle V entre les deux points est: $V= RI$

où : I : est le courant qui passe entre les points.

et R : est la résistance de la couche.

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

La technique consiste à assurer un bon contact électrique de l'échantillon porté sur une plaque de cuivre. La structure utilisée est une structure sandwich : deux plots en or ont été évaporés de part et d'autre de l'échantillon. A travers les électrodes, on applique une tension qui se manifeste par le passage d'un courant I à travers l'échantillon.

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension I-V. En variant la tension de polarisation de 0 à 40 V, le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à 10^{-12} A. Ces courbes sont utiles pour calculer la résistance de l'échantillon à partir de la pente de la courbe linéaire $I = f(V)$ représentée par la **figure 4.6**. Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique R , de l'échantillon et des paramètres géométriques comme la distance inter-électrodes L et l'épaisseur d . La conductivité σ est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{L}{S} \right) \left(\frac{1}{R} \right)$$

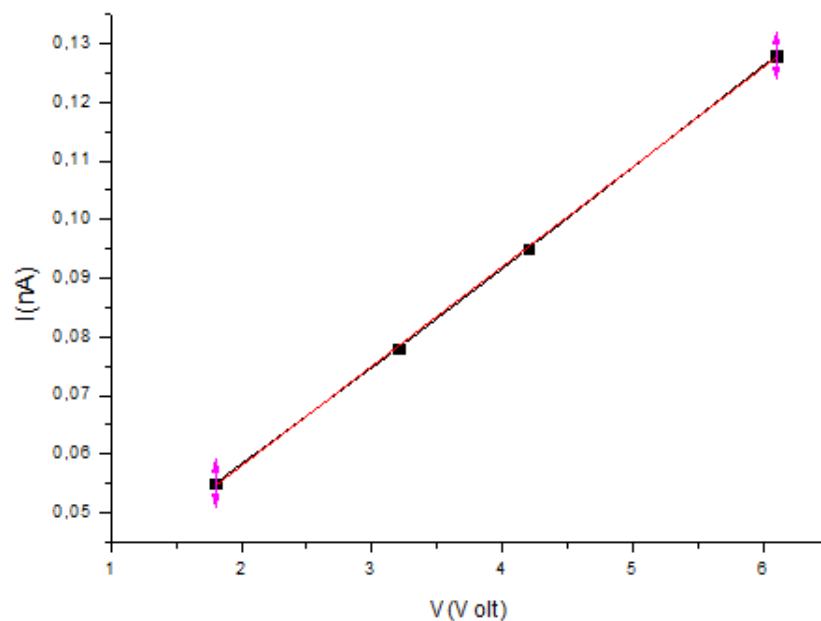


Figure 4.6. Exemple d'une caractéristique courant-tension pour la détermination de la résistance électrique du composé (5).

La courbe $I = f(V)$ est linéaire; sa pente $\Delta I/\Delta V$ est égale à $0.03 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}$ indiquant ainsi une résistance de $33.33 \cdot 10^9 \Omega$. D'après la valeur de la résistance mesurée dans l'échantillon, on peut considérer que ce matériau est très résistif.

La conductivité à 30 °C est $\sigma_{303\text{ K}} = 3.77 \cdot 10^{-11} \text{ Scm}^{-1}$, correspondant à des composés semi-conducteurs à large gap.

En variant la température de l'échantillon de 30-80°C par pas de 10°C, nous avons étudié et déterminé la conductivité en fonction de la température, comme résumé dans le **tableau 4.2** et illustré dans la **figure 4.7**.

Tableau 4.2. Valeurs de σ_{dark} et σ_{phot} en fonction de T.

T(c°)	$\sigma_{\text{dark}} (\text{Scm}^{-1})$	$\sigma_{\text{phot}} (\text{Scm}^{-1})$
30	$3.77 \cdot 10^{-11}$	$4.20 \cdot 10^{-11}$
40	$3.77 \cdot 10^{-11}$	$4.66 \cdot 10^{-11}$
50	$4.44 \cdot 10^{-11}$	$6.88 \cdot 10^{-11}$
60	$5.99 \cdot 10^{-11}$	$7.5 \cdot 10^{-11}$
70	$9.768 \cdot 10^{-11}$	$1.396 \cdot 10^{-10}$
80	$2.04 \cdot 10^{-10}$	$2.15 \cdot 10^{-10}$

Comme on peut le voir, la conductivité est pratiquement insensible à la température, elle varie légèrement tout en restant dans le même ordre de grandeur. Ceci traduit le caractère résistif du matériau et son large gap. Cette conclusion est confortée aussi par l'insensibilité du matériau à l'effet de l'éclairement comme on peut le déduire à partir du tableau 1.

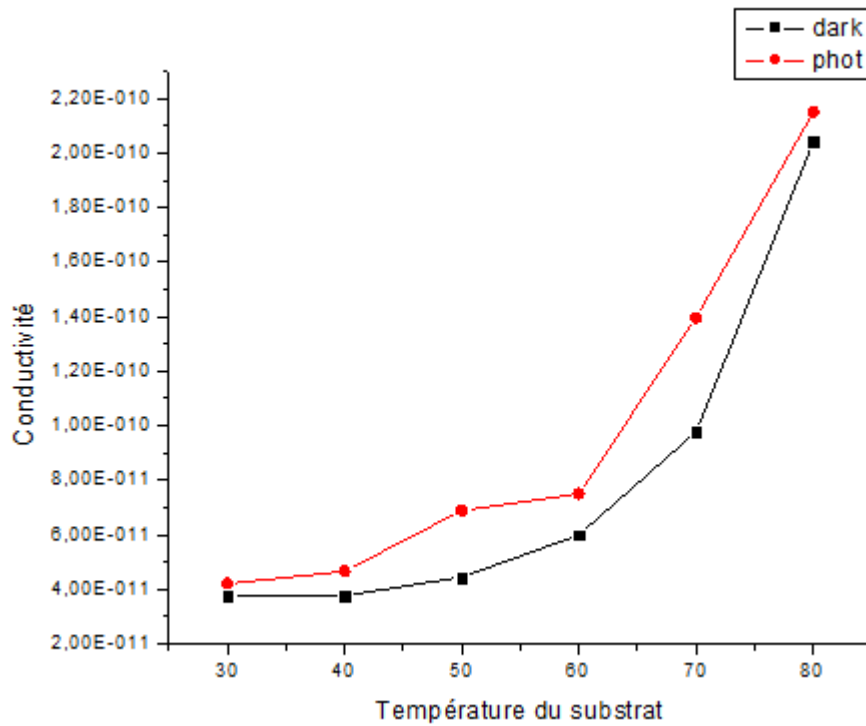


Figure 4.7. Variation de la conductivité en fonction de la température.

c) Calcul du gap optique

A partir d'un spectre de transmission dans le visible, on peut déterminer le gap optique.

Pour un gap indirect comme celui du composé (5), Le gap (E_g) est relié au coefficient par la relation suivante:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

A: constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: L'énergie d'un photon

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que $h\nu$ (eV) = $\frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(eV)}$) et que l'on extrapole la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ jusqu'à l'axe des

abscisses, on obtient ainsi la valeur du gap indirect E_g , comme relaté sur la figure 4.8.

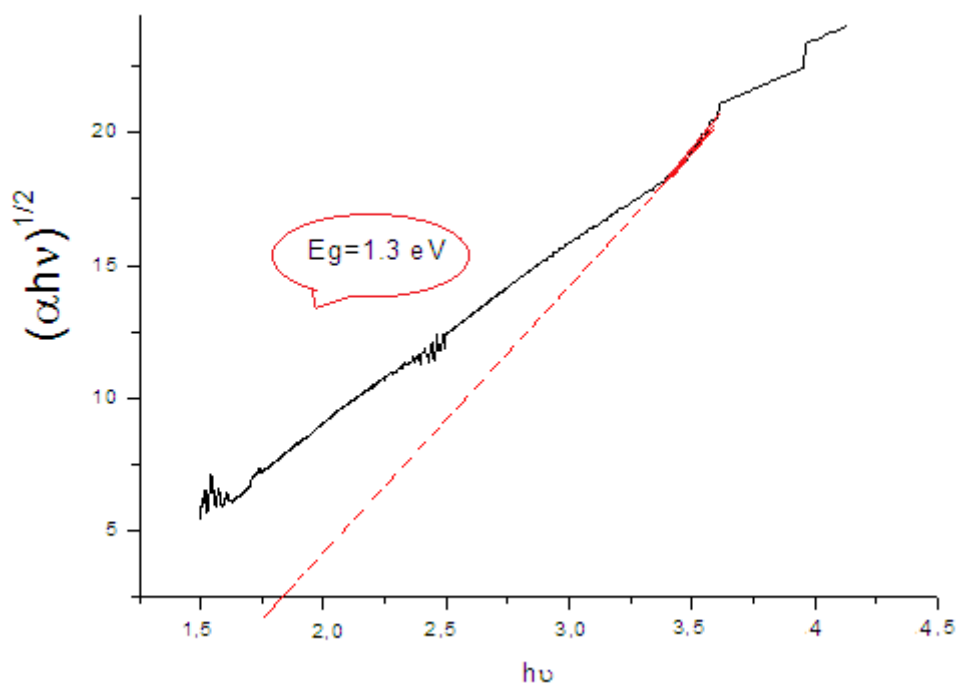


Figure.4.8 Détermination du gap optique pour le composé (5).

4.3 Etude théorique dans le cadre de la DFT

Pour déterminer la nature des états responsables dans le caractère conducteur de ce composé nous nous sommes intéressés à l'étude des structures de densités d'états partiels DOS à partir des coordonnées atomiques obtenues lors de la résolution structurale de H[MoO₃]. Nous avons utilisé, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité Locale (LDA) ^[15] avec la fonctionnelle (PWC), en base double numérique (DN) avec un "cutoff orbital" de moyenne qualité sur ce composé.

4.3.1 Structure de la densité d'états du composé (5)

La représentation polyédrique de MoO₃ dans le H[MoO₃] est reportée sur la **figure 4.8**.

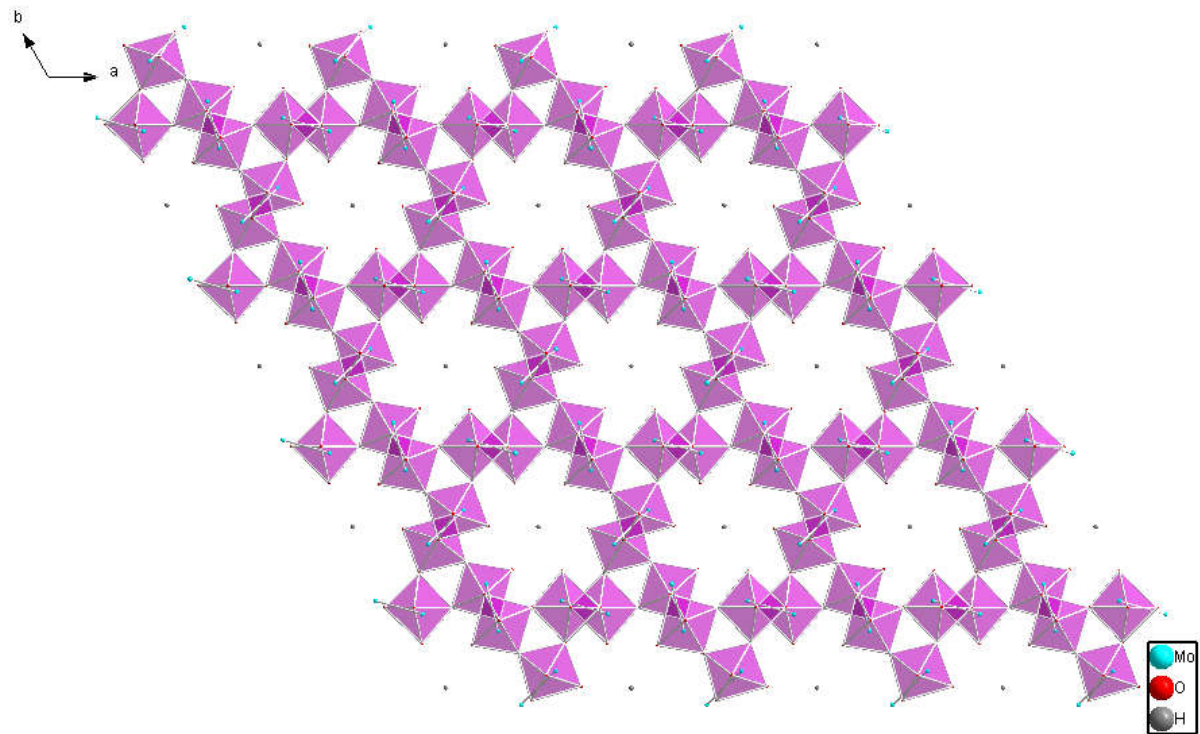


Figure.4.8 Vue le long de la direction [001] structure cristalline de $H[MoO_3]$ montrant la représentation polyédrique de MoO_3 intercalés par fil cationique d'hydrogènes

On rappelle que le diagramme de densité d'états représente le nombre de niveaux orbitaux par maille élémentaire en fonction de l'énergie E .

L'allure obtenue pour les densités d'états totale et partiel est représentée sur les **figures 4.9** et **4.10** respectivement pour le composé (5).

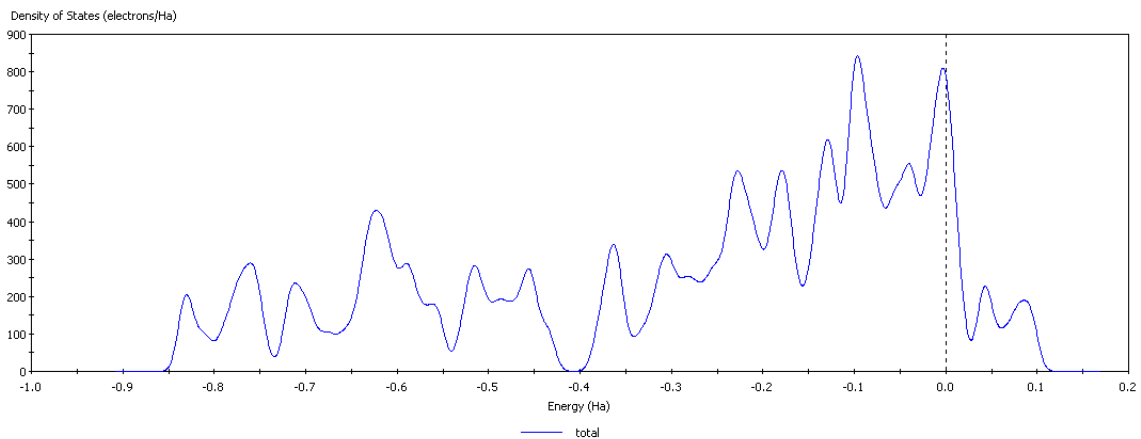


Figure4.9 Projection de la densité d'états totale de $H[MoO_3]$

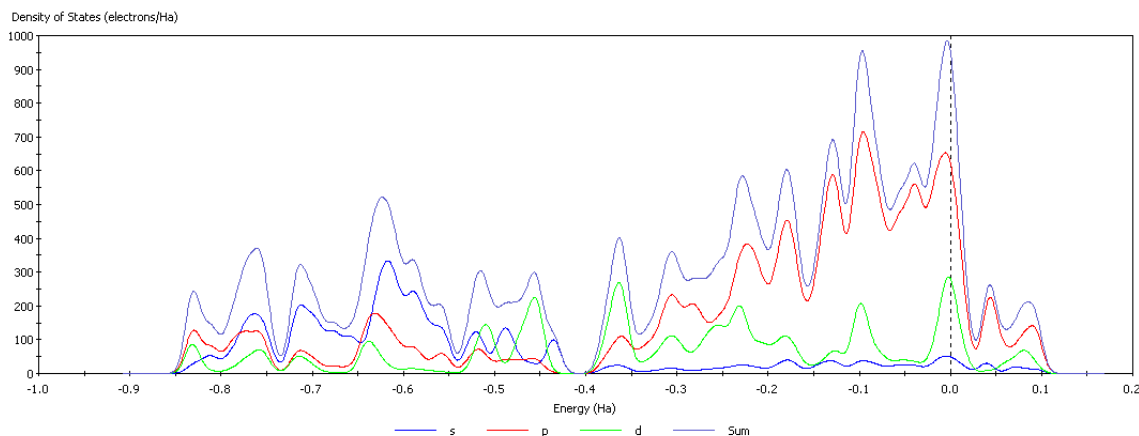


Figure 4.10 Projection de la densité d'états partiels de $H[MoO_3]$

Dans le composé (5) la densité totale (**figure 4.9**) est constituée de plusieurs pics relatifs à la bande énergétique comprise entre -0.4Ha à 0.1Ha [-10.88eV à 2.72eV].

A partir de la courbe de la densité d'états partiels, nous constatons au voisinage du niveau de Fermi, un mélange des orbitales s, p et d. Nous observons que la densité des états a un caractère p prédominant.

4.3.2 Etude de la structure de bandes dans les composés (5)

Nous avons effectué un calcul de structure de bandes à partir des coordonnées cristallographiques obtenues lors de la résolution structurale.

L'étude de la structure des bandes est un moyen d'indiquer la direction préférentielle ou se manifeste la propriété de conduction.

Structure de bandes

Les structures de bandes électroniques ont été déterminées dans le cadre de l'approximation LDA. L'allure des bandes de ce composé est représentée sur la **figure 4.12**. Les bandes sont tracées selon les lignes de symétrie $G(0,0,0)$, $A(0,0,1/2)$, $H(2/3,1/3,1/2)$, $K(2/3,1/3,0)$, $G(0,0,0)$, $M(1/2,0,0)$, $L(1/2,0,1/2)$ puis $G(0,0,0)$ de la première zone de Brillouin comme représentée sur la **figure 4.11**.

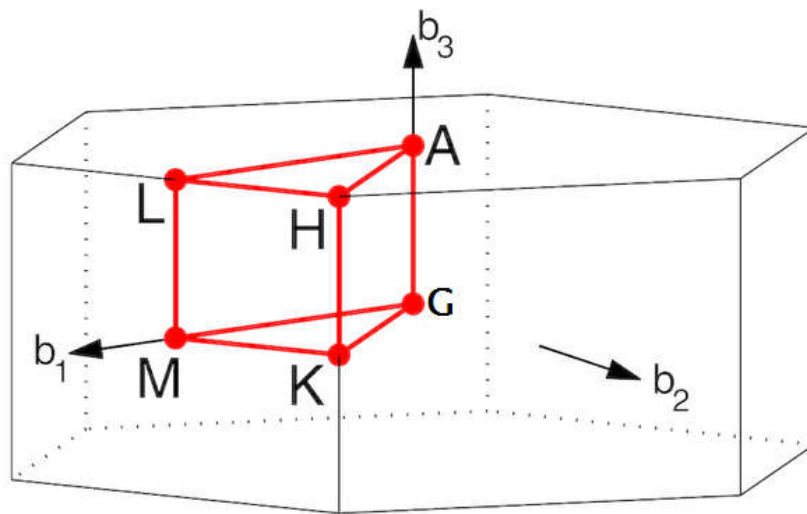


Figure 4.11 Première zone de Brillouin du système hexagonal

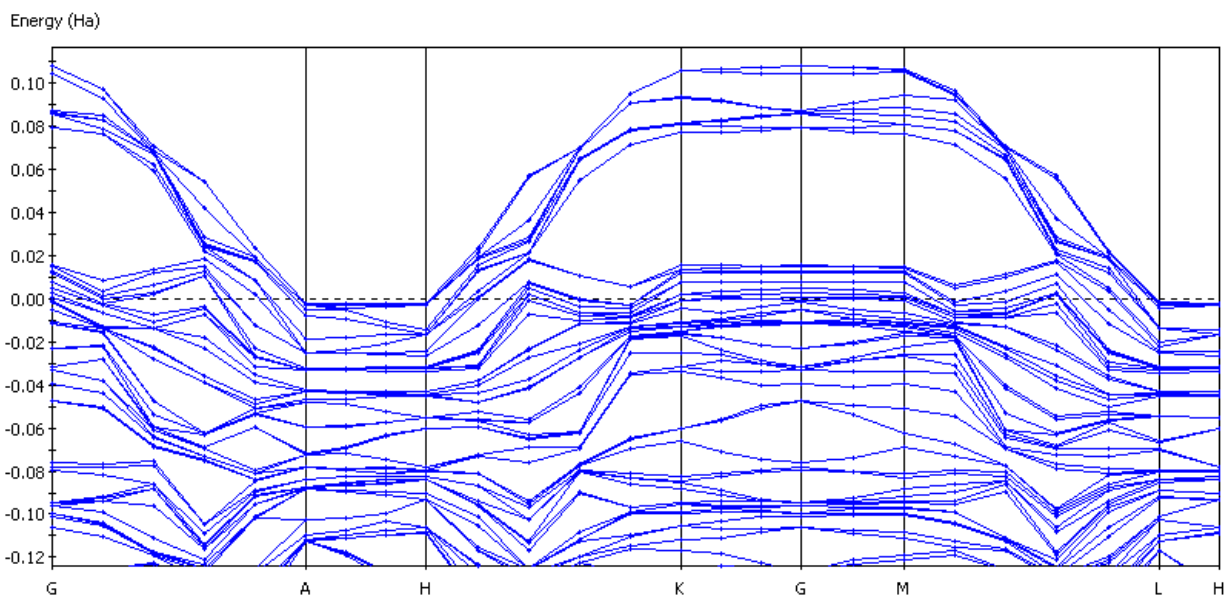


Figure 4.12 Structure de bande du composé (5)

Les bandes sont bien dispersées selon l'axe \vec{c} correspondant à la direction (G→A), (H→K) et la direction (M→L), cette allure traduit de fortes interactions entre les entités inorganiques $[MoO_3]$. Celles qui traversent les autres directions sont plates, les interactions sont alors faibles.

4.4 Conclusion

Une nouvelle phase de *H[MoO₃]* a été isolée. Nous en avons déterminé la structure cristalline avec une résolution de $R = 0.023$. Il est semi-conducteur puisque sa conductivité est $\sigma_{303\text{ K}} = 3.77 \cdot 10^{-11} \text{ Scm}^{-1}$. Dans ce composé, les états d du molybdène participent avec les états p de l'oxygène au peuplement du niveau de Fermi. L'allure des bandes selon l'axe \vec{c} traduit les fortes interactions entre les entités inorganiques $[\text{MoO}_3]^-$.

Références

- [1] M-C. Rao, K.Ravindranadh, A. Kasturi, M-S. Shekhawat. *Res. J. Recent Sci.* 2, 67-73, **2012**
- [2] A. Klinbumrung, T. Thongtem, S. Thongtem. *J. Nanomaterials.* 2012, 5, **2011**
- [3] T. Hsuan, H. Yeh. *Materials.* 6, 4609- 4625, **2013**
- [4] P-R. Huang, Y. He, C. Cao, Z-H. Lu. *Scientific Reports.* 4, 7131, **2014**
- [5] L.Cheng, M.Shao, X.Wang, H.Hu. *J.Chem. Eur.* 15, 2310–2316, **2009**
- [6] A.Yu, N.Kumagai, Z.Liu, J-Y. Lee. *Solid State Ion.* 106, 11–18, **1998**
- [7] K-T.Queeney, C-M. Friend. *J. Phys. Chem.* 104, 409–415, **2000**
- [8] M-B.Rahmani, S-H. Keshmiri, J.Yu, A-Z.Sadek, L.Al-Mashat, A.Moafi, K.Latham, Y-X. Li, Wlodarski, W. Kalantar-zadeh, K. Gas sensing properties of thermally evaporated lamellar MoO₃. *Sens. Actuator Chem.* 145, 13–19, **2010**
- [9] Z.Hussain, Optical and electrochromic properties of heated and annealed MoO₃ thin films. *J. Mater. Res.* 16, 2695–2708, **2001**
- [10] Lysenko et al. **2010**; Pope and Müller, **2001**; Senchyk et al. **2014**
- [11] Asnani et al. **2012**; Hagrman and Zubieta, **1998**; Hagrman et al. **1999**; Randy et al. **2001**; Hagrman and Zubieta, **2000**
- [12] I. Zebiri, S. Boufas, S. Mosbah, L. Bencharif, M. Bencharif. *J. Chem. Sci.* 127, 1769–1775, **2015**
- [13] Benchrif, Rachid. *Thèse de doctorat.* France, **1990**
- [14] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Frank, R. Thouvenot. *Inorg Chem.* 22. 207–216, **1983**
- [15] J-P. Perdew, Y.Wang. *Phys. Rev. B* **45**, 13244, **1992**

Conclusion générale

Au cours des travaux que nous avons réalisés dans le cadre du doctorat concernant les polyoxométallates (POMs), nous avons confectionné une cellule en téflon étanche, exposée en annexe 2. Elle nous a été utile pour préparer dans un four à moufle, des composés à l'aide de la technique de synthèse hydrothermale.

Nous avons obtenu trois composés qui à notre connaissance sont originaux et présentent une propriété de semi-conduction à large gap:

- $(TTF)_8[Mo_6O_{19}]_2CH_3CN$
- $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$
- $H[MoO_3]$

L'objectif est de rationaliser les propriétés électroniques et optiques de ces composés avec leurs architectures géométriques.

Pour le premier composé de matériau hybride à base de *TTF*: Nous avons décrit la préparation, la cristallographie et la caractérisation de la propriété de conduction d'un nouveau composé hybride de formule $(TTF)_8 [Mo_6O_{19}]_2 (CH_3CN)$ et de son analogue au tungstène $(TTF)_4 [W_6O_{19}] 0.5(CH_3CN)$. Le composé synthétisé a été caractérisé par spectroscopie IR et le spectre a montré différents pics à 867.9 et 657.7 cm^{-1} correspondant aux liaisons terminales molybdène-oxygène Mo=O et aux liaisons pontantes Mo—O—Mo. Le pic du spectre UV à 325 nm concerne notamment un transfert de charge entre l'oxygène et le molybdène (L→M). Pour la caractérisation des propriétés de conduction de ces composés, un calcul de densité d'états « DOS », dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) a permis d'établir l'allure de la structure de bandes à partir des coordonnées atomiques obtenues lors de la résolution structurale du composé (1) $(TTF)_8(Mo_6O_{19})_2(CH_3CN)$ et du composé (2) $(TTF)_4(W_6O_{19})_0.5(CH_3CN)$. L'étude des propriétés de ce type de composés a permis de constater le caractère conducteur monodimensionnel et les instabilités que peut subir ce composé. Le composé (1) est donc monodimensionnel et ne permet que de très faibles interactions interchaînes.

Pour le deuxième composé, matériau hybride à base de 3,3'-diméthylbenzidine : Nous avons synthétisé le composé $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$ et sa structure cristalline a été déterminée avec une résolution de $R= 0.0306$. Nous avons caractérisé les différentes raies de vibration du spectre IR. Le spectre UV a permis de calculer la valeur du

Conclusion générale

gap optique $E_g=3.06$ eV et d'identifier le transfert de charges de l'oxygène vers les centres métalliques à 300 nm. Les mesures électriques effectuées à l'aide d'un appareillage KEITHLEY 617 avec pico-ampèremètre, a permis d'évaluer la valeur approximative de la conductivité $\sigma_{303\text{K}}= 3.4 \cdot 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$. Une étude en voltamétrie cyclique en milieu $\text{LiClO}_4(10^{-1}\text{M})/\text{DMSO}$ sur électrode de Pt présente un système redox réversible correspondant à l'oxydation et à la réduction des entités de Mo. L'étude cristallographique de $(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2$ $(\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2)_2$ $(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2)[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ (3) et $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_3$ (NH_4) $\beta\text{-[Mo}_8\text{O}_{26}]$ (4) a montré que ces composés sont d'autant plus stables que les contacts entre les oxygènes terminaux et les hydrogènes sont éloignés. L'étude théorique à l'aide des méthodes de Huckel étendue, de la théorie de la fonctionnelle de densité, au niveau moléculaire et solide, a permis d'obtenir l'allure des courbes des densités d'états (DOS) des deux composés hybrides semi-conducteurs. Nous avons confirmé, par les calculs obtenus dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), la valeur du gap expérimentale $E_g=3.06$ eV et 2.40 eV respectivement pour (3) et (4).

Pour le dernier composé de matériau hybride $\text{H}[\text{MoO}_3]$: Nous avons déterminé sa structure cristalline avec une résolution de $R= 0.023$, et caractérisé les différentes raies de vibration du spectre IR. Les mesures électriques que nous avons effectuées présentent une valeur approximative de la conductivité de l'ordre $\sigma_{303\text{K}}= 3.8 \cdot 10^{-11} \text{ Scm}^{-1}$. L'étude théorique à l'aide des méthodes de Huckel étendue, de la fonctionnelle de densité a été entreprise pour calculer la densité des états de ce composé et confirmer son caractère semi conducteur et en particulier, son anisotropie pour la conductivité électronique.

A partir de ces résultats, nous nous proposons d'élaborer de nouveaux composés avec des molécules organiques à faible potentiel d'ionisation et de différentes isoméries de l'anion pour comprendre et atteindre de nouvelles propriétés.

Annexes

A1.1- Numérotation des atomes et tableau de longueurs de liaisons dans le (TTF)₈[Mo₆O₁₉]₂CH₃CN

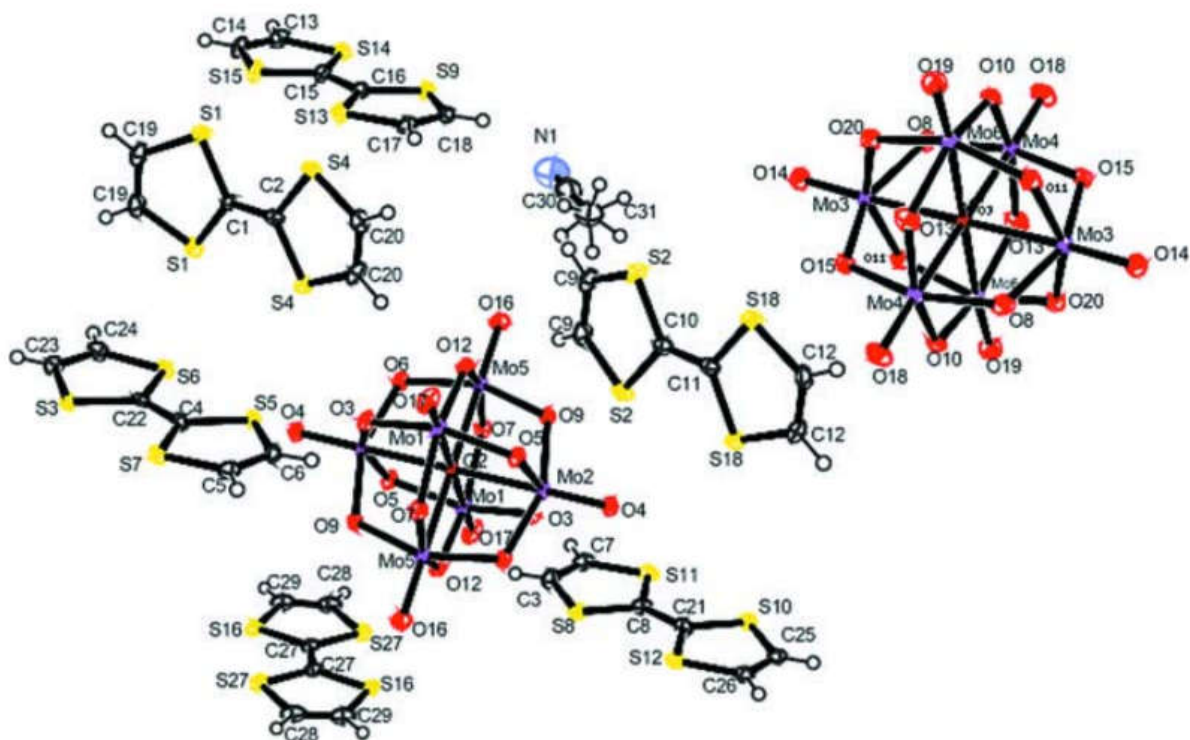


Figure. 1 Numérotation des atomes dans le (TTF)₈[Mo₆O₁₉]₂CH₃CN

Les valeurs des principales distances interatomiques sont rapportées respectivement dans le tableau1. Numérotation des atomes (Figure2).

Tableau 1 : Sélection de longueurs de liaisons (Å) pour (TTF)₈[Mo₆O₁₉]₂CH₃CN

<i>Liaison</i>	<i>Distance(Å)</i>	<i>Liaison</i>	<i>Distance(Å)</i>
Mo1—O17	1.686(3)	S15—C14	1.727(5)
Mo1—O12	1.872(3)	S15—C15	1.736(5)
Mo1—O3	1.886(3)	S18—C12	1.743(5)
Mo1—O5	1.974(3)	S18—C11	1.768(4)
Mo1—O7	2.018(3)	O1—Mo6 ⁱⁱ	2.3222(4)
Mo1—O2	2.3345(4)	O1—Mo3 ⁱⁱ	2.3234(4)
Mo2—O4	1.680(3)	O1—Mo4 ⁱⁱ	2.3363(4)
Mo2—O5	1.887(3)	O2—Mo2 ⁱ	2.3151(4)
Mo2—O9	1.931(3)	O2—Mo5 ⁱ	2.3335(4)
Mo2—O6	1.932(3)	O2—Mo1 ⁱ	2.3345(4)
Mo2—O3 ⁱ	1.974(3)	O3—Mo2 ⁱ	1.974(3)
Mo2—O2	2.3151(4)	O6—Mo5 ⁱ	1.928(3)
Mo5—O16	1.684(3)	O7—Mo5 ⁱ	1.860(3)
Mo5—O7 ⁱ	1.860(3)	O8—Mo4 ⁱⁱ	1.879(3)
Mo5—O6 ⁱ	1.928(3)	O13—Mo6 ⁱⁱ	2.013(3)
Mo5—O9	1.937(3)	O20—Mo6 ⁱⁱ	1.962(3)
Mo5—O12	2.010(3)	C1—C2	1.343(8)
Mo5—O2	2.3335(4)	C1—S1 ⁱⁱⁱ	1.766(3)
Mo3—O14	1.690(3)	C4—C22	1.393(6)
Mo3—O15	1.876(3)	C3—C7	1.331(9)
Mo3—O20	1.889(3)	C3—H3	0.9300
Mo3—O11	1.968(3)	C2—S4 ⁱⁱⁱ	1.774(4)
Mo3—O8	1.993(3)	C7—H7	0.9300
Mo3—O1	2.3234(4)	C8—C21	1.345(9)
Mo4—O18	1.692(3)	C6—C5	1.343(6)
Mo4—O13	1.851(3)	C6—H6	0.9300
Mo4—O8 ⁱⁱ	1.879(3)	C5—H5	0.9300
Mo4—O15	1.989(3)	C11—C10	1.339(9)
Mo4—O10	2.028(3)	C11—S18 ⁱⁱⁱ	1.768(4)
Mo4—O1	2.3363(4)	C10—S2 ⁱⁱⁱ	1.774(4)
Mo6—O19	1.696(3)	C15—C16	1.398(6)
Mo6—O10	1.858(3)	C13—C14	1.343(6)
Mo6—O11	1.905(3)	C13—H13	0.9300
Mo6—O20 ⁱⁱ	1.962(3)	C12—C12 ⁱⁱⁱ	1.340(9)
Mo6—O13 ⁱⁱ	2.013(3)	C12—H12	0.9300
Mo6—O1	2.3222(4)	C14—H14	0.9300
S4—C20	1.746(5)	C9—C9 ⁱⁱⁱ	1.343(9)
S4—C2	1.774(4)	C9—H9	0.9300
S1—C19	1.739(5)	C17—C18	1.347(6)
S1—C1	1.766(3)	C17—H17	0.9300
S2—C9	1.749(5)	C18—H18	0.9300
S2—C10	1.774(4)	C20—C20 ⁱⁱⁱ	1.347(9)
S3—C23	1.723(4)	C20—H20	0.9300
S3—C22	1.724(4)	C19—C19 ⁱⁱⁱ	1.335(9)
S5—C6	1.721(5)	C19—H19	0.9300
S5—C4	1.727(4)	C24—C23	1.344(6)

S6—C24	1.724(5)	C24—H24	0.9300
S6—C22	1.732(4)	C23—H23	0.9300
S7—C4	1.728(4)	C26—C25	1.323(9)
S7—C5	1.728(5)	C26—H26	0.9300
S8—C3	1.743(6)	C25—H25	0.9300
S8—C8	1.764(7)	S16—C29	1.748(5)
S9—C18	1.728(5)	S16—C27	1.767(5)
S9—C16	1.728(5)	S27—C28	1.749(5)
S10—C25	1.746(6)	S27—C27	1.759(5)
S10—C21	1.769(6)	C27—C27 ^{iv}	1.330(8)
S11—C7	1.737(7)	C29—C28	1.322(7)
S11—C8	1.772(6)	C29—H29	0.9300
S12—C21	1.759(6)	C28—H28	0.9300
S12—C26	1.761(7)	N1—C30	1.136(12)
S13—C16	1.722(5)	C30—C31	1.492(13)
S13—C17	1.725(5)	C31—H31A	0.9600
S14—C15	1.729(4)	C31—H31B	0.9600
S14—C13	1.729(5)	C31—H31C	0.9600

Tableau2 : Sélection d'angle(°) pour (TTF)₈[Mo₆O₁₉]₂CH₃CN

Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
O17—Mo1—O12	105.04(14)	Mo2—O2—Mo5 ⁱ	89.589(13)
O17—Mo1—O3	104.43(14)	Mo2 ⁱ —O2—Mo5 ⁱ	90.411(14)
O12—Mo1—O3	91.61(13)	Mo2—O2—Mo5	90.411(14)
O17—Mo1—O5	102.70(14)	Mo2 ⁱ —O2—Mo5	89.589(13)
O12—Mo1—O5	87.90(12)	Mo5 ⁱ —O2—Mo5	180.000(15)
O3—Mo1—O5	152.02(12)	Mo2—O2—Mo1	89.800(13)
O17—Mo1—O7	101.69(14)	Mo2 ⁱ —O2—Mo1	90.200(13)
O12—Mo1—O7	152.99(12)	Mo5 ⁱ —O2—Mo1	89.969(14)
O3—Mo1—O7	85.42(12)	Mo5—O2—Mo1	90.031(14)
O5—Mo1—O7	82.51(12)	Mo2—O2—Mo1 ⁱ	90.200(13)
O17—Mo1—O2	176.68(11)	Mo2 ⁱ —O2—Mo1 ⁱ	89.800(13)
O12—Mo1—O2	77.94(9)	Mo5 ⁱ —O2—Mo1 ⁱ	90.031(14)
O3—Mo1—O2	76.77(9)	Mo5—O2—Mo1 ⁱ	89.969(14)
O5—Mo1—O2	75.78(8)	Mo1—O2—Mo1 ⁱ	180.000
O7—Mo1—O2	75.24(8)	Mo2—O5—Mo1	116.42(14)
O4—Mo2—O5	103.76(13)	Mo1—O3—Mo2 ⁱ	117.16(14)
O4—Mo2—O9	103.37(13)	Mo5 ⁱ —O6—Mo2	116.11(14)
O5—Mo2—O9	88.74(12)	Mo1—O12—Mo5	116.50(14)
O4—Mo2—O6	102.89(13)	Mo5 ⁱ —O7—Mo1	116.59(14)
O5—Mo2—O6	89.50(12)	Mo4 ⁱⁱ —O8—Mo3	117.46(15)
O9—Mo2—O6	153.33(12)	Mo2—O9—Mo5	117.05(14)
O4—Mo2—O3 ⁱ	102.71(13)	Mo6—O10—Mo4	116.53(14)
O5—Mo2—O3 ⁱ	153.52(12)	Mo6—O11—Mo3	116.24(15)
O9—Mo2—O3 ⁱ	84.73(12)	Mo4—O13—Mo6 ⁱⁱ	116.26(15)

O6—Mo2—O3 ⁱ	85.07(12)	Mo3—O15—Mo4	116.10(14)
O4—Mo2—O2	178.36(10)	Mo3—O20—Mo6 ⁱⁱ	116.81(15)
O5—Mo2—O2	77.87(9)	C2—C1—S1	123.08(17)
O9—Mo2—O2	76.54(9)	C2—C1—S1 ⁱⁱⁱ	123.08(17)
O6—Mo2—O2	77.07(9)	S1—C1—S1 ⁱⁱⁱ	113.8(3)
O3 ⁱ —Mo2—O2	75.66(8)	C22—C4—S5	120.9(3)
O16—Mo5—O7 ⁱ	104.41(14)	C22—C4—S7	123.4(3)
O16—Mo5—O6 ⁱ	103.77(14)	S5—C4—S7	115.7(3)
O7 ⁱ —Mo5—O6 ⁱ	90.34(12)	C7—C3—S8	118.0(5)
O16—Mo5—O9	103.27(14)	C7—C3—H3	121.000
O7 ⁱ —Mo5—O9	89.55(12)	S8—C3—H3	121.000
O6 ⁱ —Mo5—O9	152.09(12)	C1—C2—S4 ⁱⁱⁱ	122.83(18)
O16—Mo5—O12	101.98(14)	C1—C2—S4	122.83(18)
O7 ⁱ —Mo5—O12	153.60(12)	S4 ⁱⁱⁱ —C2—S4	114.3(4)
O6 ⁱ —Mo5—O12	84.01(12)	C3—C7—S11	118.3(5)
O9—Mo5—O12	83.78(12)	C3—C7—H7	120.800
O16—Mo5—O2	177.36(11)	S11—C7—H7	120.800
O7 ⁱ —Mo5—O2	78.16(9)	C21—C8—S8	122.5(5)
O6 ⁱ —Mo5—O2	76.70(8)	C21—C8—S11	123.0(5)
O9—Mo5—O2	75.98(8)	S8—C8—S11	114.5(4)
O12—Mo5—O2	75.45(8)	C5—C6—S5	117.6(4)
O14—Mo3—O15	106.28(14)	C5—C6—H6	121.200
O14—Mo3—O20	104.51(14)	S5—C6—H6	121.200
O15—Mo3—O20	91.14(13)	C6—C5—S7	117.0(4)
O14—Mo3—O11	101.82(14)	C6—C5—H5	121.500
O15—Mo3—O11	87.94(12)	S7—C5—H5	121.500
O20—Mo3—O11	152.81(13)	C10—C11—S18 ⁱⁱⁱ	122.77(18)
O14—Mo3—O8	100.35(14)	C10—C11—S18	122.77(18)
O15—Mo3—O8	153.12(13)	S18 ⁱⁱⁱ —C11—S18	114.5(4)
O20—Mo3—O8	85.58(13)	C11—C10—S2	123.05(18)
O11—Mo3—O8	83.12(12)	C11—C10—S2 ⁱⁱⁱ	123.05(18)
O14—Mo3—O1	175.05(11)	S2—C10—S2 ⁱⁱⁱ	113.8(4)
O15—Mo3—O1	78.15(9)	C16—C15—S14	122.5(3)
O20—Mo3—O1	77.32(9)	C16—C15—S15	122.4(3)
O11—Mo3—O1	75.90(9)	S14—C15—S15	115.1(3)
O8—Mo3—O1	75.10(9)	C15—C16—S13	122.1(4)
O18—Mo4—O13	105.18(14)	C15—C16—S9	122.2(4)
O18—Mo4—O8 ⁱⁱ	102.97(15)	S13—C16—S9	115.7(3)
O13—Mo4—O8 ⁱⁱ	92.59(13)	C14—C13—S14	117.2(4)
O18—Mo4—O15	103.98(14)	C14—C13—H13	121.400
O13—Mo4—O15	88.36(13)	S14—C13—H13	121.400
O8 ⁱⁱ —Mo4—O15	151.77(12)	C12 ⁱⁱⁱ —C12—S18	117.92(15)
O18—Mo4—O10	101.72(13)	C12 ⁱⁱⁱ —C12—H12	121.000
O13—Mo4—O10	152.84(12)	S18—C12—H12	121.000
O8 ⁱⁱ —Mo4—O10	84.97(12)	C13—C14—S15	117.2(4)
O15—Mo4—O10	81.52(12)	C13—C14—H14	121.400
O18—Mo4—O1	176.53(11)	S15—C14—H14	121.400
O13—Mo4—O1	78.29(9)	C9 ⁱⁱⁱ —C9—S2	117.77(15)
O8 ⁱⁱ —Mo4—O1	76.83(9)	C9 ⁱⁱⁱ —C9—H9	121.100
O15—Mo4—O1	75.75(8)	S2—C9—H9	121.100
O10—Mo4—O1	74.81(8)	C4—C22—S3	122.2(3)
O19—Mo6—O10	105.57(14)	C4—C22—S6	122.1(3)

O19—Mo6—O11	104.81(14)	S3—C22—S6	115.7(3)
O10—Mo6—O11	91.35(13)	C18—C17—S13	117.3(4)
O19—Mo6—O20 ⁱⁱ	101.65(14)	C18—C17—H17	121.300
O10—Mo6—O20 ⁱⁱ	88.78(13)	S13—C17—H17	121.300
O11—Mo6—O20 ⁱⁱ	152.48(12)	C17—C18—S9	117.0(4)
O19—Mo6—O13 ⁱⁱ	100.43(14)	C17—C18—H18	121.500
O10—Mo6—O13 ⁱⁱ	153.81(12)	S9—C18—H18	121.500
O11—Mo6—O13 ⁱⁱ	84.97(13)	C8—C21—S12	121.4(5)
O20 ⁱⁱ —Mo6—O13 ⁱⁱ	82.91(13)	C8—C21—S10	123.7(5)
O19—Mo6—O1	175.58(11)	S12—C21—S10	115.0(4)
O10—Mo6—O1	78.25(9)	C20 ⁱⁱⁱ —C20—S4	117.88(15)
O11—Mo6—O1	77.08(8)	C20 ⁱⁱⁱ —C20—H20	121.100
O20 ⁱⁱ —Mo6—O1	76.01(9)	S4—C20—H20	121.100
O13 ⁱⁱ —Mo6—O1	75.65(8)	C19 ⁱⁱⁱ —C19—S1	117.84(15)
C20—S4—C2	94.7(2)	C19 ⁱⁱⁱ —C19—H19	121.100
C19—S1—C1	94.0(2)	S1—C19—H19	121.100
C9—S2—C10	94.6(2)	C23—C24—S6	117.3(4)
C23—S3—C22	94.9(2)	C23—C24—H24	121.400
C6—S5—C4	94.8(2)	S6—C24—H24	121.400
C24—S6—C22	94.7(2)	C24—C23—S3	117.4(4)
C4—S7—C5	94.9(2)	C24—C23—H23	121.300
C3—S8—C8	94.6(3)	S3—C23—H23	121.300
C18—S9—C16	95.0(2)	C25—C26—S12	117.1(5)
C25—S10—C21	94.1(3)	C25—C26—H26	121.400
C7—S11—C8	94.5(3)	S12—C26—H26	121.400
C21—S12—C26	94.7(3)	C26—C25—S10	119.1(5)
C16—S13—C17	95.0(2)	C26—C25—H25	120.400
C15—S14—C13	95.3(2)	S10—C25—H25	120.400
C14—S15—C15	95.2(2)	C29—S16—C27	94.5(2)
C12—S18—C11	94.8(2)	C28—S27—C27	95.1(2)
Mo6—O1—Mo6 ⁱⁱ	180.000(19)	C27 ^{iv} —C27—S27	123.3(5)
Mo6—O1—Mo3 ⁱⁱ	89.861(13)	C27 ^{iv} —C27—S16	122.4(5)
Mo6 ⁱⁱ —O1—Mo3 ⁱⁱ	90.139(13)	S27—C27—S16	114.3(2)
Mo6—O1—Mo3	90.139(13)	C28—C29—S16	118.5(4)
Mo6 ⁱⁱ —O1—Mo3	89.861(13)	C28—C29—H29	120.800
Mo3 ⁱⁱ —O1—Mo3	180.000(1)	S16—C29—H29	120.800
Mo6—O1—Mo4	90.402(14)	C29—C28—S27	117.5(4)
Mo6 ⁱⁱ —O1—Mo4	89.598(13)	C29—C28—H28	121.300
Mo3 ⁱⁱ —O1—Mo4	90.504(14)	S27—C28—H28	121.300
Mo3—O1—Mo4	89.496(14)	N1—C30—C31	178.7(11)
Mo6—O1—Mo4 ⁱⁱ	89.598(13)	C30—C31—H31A	109.500
Mo6 ⁱⁱ —O1—Mo4 ⁱⁱ	90.402(14)	C30—C31—H31B	109.500
Mo3 ⁱⁱ —O1—Mo4 ⁱⁱ	89.496(14)	H31A—C31—H31B	109.500
Mo3—O1—Mo4 ⁱⁱ	90.504(14)	C30—C31—H31C	109.500
Mo4—O1—Mo4 ⁱⁱ	180.000(1)	H31A—C31—H31C	109.500
Mo2—O2—Mo2 ⁱ	180.000	H31B—C31—H31C	109.500

A1.2- Numérotation des atomes et tableau de longueurs de liaisons dans le
 $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$

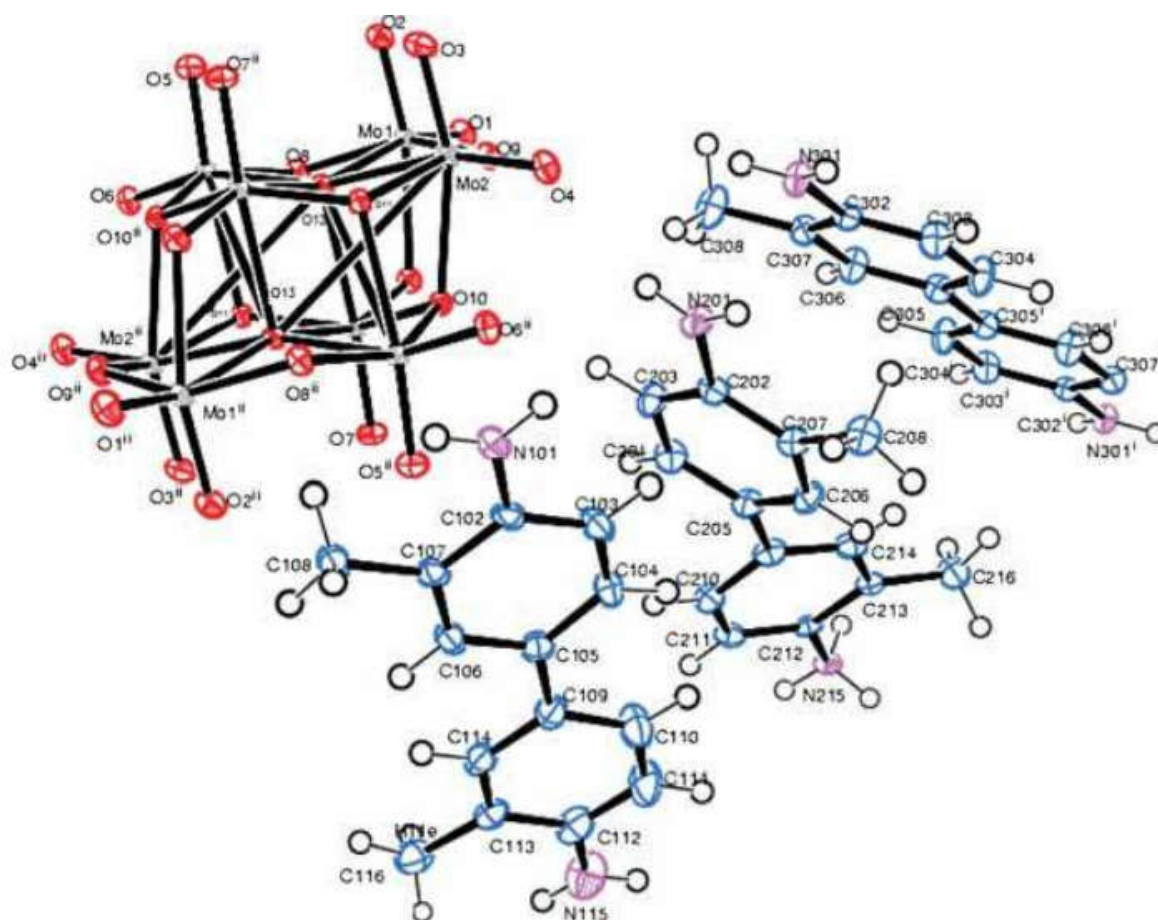


Figure 2. Numérotation des atomes dans le $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$

Les valeurs des principales distances interatomiques et angles sont rapportés respectivement dans les tableaux 3 et 4. Numérotation des atomes sur la figure 2.

Tableau3: Sélection de longueurs de liaisons (Å) pour $(C_{14}H_{16}N_2)_2(C_{14}H_{17}N_2)_2(C_{14}H_{18}N_2)[\beta-Mo_8O_{26}]$

<i>Liaison</i>	<i>Distance(Å)</i>	<i>Liaison</i>	<i>Distance(Å)</i>
Mo1—O2	1.6982(17)	N115—H11A	0.8800
Mo1—O1	1.7103(17)	N115—H11B	0.8800
Mo1—O9	1.9217(17)	C116—H11C	0.9800
Mo1—O8	1.9358(17)	C116—H11D	0.9800
Mo1—O12	2.2777(17)	C116—H11E	0.9800
Mo1—O13	2.4804(16)	N201—C202	1.421(3)
Mo2—O4	1.7047(17)	N201—H20A	0.8800

Mo2—O3	1.7189(17)	N201—H20B	0.8800
Mo2—O9	1.8900(16)	C202—C203	1.388(4)
Mo2—O11 ⁱ	2.0115(16)	C202—C207	1.403(4)
Mo2—O10	2.2759(16)	C203—C204	1.391(3)
Mo2—O13	2.3170(16)	C203—H203	0.9500
Mo3—O7	1.6889(17)	C204—C205	1.391(4)
Mo3—O12	1.7589(17)	C204—H204	0.9500
Mo3—O11	1.9465(16)	C205—C206	1.398(4)
Mo3—O10	1.9585(16)	C205—C209	1.488(3)
Mo3—O13 ⁱ	2.1667(16)	C206—C207	1.390(3)
Mo3—O13	2.3335(16)	C206—H206	0.9500
Mo3—Mo4 ⁱ	3.2083(4)	C207—C208	1.504(3)
Mo4—O5	1.7012(17)	C208—H20C	0.9800
Mo4—O6	1.7017(17)	C208—H20D	0.9800
Mo4—O8	1.9140(16)	C208—H20E	0.9800
Mo4—O10 ⁱ	1.9952(16)	C209—C214	1.389(4)
Mo4—O13	2.2906(16)	C209—C210	1.394(4)
Mo4—O11	2.3316(16)	C210—C211	1.389(3)
Mo4—Mo3 ⁱ	3.2083(5)	C210—H210	0.9500
O10—Mo4 ⁱ	1.9952(16)	C211—C212	1.383(4)
O11—Mo2 ⁱ	2.0115(16)	C211—H211	0.9500
O13—Mo3 ⁱ	2.1667(16)	C212—C213	1.391(3)
N101—C102	1.428(3)	C212—N215	1.477(3)
N101—H10A	0.8800	C213—C214	1.390(3)
N101—H10B	0.8800	C213—C216	1.497(4)
C102—C103	1.387(4)	C214—H214	0.9500
C102—C107	1.398(4)	N215—H21A	0.9100
C103—C104	1.384(4)	N215—H21B	0.9100
C103—H103	0.9500	N215—H21C	0.9100
C104—C105	1.396(4)	C216—H21D	0.9800
C104—H104	0.9500	C216—H21E	0.9800
C105—C106	1.404(4)	C216—H21F	0.9800
C105—C109	1.494(4)	N301—C302	1.460(3)
C106—C107	1.393(4)	N301—H30A	0.8800
C106—H106	0.9500	N301—H30B	0.8800
C107—C108	1.500(4)	C302—C303	1.380(4)
C108—H10C	0.9800	C302—C307	1.394(3)
C108—H10D	0.9800	C303—C304	1.381(4)
C108—H10E	0.9800	C303—H303	0.9500
C109—C114	1.390(4)	C304—C305	1.402(4)
C109—C110	1.405(4)	C304—H304	0.9500
C110—C111	1.381(4)	C305—C306	1.396(4)
C110—H110	0.9500	C305—C305 ⁱⁱ	1.491(5)
C111—C112	1.382(5)	C306—C307	1.395(4)
C111—H111	0.9500	C306—H306	0.9500
C112—N115	1.392(4)	C307—C308	1.501(4)
C112—C113	1.404(4)	C308—H30D	0.9800
C113—C114	1.398(4)	C308—H30E	0.9800
C113—C116	1.503(4)	C308—H30F	0.9800
C114—H114	0.9500		

Tableau4: Sélection d'angle(°) pour (C₁₄H₁₆N₂)₂(C₁₄H₁₇N₂)₂(C₁₄H₁₈N₂)₂[β-Mo₈O₂₆]

<i>Atomes 1,2,3</i>	<i>Angle 1,2,3 [°]</i>	<i>Atomes 1,2,3</i>	<i>Angle 1,2,3 [°]</i>
O2—Mo1—O1	104.99(8)	C107—C108—H10E	109.500
O2—Mo1—O9	98.21(8)	H10C—C108—H10E	109.500
O1—Mo1—O9	104.02(8)	H10D—C108—H10E	109.500
O2—Mo1—O8	96.95(8)	C114—C109—C110	115.8(3)
O1—Mo1—O8	103.51(8)	C114—C109—C105	122.4(2)
O9—Mo1—O8	143.76(7)	C110—C109—C105	121.8(3)
O2—Mo1—O12	159.55(7)	C111—C110—C109	121.5(3)
O1—Mo1—O12	95.42(7)	C111—C110—H110	119.300
O9—Mo1—O12	77.77(7)	C109—C110—H110	119.300
O8—Mo1—O12	76.60(7)	C110—C111—C112	121.9(3)
O2—Mo1—O13	89.67(7)	C110—C111—H111	119.100
O1—Mo1—O13	165.31(7)	C112—C111—H111	119.100
O9—Mo1—O13	74.19(6)	C111—C112—N115	121.2(3)
O8—Mo1—O13	73.19(6)	C111—C112—C113	118.5(3)
O12—Mo1—O13	69.91(6)	N115—C112—C113	120.4(3)
O4—Mo2—O3	104.51(9)	C114—C113—C112	118.6(3)
O4—Mo2—O9	102.34(8)	C114—C113—C116	120.7(3)
O3—Mo2—O9	100.76(8)	C112—C113—C116	120.7(3)
O4—Mo2—O11 ¹	99.24(7)	C109—C114—C113	123.8(3)
O3—Mo2—O11 ¹	95.56(7)	C109—C114—H114	118.100
O9—Mo2—O11 ¹	148.59(7)	C113—C114—H114	118.100
O4—Mo2—O10	90.26(7)	C112—N115—H11A	120.000
O3—Mo2—O10	162.58(7)	C112—N115—H11B	120.000
O9—Mo2—O10	84.68(7)	H11A—N115—H11B	120.000
O11 ¹ —Mo2—O10	72.61(6)	C113—C116—H11C	109.500
O4—Mo2—O13	162.24(7)	C113—C116—H11D	109.500
O3—Mo2—O13	92.54(7)	H11C—C116—H11D	109.500
O9—Mo2—O13	78.86(6)	C113—C116—H11E	109.500
O11 ¹ —Mo2—O13	73.74(6)	H11C—C116—H11E	109.500
O10—Mo2—O13	72.13(6)	H11D—C116—H11E	109.500
O7—Mo3—O12	105.22(8)	C202—N201—H20A	120.000
O7—Mo3—O11	101.33(8)	C202—N201—H20B	120.000
O12—Mo3—O11	97.28(7)	H20A—N201—H20B	120.000
O7—Mo3—O10	100.47(8)	C203—C202—C207	120.7(2)
O12—Mo3—O10	97.18(7)	C203—C202—N201	118.7(2)
O11—Mo3—O10	149.58(7)	C207—C202—N201	120.4(2)
O7—Mo3—O13 ¹	97.35(7)	C202—C203—C204	120.4(2)
O12—Mo3—O13 ¹	157.42(7)	C202—C203—H203	119.800
O11—Mo3—O13 ¹	78.52(6)	C204—C203—H203	119.800
O10—Mo3—O13 ¹	77.87(6)	C205—C204—C203	120.2(2)
O7—Mo3—O13	172.31(7)	C205—C204—H204	119.900
O12—Mo3—O13	82.44(7)	C203—C204—H204	119.900
O11—Mo3—O13	78.01(6)	C204—C205—C206	118.6(2)
O10—Mo3—O13	77.55(6)	C204—C205—C209	120.3(2)
O13 ¹ —Mo3—O13	74.99(7)	C206—C205—C209	120.9(2)

O7—Mo3—Mo4 ¹	88.37(6)	C207—C206—C205	122.3(2)
O12—Mo3—Mo4 ¹	133.32(6)	C207—C206—H206	118.800
O11—Mo3—Mo4 ¹	124.04(5)	C205—C206—H206	118.800
O10—Mo3—Mo4 ¹	36.15(5)	C206—C207—C202	117.8(2)
O13 ¹ —Mo3—Mo4 ¹	45.52(4)	C206—C207—C208	120.7(2)
O13—Mo3—Mo4 ¹	85.76(4)	C202—C207—C208	121.5(2)
O5—Mo4—O6	106.22(8)	C207—C208—H20C	109.500
O5—Mo4—O8	102.68(8)	C207—C208—H20D	109.500
O6—Mo4—O8	98.88(7)	H20C—C208—H20D	109.500
O5—Mo4—O10 ¹	97.31(8)	C207—C208—H20E	109.500
O6—Mo4—O10 ¹	100.48(7)	H20C—C208—H20E	109.500
O8—Mo4—O10 ¹	146.93(7)	H20D—C208—H20E	109.500
O5—Mo4—O13	94.15(7)	C214—C209—C210	119.1(2)
O6—Mo4—O13	159.52(7)	C214—C209—C205	119.5(2)
O8—Mo4—O13	78.23(6)	C210—C209—C205	121.3(2)
O10 ¹ —Mo4—O13	74.26(6)	C211—C210—C209	120.6(3)
O5—Mo4—O11	163.85(7)	C211—C210—H210	119.700
O6—Mo4—O11	87.74(7)	C209—C210—H210	119.700
O8—Mo4—O11	82.63(6)	C212—C211—C210	118.5(2)
O10 ¹ —Mo4—O11	71.66(6)	C212—C211—H211	120.800
O13—Mo4—O11	71.80(6)	C210—C211—H211	120.800
O5—Mo4—Mo3 ¹	84.83(6)	C211—C212—C213	122.9(2)
O6—Mo4—Mo3 ¹	135.84(6)	C211—C212—N215	119.0(2)
O8—Mo4—Mo3 ¹	120.68(5)	C213—C212—N215	118.1(2)
O10 ¹ —Mo4—Mo3 ¹	35.38(5)	C214—C213—C212	117.1(2)
O13—Mo4—Mo3 ¹	42.45(4)	C214—C213—C216	120.6(2)
O11—Mo4—Mo3 ¹	79.42(4)	C212—C213—C216	122.3(2)
Mo4—O8—Mo1	116.05(8)	C209—C214—C213	121.8(2)
Mo2—O9—Mo1	116.66(9)	C209—C214—H214	119.100
Mo3—O10—Mo4 ¹	108.48(8)	C213—C214—H214	119.100
Mo3—O10—Mo2	110.26(7)	C212—N215—H21A	109.500
Mo4 ¹ —O10—Mo2	105.11(7)	C212—N215—H21B	109.500
Mo3—O11—Mo2 ¹	109.45(7)	H21A—N215—H21B	109.500
Mo3—O11—Mo4	109.17(7)	C212—N215—H21C	109.500
Mo2 ¹ —O11—Mo4	102.60(7)	H21A—N215—H21C	109.500
Mo3—O12—Mo1	116.42(8)	H21B—N215—H21C	109.500
Mo3 ¹ —O13—Mo4	92.03(6)	C213—C216—H21D	109.500
Mo3 ¹ —O13—Mo2	92.17(6)	C213—C216—H21E	109.500
Mo4—O13—Mo2	162.82(8)	H21D—C216—H21E	109.500
Mo3 ¹ —O13—Mo3	105.01(7)	C213—C216—H21F	109.500
Mo4—O13—Mo3	98.14(6)	H21D—C216—H21F	109.500
Mo2—O13—Mo3	96.84(6)	H21E—C216—H21F	109.500
Mo3 ¹ —O13—Mo1	163.74(8)	C302—N301—H30A	120.000
Mo4—O13—Mo1	86.29(5)	C302—N301—H30B	120.000
Mo2—O13—Mo1	85.02(5)	H30A—N301—H30B	120.000
Mo3—O13—Mo1	91.23(5)	C303—C302—C307	121.3(2)
C102—N101—H10A	120.000	C303—C302—N301	118.3(2)
C102—N101—H10B	120.000	C307—C302—N301	120.4(2)
H10A—N101—H10B	120.000	C302—C303—C304	120.4(2)
C103—C102—C107	119.6(2)	C302—C303—H303	119.800
C103—C102—N101	120.6(2)	C304—C303—H303	119.800
C107—C102—N101	119.9(2)	C303—C304—C305	120.9(3)

C104—C103—C102	120.8(3)	C303—C304—H304	119.500
C104—C103—H103	119.600	C305—C304—H304	119.500
C102—C103—H103	119.600	C306—C305—C304	116.9(2)
C103—C104—C105	121.6(3)	C306—C305—C305 ⁱⁱ	121.5(3)
C103—C104—H104	119.200	C304—C305—C305 ⁱⁱ	121.6(3)
C105—C104—H104	119.200	C307—C306—C305	123.5(2)
C104—C105—C106	116.6(2)	C307—C306—H306	118.200
C104—C105—C109	121.9(2)	C305—C306—H306	118.200
C106—C105—C109	121.5(2)	C302—C307—C306	117.0(2)
C107—C106—C105	122.8(2)	C302—C307—C308	122.7(2)
C107—C106—H106	118.600	C306—C307—C308	120.3(2)
C105—C106—H106	118.600	C307—C308—H30D	109.500
C106—C107—C102	118.7(2)	C307—C308—H30E	109.500
C106—C107—C108	121.0(2)	H30D—C308—H30E	109.500
C102—C107—C108	120.3(2)	C307—C308—H30F	109.500
C107—C108—H10C	109.500	H30D—C308—H30F	109.500
C107—C108—H10D	109.500	H30E—C308—H30F	109.500
H10C—C108—H10D	109.500		

A1.3- Numérotation des atomes et tableau de longueurs de liaisons dans le H/MoO_3

Les valeurs des principales distances interatomiques et angles sont rapportés respectivement dans les tableaux 5 et 6. Numérotation des atomes sur la figure 3.

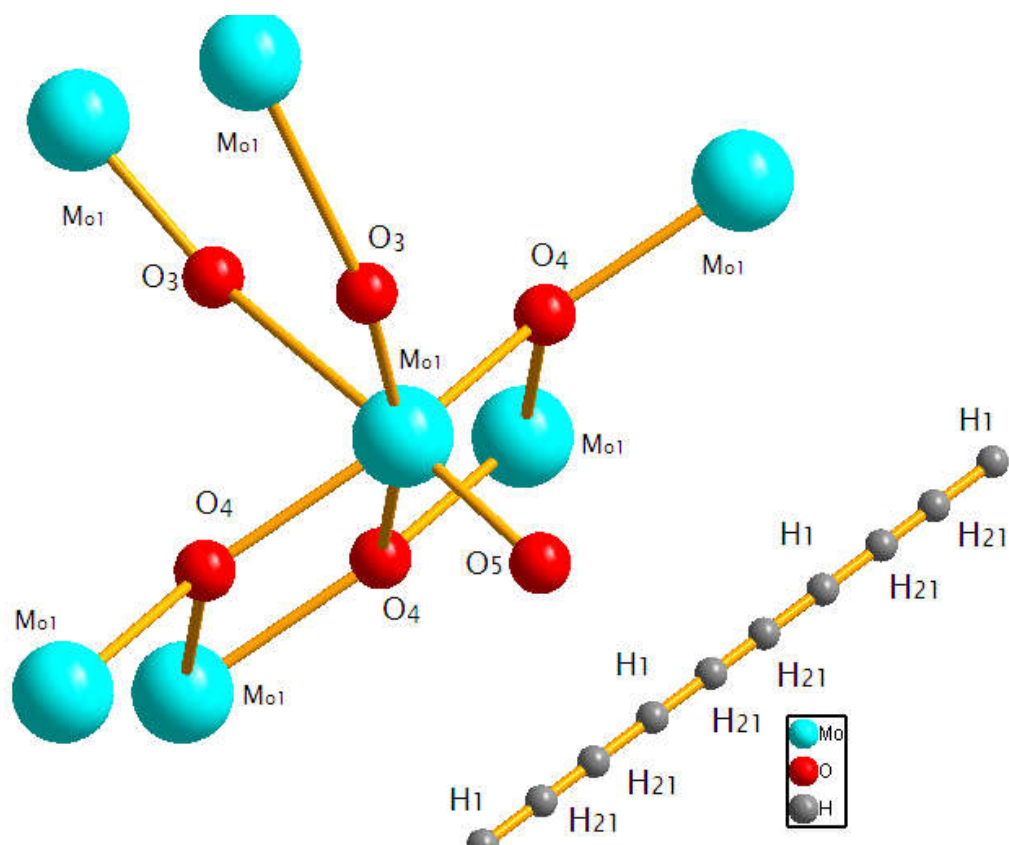


Figure 3. Numérotation des atomes dans le $\text{H}[\text{MoO}_3]$

Tableau5: Sélection de longueurs de liaisons (Å) pour $\text{H} [\text{MoO}_3]$

<i>Liaison</i>	
Mo1—O5	1.6920
Mo1—O3	1.7176
Mo1—O4	1.9606
Mo1—O4i	1.9606
Mo1—O4ii	2.1939
Mo1—O3i	2.3540
H1— H21	0.6440

Tableau6: Sélection d'angle(°) pour H[MoO₃]

<i>Atomes 1,2,3</i>	<i>Angle 1,2,3 [°]</i>
O5— Mo1—O3	103.3
O5— Mo1—O4	101.47
O3— Mo1—O4	100.54
O4— Mo1—O4i	144.2
O5— Mo1—O4i	98.96
O3 — Mo1—O4i	157.78
O5— Mo1—O3	174.33
Mo1—O3— Mo1	157.6
Mo1—O4— Mo1	144.2
Mo1—O4— Mo1	105.84
Mo1—O5— Mo1	105.84

A2.1 Introduction :

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode **hydrothermale** pour préparer les différents composés hybridés organiques-inorganiques. Cette méthode est utilisée depuis trente ans environ pour obtenir des matériaux très divers. Le principe de cette méthode consiste à introduire les réactifs et un solvant dans une bombe calorimétrique. La bombe est ensuite chauffée pour augmenter la pression dans l'enceinte. La méthode **hydrothermale** présente, potentiellement, plusieurs avantages et inconvénients :

- Faibles gradients de température (2°C à 400 °C),
- Hautes pressions, la pression à un rôle très important dans la stabilisation de phases métastables ou des valences inusuelles.
- Un taux de dépôt relativement élevé,
- De fortes teneurs en éléments toxiques (métaux lourds, méthane, sulfures, etc...),
- L'absence totale de lumière.

Les synthèses sont entreprises classiquement au sein d'un réacteur (autoclave) par chauffage conventionnel. Des études ont été menées conjointement dans des bombes en téflon, au sein d'un four à moufles. Nous avons pu tirer profit des avantages de la programmation pour obtenir des poudres et des cristaux purs.

Four à moufles



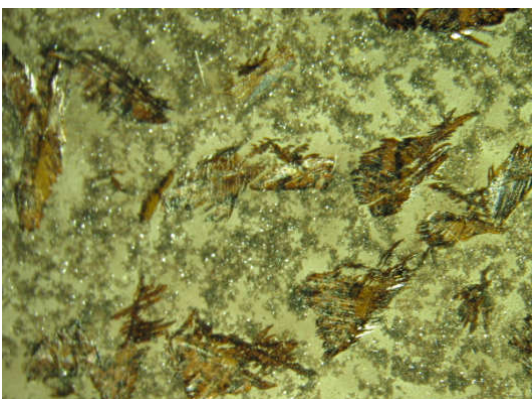
Autoclave



Sur la base des critères structuraux et fonctionnels des précurseurs utilisés, nous cherchons actuellement à orienter nos recherches vers l'obtention de nouveaux complexes «organométallique/ polyoxométellates» avec assistance ou non de l'eau.

Des résultats concluants ont déjà montré la possibilité d'atteindre des tailles variables et des formes de cristaux contrôlés (cubes, dendrites, fibres...) comme représentés sur les figures ci-dessous.

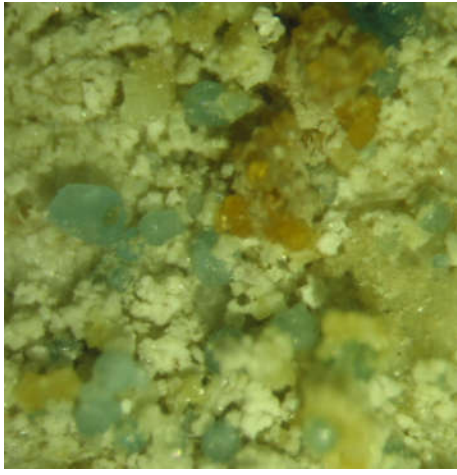
Cristaux en forme de dendrites



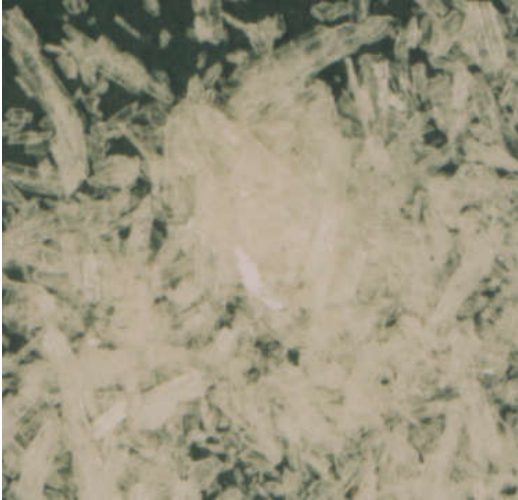
Cristal Cubique



Cristaux en forme d'aiguilles



Poudres



Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a connu un succès remarquable durant les dernières décennies. Actuellement, c'est l'une des méthodes les plus utilisées par la communauté scientifique des physiciens et chimistes en raison de son large champ d'application et sa capacité à traiter des systèmes de grandes dimensions pouvant atteindre des centaines d'atomes tout en étant moins exigeante en ressources de calcul. L'idée de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de déterminer les observables d'un système quantique à l'état fondamental avec pour paramètre la densité électronique qui est fonction de seulement 3 variables d'espace, plutôt qu'avec une fonction d'onde qui dépend de 3N variables.

A3.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La densité électronique notée ρ qui constitue le pivot de la DFT est une fonction qui dépend de trois variables seulement (Les coordonnées spatiales). L'énergie peut être donc considérée comme une fonctionnelle de la densité électronique et s'écrit $E[\rho]$. L'énergie électronique totale s'exprime par la somme des fonctionnelles : énergies cinétique et potentielle d'attraction électron-noyaux et de répulsion électron-électron.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (1)$$

La conception de la DFT remonte aux années vingt, suite aux travaux de Thomas ^[1] et Fermi ^[2] qui proposèrent de calculer l'énergie cinétique d'un système en fonction de la densité électronique, mais la mise au point de la DFT a été accomplie et approfondie par les théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 ^[3] et Kohn et Sham en 1965 ^[4]

A3.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont démontré que l'énergie à l'état fondamental d'un système ainsi que toutes les autres propriétés sont entièrement déterminées par sa densité électronique en tout point de l'espace.

Au point r_1 de l'espace, la densité électronique d'un système à n_e électrons s'écrit :

Annexe3: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

$$\rho(r_1) = n_e \int \dots \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_n \quad (2)$$

Dans leur deuxième théorème, Hohenberg et Kohn ont montré également que la densité électronique à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie conformément au principe variationnel.

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (3)$$

$$E_0[\rho(r)] = \min_{\rho(r)} E[\rho(r)] \quad (4)$$

Le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ détermine l'interaction attractive noyaux-électrons et $F[\rho(r)]$ représente une fonctionnelle universelle de la densité électronique $\rho(r)$, qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (5)$$

$T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'interaction répulsive électron-électron qui est également séparée en deux composantes :

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (6)$$

Où $J[\rho(r)]$ est la fonctionnelle qui décrit les interactions coulombiennes classiques électron-électron :

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1)\rho(r_2)\frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (7)$$

et $E_{xc}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Cette fonctionnelle s'exprime généralement par la somme des contributions d'une fonctionnelle d'échange et d'une fonctionnelle de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad (8)$$

A3.2. Approche de Kohn et Sham

L'approche de Kohn-Sham repose sur la recherche d'un système d'équations monoélectroniques. Kohn et Sham considèrent un système fictif d'électrons sans interactions,

Annexe3: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

dans lequel le potentiel effectif V_{eff} est choisi pour que ce système ait la même densité que le système réel. L'avantage de cette méthode est de fournir une description correcte de l'énergie cinétique du système fictif, la différence avec l'énergie cinétique électronique réelle est alors prise en compte dans le terme inconnu d'échange et corrélation $E_{\text{xc}}[\rho(r)]$ inclus dans l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$$V_{\text{eff}}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}(r) + V_{\text{xc}}[\rho(r)] + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (9)$$

$V_{\text{xc}}[\rho(r)]$ est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{\text{xc}}[\rho(r)]$ par rapport à la densité $\rho(r)$ et au potentiel électron-électron classique $\int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$.

Le potentiel effectif est utilisé dans les n_e équations de Schrödinger monoélectroniques du système dont la résolution conduit à n_e fonctions d'ondes monoélectroniques.

$$(10) \quad \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

La densité
sommation de leur carré :

électronique s'exprime par la

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_e} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (11)$$

À partir d'une densité d'essai, on calcule le potentiel effectif qui sera injecté dans l'équation (10) qui conduit à une nouvelle densité électronique. Ainsi, selon une résolution itérative, le système convergera quand le potentiel effectif ne varie plus.

Les méthodes DFT sont confrontées à un lourd défi qui consiste à trouver une meilleure approximation de la fonctionnelle $E_{\text{xc}}[\rho(r)]$ afin d'aboutir à la description la plus précise d'un système chimique.

A3.3. Principales fonctionnelles utilisées en DFT

Plusieurs familles de fonctionnelles ont été proposées dans le but d'approximer le potentiel d'échange-corrélation, on peut citer le modèle de la densité locale ou LDA et

Annexe3: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

l'approximation du gradient généralisé ou GGA. D'autres méthodes dérivées ont été également développées dans le cadre d'une approche non locale.

a) Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation locale de la densité, dite LDA, est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes. Ce modèle simple découle de l'assimilation du système à un gaz d'électrons homogène. Cette fonctionnelle est définie par l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (12)$$

où le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ représente l'énergie d'échange-corrélation densité $\rho(r)$ qui peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (13)$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x(\rho(r))$ formulé par Dirac ^[5,6] est connu exactement :

$$\varepsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (14)$$

Pour l'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho(r))$, aucune forme analytique n'est connue. L'expression de cette énergie la plus fréquemment utilisée est celle de Vosko, Wilk et Nusair ^[7] qui a été déterminée numériquement à partir de calculs quantiques Monte-Carlo ^[8]. L'extension de l'approximation LDA aux systèmes possédant les orbitales partiellement occupées (Unrestricted Kohn-Sham) permet de prendre en compte le spin de l'électron (LSD), dans ce cas la fonctionnelle d'échange-corrélation sépare les densités de spin α et β , et s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \quad (15)$$

Cependant, à cause de son caractère local uniforme, l'approximation LDA ne décrit pas correctement la variation rapide de la densité électronique dans les systèmes moléculaires

présentant des inhomogénéités de la densité. À cet effet, de nouvelles fonctionnelles améliorées qui prennent en compte la densité et son gradient ont été développées.

b) Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en améliorant la description des fonctionnelles d'échange-corrélation par l'introduction du gradient de la densité $\nabla \rho$:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \mathcal{E}_{xc}^{GGA}(\rho(r), \rho \nabla(r)) dr \quad (16)$$

Les fonctionnelles qui sont couramment utilisées sont celles à caractère non-local de Becke (B88)^[9] et Perdew-Wang (PW91)^[10] pour l'échange, et celles de Perdew (P86)^[11] et LeeYang-Parr (LYP)^[12] pour la corrélation.

c) Les fonctionnels hybrides

Une famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation issue de la troisième génération est celle des fonctionnels hybrides qui contiennent de l'échange non local provenant de la méthode Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn et Sham. La première fonctionnelle de type hybride dite « *half and half* »^[13] a été introduite par Becke, dans laquelle le pourcentage de l'échange Hartree-Fock est de 50%, mais la plus populaire des fonctionnelles hybrides est la B3LYP^[9,12] qui contient 25% du terme d'échange Hartree-Fock. D'autres fonctionnelles hybrides ont été conçues dans le but d'améliorer la description des systèmes chimiques. Parmi elles, les fonctionnelles PBE0^[14] et B98^[15] se sont avérées performantes pour le calcul des énergies d'excitation. Toutefois, la DFT ne décrit pas correctement les systèmes multi-configurationnels et les interactions faibles (Van der Waals, interactions $\pi - \pi \dots$)

Pour inclure le traitement des interactions non covalentes, diverses fonctionnelles de type hybride méta-GGA ont été développées et récemment implémentées dans les codes de calcul, telles les fonctionnelles de Zhao et Truhlar M05^[16], M06^[17], M08^[18] et celles de Head-Gordon de type wB97^[19] et ses dérivées.

Références

- [1] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. **1927**, 23, 542
- [2] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei, **1927**, 6, 602
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **1964**, 136, 864
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A **1965**, 140, 1133
- [5] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **1930**, 26, 376
- [6] J.C. Slater, Phys. Rev. **1951**, 81, 385
- [7] S.J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, Can. J. Phys. **1980**, 58, 1200
- [8] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **1980**, 45, 566
- [9] A.D. Becke, Phys. Rev. A **1988**, 38, 3098
- [10] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **1992**, 45, 13244
- [11] J.P. Perdew, Phys. Rev. B **1986**, 33, 8822
- [12] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B **1988**, 37, 785
- [13] A.D. Becke, J. Chem. Phys. **1993**, 98, 1372
- [14] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. **1999**, 110, 5029
- [15] H.L. Schmider, A.D. Becke, J. Chem. Phys. **1998**, 108, 9624
- [16] Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar, J. Chem. Phys. **2005**, 123, 161130
- [17] Y. Zhao, D.G. Truhlar, J. Chem. Phys. **2006**, 125, 194101
- [18] Y. Zhao, D.G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput. **2008**, 4, 1849
- [19] J.D. Chai, M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys. **2008**, 10, 6615

Annexe4: Formalisme utilisé pour l'étude de la dispersion des bandes

A4.1. Définition: Structure de bandes

Dans un atome isolé, l'énergie des électrons ne peut posséder que des valeurs discrètes et bien définies. Dans un solide cristallin, où les atomes sont arrangés selon un réseau périodique, l'ensemble de N atomes identiques dont chacun apporte n niveaux va générer $N \cdot n$ niveaux qui constituent N bandes, chaque bande peut être occupée par une paire d'électrons de spin opposés. Les états énergétiques possibles des électrons du cristal sont représentés par un diagramme analogue à celui de l'atome. Mais du fait de l'interaction des atomes, l'allure des bandes d'énergie se transforment en courbes d'énergie [1] séparées par des bandes interdites (où il n'y a pas d'états permis).

Parmi l'ensemble des bandes, deux jouent un rôle particulier : il s'agit de la bande la plus haute occupée et de la plus basse inoccupée. La dernière bande complètement remplie est appelée bande de valence. La bande d'énergie permise qui la suit est appelée bande de conduction. Elle peut être vide ou partiellement remplie. L'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée le « gap » comme représenté sur la figure1.

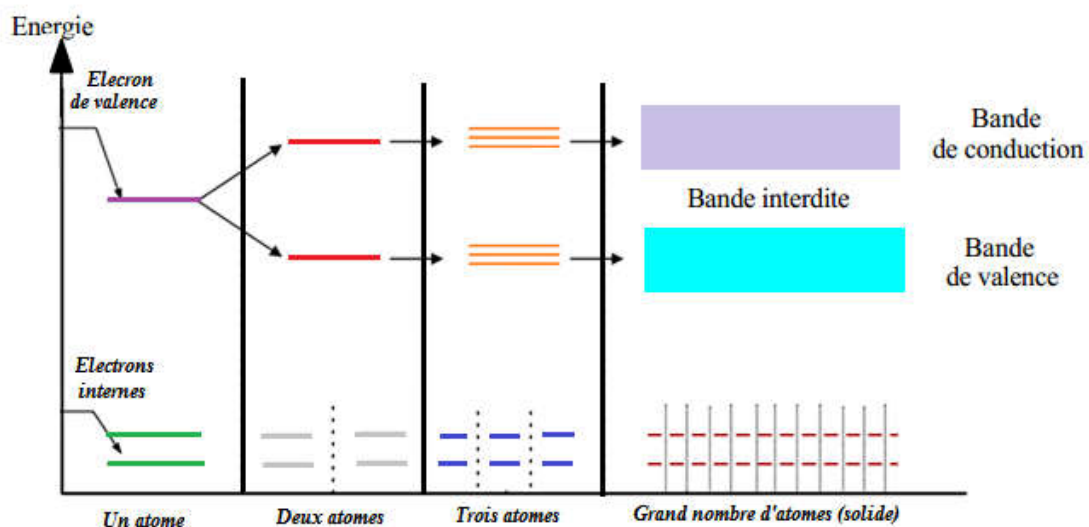


Figure.1. La structure de bandes des électrons libres et d'électrons dans un cristal.

Les électrons de la bande de valence assurent les liaisons covalentes entre les atomes du réseau et sont dans des états liés. Ils ne peuvent pas participer aux

Annexe4: Formalisme utilisé pour l'étude de la dispersion des bandes

phénomènes de conduction électrique. A l'inverse, les électrons présents dans la bande de conduction peuvent se déplacer dans le réseau. Ce sont ces électrons qui sont dits « libres » qui participent à la conduction électronique.

Les propriétés électroniques du solide dépendent donc essentiellement de la répartition des électrons dans ces deux bandes, ainsi que de la valeur du gap (voir **figure.2**):

- Pour les conducteurs, la bande de valence et la bande de conduction se recouvrent. Les électrons peuvent donc passer directement dans la bande de conduction et circuler dans tout le solide. La conductivité est bonne.
- Pour les isolants, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap (bande interdite) de l'ordre de 6 eV. Cette valeur est trop élevée pour que les électrons puissent passer dans la bande de conduction.
- Pour les semi-conducteurs, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap plus faible, compris entre 0,5 et 4 eV, mais le plus souvent voisin de 1 eV. Si on apporte cette énergie aux électrons, certains pourront passer dans la bande de conduction et circuler dans le matériau.

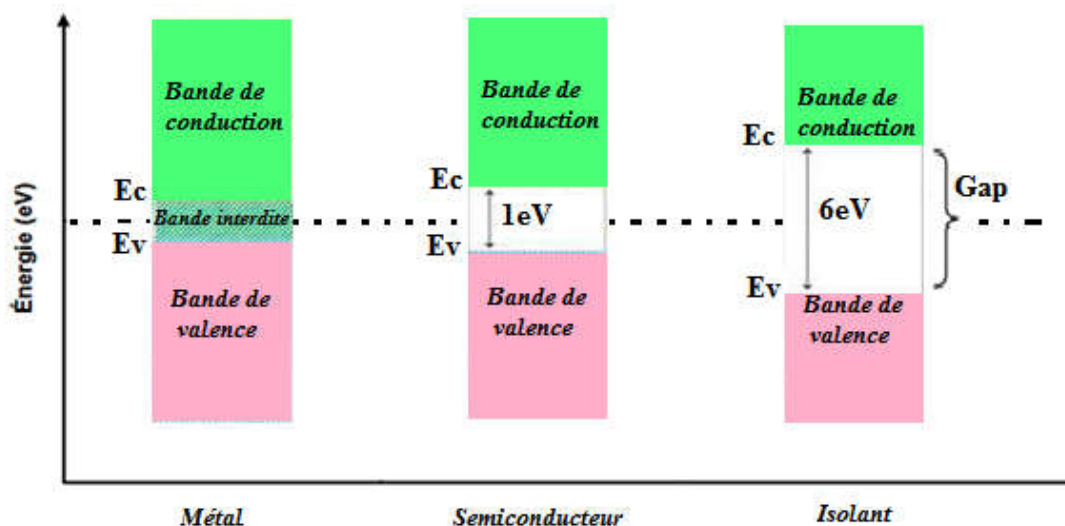


Figure.2. Structure de bandes dans un métal, un isolant et un semi-conducteur

Annexe4: Formalisme utilisé pour l'étude de la dispersion des bandes

A4.2. Zone de Brillouin

La zone de Brillouin est nécessaire pour simplifier l'étude des propriétés physico-chimiques (propriétés vibrationnelles, électroniques etc...) d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle essentiel. Elle permet aussi de décrire l'ensemble de l'espace réciproque et permet de souligner quelques propriétés intéressantes de ce réseau.

Une zone de Brillouin qui par définition est la maille de **Wigner-Seitz** du **réseau réciproque**. (Il y a plusieurs zones de Brillouin, et seule la première est utilisée dans nos calculs).

a) Réseau réciproque

La description du réseau réciproque est analogue au réseau dans l'espace réel. Les nœuds du réseau sont donnés par :

$$\vec{R}_i = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

n_i entier

\vec{a}_i sont les vecteurs de la maille primitive

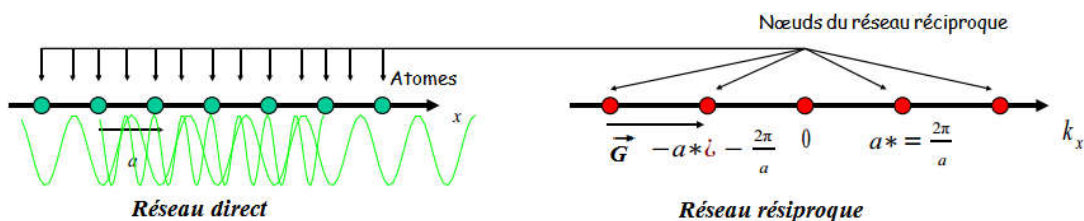
L'interaction cristal-électron $V(\vec{r}) = \sum_i U(\vec{r} - \vec{R}_i)$ est périodique

L'analyse en série de Fourier donne

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G} \in RR} \tilde{V}(\vec{G}) e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}}$$

Le réseau réciproque est donné par les vecteurs :

$$\left. \begin{aligned} \vec{G} &= n_1 \vec{a}_1^* + n_2 \vec{a}_2^* + n_3 \vec{a}_3^* \\ \text{Avec } \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* &= 2\pi \delta_{ij} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 \cdot \vec{a}_1}$$



Annexe4: Formalisme utilisé pour l'étude de la dispersion des bandes

Pour tout nœud du réseau réciproque, on peut tracer un plan médian, où la loi de Bragg est vérifiée et où l'électron est fortement perturbé par le potentiel. A 3 dimensions, l'interaction de ces plans médians définissent un ensemble de zones dans l'espace réciproque, qui on appelle **Zone de Brillouin**.

b) Maille de Wigner-Seitz

La maille de Wigner-Seitz est une maille élémentaire (c'est à dire le plus petit volume du réseau cristallin qui contient toute l'information). Elle peut être obtenue de la manière suivante :

1. On trace les lignes qui relient un nœud donné à tous ses voisins (on peut en faire plus que nécessaire, de tout manière, c'est le plus petit volume qu'on gardera, donc si les médiatrices n'interceptent plus le volume intermédiaire, inutile de continuer) ;
2. On trace les plans médiateurs de ces segments (ou les médiatrices dans un espace à deux dimensions). Le plus petit volume enclos de cette façon est la maille élémentaire de Wigner-Seitz. Tout l'espace peut être rempli par ces mailles. (voir **figure.3**)

Dans le réseau réciproque, la cellule élémentaire de Weigner-Seitz correspond à la première zone de Brillouin ^[2].

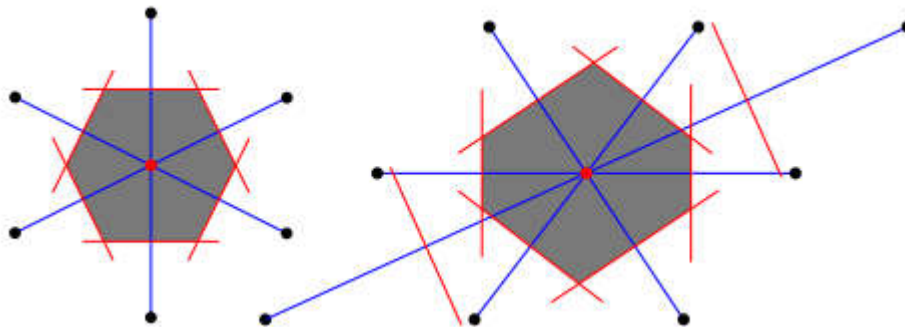


Figure. 3. Construction d'une maille de Wigner-Seitz

c) 1^{ère} zone de Brillouin

La **1^{ère} zone de Brillouin** est la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque, c'est-à-dire qu'elle est formée de l'ensemble des points qui sont plus proches d'un point \mathbf{G}_0 du réseau réciproque (généralement $\mathbf{G}_0 = (0, 0, 0)$) que de n'importe quel autre point \mathbf{G} . On peut la construire en traçant les plans bissecteurs des vecteurs joignant \mathbf{G}_0 à un point \mathbf{G} quelconque du réseau réciproque.

Annexe4: Formalisme utilisé pour l'étude de la dispersion des bandes

Dans la **figure.4**, nous pouvons visualiser la première zone de Brillouin pour deux types de réseau utilisés dans nos calculs: un réseau monoclinique, un réseau triclinique et un réseau hexagonal. De plus, nous remarquons que grâce à des propriétés de symétrie au sein même de la première zone de Brillouin, nous pouvons réduire davantage la zone d'étude à la zone dite zone de Brillouin irréductible.

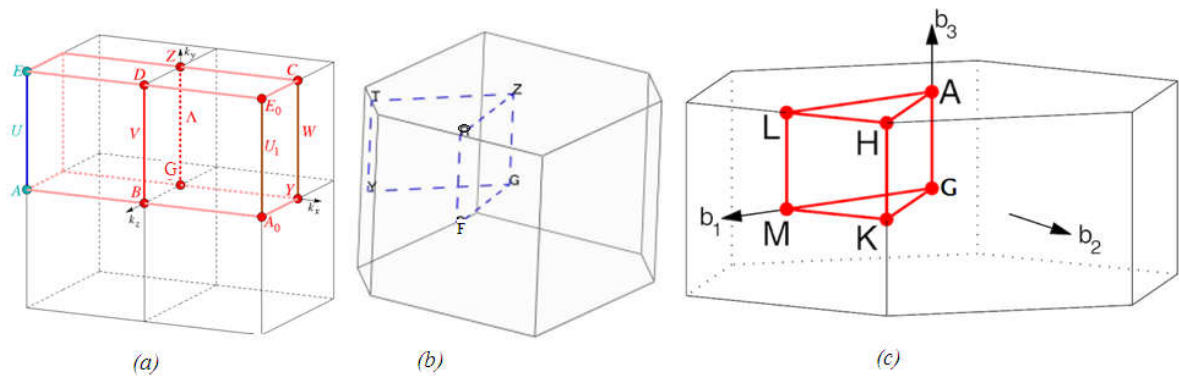


Figure.4. Représentation de la première zone de Brillouin pour trois types de réseau :
(a) un réseau monoclinique, **(b)** un réseau triclinique, **(c)** réseau hexagonal

Cette zone irréductible est délimitée par des segments constitués de points de haute symétrie définis dans l'étude cristallographique (eg. G, X, M, etc.) [3].

Le long de GX : $k_x = k_z = 0, k_y = \mu \frac{2\pi}{a}$	$0 \leq \mu \leq 1$
Le long de GL : $k_x = k_z = k_y = \mu \frac{2\pi}{a}$	$0 \leq \mu \leq \frac{1}{2}$
Le long de GK : $k_z = 0, k_x = k_y = \mu \frac{2\pi}{a}$	$0 \leq \mu \leq \frac{3}{4}$
Le long de GW : $k_z = 0, k_x = \frac{1}{2}\mu \frac{2\pi}{a}, k_y = \mu \frac{2\pi}{a}$	$0 \leq \mu \leq 1$

A4.3. Théorème de Bloch-Floquet

Si on souhaite simuler un phénomène physique impliquant des particules évoluant dans un cristal, le premier élément à connaître est la fonction de dispersion de ces particules dans le milieu. La dérivée de la fonction de dispersion donne la vitesse de groupe et donc la vitesse d'une particule. L'ensemble de ces relations de dispersion des électrons constitue **la structure de bande**.

La relation de dispersion $E(\vec{K})$ s'obtient en résolvant l'équation de Schrödinger en tenant compte des interactions avec les atomes du cristal (noyaux et électrons). Dans

Annexe4: Formalisme utilisé pour l'étude de la dispersion des bandes

l'approximation de Bloch, les électrons sont soumis à un potentiel périodique ayant la symétrie de translation des atomes constituant le cristal.

Le théorème de Bloch donne les états électroniques possibles, qui sont les solutions de l'équation de Schrödinger.

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right) \Psi(\vec{x}) = E \Psi(\vec{x})$$

Avec le potentiel $V(x)$ que subit l'électron qui présente la même périodicité que le réseau cristallographique :

$$V(\vec{x} + \vec{R}) = V(\vec{x})$$

Avec \vec{R} un nœud du réseau cristallographique réel :

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

n_i entier, \vec{a}_i les vecteurs de la maille primitive

Bloch a montré que dans le cristal, les solutions sont de la forme :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = u_{\vec{k}}(\vec{x}) e^{i \vec{k} \vec{x}} \quad \text{Avec} \quad u_{\vec{k}}(\vec{x}) = u_{\vec{k}}(\vec{x} + \vec{R})$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont les fonctions de Bloch, produits d'ondes planes par des fonctions périodiques $u_{\vec{k}}(\vec{x})$:

Les $\Psi_{\vec{k}}(\vec{x})$ sont appelées *ONDES* de *BLOCH*

Si on remplace \vec{x} par $\vec{x} + \vec{R}$ on voit que :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{x} + \vec{R}) = e^{i \vec{k} \cdot (\vec{x} + \vec{R})} u_{\vec{k}}(\vec{x} + \vec{R}) = e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{x}} u_{\vec{k}}(\vec{x})$$

Soit finalement :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{x} + \vec{R}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{x}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}}$$

Annexe4: Formalisme utilisé pour l'étude de la dispersion des bandes

Références

- [1] H. Alloul, " physique des électrons dans les solides, structures de bandes ", Sept **2007**
- [2] Y. Rahmat-Samii, F. Yang. S. Zouhdi, A.Sihvola, P. Alexey. Vinogradov, editors, *Metamaterials and plasmonics : Fundamentals, Modelling, Applications*. Springer, **2008**
- [3] H. Ibach, H. Lüth. *Solid State Physics : An Introduction to Principles of Materials Science*. Springer, 4th edition, **2009**

Annexe5: Abréviations utilisées

Un Polyoxométallate : Un complexe oligomérique d'ions métalliques et d'oxygène.

POMs : Polyoxométallates.

IPAs : Les Isopolyanions.

HPAs : Hétéropolyanions.

[M_xO_y]ⁿ⁻ : M=V, Mo, W.

[X_xM_mO_y]^{q-} : X=hétéroatomes P, As, Si, Ti, ...

MEB : Microscopie électronique à balayage.

DFT : La théorie de la fonctionnelle de la densité.

LDA : L'approximation de la densité locale.

GGA : L'approximation du gradient généralisé.

Résumé

Ce travail, consacré à l'étude des compositions solides provoquées entre des molécules organiques et inorganiques, permet de conclure au caractère hybride des matériaux obtenus. Celui-ci se manifeste à la fois dans les organisations structurales et dans les propriétés électroniques observées.

Une partie de ce mémoire est orientée vers la préparation par voie hydrothermique de nouveaux polyoxométallates. Nous présentons trois nouveaux composés de formule $(\text{TTF})_8[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]_2(\text{CH}_3\text{CN})$, $(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2$ $(\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2)_2$ $(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2)$ $[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ et $\text{H}[\text{MoO}_3]$. Leurs caractérisations structurales, spectroscopiques et électrochimiques, ont mis en évidence leur caractère semi-conducteur.

Nous avons aussi tenté d'expliquer les propriétés électroniques des différents isopolyoxométallates. Cette étude porte sur la corrélation entre la cristallographie avec les particularités structurales de chacun des isomères et leurs structures électroniques. L'étude, dans le cadre de la fonctionnelle de la densité avec les approximations GGA et LDA, nous a permis de relier les différentes valeurs de la largeur de la bande interdite avec la structure géométrique observée.

Mots clés : Polyoxométallates, catalyse, électrochimie, hybrides, DFT, anisotropie

Abstract

This work, consist to the study of the solid composition with dual character organic-inorganic permits us to conclude the hybrid character of the given materials. This one appears in the structural organizations and the electronic properties observed.

A part of this memory is about the preparation of new polyoxométallates by hydrothermal technic. We present three new compounds $(\text{TTF})_8[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]_2(\text{CH}_3\text{CN})$, $(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2$ $(\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2)[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ and $\text{H}[\text{MoO}_3]$, exhibited a character semi-conductor confirmed by structural, spectroscopic and electro-chemical characterizations.

To explain the electronic properties of different isopolyoxometalates. we have showed the correlation between the structural particularities of each one of isomers, and their electronic proprieties.

The relation between the different values of the gap with the geometric structure observed was calculated by the functional of the density using GGA and LDA approximations.

ملخص

هذا العمل خص لدراسة مركبات صلبة محرصة ما بين جزيئات عضوية و لا عضوية ,سمح باثبات خاصية التهجين لدى المواد المتحصل عليها . هذا يظهر في التنضيمات البنيوية و في الخواص الإلكترونية المشاهدة . جزء من هذه الأطروحة كان موجه نحو تحضير مركبات جديدة متعددة الأكسجين و المعدن بطريقة المعالجة بالماء الساخن.

نقوم في هذا الجزء بعرض ثلاث مركبات جديدة
(TTF)₈[Mo₆O₁₉]₂(CH₃CN), (C₁₄H₁₆N₂)₂(C₁₄H₁₇N₂)₂(C₁₄H₁₈N₂)₂[β-Mo₈O₂₆] و
H[MoO₃]

نقوم بوصف بنيته ,أطيافه ,خاصيته الإلكترونيةوكيميائية مع توضيح لميزته النصف ناقلية .
لقد قمنا أيضا بمحاولت تفسير الخواص الإلكترونية لمختلف الايزوبوليوكسومتلات .
هذه الدراسة تحمل ربط ما بين الكيمياء البلورية مع الفوارق البنيوية و البنية الإلكترونية لكل مماكب . الدراسة
نظرية تابعة GGA و LDA سمحت لنا بربط مختلف قيم gap في اطار مع البنية الهندسية المشاهدة
الدالة بأخذنا للتقريبات
عند كل مماكب .