

Université de Limoges
Faculté des Sciences et Techniques
Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface
(SPCTS UMR CNRS 6638)
Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique
(EDT 522 SI-MMEA)
Thèse n° 55-2010

Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Limoges
spécialité Matériaux Céramiques et Traitements de Surface
présentée et soutenue publiquement le 18 novembre 2010 par

David HAMANI

*Cristallochimie de matériaux à base de dioxyde de tellure :
vers un modèle structural pour l'étude des composés vitreux*

Thèse dirigée par Olivier MASSON et Andreï MIRGORODSKIY

Jury

Président

Philippe THOMAS

Directeur de Recherche CNRS, SPCTS, Limoges

Rapporteurs

Francis ABRAHAM

Professeur, UCCS, Lille

Patrick ROZIER

Maître de Conférences HDR, CEMES, Toulouse

Examineurs

Daniel AVIGNANT

Professeur Emérite, LMI, Clermont-Ferrand

Olivier MASSON

Professeur, SPCTS, Limoges

Andreï MIRGORODSKIY

Professeur, SPCTS, Limoges

Invité

Jean-Claude CHAMPARNAUD-MESJARD

Professeur Emérite, SPCTS, Limoges

Université de Limoges
Faculté des Sciences et Techniques
Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface
(SPCTS UMR CNRS 6638)
Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique
(EDT 522 SI-MMEA)
Thèse n° 55-2010

Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Limoges
spécialité Matériaux Céramiques et Traitements de Surface
présentée et soutenue publiquement le 18 novembre 2010 par

David HAMANI

*Cristallochimie de matériaux à base de dioxyde de tellure :
vers un modèle structural pour l'étude des composés vitreux*

Thèse dirigée par Olivier MASSON et Andreï MIRGORODSKIY

Jury

Président

Philippe THOMAS

Directeur de Recherche CNRS, SPCTS, Limoges

Rapporteurs

Francis ABRAHAM

Professeur, UCCS, Lille

Patrick ROZIER

Maître de Conférences HDR, CEMES, Toulouse

Examineurs

Daniel AVIGNANT

Professeur Emérite, LMI, Clermont-Ferrand

Olivier MASSON

Professeur, SPCTS, Limoges

Andreï MIRGORODSKIY

Professeur, SPCTS, Limoges

Invité

Jean-Claude CHAMPARNAUD-MESJARD

Professeur Emérite, SPCTS, Limoges

A ma petite famille

*« Tout le monde peut faire des erreurs,
c'est pour ça qu'il y a des gommes au bout des crayons. »*

Lenny Leonard

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, au laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS UMR CNRS 6638) dirigé par Thierry Chartier au sein de l'axe « Organisation structurale multi-échelle des matériaux » dirigé par Philippe Thomas.

Je remercie Francis Abraham (professeur à l'UCCS, Lille) et Patrick Rozier (maître de conférences au CEMES, Toulouse), d'avoir accepté de rapporter mon travail de thèse. Merci à Daniel Avignant (professeur émérite au LMI, Clermont-Ferrand) et Jean-Claude Champarnaud-Mesjard d'avoir participé au jury de thèse. Je remercie Philippe Thomas d'avoir présidé ma soutenance ainsi qu'Olivier Masson et Andreï Mirgorodskiy d'avoir encadré ce travail de thèse.

Merci également à Maggy Colas et Thérèse Merle-Méjean dont l'aide m'a été précieuse lors des expériences Raman.

Merci à Abid (« c'est nul ! »), Fabien (la personne la plus ... au monde), Florian (le petit nouveau), Hayat (« bon soirée ! »), Jean (« ça va bibi ? »), Jenny (dobrodošla!), Laura (« c'est moi ! »), Nabil (la cérémonie était cool) et Richard (« c'est machiavélique ! »). Une pensée pour Amal, Fang et Maommed, Fanny et Lucas, Guigui, Jean-François, Maggy, Manue (l'exilée corrézienne), Matthieu (l'exilé belge), Sabrina, Gaëtan et Annabelle.

Sans oublier Andreï (un personnage bien atypique !), Bernadette, Champ, Chantal, Clément main-d'acier, Dalizar, Di Vita, Emilie, Etienne, Hélène, Isabelle, Marina, Michèle, Mouna, Nathalie, Pestou, Pierre, Simon, Sylvie, Thérèse, Valentina, Valérie et la sympathique diaspora japonaise : Tomokatsu, Tomoyuki, Keita, Takeshi (mention spéciale), Nogami-san et Toshiki.

Une pensée pour Maître Astier (vieil ours), Jauberty, Lebreau (vive le général !), Popol, Thibault et « Poil au Court ». Une pour Sandrine et Micka. Une pour Allan, Sandra, « Karine et Nini »[®]. Une pour Stéphanie, Hélène et ma première journée d'étudiants (MISM 1^{ère} année 2007-08). Une pour Juju Deslembre et la promo de moniteurs cuvée 2007-10. Une pour Jacky Bonaventure. Une pour Nanard chez qui on a passé mon quart de siècle (Take et son légendaire moonwalk...). Une pour Alja et Jurij (vive la Croatie !). Une pour Alrun et le groupe d'assistantes de langue (le meilleur Thanksgiving de ma vie !). Une pour le club de l'ASSM. Une pour Madame Vivier.

Merci à Philippe, un chef que tout le monde rêverait d'avoir. Que de bons moments passés en congrès ! J'espère qu'un jour tu réaliseras ton rêve de prendre la mer avec ton chien et ton rouge.

Je tiens à remercier tout particulièrement Olivier que j'ai suivi depuis ma première année de fac : une personne passionnée par son travail, gentille, patiente, toujours de bon conseil, honnête et par-dessus tout humble.

Merci à Julie.

A Laetitia

Table des matières

Introduction	5
Chapitre I. Cristallochimie des composés cristallisés à base de TeO₂ : vers une rationalisation des structures	9
I.1. Présentation des techniques expérimentales	10
I.1.1. Diffusion Raman	10
I.1.2. Diffractométrie des rayons X.....	15
I.2. Définition des matériaux tellurites	17
I.3. Les environnements des atomes Te ^{IV}	17
I.3.1. Les entités structurales présentes dans les différentes variétés polymorphiques de TeO ₂ : rappels	23
I.3.2. Les environnements de l'atome Te ^{IV} dans les oxydes mixtes	32
I.3.3. Classification des environnements : nouvelle nomenclature	49
I.4. L'enchaînement des polyèdres : l'influence de l'oxyde modificateur dans la formation d'anions complexes.....	60
I.4.1. Résumé des travaux antérieurs	60
I.4.2. L'apport de ce travail : réexamen et compléments	63
I.5. La phase mixte cristallisée Cs ₂ Te ₄ O ₁₂ : particularités du spectre Raman.....	71
I.6. Discussion.....	76
Chapitre II. Localisation et encombrement stérique de la paire électronique libre de l'atome Te^{IV}	81
II.1. Présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	81
II.2. Précédentes études sur la paire libre	85
II.3. Présentation de la méthode de localisation	88
II.4. Utilisation de la densité électronique et de la fonction de localisation électronique (ELF)	92
II.5. Résultats et discussion.....	93

Chapitre III. La valence de liaison pour les cations à paire libre.....	103
III.1. Présentation du concept de la valence de liaison.....	103
III.1.1. Aperçu historique.....	103
III.1.2. Bases théoriques du concept de valence	112
III.2. Calcul de la valence à partir de l'ordre de liaison	120
III.3. Calcul de la valence avec le flux électrostatique	122
III.3.1. Description de la méthode.....	122
III.3.2. Validation de la méthode	128
III.3.3. Vérification du traitement du cas limite des liaisons covalentes	129
III.3.4. Utilisation de la notion de flux électrostatique au cas de l'atome Te^{IV}	131
Chapitre IV. Etude structurale des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$.....	149
IV.1. Présentation des techniques expérimentale et de simulation	149
IV.1.1. La diffusion totale.....	150
IV.1.2. La méthode de simulation Monte-Carlo inverse (RMC).....	160
IV.2. Présentation du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$	165
IV.3. Elaboration des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$	169
IV.3.1. Synthèse des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$	169
IV.3.2. Synthèse de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$	170
IV.4. Etude structurale par diffusion totale	172
IV.4.1. Le verre pur de TeO_2	172
IV.4.2. Evolution structurale du verre avec l'ajout de Tl_2O	178
IV.5. Modélisation structurale du verre de TeO_2 pur à l'aide de la méthode RMC.....	183
IV.5.1. Contraintes appliquées : notre modèle structural d'ordre à courte distance	184
IV.5.2. Construction de la configuration initiale.....	187
IV.5.3. Simulation.....	190
IV.6. Discussion.....	198
Conclusion.....	201
Références bibliographiques.....	207

Introduction

Le développement des télécommunications pour des systèmes « tout optique » tels que les fibres optiques, les amplificateurs ou les commutateurs ultra-rapides a induit un attrait croissant pour les matériaux possédant des propriétés optiques remarquables dans le but d'accroître les performances en termes de détection, de stockage et de rapidité de transfert de l'information. Parmi ces matériaux, les verres inorganiques à base de métaux lourds sont très intéressants pour des applications en tant que systèmes photoniques qui requièrent d'une part une réponse optique non linéaire rapide et d'autre part une faible absorption. Si ces matériaux ne possèdent pas des performances non linéaires optimales par rapport à certains cristaux ou polymères organiques, ils présentent des temps de commutation bien moindres (de l'ordre de la picoseconde voire de la femtoseconde) que ceux de leurs concurrents (de l'ordre de la nanoseconde).

Parmi les divers matériaux candidats, les verres à base de dioxyde de tellure occupent une place de choix. Leurs propriétés optiques non linéaires sont parmi les plus élevées jamais observées pour des verres oxydes. Les susceptibilités non linéaires d'ordre 3 (χ^3) et les amplifications Raman sont respectivement de l'ordre de 50 et 70 fois supérieures à celles des matériaux à base de silice.

L'origine des valeurs élevées des indices non linéaires des verres à base de dioxyde de tellure semble liée à la fois à l'activité stéréochimique intense de la paire électronique libre ($5s^2$) de l'atome de tellure (IV), et donc à l'hyperpolarisabilité de ce dernier, et également à l'influence de la structure des verres, en particulier l'ordre aux courtes et moyennes distances.

Le verre pur de dioxyde de tellure présente une faible stabilité thermique et nécessite l'ajout d'oxydes modificateurs qui ont tendance à dégrader les propriétés optiques recherchées. Cependant, il a été montré récemment au laboratoire que le choix de l'oxyde de thallium comme ajout permet de limiter cette dégradation. La compréhension de ces phénomènes requiert l'étude de la structure des verres dans les systèmes chimiques à base de dioxyde de tellure. C'est dans cette perspective d'amélioration de la description de la structure de ces verres à base de TeO_2 que ce travail s'inscrit.

Ce type d'étude nécessite l'utilisation de techniques expérimentales adaptées, en particulier la spectroscopie Raman ou encore la diffusion totale des rayons X (ou des neutrons) que nous possédons au laboratoire, couplées à des méthodes de simulation à l'échelle atomique telles que la méthode Monte-Carlo inverse (Reverse Monte Carlo, RMC). Ces méthodes nécessitent généralement l'utilisation de contraintes structurales reflétant notre connaissance *a priori* sur la structure des verres. Cela conduit à essayer de définir un modèle structural local plus ou moins flexible.

Dans cet esprit, nous avons été amenés à étudier de façon systématique les structures tellurite afin de répertorier les environnements autour des atomes de tellure (IV). Toujours dans cet esprit, le développement d'un tel modèle structural local nous a amenés à nous pencher sur les problèmes de la localisation et de l'encombrement stérique de la paire libre de l'atome de tellure (IV) mais également sur le concept bien connu de la valence de liaison.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude systématique de la structure des différents composés à base de TeO₂ sur la base de données bibliographiques et de l'utilisation de la diffusion Raman dans le but de distinguer, grâce au caractère covalent plus ou moins marqué des liaisons Te^{IV}-O, les unités structurales possibles. Les atomes de tellure (IV) peuvent présenter des environnements atomiques plus ou moins dissymétriques influencés par l'effet stérique de leur paire libre et par la nature et la quantité d'oxyde modificateur ajouté à TeO₂. L'intérêt est donc porté sur la rationalisation des environnements des atomes de tellure (IV) (à travers une nouvelle nomenclature) et des entités complexes présentes dans ces phases cristallisées à base de TeO₂.

Dans le deuxième chapitre, une attention plus particulière est portée sur la systématique d'une activité stéréochimique de la paire libre sur l'environnement local de l'atome de tellure (IV). Nous présentons une nouvelle méthode de localisation et de modélisation de l'effet stérique de la paire libre que nous avons développée. Pour comparer nos résultats, nous faisons appel à la chimie quantique *via* la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) en calculant la densité électronique ainsi que la fonction de localisation électronique (Electron Localization Function, ELF). Ces méthodes sont appliquées sur un grand nombre de structures à base de TeO₂.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons au concept de la valence de liaison. Le succès de cette notion empirique, largement utilisée par de nombreux auteurs lors de la

vérification de structures cristallines, tient en sa robustesse lors de son application et ce quelles que soient les distorsions plus ou moins importantes présentes dans les environnements atomiques. Nous avons voulu comprendre, malgré la simplicité apparente du modèle, les concepts qui pouvaient se cacher derrière cet empirisme. Nous avons approfondi des travaux assimilant le flux électrique à la valence de liaison notamment en y incorporant la présence de paires libres.

Enfin le quatrième chapitre utilise les résultats obtenus dans les trois premiers chapitres pour l'étude structurale des verres dans le système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$, en apportant une attention particulière à celle du verre de TeO_2 pur. Cette étude passe par la synthèse puis la caractérisation structurale de ces composés vitreux notamment à l'aide de la diffusion totale des rayons X. La modélisation de ces composés grâce à la méthode RMC est effectuée en y incorporant comme nouvelles contraintes la modélisation de l'effet stérique des paires libres et la notion de la valence de liaison.

Chapitre I.

Cristallochimie des composés cristallisés à base de TeO_2 : vers une rationalisation des structures

L'analyse structurale des verres est généralement difficile car ceux-ci présentent uniquement un ordre aux courtes et moyennes distances. Dans ce cadre, la connaissance précise de la structure des phases cristallisées, notamment des environnements rencontrés, est parfaitement utile pour pouvoir proposer des environnements réalistes dans les verres.

Dans ce chapitre, nous effectuons une étude systématique de la structure des phases cristallisées à base de TeO_2 dans le but de distinguer et de classer les différentes unités structurales (*i.e.* les environnements) existantes. Pour cela, nous utilisons des données bibliographiques et deux techniques expérimentales : la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X. La spectroscopie Raman, technique sensible à la nature des liaisons chimiques, est couplée à la modélisation des spectres vibrationnels pour décrire différents environnements des atomes de tellure (IV). La diffraction des rayons X sert à caractériser structurellement des composés dans lesquels les atomes de tellure présentent des environnements atypiques. Ces deux techniques expérimentales et la modélisation des spectres Raman sont présentées dans les paragraphes suivants.

I.1. Présentation des techniques expérimentales

I.1.1. Diffusion Raman

I.1.1.a. Principe

Dans une expérience de diffusion Raman [1-3], l'échantillon est soumis à une onde électromagnétique monochromatique, de fréquence ν_0 généralement située dans le visible et produite par un laser. La majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est diffusée (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique). Or, lorsque l'échantillon est transparent dans le visible, l'énergie des photons incidents $h\nu_0$ reste inférieure à celle des premiers niveaux électroniques excités. Le phénomène d'absorption n'est alors pas observé ; seuls les processus de diffusion ordinaire peuvent intervenir. L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

- une composante de même nombre d'onde que le faisceau incident ($\nu = \nu_0$) : la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh,
- une composante de nombre d'onde différente du faisceau incident ($\nu \neq \nu_0$) : la diffusion inélastique ou diffusion Raman.

La Figure 1 montre l'exemple d'une molécule possédant trois sous-niveaux d'énergie de vibration E_n ($n = 1 ; 2 ; 3$) et soumise à une onde électromagnétique. Suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, plusieurs phénomènes sont observés. Si le photon incident a une énergie très supérieure aux énergies de vibration, des phénomènes de diffusion sont observés (Figure 2) :

- Rayleigh, si les photons incident et diffusé ont même énergie,
- Raman Stokes (utilisé dans cette étude), si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident cède à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 ($\nu = 0$) à l'état excité E_1 ($\nu = 1$).

- Raman Anti Stokes, si le photon diffusé est à plus grande énergie. La molécule dans un état excité cède au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 ($v = 1$) à l'état fondamental E_0 ($v = 0$).

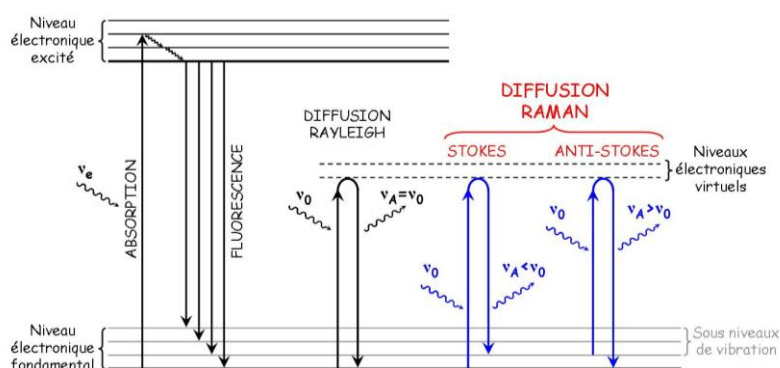


Figure 1. Phénomènes de diffusion élastique et inélastique.

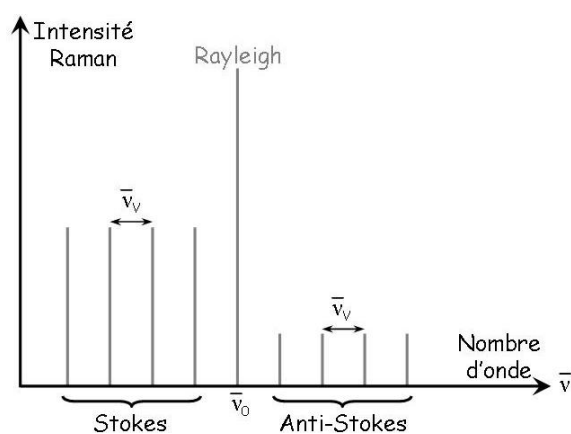


Figure 2. Phénomènes de diffusion en fonction du nombre d'onde ($=1/\lambda$, en cm^{-1}).

Deux facteurs interviennent sur l'allure du spectre Raman d'un composé chimique. Le premier, principalement associé aux valeurs des charges effectives ioniques, et donc à la valence des atomes, est la configuration des puits de potentiel dans lesquels les atomes vibrent. Les courbures (*i.e.* les dérivées secondes) de ces puits déterminent les constantes de force des liaisons ou contacts interatomiques. Ces facteurs dynamiques régissent les positions (fréquences) des bandes du spectre. Le second facteur est la variation de la polarisabilité électronique produite par les mouvements atomiques. Ce dernier détermine l'intensité des bandes. Il semble raisonnable de penser que (a) la polarisabilité électronique d'un composé constitué de liaisons interatomiques covalentes est largement déterminée par la polarisabilité des nuages électroniques de valence formant les liaisons (b) qu'une variation de la polarisabilité de liaison $\Delta\alpha$, induite par une vibration atomique, doit être associée au

changement de longueur $\Delta\ell$ de la liaison correspondante, et le signe de $\Delta\alpha$ est le même que celui de $\Delta\ell$. En conséquence, la plus forte variation de polarisabilité du composé doit être associée avec la vibration d'élongation synchrone des liaisons. Cela implique que la combinaison totalement symétrique des valeurs $\Delta\ell$ doit produire la variation $\Delta\alpha$ la plus importante, et donc, la bande la plus intense du spectre Raman, tandis que les intensités des vibrations non symétriques doivent être relativement faibles, voire nulles.

En gardant à l'esprit une telle sensibilité de l'intensité des bandes actives en Raman par rapport aux mouvements atomiques, trois relations « structure-spectre Raman » typiques peuvent être énoncées pour les oxydes $\text{X}_n\text{Y}_m\text{O}_p$ (y compris le cas où $\text{X} = \text{Y}$) :

- (i) Les oxydes possédant une structure de type îlots dans lesquels les anions polyatomiques prennent la forme d'ortho-groupes X_nO_p quasi-isolés (cas des anions ortho-tellurite $[\text{TeO}_3]^{2-}$ pour $\text{X} = \text{Te}$). Dans de tels composés, toutes les liaisons X-O sont terminales. Le spectre de diffusion Raman est donc dominé par les bandes reliées aux pulsations d'élongation synchrones des liaisons X-O des ortho-groupes. Ce type de pulsation apparaît dans les régions de hautes fréquences (au-delà de 600 cm^{-1}).
- (ii) Les réseaux tridimensionnels polymérisés formés de ponts X-O-Y coudés et dans lesquels toutes les liaisons X-O et Y-O sont presque identiques. Puisque toutes les liaisons forment des ponts, leur élongation totalement symétrique doit nécessairement résulter du mouvement des atomes d'oxygène le long de la bissectrice de l'angle X-O-Y. En conséquence, le spectre de diffusion Raman de tels composés est dominé par une bande intense dans la région située entre 350 et 500 cm^{-1} et aucune bande intense ne peut être observée à de plus hautes fréquences.
- (iii) Les oxydes composés de ponts X-O-Y et de liaisons X-O et Y-O terminales. Des bandes intenses peuvent donc être présentes dans les deux régions précédemment citées des spectres de diffusion Raman. Ce type de spectre est observé dans le cas de réseaux cristallins composés de fragments en forme de chaîne.

I.1.1.b. Conditions d'enregistrement

Les spectres étudiés dans ce travail ont été enregistrés avec un spectromètre Jobin-Yvon (modèle 64000) équipé d'un laser Ar^+ (longueur d'onde de $514,532\text{ nm}$), d'un détecteur CCD en géométrie rétrodiffusée, de modes simple et triple monochromateur et de réseaux à 600 et $1800\text{ traits.mm}^{-1}$. Les mesures sont effectuées dans la région de fréquences

10-1000 cm^{-1} à une puissance de 300 mW grâce à la configuration triple 1800 traits. mm^{-1} . Cette configuration diminue par 10 la puissance du laser. La puissance sur les échantillons est donc de 30 mW. Un bon rapport signal/bruit requiert deux scans de x secondes chacun ($5 \leq x \leq 240$ secondes selon le composé étudié). La focalisation sur l'échantillon est réalisée avec un microscope ($\times 50$) et le diamètre du spot laser focalisé sur l'échantillon est d'environ 1 μm . La résolution spectrale est d'environ 2,5 cm^{-1} à la ligne d'excitation.

I.1.1.c. Modélisation des spectres Raman

La modélisation des spectres Raman consiste à calculer le spectre vibrationnel de la structure (*i.e.* les fréquences et les modes des vibrations) afin d'interpréter les bandes expérimentales. Elle est caractérisée par son côté empirique puisque l'utilisateur doit déterminer lui-même les paramètres utiles à la réalisation du calcul. Le logiciel LADY (LAttice Dynamics [4]), version améliorée du programme CRYME (CRYstal MEchanics [5]), permet de décrire les propriétés dynamiques et thermodynamiques d'un cristal, dont celles qui nous intéressent plus particulièrement, à savoir les spectres de diffusion Raman.

Le pré-requis est la connaissance précise des données cristallographiques (groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques) et des constantes de force associées à chaque type de liaison. Les constantes de force correspondent à la raideur d'une liaison interatomique. Pour chaque type de « contact » interatomique, cette constante de force K est modélisée à partir d'une courbe empirique exprimant K ($\text{mdyn}.\text{\AA}^{-1}$) en fonction de la distance ℓ (\AA). Le logiciel LADY diagonalise la matrice dynamique (constituée de l'ensemble des constantes de force et des masses atomiques) puis, à partir des vecteurs propres et des valeurs propres de la matrice, calcule les modes et les fréquences de vibrations atomiques.

Avec ce modèle, les constantes de force K_n des différentes liaisons doivent être déterminées préalablement. Nous avons considéré les liaisons : Te-O, Tl-O, Cs-O et O-O. Les valeurs des constantes de force liées aux variations de leurs longueurs sont extraites des courbes $K_{\text{Te-O}} = f(\ell_{\text{Te-O}})$ (Figure 3 (a)) et $K_{\text{O-O}} = f(\ell_{\text{O-O}})$ (Figure 3 (b)) déterminées empiriquement au laboratoire SPCTS [6-9]. Les valeurs des constantes de force ont été obtenues à partir du spectre Raman d'un oxyde X_nO_p de telle sorte que le spectre modélisé soit le plus proche possible du spectre expérimental. D'une façon générale, l'évolution des constantes de force K_{X-O} avec la distance est similaire quel que soit le cation M. Les valeurs des constantes de force $K_{\text{Tl-O}}$ et $K_{\text{Cs-O}}$ sont donc comparables à celle de $K_{\text{Te-O}}$. D'une façon plus pratique, lors d'une modélisation, nous utilisons tout d'abord les valeurs des constantes

de force à partir de ces courbes puis les ajustons manuellement afin de positionner les pics modélisés de façon plus efficace.

Un intérêt sera porté sur la valence de liaison définie par Brown et Altermatt [10, 11] au Chapitre III.

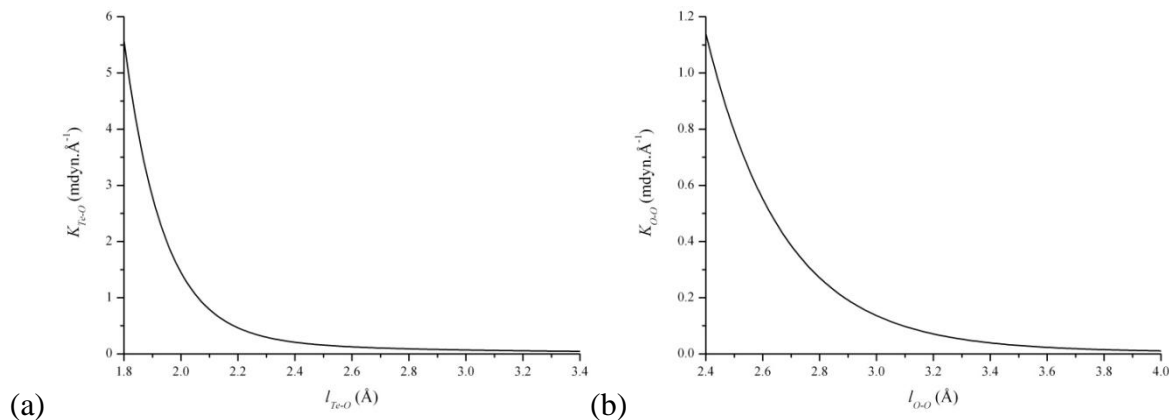


Figure 3. (a) Constante de force $K_{\text{Te-O}}$ déterminée empiriquement [6-9] en fonction de la longueur $l_{\text{Te-O}}$. $K_{\text{Ti-O}}$ et $K_{\text{Cs-O}}$ sont comparables à $K_{\text{Te-O}}$. (b) Constante de force $K_{\text{O-O}}$ en fonction de la longueur $l_{\text{O-O}}$.

Les intensités des bandes des spectres de diffusion Raman sont estimées en utilisant un modèle empirique simple de polarisabilité de liaison (Bond Polarizability Model, BPM [12]) obtenu à partir des liaisons Si-O dans le quartz- α . Le modèle, inclus dans le logiciel LADY, exprime les dérivées des polarisabilités longitudinale (α'_L) et transversale (α'_\perp) par rapport à une liaison X-O de longueur d (Figure 4) :

$$\alpha'_L = 2,57 \exp(3 - 2d)$$

$$\alpha'_\perp = 1,60 \exp(3 - 2d)$$

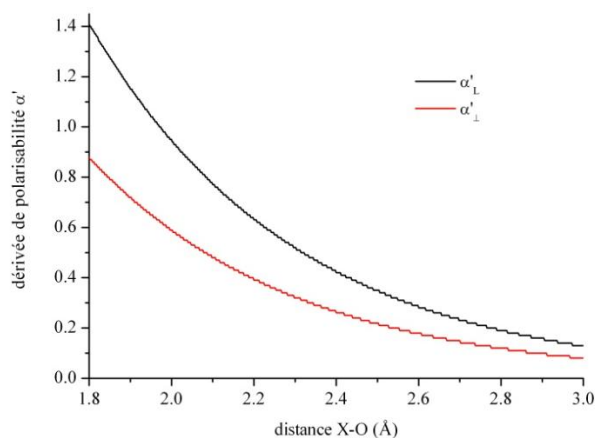


Figure 4. Dérivées des polarisabilités longitudinale (α'_L) et transversale (α'_\perp) en fonction d'une distance X-O.

Intéressons-nous brièvement à la relation entre la constante de force et la valence de liaison (cette dernière étant abordée au Chapitre III). Dans le cas de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, les longueurs des liaisons $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ sont égales à 1,879 Å ($\text{Te-O}_{\text{éq}}$) et 2,121 Å (Te-O_{ax}) (paragraphe I.3.1.a). Les constantes de force pour ces longueurs valent respectivement 3,20 et 0,71 $\text{mdyn}\cdot\text{Å}^{-1}$. Pour les mêmes longueurs, les valences de liaison sont respectivement de 1,30 et 0,68 u.v. (unité de valence) (Figure 5). L'allure des courbes montre qu'aux courtes distances, les valeurs des constantes de force sont largement supérieures à celles aux moyennes et longues distances. Cet écart est nettement moins marqué dans le cas des valences de liaison. Dans ses travaux sur la valence de liaison [13], Brown décrit d'ailleurs des « liaisons de force intermédiaire » dans le cas de liaisons Te-O de 2,07 Å (valence de liaison égale à 0,7), proches des liaisons Te-O_{ax} . Nous pouvons remarquer qu'entre une liaison $\text{Te-O}_{\text{éq}}$ et une liaison Te-O_{ax} , le rapport des constantes de force est de 4,5 alors qu'il est de 1,9 dans le cas des valences de liaison. Même si la constante de force et la valence de liaison sont deux notions liées à la force de liaison, aucune relation directe n'a, à notre connaissance, été dégagée dans la littérature.

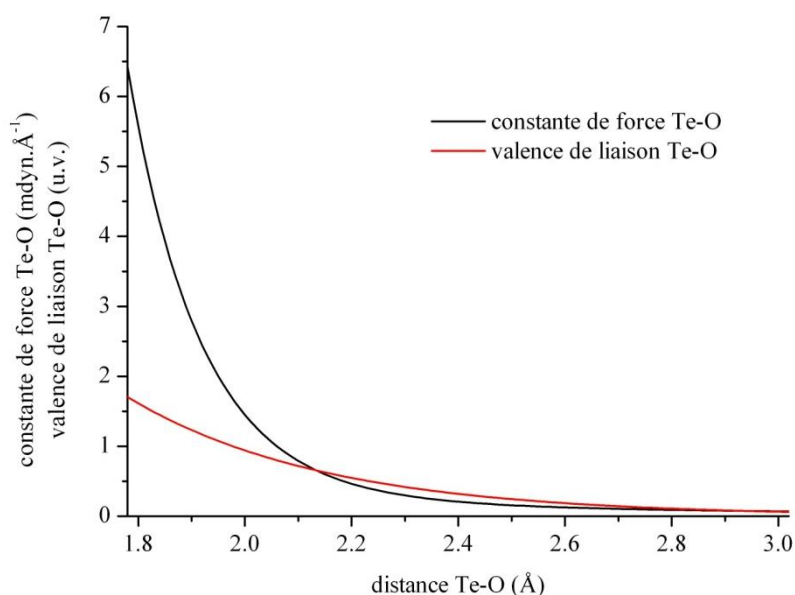


Figure 5. Comparaison entre la constante de force $K_{\text{Te-O}}$ et la valence de liaison Te-O en fonction de la longueur $\ell_{\text{Te-O}}$.

I.1.2. Diffractométrie des rayons X

Dans ce travail, nous avons à la fois effectué des expériences de diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal.

Concernant la diffraction sur poudre, nous avons utilisé un diffractomètre Siemens D5000 très répandu dans les laboratoires et parfaitement adapté à l'identification de phases. Ce diffractomètre de géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ est muni d'une source de rayons X à anode de cuivre permettant de travailler avec les raies caractéristiques $K\alpha_1$ ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,5405 \text{ \AA}$) et $K\alpha_2$ ($\lambda_{K\alpha_2} = 1,5443 \text{ \AA}$) du cuivre. Il est équipé d'un monochromateur arrière en graphite permettant l'élimination des contributions de la raie $K\beta$ du cuivre. En revanche le doublet $K\alpha_1 K\alpha_2$ n'est pas résolu. L'ouverture des fentes sélectionnée pour limiter la divergence du faisceau est de 1 mm. L'intensité diffractée par l'échantillon est mesurée à l'aide d'un détecteur ponctuel à scintillation. Les diagrammes de diffraction sont obtenus par comptage avec un pas de $0,02^\circ$.

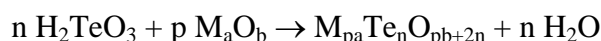
La diffraction sur monocristal a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles NONIUS KAPPA CCD. La source est équipée d'une anode de molybdène et d'un monochromateur plan avant permettant de sélectionner les raies $K\alpha$ ($\lambda_{K\alpha_1} = 0,7093 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha_2} = 0,7135 \text{ \AA}$). Le faisceau incident est ensuite collimaté avant d'atteindre l'échantillon. Après passage par le collimateur, le faisceau peut irradier l'échantillon sur une surface de 1 mm^2 , ce qui est largement suffisant pour notre étude, les cristaux du composé que nous avons synthétisés étant plutôt de l'ordre du dixième de millimètre. Après positionnement et réglage du cristal, la collecte des intensités diffractées, dans une partie de l'espace réciproque déterminée par la symétrie du cristal, est lancée selon une procédure automatique. Une correction d'absorption (correction numérique NUMABS [14]) est nécessaire avant de procéder au traitement des données, lesquelles sont moyennées en tenant compte de la symétrie cristalline du cristal. La détermination structurale est menée dans le groupe d'espace adéquat à l'aide du programme Shelxs [15]. Les positions cationiques sont localisées par les méthodes directes (Shelxs [15]) et les positions anioniques sont obtenues par synthèse Fourier-différence. L'affinement structural est réalisé avec le logiciel Crystals [16]. La qualité des affinements est donnée par le facteur de reliabilité $wR(F^2)$:

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(|F_0| - |F_C|)^2}{\sum (|F_0|)^2}}$$

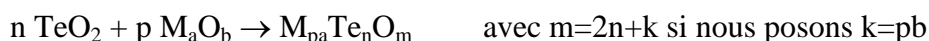
avec F_0 le facteur de structure observé, F_C le facteur de structure calculé et w un facteur de pondération attribué à chaque réflexion [16].

I.2. Définition des matériaux tellurites

Formellement, les composés tellurites peuvent être définis comme des sels formés par réaction entre l'acide tellureux H_2TeO_3 et un oxyde métallique basique M_aO_b :



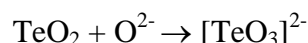
ou plus directement par réaction entre TeO_2 , ici l'acide, et M_aO_b :



Autrement dit, un composé tellurite est le résultat de la réaction entre deux oxydes : le dioxyde de tellure TeO_2 et un oxyde modificateur M_aO_b . Sous sa forme la plus simple, ce type de réaction peut s'écrire :



ce qui ramène à la formation d'un composé tellurite constitué uniquement de cations métalliques M^{2+} et d'anions ortho-tellurite $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Cela suggère ici un mélange de n « molécules » neutres TeO_2 et k ions O^{2-} apportés par l'oxyde modificateur M_aO_b . Ainsi, la formation d'un anion ortho-tellurite $[\text{TeO}_3]^{2-}$ peut être considérée comme le résultat de la réaction entre une « molécule » TeO_2 et un ion O^{2-} :



L'influence de l'oxyde modificateur, et de son cation, joue un rôle essentiel dans l'aptitude à apporter des ions O^{2-} . Ce sujet est abordé au paragraphe I.4.

I.3. Les environnements des atomes Te^{IV}

Les atomes de tellure appartiennent aux éléments du bloc p de la classification périodique qui possèdent, au degré IV, une paire d'électrons de valence non liante $5s^2$ non engagée lorsqu'ils sont liés à des atomes d'oxygène (cas des composés oxydes). Cette paire d'électrons non liants, appelée paire libre et notée E, présente le plus souvent une activité stéréochimique qui engendre des polyèdres de coordination fortement asymétriques.

Le polyèdre constituant la paratellurite $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ est considéré classiquement comme l'unité structurale de base permettant de décrire les composés à base de TeO_2 . C'est un

disphénoïde TeO_4 formée de quatre atomes d'oxygène avec l'atome de tellure (IV) au centre (Figure 6).

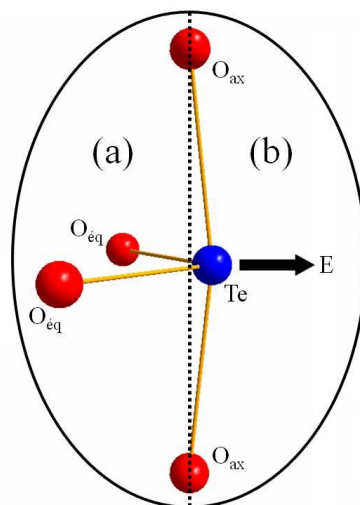


Figure 6. Représentation du disphénoïde TeO_4 selon deux demi-ellipsoïdes. La flèche indique la direction vers laquelle est dirigée la paire libre.

Lorsqu'on lui adjoint la paire libre, on obtient une bipyramide à base triangulaire TeO_4E dans laquelle la paire libre E représente un cinquième sommet. Comme nous pouvons également le voir sur la Figure 6, ce polyèdre peut être contenu dans deux demi-ellipsoïdes [17]. Le demi-ellipsoïde noté (a) contient les électrons de valence liants qui forment des liaisons chimiques relativement courtes avec les premiers voisins situés de ce côté de l'atome de tellure. Les quatre atomes d'oxygène forment deux liaisons équatoriales courtes avec un caractère covalent sans doute marqué (Te-O_{eq}) et deux liaisons axiales plus longues (Te-O_{ax}). Le demi-ellipsoïde noté (b) contient le nuage électronique inerte autour duquel les premiers voisins, plus éloignés que ceux du premier demi-ellipsoïde, interagissent faiblement avec l'atome de tellure.

Lorsque l'on ajoute un (des) oxyde(s) modificateur(s), on observe généralement une transformation de l'unité structurale de base TeO_4 . La plupart des auteurs proposent que les structures à base de TeO_2 sont alors constituées d'entités TeO_4 , TeO_{3+1} ou TeO_3 dont la proportion varie en fonction de la quantité d'oxyde modificateur ajouté [18-22], les groupements TeO_4 (disphénoïdes) se transformant en entités TeO_3 via des groupements intermédiaires TeO_{3+1} (disphénoïdes déformés), le tout associé logiquement à une diminution du nombre d'oxygène pontants, amenant respectivement l'atome de tellure de la coordinence 4 vers 3 (Figure 7). Cela constitue un cas bien différent des variétés SiO_2 qui sont formées invariablement de tétraèdres SiO_4 (quatre liaisons Si-O équivalentes)

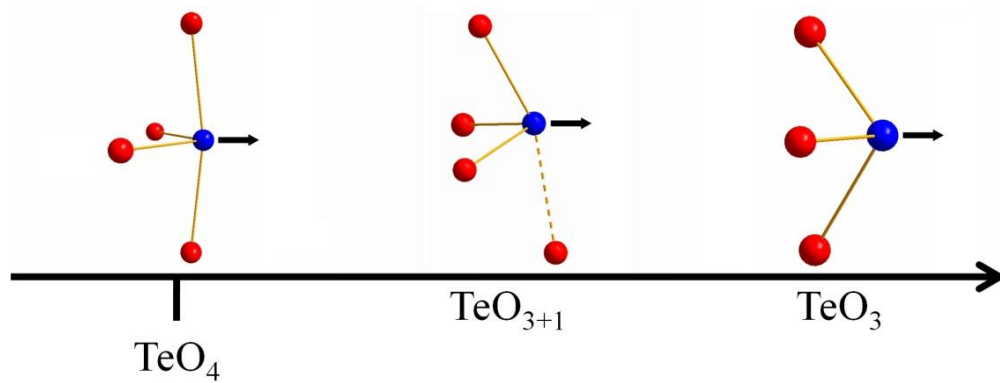
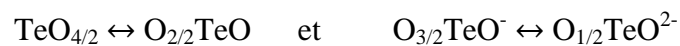
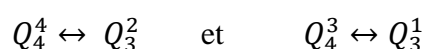


Figure 7. Différents environnements possibles autour de l'atome Te dans les matériaux à base de TeO_2 selon la quantité d'oxyde modificateur ajouté. L'atome Te est coloré en bleu, les atomes O en rouge et la paire libre de l'atome Te est symbolisée par une flèche noire. Les pointillés matérialisent la liaison qui s'est allongée.

A partir de cela, différents auteurs ont proposé des nomenclatures pour suivre l'évolution de ces unités structurales dans les verres à base de TeO_2 en s'appuyant sur le caractère pontant ou non pontant des atomes d'oxygène liés aux atomes de tellure. Ainsi, Himei *et al.* [20] ont proposé une nomenclature basée sur un double équilibre :



avec $\text{TeO}_{m/n}$ où l'indice m correspond au nombre d'atomes d'oxygène liés à l'atome de tellure et l'indice n correspond au nombre d'atomes de tellure auxquels un atome d'oxygène est lié. L'évolution se fait à partir d'entités TeO_4 présentes dans la structure $\text{TeO}_{2-\alpha}$ sous la forme $\text{TeO}_{4/2}$ (quatre atomes d'oxygène liés chacun à deux atomes de tellure) vers des entités TeO_3 avec l'ajout d'oxyde modificateur. McLaughlin et Zwanziger [22] ont utilisé la description des unités structurales des verres de silicates et de phosphates mise au point par Lippmaa *et al.* [23] à savoir Q^n où Q désigne l'ion central considéré (l'atome de tellure dans notre cas) et l'indice n désigne le nombre d'atomes d'oxygène pontants liés à l'ion central. Cette nomenclature est suffisante dans le cas des verres de silicates et de phosphates où le nombre de coordination est constant car les entités structurales (tétraèdres SiO_4) sont fixes. Dans le cas des verres à base de TeO_2 , McLaughlin et Zwanziger ont étendu cette notation à Q_m^n où l'indice supplémentaire m désigne le nombre de coordination de l'ion central. La notation de Himei *et al.* s'écrit alors sous la forme :



Les cinq entités structurales proposées par McLaughlin *et al.* [24] dans les phases cristallisées de tellurites d'éléments alcalin sont représentées à la Figure 8.

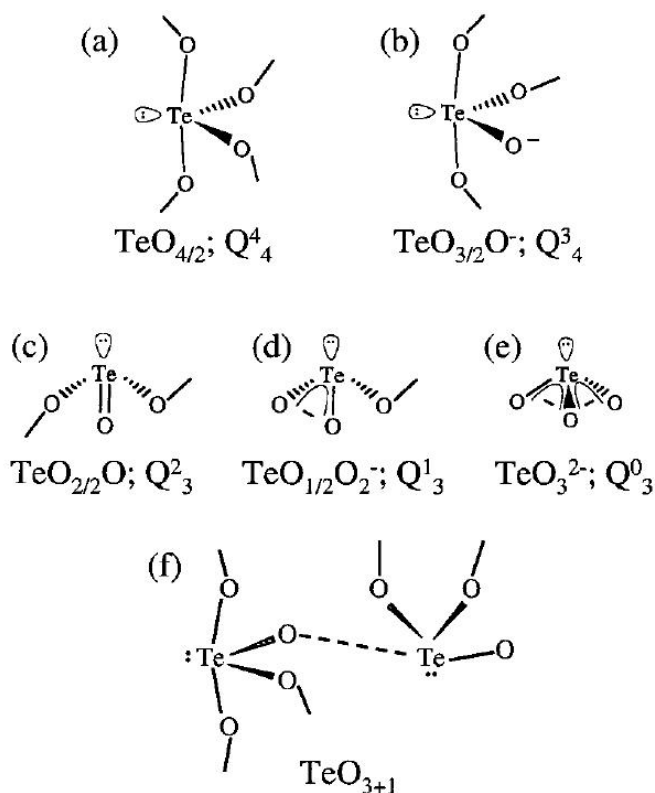


Figure 8. (a-e) Les cinq entités structurales proposées par McLaughlin et al. dans les phases cristallisées de tellurites d'éléments alcalin [21]. La description est donnée selon la nomenclature conventionnelle et la nomenclature Q_m^n . (f) Le disphénoïde déformé TeO_{3+1} avec une liaison Te-O plus longue que les trois autres liaisons, est souvent utilisé comme un intermédiaire entre le disphénoïde TeO_4 et la pyramide à base triangulaire TeO_3 lors de la description de la structure des verres à base de TeO_2 . [24]

Ces nomenclatures, qui sont basées sur une description géométrique des entités structurales présentes, ne donnent malheureusement pas de réelle information sur la nature des liaisons chimiques. Par exemple, elles ne permettent pas de faire la distinction entre une liaison courte Te-O *i.e.* forte, au caractère covalent sans doute marqué, et une liaison plus longue Te-O *i.e.* de force moyenne. De plus, le nombre de liaisons Te-O, donné par la coordinence, diminue avec l'ajout d'ions oxyde provenant des oxydes modificateurs, ce qui n'est chimiquement pas satisfaisant.

Depuis quelques années, le laboratoire SPCTS tente de définir une meilleure description permettant d'éviter les deux inconvénients cités plus haut, en utilisant largement la diffusion Raman. Ces études ont amené à préférer une autre description plus pertinente chimiquement. Les études menées par diffusion Raman ont clairement montré que les propriétés vibrationnelles des réseaux des tellurites révèlent un comportement

quasi-moléculaire des entités TeO_2 jusqu'à la présence de l'ion ortho-tellurite $[\text{TeO}_3]^{2-}$ en passant par des entités intermédiaires plus complexes et cela avec l'ajout d'oxyde modificateur M_aO_b et selon la nature du cation M (voir Figure 9). Dans cette description des tellurites, l'entité TeO_3 est la forme ultime de la transformation des « molécules » TeO_2 . Contrairement aux nomenclatures décrites précédemment, le nombre de liaisons courtes Te–O fortes augmente avec l'ajout d'atomes d'oxygène. Notons d'ailleurs que Sekiya *et al.* [19] ont proposé un mécanisme d'évolution structurale avec l'ajout d'un oxyde modificateur (Figure 10). Bien qu'ils soutiennent l'idée d'une transformation du type $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_{3+1} \rightarrow \text{TeO}_3$, nous remarquons qu'entre les atomes Te et O, le nombre de liaisons courtes passe de 2 à 3, ce qui est cohérent avec notre description.

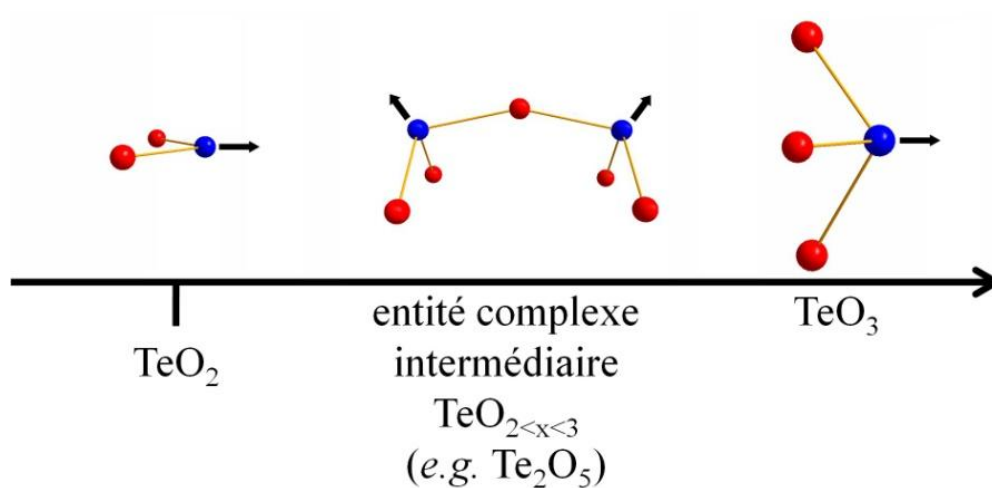


Figure 9. Evolution des entités structurales de TeO_2 à TeO_3 selon la quantité d'oxyde modificateur ajouté. L'atome Te est coloré en bleu, les atomes O en rouge et la paire libre de l'atome Te est symbolisée par une flèche noire. Les pointillés matérialisent la liaison la plus longue.

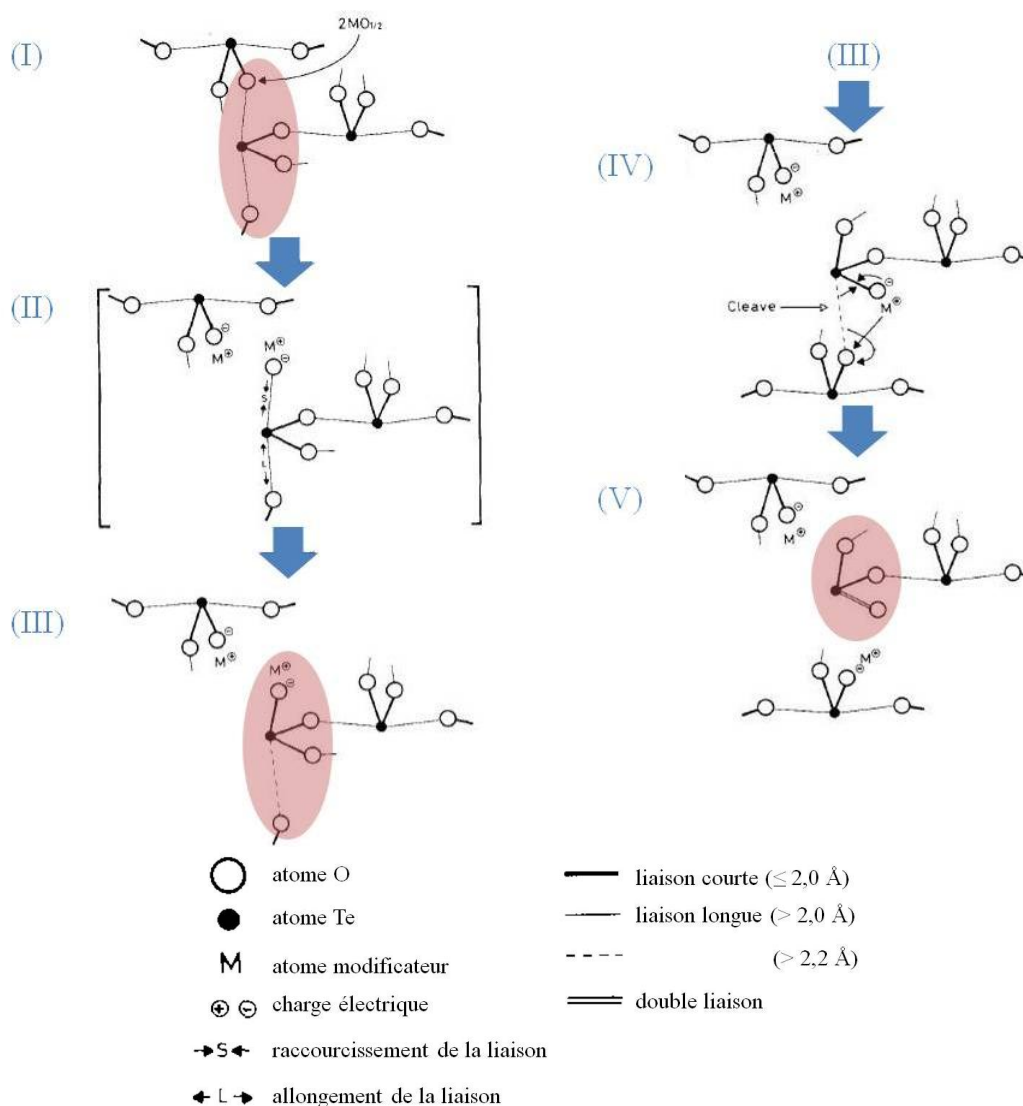


Figure 10. Mécanisme de transformation structurale ($\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_{3+1} \rightarrow \text{TeO}_3$, ellipses rouges) induit par l'ajout d'un oxyde modificateur $\text{MO}_{1/2}$ proposé par Sekiya et al. [19]

Nous avons utilisé la diffusion Raman dans le but de retrouver la signature vibrationnelle de ces unités structurales dans les polymorphes de TeO_2 et également d'en mettre d'autres en évidence dans le cas de composés cristallisés à base de TeO_2 . La diffusion Raman s'avère en effet être un outil adapté pour décrire les environnements à courte distance des atomes de tellure. Nous avons enregistré les spectres Raman de ces phases et les avons modélisés à l'aide du logiciel LADY.

Nous allons dans ce qui suit d'abord rappeler les résultats obtenus sur les phases $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Nous allons ensuite les compléter par une étude bibliographique et expérimentale systématique sur les composés à base de TeO_2 .

I.3.1. Les entités structurales présentes dans les différentes variétés polymorphiques de TeO_2 : rappels

Le dioxyde de tellure se présente sous plusieurs variétés polymorphiques. Les variétés polymorphiques actuellement identifiées et caractérisées sur le plan structural sont la variété α (paratellurite) stable à pression et température ordinaires [25-28], la variété β (tellurite) [29], forme naturelle métastable qui se transforme irréversiblement à 600 °C en la variété α , et la variété γ métastable [17, 30] obtenue au cours de la cristallisation de verres riches en TeO_2 . Une variété polymorphique haute pression (19,8 kbar), correspondant à une déformation orthorhombique de la variété TeO_2 - α , a été signalée par Worlton *et al.* [31]. Il a parfois été signalé l'existence d'une autre variété notée δ obtenue par cristallisation de verres riches en TeO_2 mais jamais à partir de verre pur de TeO_2 [6, 30, 32]. Notons que cette phase δ n'a été décelée qu'en faible quantité par rapport à la phase γ majoritaire. Sa structure moyenne s'apparente plutôt aux phases de type « antiglass » définies par Trömel [33], étudiées au laboratoire [32] et obtenues dans les parties riches en TeO_2 de différents diagrammes binaires *e.g.* TeO_2 - Bi_2O_3 . N'ayant jamais été réellement isolée et donc étudiée, nous ne la considérerons plus dans la suite de ce travail. Les caractéristiques cristallographiques de l'ensemble des variétés de TeO_2 sont répertoriées dans le Tableau 1.

variété	symétrie	paramètres cristallins (Å)	référence(s)
paratellurite α	quadratique $P4_12_12$	$a = b = 4,8082(3)$ $c = 7,612(1)$	[28]
tellurite β	orthorhombique $Pbca$	$a = 12,035(6)$ $b = 5,464(3)$ $c = 5,607(3)$	[29]
haute pression (19,8 kbar)	orthorhombique $P2_12_12_1$	$a = 4,6053(6)$ $b = 4,8557(6)$ $c = 7,5300(10)$	[31]
γ	orthorhombique $P2_12_12_1$	$a = 4,898(3)$ $b = 8,576(4)$ $c = 4,351(2)$	[17, 30]

Tableau 1. Données cristallographiques relatives aux diverses variétés polymorphiques de TeO_2 .

I.3.1.a. La variété TeO_2 - α

La structure de la paratellurite TeO_2 - α a été résolue pour la première fois en 1949 par diffraction des rayons X [25] et fut ensuite affinée dans des études ultérieures [26-28]. L'étude menée par Thomas en 1988 [28] indique que cette phase cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace n° 92 ($P4_12_12$, D_4^4) et les paramètres de maille : $a = b = 4,8082(3) \text{ \AA}$ et $c = 7,612(1) \text{ \AA}$.

Elle est souvent décrite comme des enchaînements de disphénoïdes TeO_4 (Figure 11). Dans le disphénoïde représenté sur la Figure 12, les deux liaisons équatoriales sont plus courtes ($1,879 \text{ \AA}$) que les deux liaisons axiales ($2,121 \text{ \AA}$). Chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de tellure (par une liaison axiale et une liaison équatoriale). L'enchaînement des disphénoïdes liés par leurs sommets permet de décrire le réseau tridimensionnel de la phase paratellurite. Les atomes de tellure sont donc connectés les uns aux autres *via* des ponts Te-O-Te asymétriques.

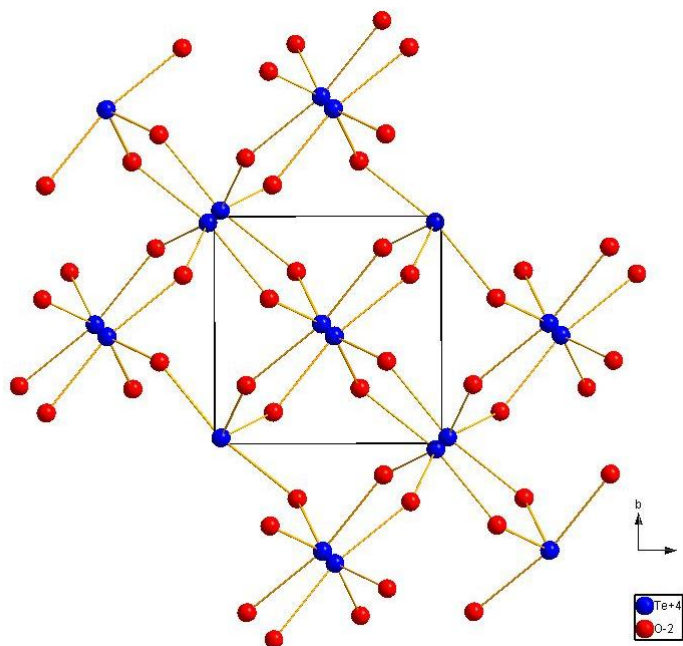


Figure 11. Projection dans le plan xy de la structure de la paratellurite TeO_2 - α .

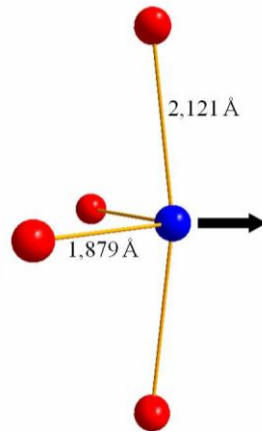


Figure 12. Représentation du disphénoïde TeO_4 dans la structure de la paratellurite $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. L'atome Te est représenté en bleu et les atomes O en rouge. La flèche indique la direction vers laquelle est dirigée la paire libre.

Cette structure a été décrite plus rarement comme un réseau quasi-moléculaire d'entités TeO_2 [6, 28, 34]. Il apparaît en effet que les liaisons équatoriales du disphénoïde correspondent à des liaisons chimiques proches de doubles liaisons [35]. Les liaisons axiales quant à elles doivent plutôt être considérées comme des interactions électrostatiques de force intermédiaire qui permettent d'assurer la cohésion du réseau tridimensionnel [36]. Notons d'ailleurs que la température de fusion de ce polymorphe ($733\text{ }^\circ\text{C}$), influencée par la nature des liaisons, est assez moyenne, voire légèrement basse pour un oxyde (*e.g.* $T_f(\text{H}_2\text{O}) = 0^\circ\text{C}$, $T_f(\text{SiO}_2) = 1650\text{ }^\circ\text{C}$, $T_f(\text{ZrO}_2) = 2715\text{ }^\circ\text{C}$).

Caractéristiques vibrationnelles

La maille élémentaire de ce composé comporte quatre unités TeO_2 soit 12 atomes. La distribution des 33 phonons optiquement actifs (correspondant au point Γ de la zone de Brillouin) dans les différentes représentations irréductibles du groupe D_4 est la suivante : $\Gamma = 4 A_1 (\text{R}) + 4 A_2 (\text{IR}) + 5 B_1 (\text{R}) + 4 B_2 (\text{R}) + 16 E (\text{R}, \text{IR})$. La théorie des groupes prévoit 21 vibrations observables en diffusion Raman ($4 A_1 + 5 B_1 + 4 B_2 + 8 E$).

La modélisation du spectre vibrationnel à l'aide du logiciel LADY est en bon accord avec les données expérimentales obtenues pour un temps d'acquisition de 5 secondes (Figure 13). Le spectre Raman est caractérisé par une série de bandes parmi lesquelles nous remarquons une bande intense située à 650 cm^{-1} et une beaucoup plus faible située vers 390 cm^{-1} . Il appartient donc à la catégorie (i) décrite précédemment. Les travaux précédemment effectués au laboratoire [6, 36] indiquent que ce composé peut être classé

comme ayant une structure principalement moléculaire dont les groupements élémentaires sont les entités TeO_2 avec des interactions intermoléculaires de force intermédiaire. Malgré cela, la polymérisation intermoléculaire est pratiquement absente. Cela est indiqué par l'absence de bandes aux moyennes distances correspondant aux ponts Te-O-Te dans le spectre Raman, la bande autour de 400 cm^{-1} correspondant aux interactions O-O.

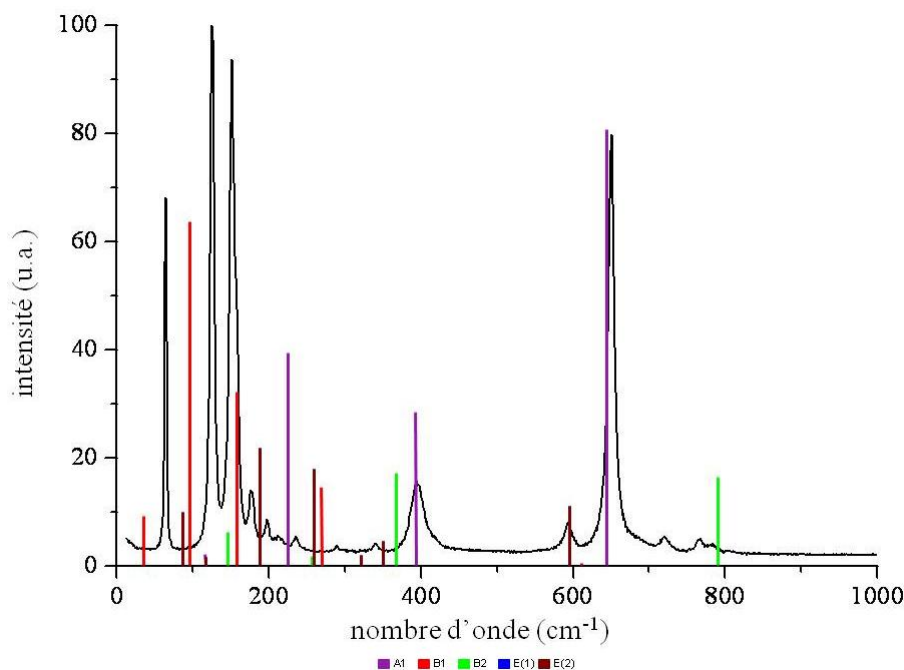


Figure 13. Spectres Raman expérimental et modélisé de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

I.3.1.b. La variété $\text{TeO}_2\text{-}\beta$

La phase tellurite $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace n° 61 ($Pbca$, D_{2h}^{15}) et les paramètres de maille : $a = 12,035(6)\text{ \AA}$, $b = 5,464(3)\text{ \AA}$ et $c = 5,607(3)\text{ \AA}$ [29].

Cette structure peut également être décrite à partir du disphénoïde TeO_4 . Cependant dans cette phase, les deux liaisons équatoriales (qui restent les plus courtes) et les deux liaisons axiales n'ont plus la même longueur. Les distances Te-O sont de $1,88\text{ \AA}$ et $1,93\text{ \AA}$ pour les liaisons équatoriales et de $2,07\text{ \AA}$ et $2,20\text{ \AA}$ pour les liaisons axiales. L'enchaînement de ces entités TeO_4 est différent de celui observé dans la paratellurite puisqu'elles s'enchaînent par mise en commun alternativement d'un sommet axial et d'une arête (axial-équatorial), formant ainsi des feuillets plissés parallèles au plan (100) (Figure 14). La présence de ponts simples Te-O-Te et de ponts doubles $\text{Te}\langle\text{O}\rangle\text{Te}$ est alors mise en évidence.

Comme dans le cas de la paratellurite, la structure de la tellurite $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ peut être décrite sur la base d'un réseau quasi-moléculaire d'entités TeO_2 [6].

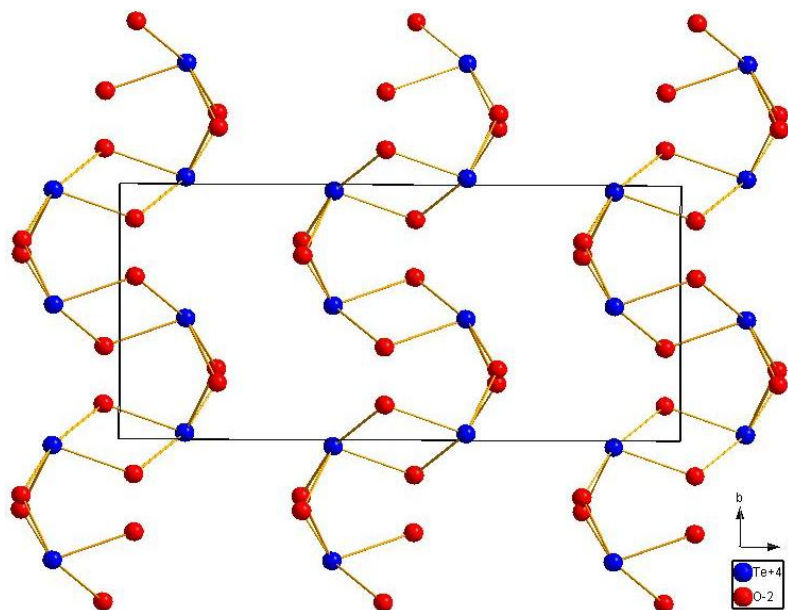


Figure 14. Projection dans le plan xy de la structure de la tellurite $\text{TeO}_2\text{-}\beta$.

Caractéristiques vibrationnelles

La maille élémentaire de ce composé comporte 8 unités TeO_2 soit 24 atomes. Ainsi 69 phonons sont attendus et repartis dans les différentes représentations irréductibles du groupe D_{2h} au point Γ de la zone de Brillouin : $\Gamma = 18 A (\text{R}, \text{IR}) + 17 B_1 (\text{R}, \text{IR}) + 17 B_2 (\text{R}, \text{IR}) + 17 B_3 (\text{R}, \text{IR})$. La théorie des groupes prévoit 36 vibrations actives en Raman ($9A + 9B_1 + 9B_2 + 9B_3$).

Les spectres expérimental (obtenu pour un temps d'acquisition de 5 secondes) et modélisé se situent à la Figure 15. Au-delà de 300 cm^{-1} , le spectre Raman est caractérisé par une bande intense située à 660 cm^{-1} épaulée par une bande d'intensité moindre à 645 cm^{-1} . Deux bandes d'intensité faible situées à 440 et 580 cm^{-1} sont également présentes. Le spectre appartient donc à la catégorie (i). En dessous de 300 cm^{-1} , le spectre comporte deux bandes intenses situées respectivement à 189 et 234 cm^{-1} .

Les travaux antérieurs effectués au laboratoire [6, 36] indiquent que la bande principale du spectre de diffusion Raman peut clairement être associée aux pulsations des molécules TeO_2 , laissant supposer que cette structure est principalement moléculaire. Cependant, contrairement aux spectres des « vrais » cristaux moléculaires (*e.g.* SO_2 [37]) dans lesquels tous les modes de vibrations internes des molécules peuvent être attribués, les interactions intermoléculaires sont suffisamment fortes pour provoquer un mélange des

vibrations dues aux déformations des angles avec les mouvements d'autres fragments (ponts, O-O) comme dans le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Cette structure peut donc être considérée comme possédant un caractère moléculaire dont l'empreinte spectroscopique est la seule bande intense située à 685 cm^{-1} .

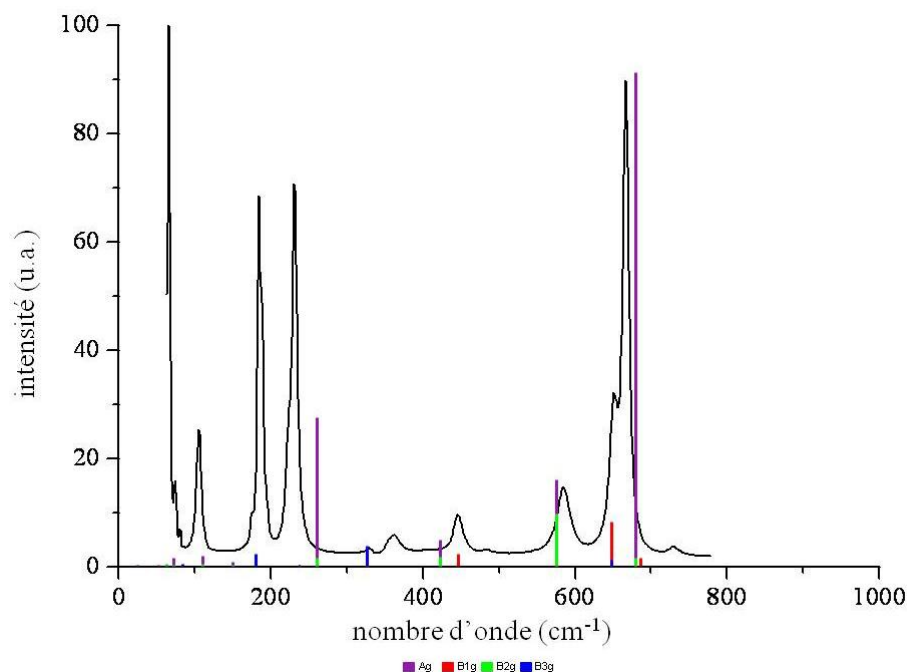


Figure 15. Spectres Raman expérimental et modélisé de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\beta$.

I.3.1.c. La variété $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$

La phase métastable $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ a été mise en évidence au laboratoire SPCTS en 1999 lors de la cristallisation d'un verre riche en TeO_2 au sein des systèmes $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ et $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [30, 38]. Elle cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace n° 19 ($\text{P}2_12_12_1$, D_2^4) et les paramètres de maille : $a = 4,898(3)\text{ \AA}$, $b = 8,576(4)\text{ \AA}$, et $c = 4,351(2)\text{ \AA}$ [17, 39].

La structure tridimensionnelle de cette variété peut être décrite à l'aide du disphénoïde TeO_4 représenté sur la Figure 16, toutefois très déformé par rapport à celui rencontré dans les variétés $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_2\text{-}\beta$. Les distances des quatre liaisons Te-O sont en effet très différentes, à savoir $1,86\text{ \AA}$ et $1,94\text{ \AA}$ pour les deux liaisons équatoriales et $2,02\text{ \AA}$ et $2,20\text{ \AA}$ pour les deux liaisons axiales. L'enchaînement des disphénoïdes par mise en commun de sommets (représenté sur la Figure 17) crée ainsi le réseau tridimensionnel qui contient de larges tunnels pseudo-rectangulaires vers les centres desquels sont dirigées les paires libres E des atomes de tellure.

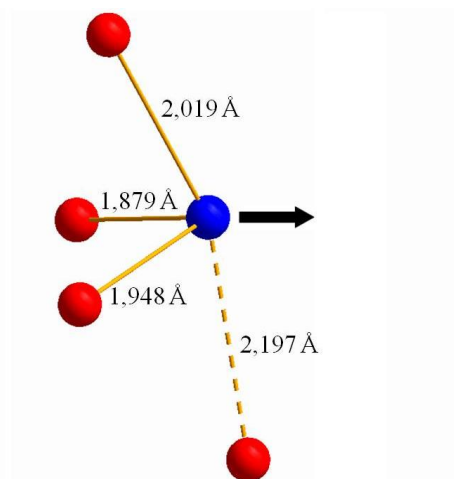


Figure 16. Représentation du disphénoïde déformé TeO_4 dans la structure de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. L'atome Te est représenté en bleu et les atomes O en rouge. La flèche indique la direction vers laquelle est dirigée la paire libre.

En s'affranchissant de la distance Te-O la plus longue (2,20 Å) qui ne peut s'apparenter à une liaison Te-O forte, le nouveau polyèdre obtenu est une pyramide à base triangulaire (tétraèdre) notée TeO_3 . Il peut également être décrit comme un tétraèdre TeO_3E dans lequel l'atome de tellure est au centre et la paire libre E est dirigée de manière à constituer le quatrième sommet du tétraèdre. Sur cette base, la structure peut être décrite comme un enchaînement de pyramides TeO_3 liées par leurs sommets constituant ainsi des chaînes hélicoïdales infinies se développant selon l'axe c. Ces chaînes infinies et parallèles entre elles (Figure 18) sont connectées par le biais des liaisons Te-O les plus longues.

Il existe une certaine analogie entre les structures des phases $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Elles sont en effet construites à partir d'unités structurales relativement proches, connectées les unes aux autres par des ponts simples $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$. Cependant un seul type de pont (asymétrique, 1,88 Å - 2,12 Å) est présent dans la phase α alors qu'il en existe deux dans la phase γ : un quasi-symétrique (1,95 Å - 2,02 Å) et un autre très asymétrique (1,86 Å - 2,20 Å). L'irrégularité de l'enchaînement des unités dans la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ par rapport à celui présent dans la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ conduit à l'existence de chaînes hélicoïdales (Figure 18).

Dans cette variété, la structure ne peut être décrite comme un réseau quasi-moléculaire (réseau de molécules TeO_2 quasi-isolées). En effet, la présence de liaisons terminales Te-O covalentes (1,86 Å) et de ponts Te-O-Te quasi-symétriques (1,95 Å - 2,02 Å) au caractère covalent marqué indique plutôt une polymérisation des molécules TeO_2 [36].

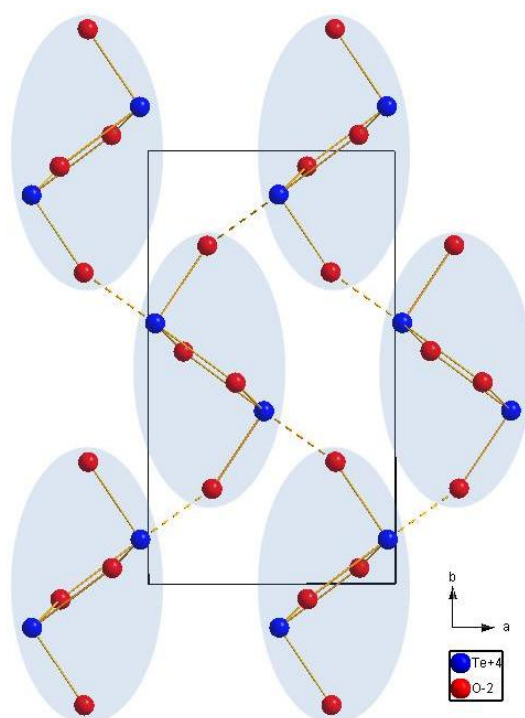


Figure 17. Projection de la structure de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ selon le plan xy . Les pointillés correspondent aux liaisons Te-O les plus longues et les régions entourées correspondent aux chaînes hélicoïdales infinies.

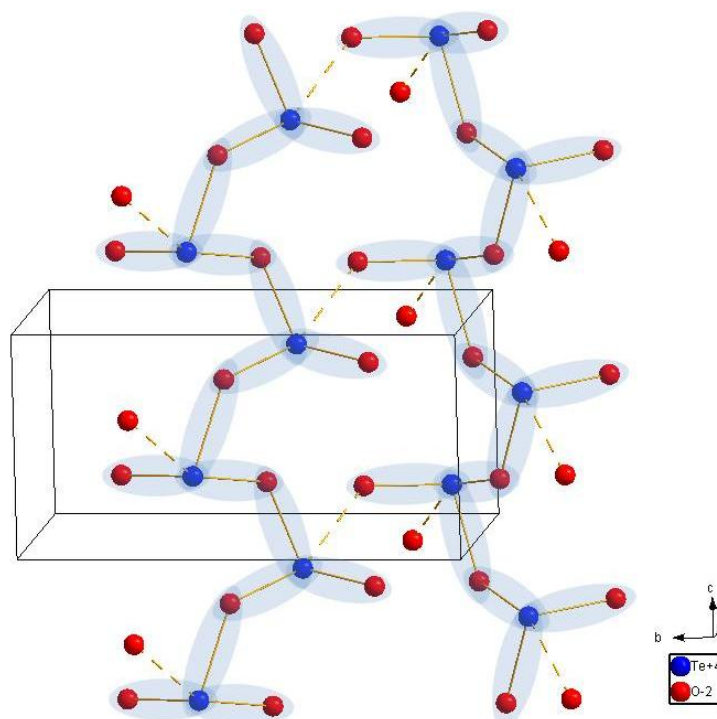


Figure 18. Visualisation des chaînes hélicoïdales infinies (correspondant à deux régions entourées sur la Figure 17) dans la structure de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

Caractéristiques vibrationnelles

La maille élémentaire de ce composé comporte quatre unités TeO_2 soit 12 atomes. Ainsi la distribution des 33 phonons optiquement actifs (correspondant au point Γ de la zone de Brillouin) dans les différentes représentations irréductibles du groupe D_{2h} est la suivante : $\Gamma = 9 A_1 (\text{R}) + 8 B_1 (\text{R, IR}) + 8 B_2 (\text{R, IR}) + 8 B_3 (\text{R, IR})$. La théorie des groupes prévoit 33 vibrations actives en Raman ($9A_1 + 8 B_1 + 8 B_2 + 8 B_3$).

Pour cette structure $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, les spectres expérimental (obtenu pour un temps d'acquisition de 30 secondes) et modélisé se situent à la Figure 19. Le spectre de diffusion Raman, au-delà de 600 cm^{-1} , est caractérisé par une bande intense située à 683 cm^{-1} entourée de deux bandes de faible intensité situées à 611 et 812 cm^{-1} . Dans la région des moyennes fréquences, il existe une bande intense située à 426 cm^{-1} que l'on ne trouve ni dans le spectre de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ ni dans celui de $\text{TeO}_2\text{-}\beta$. L'existence de bandes intenses à la fois entre 400 et 500 cm^{-1} et entre 600 et 700 cm^{-1} conduit à penser que ce composé doit appartenir à la catégorie (iii) décrite précédemment.

Les travaux antérieurs [6, 36] indiquent que la liaison la plus longue ($2,197 \text{ \AA}$) n'est en réalité qu'un contact assez faible entre les chaînes. Le terme de « pont Te-O-Te » ($1,859\text{-}2,197 \text{ \AA}$) n'a donc aucune réalité chimique et représente plutôt une image géométrique. Contrairement au cristal moléculaire $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, les briques structurales de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ peuvent être associées aux pyramides TeO_3 situées dans les chaînes infinies.

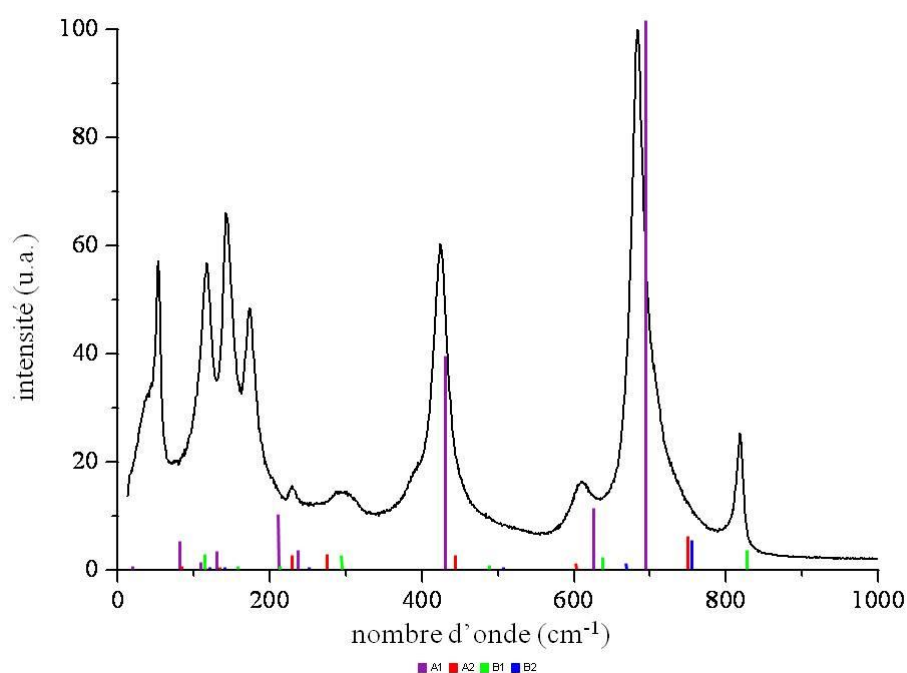


Figure 19. Spectres Raman expérimental et modélisé de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

Une autre caractéristique de cette phase γ qui nous intéresse particulièrement dans ce travail concerne les similitudes structurales aux courtes distances avec le verre pur de TeO_2 . Ces résultats ont été établis par la comparaison des spectres Raman des différentes variétés polymorphiques de TeO_2 et du verre et par l'étude de la cristallisation du verre [40]. Ce lien de parenté sera utilisé dans le Chapitre IV dans lequel l'étude structurale du verre sera abordée.

I.3.2. Les environnements de l'atome Te^{IV} dans les oxydes mixtes

Ces rappels étant faits sur les polymorphes de TeO_2 , nous allons systématiser les différents environnements des atomes de tellure dans les composés à base de TeO_2 de façon à notamment pouvoir comparer l'influence des oxydes modificateurs. Selon la base Inorganic Crystal Structure Database (ICSD, [41]), il existe 494 fiches différentes. Ce nombre étant trop important pour pouvoir étudier toutes ces phases dans le cadre de ce travail, nous nous sommes concentrés sur celles ne contenant qu'un seul oxyde modificateur. Les phases mixtes $\text{Te}^{\text{IV}}/\text{Te}^{\text{VI}}$ dans lesquelles une partie des atomes de tellure (IV) a été oxydée en atomes de tellure (VI) ont également été retenues car elles présentent, comme on va le voir, des

particularités structurales intéressantes. Nous nous sommes donc focalisés sur les phases cristallisées du type $M_p\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_r$ (avec M un élément différent de Te, q et r des entiers positifs, p et s des entiers positifs ou nuls). Nous avons écarté les composés qui ont été recensés plusieurs fois et qui sont donc présents dans plusieurs fiches. En tenant compte de cela, 114 phases répondent au type recherché parmi les 494 fiches.

Nous avons également écarté les quelques phases qui n'ont pas été étudiées à température ambiante pour éviter que les environnements atomiques ne soient influencés par l'effet de la température et celles dont toutes les positions atomiques n'ont pas été déterminées. Nous avons enfin exclu les phases dont les structures apparaissent douteuses *i.e.* présentant des distances $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ inférieures à 1,8 Å (Figure 20) et celles dont la somme des valences de liaison pour un atome de tellure est trop éloignée de 4 (Figure 21). Pour les structures ne respectant pas cette dernière condition, nous avons bien vérifié que les environnements observés étaient improbables. Nous avons écrit un programme informatique afin de relever les distances Te-O et de calculer les valences des atomes de tellure dans les structures de façon automatique. Ces critères nous ont finalement permis de nous concentrer sur 100 phases cristallisées. Les différents types de phase retenus se trouvent dans le Tableau 2.

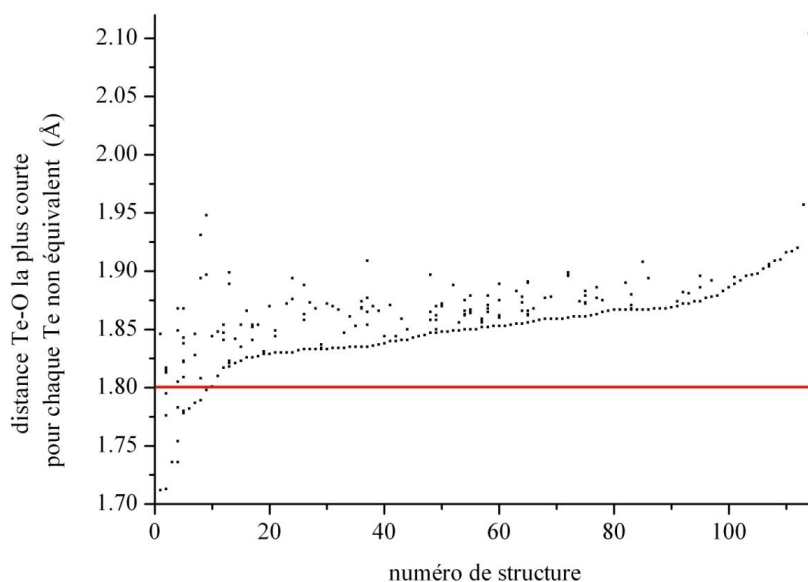


Figure 20. Distance Te-O la plus courte dans chaque structure parmi 114 phases cristallisées à base de TeO_2 . Les structures retenues sont celles dont la distance $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ la plus courte est supérieure à 1,8 Å.

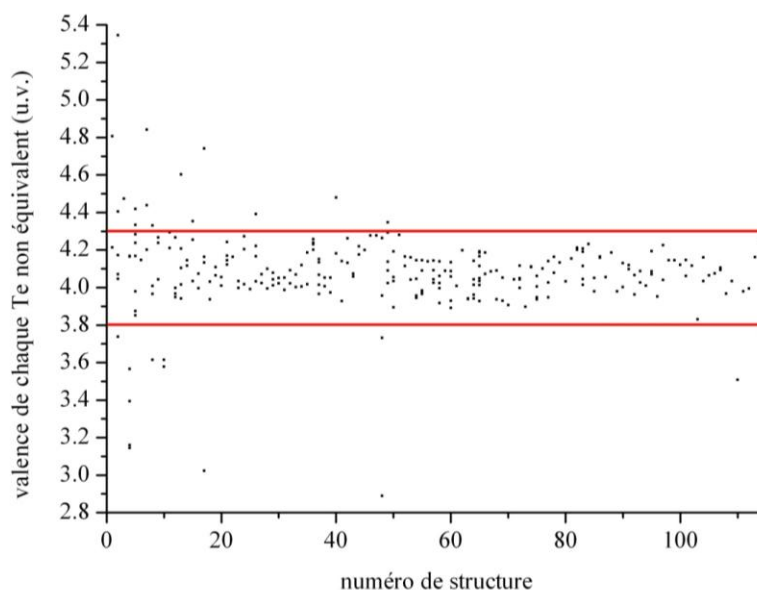


Figure 21. Valence calculée pour chaque atome Te non équivalent dans 114 phases cristallisées à base de TeO_2 . Les structures retenues sont celles dont les atomes Te ont une valence comprise entre 3,8 et 4,3.

types de phase cristallisée	formule chimique	nombre de phases
sans ajout d'oxyde modificateur	$\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_2$	3
avec ajout d'oxyde modificateur		
. un seul oxyde modificateur $s = 0$	$\text{M}_p\text{Te}^{\text{IV}}_q\text{O}_r$	83
. mixte $\text{Te}^{\text{IV}}/\text{Te}^{\text{VI}}$ $p = 0$	$\text{Te}^{\text{IV}}_q\text{Te}^{\text{VI}}_s\text{O}_r$	2
. mixte $\text{Te}^{\text{IV}}/\text{Te}^{\text{VI}}$ avec ajout d'un autre oxyde	$\text{M}_p\text{Te}^{\text{IV}}_q\text{Te}^{\text{VI}}_s\text{O}_r$	12

Tableau 2. Détails des 100 phases cristallisées à base de TeO_2 retenues.

En considérant ces composés, nous pouvons dénombrer 217 atomes de tellure non équivalents. La distribution des distances Te-O est donnée à la Figure 22. Le pic autour de 1,9 Å correspond aux distances courtes Te-O de la première sphère de coordination. Un second pic, beaucoup moins prononcé, se situe autour de 2,1 Å et correspond aux distances moyennes retrouvées dans les entités de type TeO_4 . Ces distances Te-O permettent de calculer la valence de chaque atome de tellure en utilisant la règle de la somme des valences de liaison de Brown et Altermatt [10, 11]. La distribution et les valeurs des valences des atomes de tellure calculées sont donnés à la Figure 23 et au Tableau 3 respectivement. La valence moyenne est de 4,079 et est donc légèrement supérieure à 4.

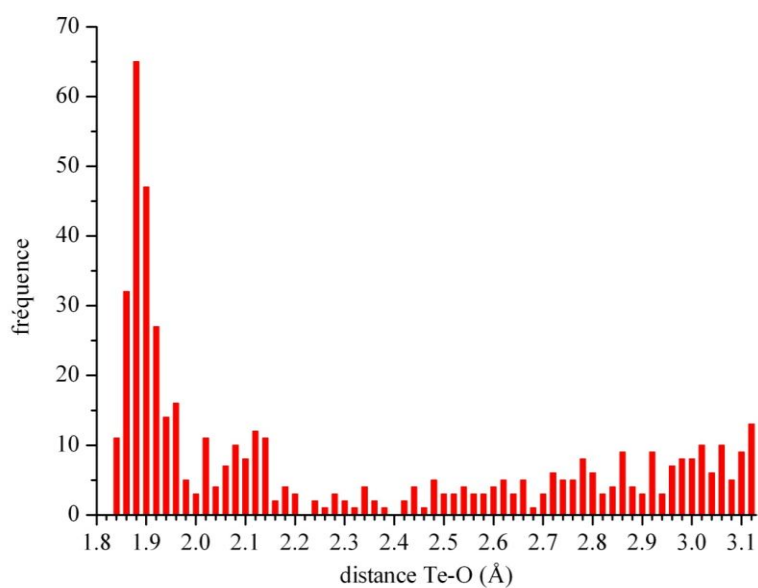


Figure 22. Distribution des distances Te-O dans les 100 phases cristallisées à base de TeO_2 .

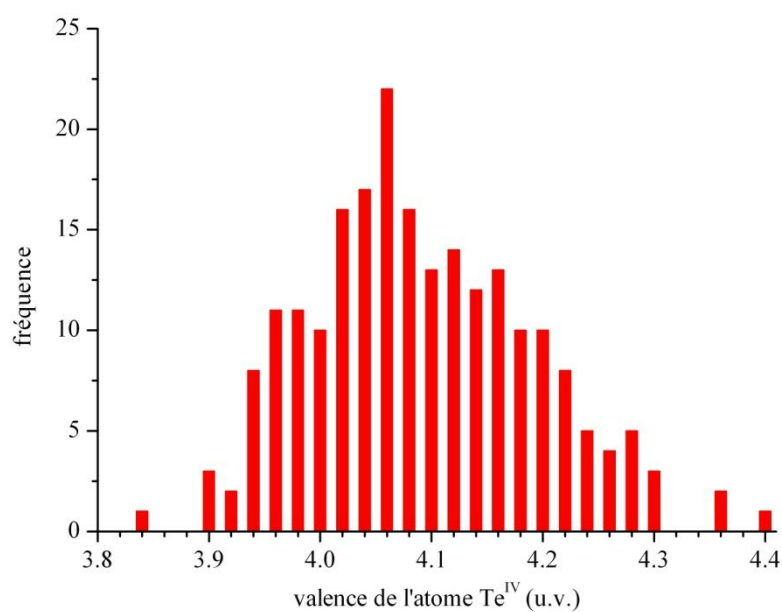


Figure 23. Distribution des valences des 217 atomes Te non équivalents présents dans les 100 phases cristallisées à base de TeO_2 .

grandeur	nombre d'atomes Te^{IV} non équivalents	moyenne (u.v.)	minimum (u.v.)	maximum (u.v.)	écart type (u.v.)
valence Te^{IV}	217	4,082	3,830	4,392	0,100

Tableau 3. Résultats des valences des 217 atomes Te^{IV} non équivalents dans les 100 phases cristallisées à base de TeO_2 .

Les unités structurales les plus répandues ayant déjà été étudiées au laboratoire, nous avons préféré porter notre attention sur les composés présentant des environnements d'atomes de tellure atypiques.

Les cas particuliers rencontrés pour l'environnement de l'atome Te^{IV}

Des auteurs ont noté que pour certains composés, l'atome de tellure possède un environnement pentacoordonné plus ou moins déformé. Cette coordinence 5 inhabituelle a été proposée dans des structures telles Ag₂Te₄O₁₁ (Ag₂Te^{IV}₂Te^{VI}₂O₁₁) [42], BaTe₂O₆ (BaTe^{IV}Te^{VI}O₆) [43], K₂Te₄O₁₂ (K₂Te^{IV}Te^{VI}₃O₁₂) [44], Na₂Te₄O₉ [45], NiTe₂O₅ [46], SrTe₃O₈ (SrTe^{IV}₂Te^{VI}O₈) [47], Te₂Se₂O₈ [48], Te₃SeO₈ [49], Te₃O₃(PO₄)₂ [50]. Parmi ces composés, la phase mixte cristallisée BaTe₂O₆ (BaTe^{IV}Te^{VI}O₆) [43] est la plus atypique car l'atome de tellure présente un environnement TeO₅ très symétrique au niveau des quatre atomes d'oxygène axiaux (Te-O_{ax} = 2,1255 Å) qui peut sembler surprenant.

Un environnement encore plus atypique a été relevé dans la littérature. Il s'agit de la structure Cs₂Te₄O₁₂ (Cs₂Te^{IV}Te^{VI}₃O₁₂) [51]. L'atome de tellure est situé au centre d'un octaèdre TeO₆ formé par six atomes d'oxygène (distance Te-O = 2,104 Å), ce qui paraît encore plus surprenant car il n'y a alors aucune activité stéréochimique de la paire libre.

Nous nous sommes intéressés aux phases cristallisées BaTe₂O₆ et Cs₂Te₄O₁₂ car les environnements des atomes de tellure présents dans ces composés sont atypiques (pentacoordonné et hexacoordonné) et très symétriques, ce qui nous a semblé au début étonnant voire douteux. Nous avons décidé de réétudier ces composés, de l'élaboration à la caractérisation structurale.

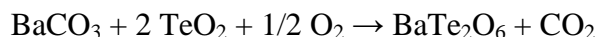
I.3.2.a. La phase mixte cristallisée BaTe₂O₆



Synthèse

Les produits de départ utilisés sont le dioxyde de tellure TeO₂ de variété α (produit Aldrich de pureté 99,9995 %) et le carbonate de baryum BaCO₃ (produit Aldrich de pureté 99+ %). Ils sont mélangés dans les proportions convenables puis homogénéisés par broyage dans un mortier en agate et finalement placés dans des tubes en or inertes chimiquement. Le mélange est placé dans un four à moufle sous air à 710 °C pendant 10 h. La montée en

température est réalisée lentement ($12\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$) afin de pouvoir oxyder le composé. La réaction est la suivante :



La descente en température se décompose comme suit : une descente rapide ($500\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$) jusqu'à $675\text{ }^{\circ}\text{C}$, une descente lente ($1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$) jusqu'à $645\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une descente plus rapide ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$) jusqu'à l'ambiante. Cette descente est effectuée dans le but d'obtenir des monocristaux de grande taille. Ces derniers sont révélés au microscope optique en lumière polarisée. Ils sont ensuite étudiés par diffraction des rayons X sur monocristal. Le composé obtenu est de couleur blanche. Une première vérification par la pesée indique que le composé synthétisé a bien pour ratio atomique BaTe_2O_6 .

Description de la structure

Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre se situe à la Figure 24. L'étude structurale de la phase BaTe_2O_6 a également été menée par diffraction des rayons X sur monocristal. Des reconstitutions numériques des sections de l'espace réciproque sont données à la Figure 25. Dans le Tableau 4 sont répertoriées quelques caractéristiques structurales qui sont comparées à celles obtenues par Koçak *et al.* en 1979 [43]. Nous remarquons que les deux structures sont tout à fait comparables. Le Tableau 5 regroupe quant à lui un ensemble plus détaillé des données cristallographiques que nous avons obtenues.

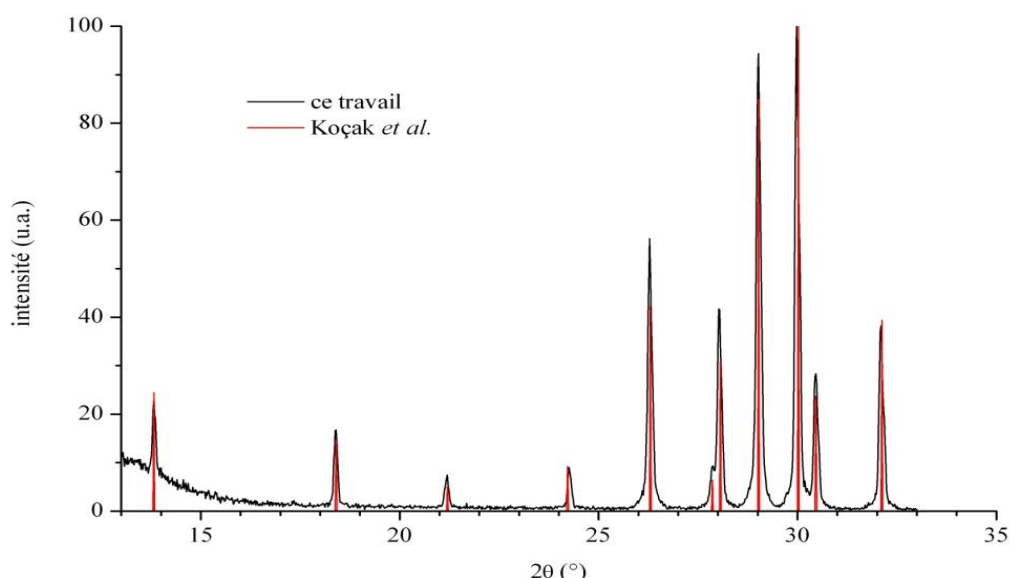


Figure 24. Diagramme de diffraction des rayons X de la structure BaTe_2O_6 et comparaison avec les travaux de Koçak *et al.* [43].

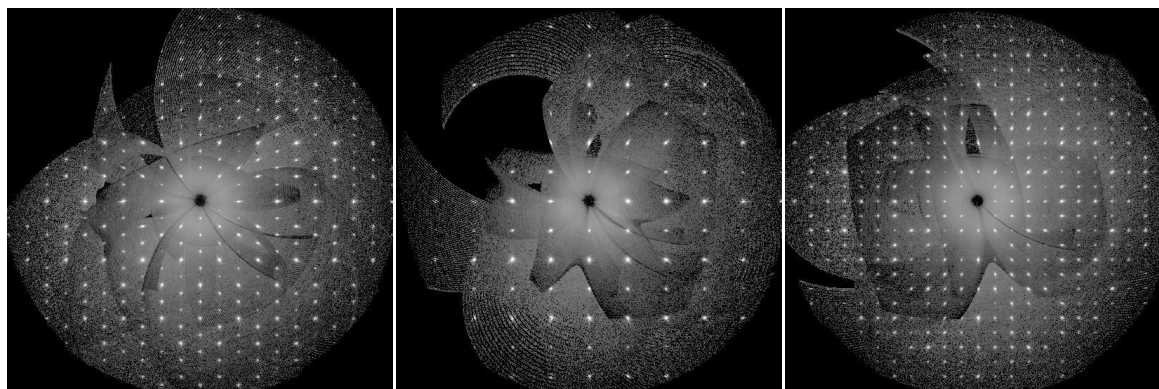


Figure 25. Clichés de diffraction des plans $(hk0)$, $(h0l)$ et $(0kl)$ obtenus par diffraction sur monocristal de BaTe_2O_6 avec le doublet $K\alpha_{1,2}$ du molybdène.

	Koçak <i>et al.</i> [43]	ce travail
symétrie cristalline		orthorhombique
groupe d'espace		$C m c m$ (n° 63)
paramètres de maille (Å)	a = 5,569(2) b = 12,796(4) c = 7,320(3)	a = 5,562(1) b = 12,773(1) c = 7,318(1)
volume de la maille (Å ³)	521,6(4)	519,9(2)
Z		4
distances $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ (Å)	1x 1,830(9) 4x 2,126(5)	1x 1,820(4) 4x 2,116(2)
distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ (Å)	4x 1,902(4) 2x 1,924(4)	4x 1,909(2) 2x 1,925(2)
affinement : facteur de reliabilité $wR(F^2)$	0,058	0,019

Tableau 4. Comparaison des caractéristiques structurales de la structure BaTe_2O_6 entre le travail de Koçak *et al.* [43] et le nôtre.

formule chimique	$\text{O}_6 \text{Te}_2 \text{Ba}$						
système cristallin	orthorhombique						
group d'espace	n° 63, $C m c m$, D_{2h}^{17}						
paramètres de maille	a = 5,562(1) Å, b = 12,773(1) Å, c = 7,318(1) Å						
volume de la maille	519,90(12) Å ³						
Z	4						
coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope (Å ²)							
atome	Ox.	Wyck.	Sym.	x	y	z	Ueq
Ba	+2	4c	m2m	0,5	0,21847(2)	0,75	0,012
Te(1)	+4	4c	m2m	0	0,41415(2)	0,75	0,005
Te(2)	+6	4a	2/m..	-0,5	0,5	0,5	0,004
O(1)	-2	4c	m2m	-0,5	0,4531(3)	0,25	0,011
O(2)	-2	4c	m2m	0	0,2717(3)	0,75	0,010
O(3)	-2	16h	1	-0,2632(3)	0,39479(13)	0,5439(2)	0,009
distances interatomiques (Å)							
Te(1)-O(2)	1,820(4)		x 1		Ba-O(2) 2,863(1)	x 2	
Te(1)-O(3)	2,116(2)		x 4		Ba-O(3) 2,977(2)	x 4	
Te(2)-O(1)	1,925(2)		x 2		Ba-O(3) 3,014(2)	x 4	
Te(2)-O(3)	1,909(2)		x 4				

Tableau 5. Données cristallographiques de la structure BaTe_2O_6 obtenues dans ce travail.

La structure mixte BaTe_2O_6 (Figure 26) peut se décrire de la manière suivante : l'atome de tellure (IV) présente un environnement pentacoordonné d'atomes d'oxygène avec une liaison courte $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}(2)$ (1,820 Å) et quatre liaisons moyennes équivalentes $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}(3)$ (2,116 Å) (Figure 27). L'atome de tellure (VI) est placé au centre d'un octaèdre déformé d'atomes d'oxygène présentant quatre liaisons équivalentes $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}(3)$ (1,909 Å) et deux liaisons équivalentes $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}(1)$ (1,925 Å) (Figure 27). La structure laisse ainsi apparaître des ponts asymétriques $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}(3)\text{-Te}^{\text{VI}}$ et des ponts symétriques $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}(1)\text{-Te}^{\text{VI}}$. L'atome de baryum est en coordinance 10 avec deux liaisons équivalentes $\text{Ba-O}(2)$ (2,863 Å), quatre liaisons équivalentes $\text{Ba-O}(3)$ (2,977 Å) et quatre liaisons équivalentes $\text{Ba-O}(3)$ (3,014 Å) (Figure 28).

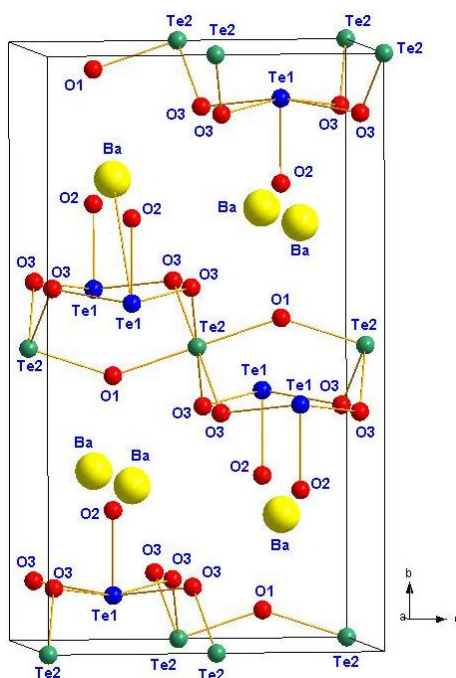


Figure 26. Arrangement atomique de la maille BaTe_2O_6 .

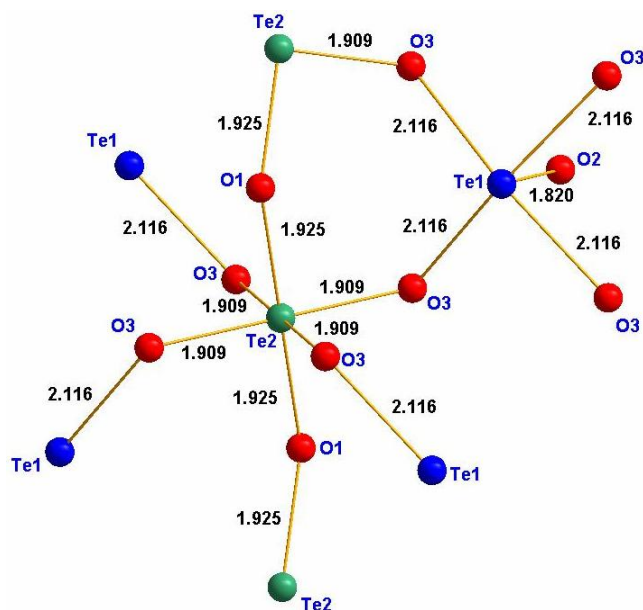


Figure 27. Fragment structural révélant les polyèdres de coordination des atomes Te^{IV} (Te1) et Te^{VI} (Te2) dans la structure BaTe_2O_6 .

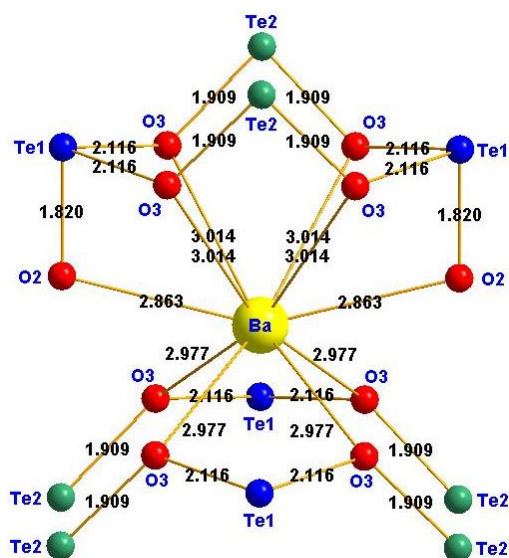


Figure 28. Fragment structural révélant les polyèdres de coordination des atomes Ba et O dans la structure BaTe_2O_6 .

Caractéristiques vibrationnelles

La maille élémentaire de ce composé comporte deux unités BaTe_2O_6 soit 18 atomes. Ainsi la distribution des 51 phonons optiquement actifs (correspondant au point Γ de la zone de Brillouin) dans les différentes représentations irréductibles du groupe D_{2h} est la suivante : $\Gamma = 11 A (\text{R}, \text{IR}) + 15 B_1 (\text{R}, \text{IR}) + 14 B_2 (\text{R}, \text{IR}) + 11 B_3 (\text{R}, \text{IR})$. La théorie des groupes prévoit 23 vibrations actives en Raman ($7 A + 6 B_1 + 7 B_2 + 3 B_3$).

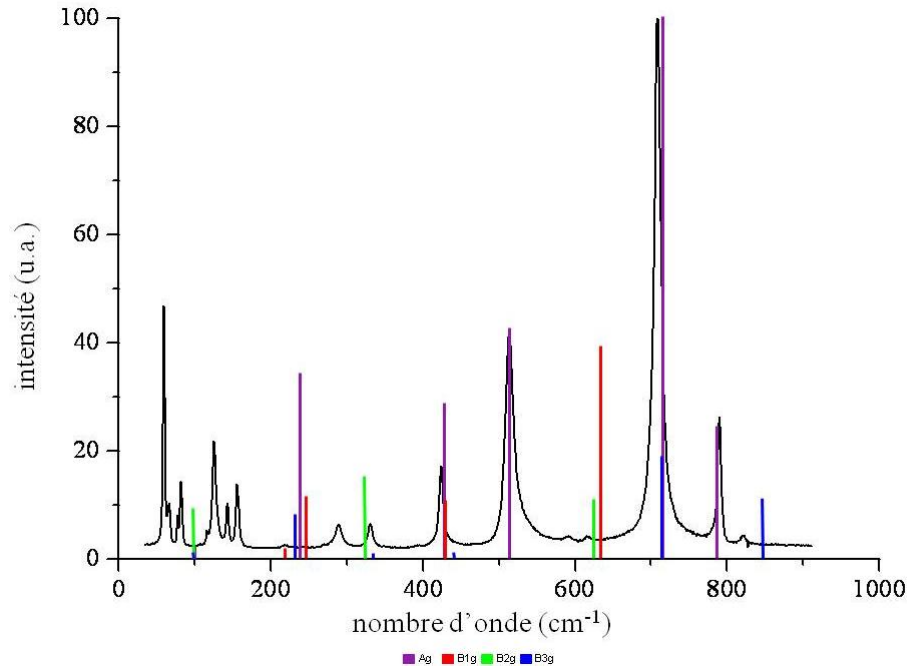


Figure 29. Spectres Raman expérimental et modélisé de la phase cristallisée $BaTe_2O_6$.

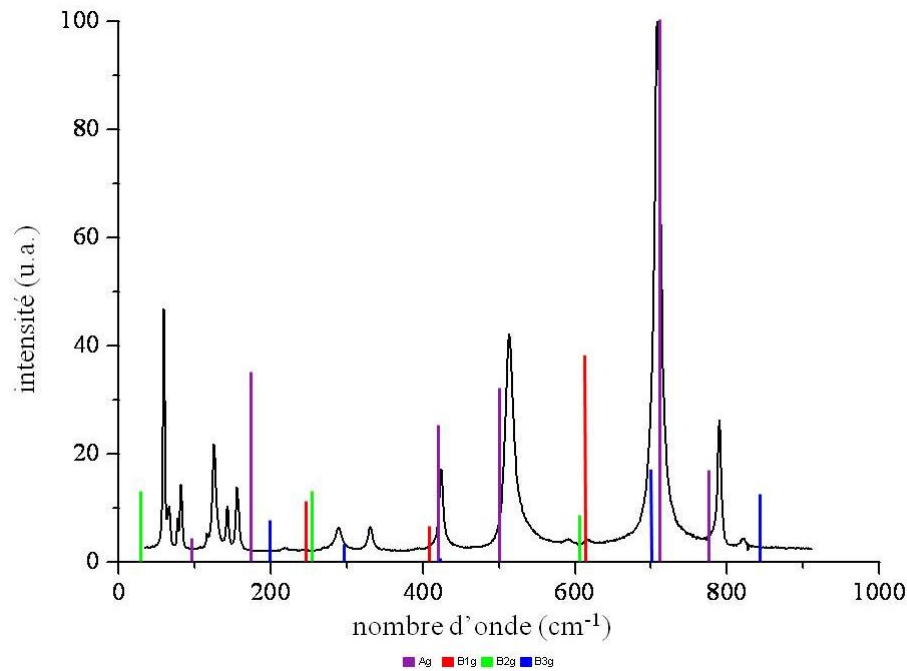


Figure 30. Spectres Raman expérimental et modélisé (sans tenir compte des liaisons $Te^{IV}-O > 2,0 \text{ \AA}$) de la phase cristallisée $BaTe_2O_6$.

Le spectre expérimental a été obtenu avec une puissance de sortie laser de 200 mW pour un temps d'acquisition de 20 secondes. Les spectres expérimental et modélisé sont donnés à la Figure 29. La bande la plus intense située à 715 cm^{-1} est due à la vibration de la liaison terminale $Te^{IV}-O(2)$ ($1,820 \text{ \AA}$). La bande à 786 cm^{-1} provient de la vibration des

liaisons terminales Te^{VI}-O(3) (1,909 Å). Les bandes à 427 et 513 cm⁻¹ correspondent aux vibrations symétriques des ponts asymétrique Te^{IV}-O-Te^{VI} et symétrique Te^{VI}-O-Te^{VI}.

Une modélisation supplémentaire a été réalisée sans tenir compte des liaisons Te^{IV}-O supérieures à 2,0 Å (Figure 30). Les positions calculées des pics sont très légèrement décalées vers les basses fréquences, nous renseignant sur le faible niveau d'interaction entre les atomes de tellure et d'oxygène situés à une distance supérieure à 2,0 Å. L'entité Te^{IV}O₅ peut ainsi être décrite comme un cation [Te^{IV}O]²⁺ isolé avec quatre atomes O(3) situés à 2,116 Å n'ayant quasiment aucune interaction forte avec l'atome de tellure (IV) *i.e.* les distances Te^{IV}-O(3) ne peuvent être considérés comme des liaisons (Figure 31).

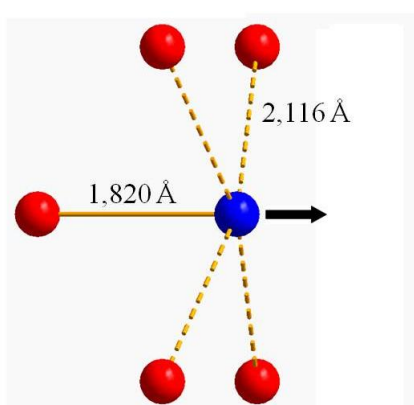


Figure 31. Représentation de l'environnement de l'atome Te^{IV} dans la structure BaTe₂O₆. L'atome Te est représenté en bleu et les atomes O en rouge. La flèche indique la direction vers laquelle est dirigée la paire libre.

Le réseau est donc formé d'enchaînements infinis d'octaèdres d'atomes d'oxygène autour des atomes de tellure (VI) et de cations [Te^{IV}O]²⁺ et Ba²⁺ isolés. La structure n'est donc pas formée à partir du réseau tellurite (*i.e.* des atomes de tellure (IV)) mais du réseau tellurate (*i.e.* des atomes de tellure (VI)). La structure tellurate est alors décrite avec la formule Ba²⁺, (Te^{IV}O)²⁺, (Te^{VI}O₅)⁴⁻.

I.3.2.b. La phase mixte cristallisée Cs₂Te₄O₁₂

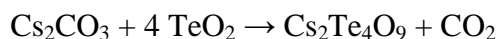


Synthèse

Les produits de départ sont le dioxyde de tellure TeO₂ de variété α et le carbonate de césium Cs₂CO₃ (produit Interchim de pureté 99+ %). Le dioxyde de tellure TeO₂- α est obtenu

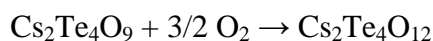
préalablement par décomposition de l'acide ortho-tellurique H_6TeO_6 (produit Aldrich de pureté 99,9 %) à 550 °C pendant 24 h.

La première étape consiste à synthétiser préalablement la phase $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ selon la réaction :



Afin d'obtenir 1 g du composé $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_9$, les réactifs sont mélangés dans les proportions convenables puis homogénéisés par broyage dans un mortier en agate et finalement placés dans une nacelle en platine inerte chimiquement. Le mélange est placé dans un four tubulaire sous atmosphère de diazote à 575 °C pendant 5 h. La montée en température et la descente jusqu'à l'ambiante se font à 100 °C.h⁻¹.

La seconde étape consiste à oxyder la phase $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ pour obtenir la phase $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ selon la réaction :



Le composé $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ est placé dans un four tubulaire sous atmosphère de dioxygène à 575 °C pendant 48 h. La montée en température et la descente jusqu'à l'ambiante se font à 100 °C.h⁻¹. Le composé obtenu est une poudre de couleur noire. La difficulté à synthétiser $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ nous a restreints à utiliser une faible quantité de $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ (0,4722 g) afin que l'oxydation soit plus efficace. La masse de produit $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_x$ synthétisé est de 0,4960 g soit $x = 11,9$. Pour une masse de 0,4966 g, le composé stœchiométrique $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ aurait été obtenu. En tenant compte de l'incertitude de la balance, nous pouvons considérer que le composé synthétisé est bien $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$.

Description de la structure

Le composé a été identifié par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 32). Les données cristallographiques de la phase $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ synthétisée par Loopstra et Goubitz [51] sont données dans le Tableau 6.

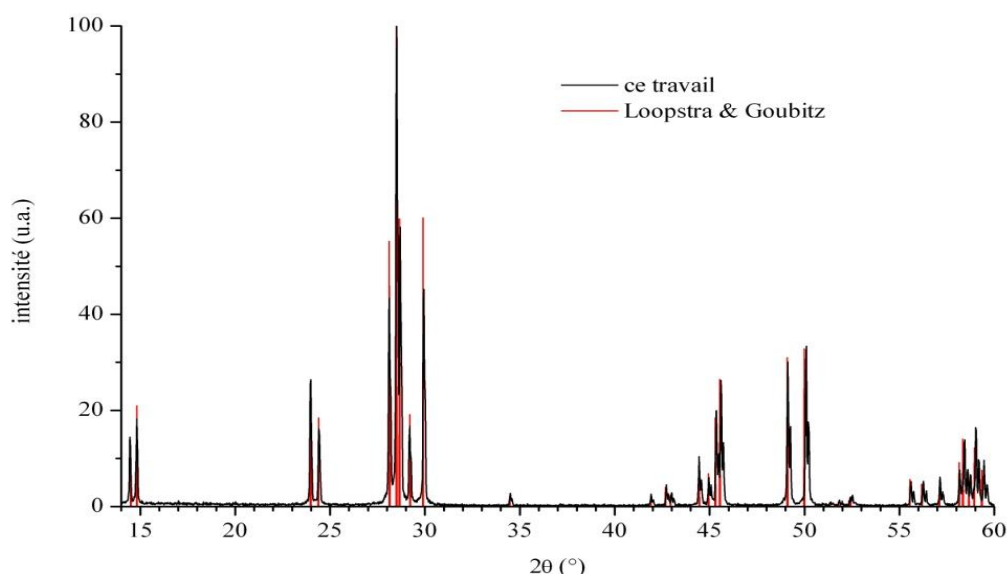


Figure 32. Diagramme de diffraction des rayons X de la structure Cs₂Te₄O₁₂ et comparaison avec les travaux de Loopstra et Goubitz [51].

formule chimique	O ₁₂ Te ₄ Cs ₂						
système cristallin	hexagonal		ou	trigonal			
groupe d'espace	n° 166, R -3 m, D _{3d} ⁵						
paramètres de maille	a = 7,2921(4), c = 18,332(2) Å		ou	a = 7,4206(3) Å, α = 58,858(2)°			
volume de la maille	844,2(2) Å ³		ou	281,4(1) Å ³			
Z	3		ou	1			
coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope (Å ²)							
atome	Ox.	Wyck.	Sym.	x	y	z	Ueq
Cs	+1	6c	3m	0	0	0,12200(7)	1,62(3)
Te(1)	+4	3b	-3m	0	0	0,5	0,35(3)
Te(2)	+6	9e	.2/m	0,5	0	0	0,20(2)
O(1)	-2	18h	.m	0,2036	-0,2036	-0,0172(4)	1,01(10)
O(2)	-2	18h	.m	0,1364	-0,1364	0,4341(4)	0,95(10)
distances interatomiques (Å)							
Te(1)-O(2)	2,104(6)		x 6		Cs-O(1)	3,210(10)	x 3
Te(2)-O(1)	1,941(6)		x 4		Cs-O(2)	3,209(20)	x 3
Te(2)-O(2)	1,886(7)		x 2				

Tableau 6. Données cristallographiques de la structure Cs₂Te₄O₁₂.

Dans la publication initiale sur la structure Cs₂Te₄O₁₂ [51], ce composé est décrit comme une structure « tellurite - tellurate ». Cependant, aucun anion tellurite [TeO₃]²⁻ n'est présent dans la structure. Dans cette structure (Figure 33), l'atome de tellure (IV) est au centre d'un octaèdre d'atomes d'oxygène (distance Te^{IV}-O(2) = 2,104 Å) (Figure 34). La paire libre de l'atome de tellure (IV) ne présente pas d'activité stéréochimique. En considérant cet environnement symétrique et le rayon ionique de l'ion O²⁻ égal à 1,40 Å, le rayon de l'ion Te⁴⁺ peut être calculé égal à 0,704 Å. L'atome de tellure (VI) est quant à lui placé au

centre d'un octaèdre déformé d'atomes d'oxygène présentant deux liaisons équivalentes $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}(2)$ (1,886 Å) et quatre liaisons équivalentes $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}(1)$ (1,941 Å) (Figure 34). La structure décrit ainsi des ponts asymétriques $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}(2)\text{-Te}^{\text{VI}}$ et des ponts symétriques $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}(1)\text{-Te}^{\text{VI}}$. L'atome de césium est au centre d'un octaèdre déformé avec trois liaisons équivalentes $\text{Cs-O}(2)$ (3,209 Å) et trois liaisons équivalentes $\text{Cs-O}(1)$ (3,210 Å) (Figure 35).

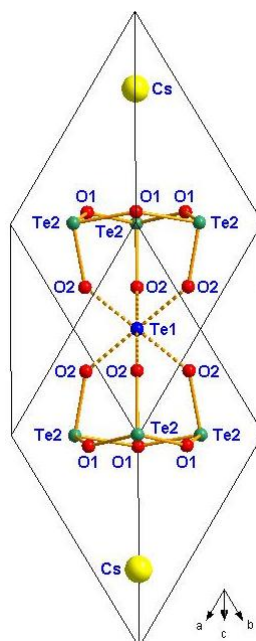


Figure 33. Arrangement atomique de la maille primitive de $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$.

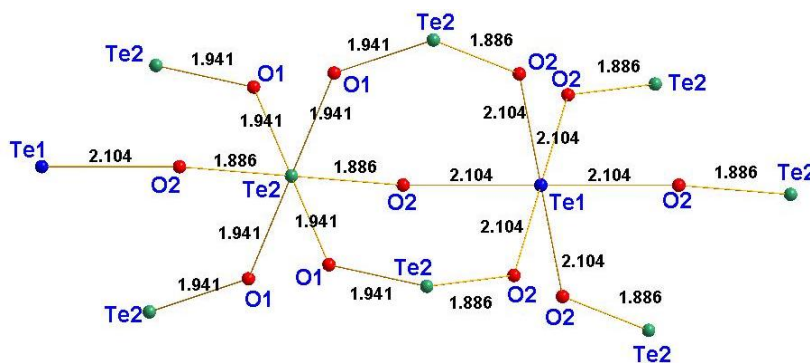


Figure 34. Fragment structural révélant les polyèdres de coordination des atomes Te^{IV} (Te1) et Te^{VI} (Te2) dans la structure $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$.

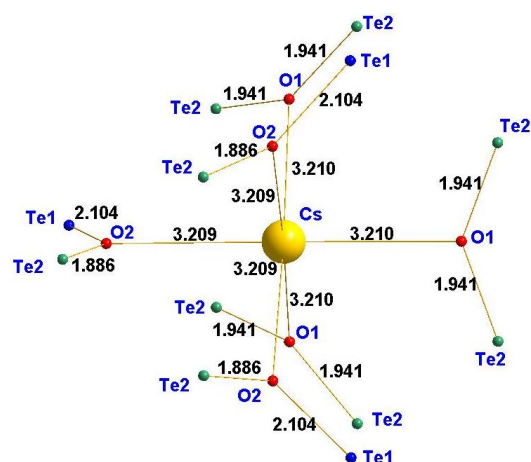


Figure 35. Fragment structural révélant les polyèdres de coordination des atomes Cs et O dans la structure $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$.

Caractéristiques vibrationnelles

La maille élémentaire de ce composé comporte une unité $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ soit 18 atomes. Ainsi la distribution des 51 phonons optiquement actifs (correspondant au point Γ de la zone de Brillouin) dans les différentes représentations irréductibles du groupe D_{2h} est la suivante : $\Gamma = 8 A_1 (\text{R}, \text{IR}) + 9 A_2 (\text{R}, \text{IR}) + 34 E (\text{R}, \text{IR})$. La théorie des groupes prévoit 21 vibrations actives en Raman ($5 A_1 + 2 A_2 + 14 E$).

Les mesures expérimentales ont été réalisées avec un laser Kr^+ (longueur d'onde de 647,0 nm) avec une puissance de sortie laser de 400 mW pour un temps d'acquisition de 240 secondes. Un filtre permet de diviser par 10 la puissance du laser pour éviter une détérioration de l'échantillon. Les spectres vibrationnels expérimental et modélisé de $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ sont donnés à la Figure 37.

A première vue, la structure pourrait être considérée comme une structure 3D formée d'anions de type $[\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}_3\text{O}_{12}]^{2-}$ pour une maille primitive, dans laquelle tous les atomes d'oxygène sont pontants et forment donc six ponts $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O(1)-Te}^{\text{VI}}$ et six ponts $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O(2)-Te}^{\text{VI}}$. Cela impliquerait que sur les 98 électrons de valence, 48 forment 24 liaisons Te-O pour construire trois octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ et un octaèdre $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_6$, 48 se situent dans les paires libres des atomes d'oxygène et 2 électrons forment la paire libre $5s^2$ de l'atome de tellure (IV). Cependant, une telle distribution du nuage électronique ne serait pas en accord avec le spectre Raman obtenu. La bande la plus intense autour de 700 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O(2)}$ ($1,886 \text{ \AA}$) et celle autour de 800 cm^{-1} à la vibration asymétrique du pont symétrique $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O(1)-Te}^{\text{VI}}$ (distance $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O(1)} = 1,941 \text{ \AA}$). L'analyse effectuée sur la dynamique de réseau indique également qu'aucune bande dans le spectre ne

peut être attribuée aux ponts $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O(2)-Te}^{\text{VI}}$ (Figure 50 (a)). Donc, d'un point de vue spectrochimique, les fragments $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O(2)-Te}^{\text{VI}}$ ne peuvent être assimilés à des ponts.

Le spectre modélisé en ne tenant compte d'aucune constante de force attribuée aux liaisons $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ se situe à la Figure 38. Cette modélisation montre que les interactions entre les six atomes d'oxygène O(2) et l'atome de tellure (IV) situés à 2,104 Å n'influent quasiment pas sur le spectre vibrationnel. L'entité présentée au départ sous la forme $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_6$ correspond en fait à un cation Te^{4+} isolé (Figure 36).

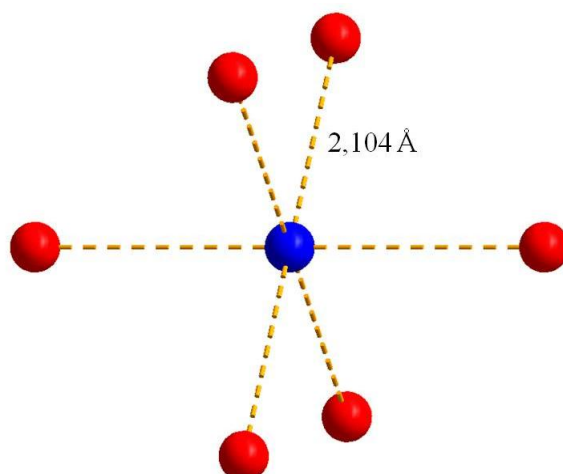


Figure 36. Représentation de l'environnement de l'atome Te^{IV} dans la structure $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$.
L'atome Te est représenté en bleu et les atomes O en rouge.

Le réseau est donc formé d'enchaînements infinis d'octaèdres d'atomes d'oxygène autour des atomes de tellure (VI) formant le squelette de la structure, et de cations isolés Te^{4+} et Cs^+ . Le composé n'est donc pas décrit par une structure « tellurite - tellurate » mais uniquement par une structure tellurate $(\text{Cs}^+)_2, \text{Te}^{4+}, ([\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-})_3$.

Une étude approfondie du spectre Raman de cette structure atypique a été entreprise et se trouve à la fin de ce chapitre.

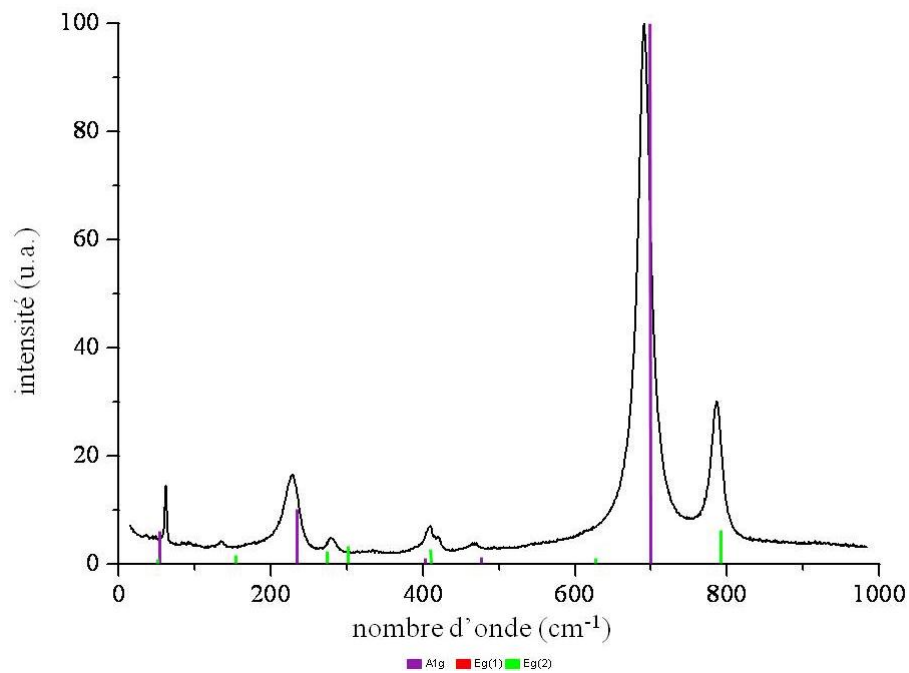


Figure 37. Spectres Raman expérimental et modélisé de la phase cristallisée $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$.

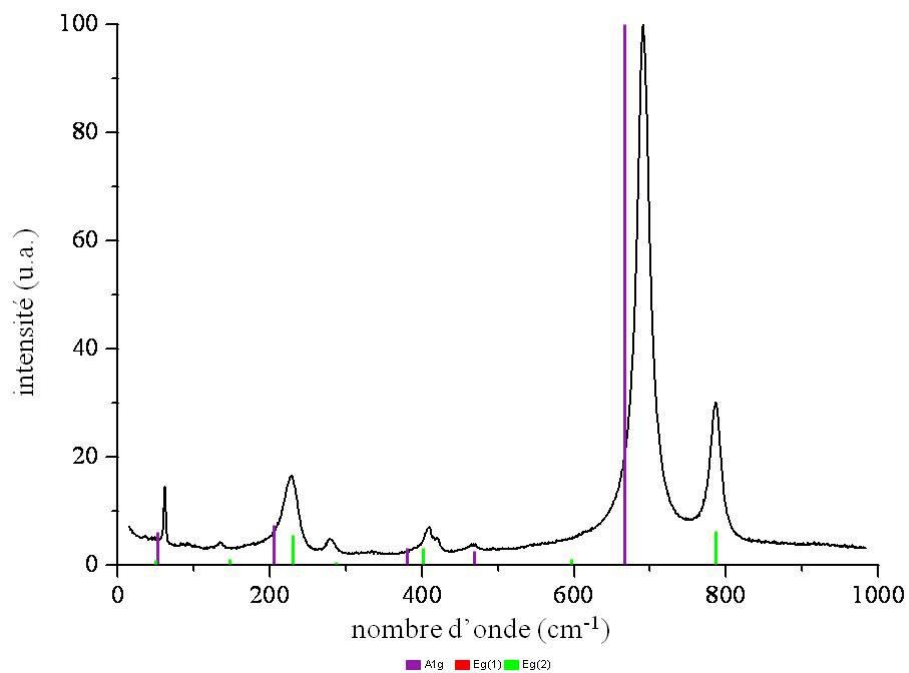


Figure 38. Spectres Raman expérimental et modélisé (sans tenir compte des liaisons $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$) de la phase cristallisée $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$.

I.3.3. Classification des environnements : nouvelle nomenclature

Les unités structurales ont été décrites, grâce à la diffusion Raman, en faisant la distinction entre une liaison Te-O courte *i.e.* à caractère covalent sans doute marqué, et une liaison plus longue de force intermédiaire. Nous proposons ici une nouvelle nomenclature dans laquelle ces entités peuvent être écrites sous la forme TeO_{m+n} . L'indice m correspond au nombre de liaisons fortes avec un caractère covalent plutôt marqué (distance $Te^{IV}-O < 2,02 \text{ \AA}$) et l'indice n au nombre de liaisons intermédiaires (interactions électrostatiques) ($2,02 \text{ \AA} < \text{distance } Te^{IV}-O < 2,36 \text{ \AA}$). La somme m+n donne alors la coordinence de l'atome de tellure.

Du fait du caractère continu de la distribution des distances Te-O, il est impossible de fixer des distances de coupure significatives et applicables à l'ensemble des structures de façon générale pour définir la coordinence d'un atome de tellure et une limite franche entre une liaison forte et une liaison intermédiaire. Les distances de coupure choisies sont expliquées de la façon suivante : la distance de $2,36 \text{ \AA}$ (englobant les liaisons Te-O courtes et moyennes) est prise en correspondance avec celles de Becker [21], McLaughlin [24] et Brown [13]. Par commodité, Brown utilise l'expression de « liaison faible » dans le cas où la valence d'une liaison $S \leq 0,4$ *i.e.* pour une liaison $Te^{IV}-O \geq 2,32 \text{ \AA}$, alors considérée comme longue. La distance de $2,02 \text{ \AA}$ englobant seulement les liaisons Te-O courtes est posée de telle sorte à conserver l'entité rencontrée dans la phase cristallisée $TeO_{2-\gamma}$ sous la forme TeO_{3+1} et est en accord avec Brown [13] qui utilise l'expression de « liaisons de force intermédiaire » dans le cas de liaisons $Te^{IV}-O$ de $2,07 \text{ \AA}$ (valence de liaison égale à 0,7).

Nous avons tout de même réalisé des essais pour d'autres distances de coupure qui indiquent que les unités structurales évoluent de façon continue et n'affectent pas brusquement les résultats discutés ci-après. Les valeurs que nous avons considérées ($2,02 \text{ \AA}$ et $2,36 \text{ \AA}$) paraissent donc satisfaisantes.

Dans la structure $TeO_{2-\alpha}$, l'entité TeO_4 peut être décrite comme possédant deux liaisons courtes $Te-O_{\text{éq}}$ plutôt covalentes et deux liaisons moyennes $Te-O_{\text{ax}}$ correspondant à des interactions électrostatiques résiduelles. Cette entité TeO_4 peut s'écrire TeO_{2+2} . Dans la structure $TeO_{2-\beta}$, de façon analogue à $TeO_{2-\alpha}$, l'entité TeO_4 peut également s'écrire TeO_{2+2} .

Dans la structure $\text{TeO}_{2-\gamma}$, l'entité TeO_4 peut être décrite comme possédant trois liaisons courtes plutôt covalentes et une liaison moyenne correspondant à une interaction électrostatique résiduelle. Cette entité TeO_4 peut s'écrire TeO_{3+1} . Dans la majorité des structures (*e.g.* Ti_2TeO_3 [7]), l'environnement de l'atome de tellure se présente sous la forme d'une entité TeO_3 qui peut être décrite comme possédant trois liaisons courtes au caractère covalent marqué et aucune correspondant à une interaction électrostatique résiduelle. Cette entité $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_3$ peut s'écrire TeO_{3+0} .

Lors de la formation des tellurites et selon notre nouvelle nomenclature, le passage d'un environnement $\text{TeO}_{2+2} \rightarrow \text{TeO}_{3+1} \rightarrow \text{TeO}_{3+0}$ a lieu avec l'ajout d'oxyde modificateur (Figure 39). Notons que comme précédemment, le nombre de liaisons courtes Te–O avec un caractère covalent marqué augmente avec l'ajout d'atomes d'oxygène alors que le nombre de liaisons moyennes Te–O diminue.

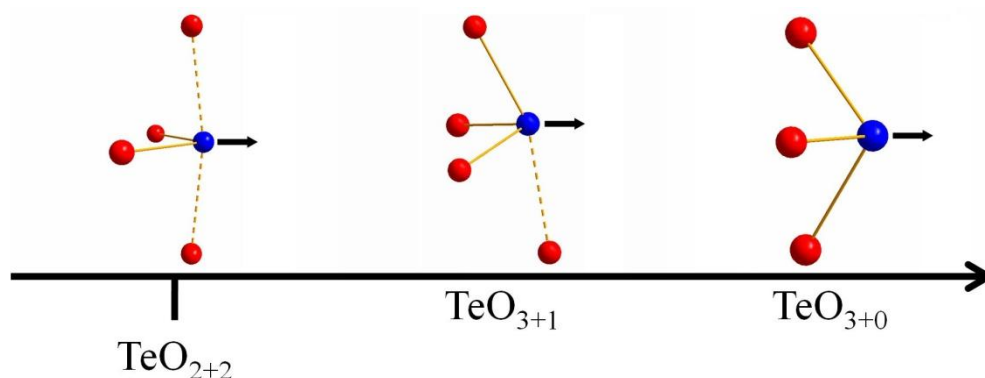


Figure 39. Evolution des entités structurales de TeO_{2+2} à TeO_{3+0} en fonction de la quantité d'oxyde modificateur ajouté. L'atome Te est coloré en bleu, les atomes O en rouge et la paire de l'atome Te est symbolisée par une flèche noire. Les pointillés matérialisent les liaisons les plus longues.

Dans la structure BaTe_2O_6 , l'atome de tellure (IV) est situé au centre d'un octaèdre formé aux sommets par sa paire libre, un atome O équatorial ($\text{Te-O} = 1,820 \text{ \AA}$) et quatre atomes O axiaux ($\text{Te-O} = 2,112 \text{ \AA}$). Cet environnement pentacoordonné est lié à la présence de l'atome de tellure (VI). Ce dernier a tendance à garder son environnement et donc à ne pas céder ses atomes O aux atomes de tellure (IV). Au contraire, l'atome de tellure (IV) a tendance à céder ses atomes O à l'atome de tellure (VI). Il ne conserve donc pas son environnement TeO_{2+2} de la structure $\text{TeO}_{2-\alpha}$ mais possède une liaison courte ($\text{Te-O} = 1,820 \text{ \AA}$) et quatre liaisons moyennes ($\text{Te-O} = 2,112 \text{ \AA}$). L'entité atypique $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_5$ peut être décrite comme possédant une liaison courte au caractère covalent marqué $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ et

quatre liaisons moyennes $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ correspondant à des interactions électrostatiques résiduelles. Cette entité $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_5$ peut s'écrire TeO_{1+4} . Le passage d'un environnement TeO_{2+2} à un environnement TeO_{1+4} a donc lieu. Par analogie, dans la structure $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$, l'entité atypique $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_6$ peut être décrite sans aucune liaison courte $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ mais avec six liaisons moyennes $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ correspondant à des interactions électrostatiques faibles. Cette entité $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_6$ peut s'écrire TeO_{0+6} . Le passage d'un environnement TeO_{2+2} à un environnement TeO_{0+6} a lieu.

La Figure 40 récapitule les différents environnements locaux d'un atome de tellure (IV) rencontrés selon le type et la quantité d'oxyde modificateur rencontré. Nous pouvons noter que lorsque m augmente, n a tendance à diminuer et quand m diminue, n a tendance à augmenter.

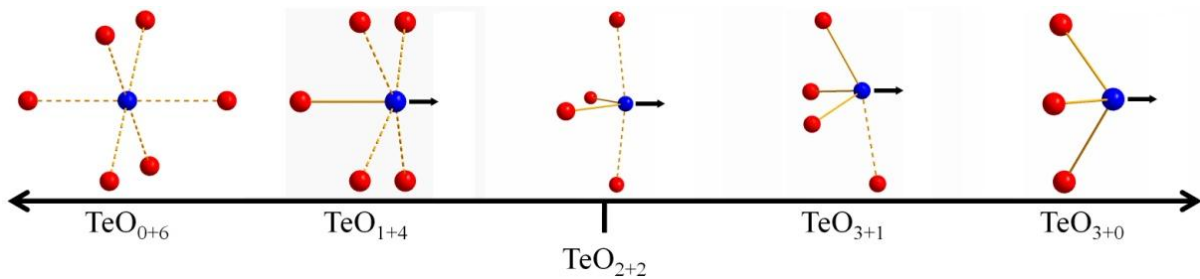


Figure 40. Evolution des entités structurales dans les phases cristallisées à base de TeO_2 en fonction de la quantité d'oxyde modificateur ajouté. L'atome Te est coloré en bleu, les atomes O en rouge et la paire libre de l'atome Te est symbolisée par une flèche noire. Les pointillés matérialisent les liaisons les plus longues.

Notre description a été appliquée aux 100 composés retenus contenant 217 environnements d'atomes de tellure non équivalents. La distribution des entités qui en découle est indiquée à la Figure 41. En abscisses sont notées les entités de type TeO_{m+n} ainsi que le nombre de coordination (correspondant à la somme $m+n$). Il en ressort que la grande majorité des environnements des atomes de tellure rencontrés (204 sur 217) est du type TeO_{2+2} , TeO_{3+1} ou TeO_{3+0} . Le reste des entités se retrouve principalement dans des structures où l'atome de tellure a un environnement atypique sous forme hexacoordonné (TeO_{0+6} dans la phase $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$) ou pentacoordonné (TeO_{1+4} pour des atomes de tellure des phases $\text{Ag}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($\text{Ag}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_{11}$) [42], BaTe_2O_6 ($\text{BaTe}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$) [43], SrTe_3O_8 ($\text{SrTe}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_8$) [47], $\text{Te}_2\text{Se}_2\text{O}_8$ [48], Te_3SeO_8 [49] et $\text{Te}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ [50], TeO_{2+3} pour des atomes de tellure des phases $\text{Ag}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($\text{Ag}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_{11}$) [42], $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ [45] et $\text{Te}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ [50] et TeO_{3+2} pour des atomes de tellure des phases $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ ($\text{K}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_{12}$) [44] et NiTe_2O_5 [46]). L'évolution de l'indice m est cohérente avec celle de l'indice n . En effet, si on considère

l'entité initiale TeO_{2+2} présente dans la structure TeO_2 - α , lorsqu'un atome de tellure possède plus de deux atomes d'oxygène à courte distance, le nombre d'atomes d'oxygène à moyenne distance a tendance à diminuer ; à l'inverse, lorsqu'un atome de tellure possède moins de deux atomes d'oxygène à courte distance, le nombre d'atomes d'oxygène à moyenne distance augmente. Cela préserve la valence de l'atome de tellure à une valeur proche de 4. Ainsi la somme $m+n$ correspondant au nombre de coordination de l'atome de tellure évolue de façon continue (excepté dans le cas de l'entité TeO_{3+2} atypique rarement rencontrée).

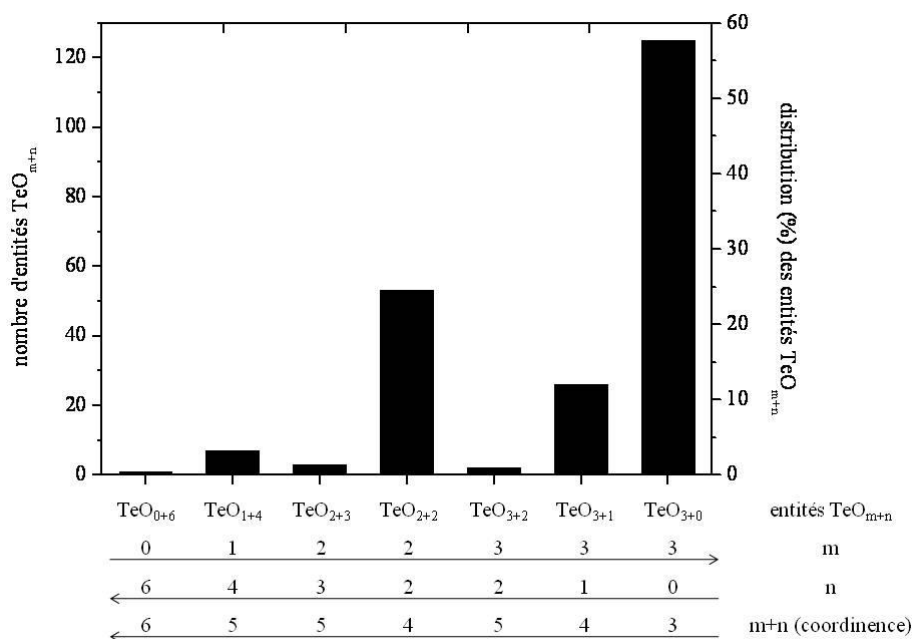


Figure 41. Distribution des entités TeO_{m+n} des 217 environnements des atomes Te dans les 100 phases cristallisées à base de TeO_2 .

Extension de la nomenclature

Nous proposons ici d'étendre notre nomenclature de sorte à nous renseigner également sur la nature pontante ou non des atomes d'oxygène *i.e.* à savoir si ces derniers sont terminaux ou pontants. De plus, si un pont existe, cette extension doit nous renseigner sur le type de pont (simple, double, ...). Les informations supplémentaires sont notées en exposant. Les entités sont maintenant décrites sous la forme TeO_{m+n}^{p+q} .

L'exposant p concerne les atomes d'oxygène pontants associés à l'indice m (longueur $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ inférieure à 2,02 Å). L'exposant q concerne les atomes d'oxygène pontants associés à l'indice n (longueur $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ comprise entre 2,02 Å et 2,36 Å). Les exposants p et q s'écrivent de la même façon. Les atomes d'oxygène des exposants p et q sont séparés par un symbole + (comme pour les indices m et n).

Si un atome d'oxygène forme un pont avec un autre atome de tellure situé à une distance inférieure à 2,02 Å, il est noté *s* (short). Si un atome d'oxygène forme un pont avec un autre atome de tellure situé à une distance comprise entre 2,02 Å et 2,36 Å, il est noté *l* (long). Les atomes d'oxygène pontants associés à un même exposant sont séparés par une virgule. Si deux atomes d'oxygène associés au même exposant forment chacun un pont distinct avec un autre atome de tellure situé à une distance inférieure à 2,02 Å, ils sont notés *s,s* ou *2s*.

Si un atome d'oxygène forme un pont avec un autre atome de tellure situé à une distance inférieure à 2,02 Å et un autre pont avec un autre atome de tellure situé à une distance inférieure à 2,02 Å, il est noté *ss*. Si un atome d'oxygène forme un pont avec un autre atome de tellure situé à une distance comprise entre 2,02 Å et 2,36 Å et un autre pont avec un autre atome de tellure situé à une distance comprise entre 2,02 Å et 2,36 Å, il est noté *ll* (e.g. HfTe₃O₈ [52], SnTe₃O₈ [52], TiTe₃O₈ [53], ZrTe₃O₈ [54]). Si un atome d'oxygène forme un pont avec un autre atome de tellure situé à une distance inférieure à 2,02 Å et un autre pont avec un autre atome de tellure situé à une distance comprise entre 2,02 Å et 2,36 Å, il est noté *sl*.

Notre nomenclature indique donc le nombre d'atomes d'oxygène pontants et la façon dont ils sont reliés aux autres atomes de tellure

En utilisant cette nomenclature pour TeO_{2-α} [28], on trouve que cette phase est formée d'entités TeO_{2+2}^{2l+2s} . Les deux liaisons Te^{IV}-O courtes à 1,879 Å et les deux liaisons Te^{IV}-O moyennes à 2,121 Å expliquent l'entité TeO₂₊₂. Ensuite, chaque atome d'oxygène situé à 1,879 Å est lié à un autre atome de tellure situé à une distance de 2,121 Å d'où la notation *l,l* ou *2l*. Chaque atome d'oxygène situé à 2,121 Å est lié à un autre atome de tellure situé à une distance de 1,879 Å d'où la notation *s,s* ou *2s*. Les deux atomes d'oxygène équatoriaux sont donc pontants ainsi que les deux atomes d'oxygène axiaux. Le calcul du nombre d'atomes d'oxygène pontants est donné par la somme $2l+2s$ qui donnent quatre atomes d'oxygène pontants.

Prenons un autre exemple. Pour la phase Te₈O₁₀(PO₄)₄ [55], l'entité d'un des atomes de tellure est $TeO_{2+2}^{s+\emptyset}$. La présence de deux liaisons Te^{IV}-O courtes à 1,897 Å et 1,950 Å et deux liaisons Te^{IV}-O moyennes à 2,093 Å et 2,108 Å explique la notation TeO₂₊₂. Seul l'atome d'oxygène à 1,897 Å est lié à un autre atome de tellure situé à une distance de 1,982 Å. Il est donc noté *s*. Les autres atomes d'oxygène ne sont liés à aucun atome de tellure

situé à une distance inférieure à 2,36 Å et ne sont donc pas considérés comme pontants. Le symbole \emptyset renseigne sur le fait que les deux atomes d'oxygène associés à l'indice n ne sont pas pontants. Le symbole \emptyset n'est pas nécessaire dans les cas où aucun des atomes d'oxygène associés aux indices m et n n'est pontant.

Enfin si deux atomes d'oxygène forment un pont avec un même atome de tellure (formation d'un pont double), l'atome de tellure commun est noté par une lettre. Par exemple, dans la phase Te_2O_7 [56], l'entité d'un des atomes de tellure est $\text{TeO}_{2+2}^{l(a)+s,s(a)}$. Deux liaisons $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ courtes à 1,834 Å et 1,912 Å et deux liaisons $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ moyennes à 2,032 Å et 2,223 Å expliquent la notation TeO_{2+2} . L'atome d'oxygène à 2,032 Å est lié à un autre atome de tellure situé à une distance de 1,943 Å. Il est donc noté s. Les atomes d'oxygène à 1,912 Å et 2,223 Å sont liés à un même atome de tellure situé à une distance de 2,223 Å et 1,912 Å respectivement. Ces atomes d'oxygène sont notés $l(a)$ et $s(a)$ respectivement.

Les détails des entités pour chaque atome de tellure dans les 100 phases cristallisées se trouvent dans le Tableau 7 (colonne (c)).

La distribution des entités TeO_{m+n}^{p+q} est donnée à la Figure 42. Sur les 217 atomes de tellure, 46 entités TeO_{m+n}^{p+q} différentes ont été obtenues. Sur les 46 entités TeO_{m+n}^{p+q} , les plus recensées sont : $\text{TeO}_{3+0}^{\emptyset+\emptyset}$ (64 fois), $\text{TeO}_{3+0}^{s+\emptyset}$ (34 fois), $\text{TeO}_{3+0}^{l+\emptyset}$ (33 fois), $\text{TeO}_{3+0}^{2l+\emptyset}$ (6 fois), TeO_{3+1}^{s+s} (7 fois), $\text{TeO}_{2+2}^{\emptyset+2s}$ (18 fois), TeO_{2+2}^{l+2s} (8 fois), $\text{TeO}_{2+2}^{\emptyset+\emptyset}$ (6 fois), $\text{TeO}_{2+2}^{l(a)+s,s(a)}$ (5 fois). Ces entités sont représentées à la Figure 43. La Figure 44 nous renseigne sur la distribution des atomes d'oxygène formant un pont avec un autre atome de tellure pour chaque entité TeO_{m+n} . Pour l'entité TeO_{3+0} , seuls 3,12 % des atomes d'oxygène sont pontants. La majorité des entités TeO_{m+n}^{p+q} est donc isolée. Pour toutes les entités TeO_{m+n} , 13,01 % des atomes d'oxygène sont pontants (9,65 % des atomes d'oxygène de l'indice m et 24,47 % des atomes d'oxygène de l'indice n). Pour information, cette nomenclature est élargie à tous les éléments dans la colonne (d) du Tableau 7. Si un pont est formé entre un atome d'oxygène et un ion qui n'est pas explicitement indiqué, il s'agit d'un atome de tellure. Les atomes d'oxygène pontants permettent donc de former des anions complexes, que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

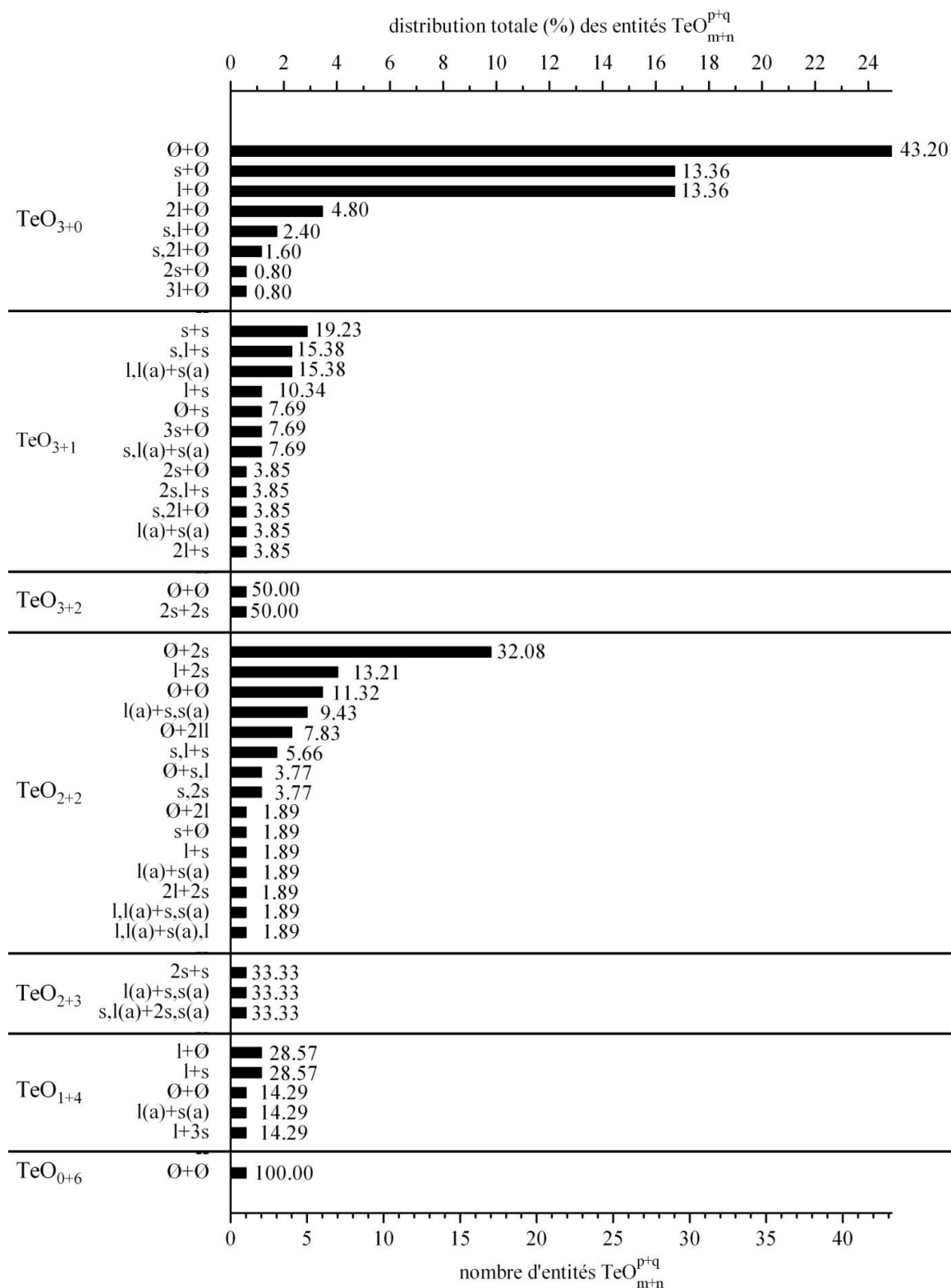


Figure 42. Distribution des entités TeO_{m+n}^{p+q} dans les 100 phases cristallisées à base de TeO_2 . Ces entités TeO_{m+n}^{p+q} sont classées selon les entités TeO_{m+n} (seule la nomenclature « $p+q$ » est notée). Les nombres à droite de chaque barre horizontale correspondent à la distribution relative (en %) d'une entité TeO_{m+n}^{p+q} pour une entité TeO_{m+n} .

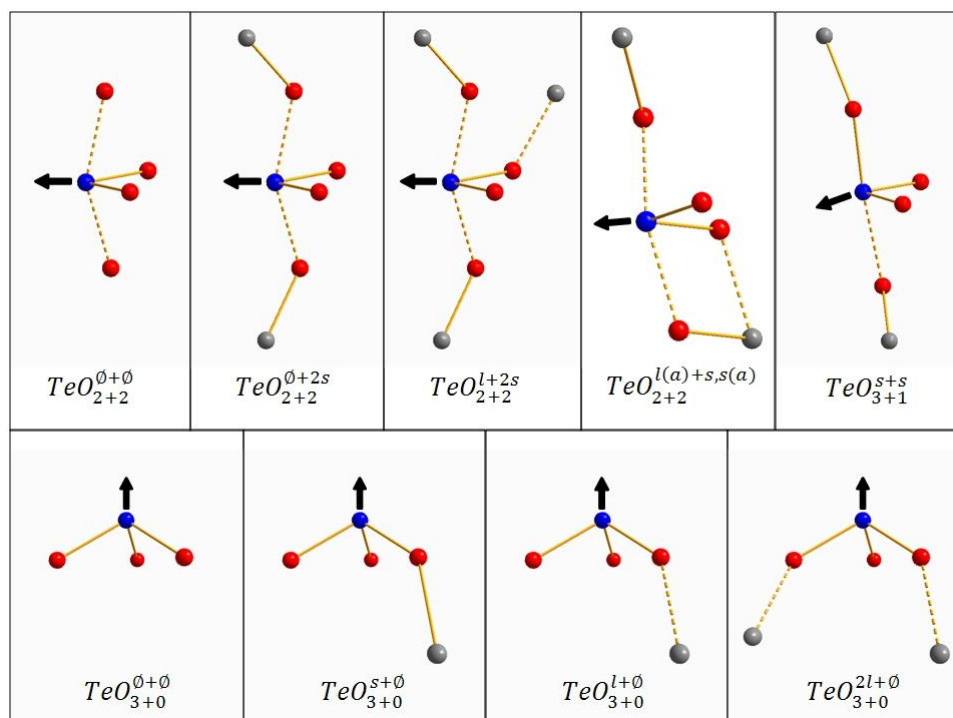


Figure 43. Visualisation des 9 entités TeO_{m+n}^{p+q} les plus répandues. Les atomes représentés sont : Te^{IV} (bleu), O^{II} (rouge), autres Te^{IV} (gris). La paire libre de l'atome Te est représentée par une flèche noire, les liaisons courtes (distance $\text{Te}^{\text{IV}}-\text{O} < 2,02 \text{ \AA}$) par des lignes pleines et les liaisons moyennes ($2,02 \text{ \AA} \leq \text{distance } \text{Te}^{\text{IV}}-\text{O} < 2,36 \text{ \AA}$) par des lignes pointillées.

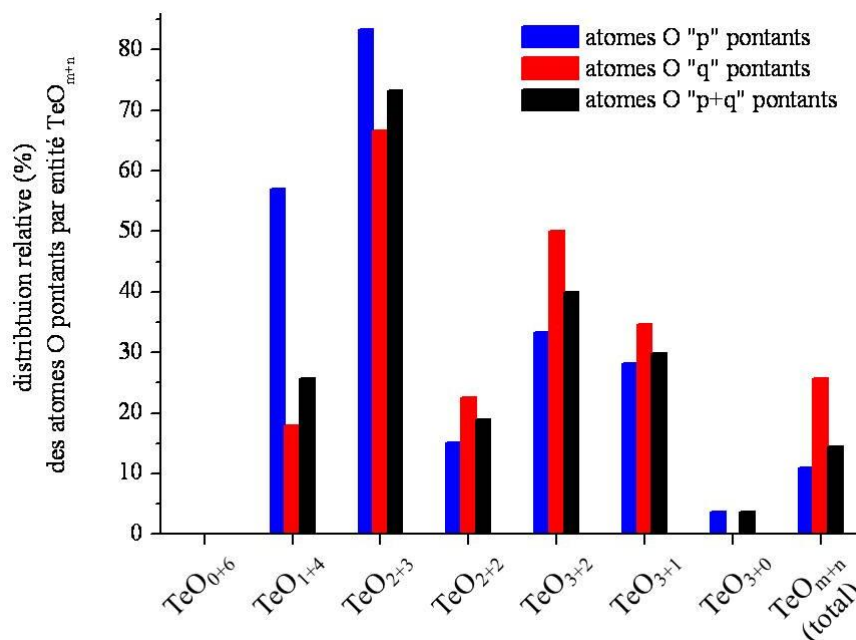


Figure 44. Distribution relative des atomes O formant des ponts avec d'autres atomes Te par entité TeO_{m+n} .

(a) formule chimique de la phase cristallisée	(b) nombre d'atomes Te non équivalents	(c) notre nomenclature TeO_{m+n}^{p+q}	(d) notre nomenclature (détaillée avec les autres éléments)	(e) référence
$Ag_2Te_2O_6$ -I *	1	TeO_{2+2}	$TeO_{2+2}^{s(IV)}+2s(IV)$	[42]
$Ag_2Te_2O_6$ -II *	1	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{I(Ag)}+2s(IV)$	[42]
$Ag_2Te_4O_{11}$ *	1	TeO_{1+4}^{I+0}	$TeO_{1+4}^{I+4s(IV)}$	[42]
	2	$TeO_{2+3}^{I(A)+s(IV)}$	$TeO_{2+3}^{I(A),s(IV)+s(IV),s(A)}$	
Ag_2TeO_3	1	TeO_{3+0}	TeO_{3+0}	[57]
$Ba_3Te_4O_{11}$	1	TeO_{3+0}^{I+0}	TeO_{3+0}	[58]
	2	TeO_{3+0}^{I+2s}	TeO_{3+0}^{I+2s}	
	3	TeO_{3+0}^{I+0}	TeO_{3+0}^{I+0}	
	4	TeO_{3+0}	TeO_{3+0}	
$BaTe_2O_6$ *	1	TeO_{1+4}	$TeO_{1+4}^{0+4s(IV)}$	[43]
$BaTeO_3$ -I	1	TeO_{3+0}	TeO_{3+0}	[59]
$BaTeO_3$ -II	1	TeO_{3+0}	TeO_{3+0}	[59]
	2	TeO_{3+0}	TeO_{3+0}	
	3	TeO_{3+0}	TeO_{3+0}	
$Bi_2Te_4O_{11}$	1	TeO_{3+0}^{2I+0}	TeO_{3+0}^{2I+0}	[60]
	2	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{2I(B),I(B),s(B)+0}$	
	3	TeO_{3+0}^{0+2s}	TeO_{3+0}^{0+2s}	
	4	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{2I(B)+0}$	
Bi_2TeO_5	1	TeO_{3+0}	TeO_{3+0}	[61]
$Ca_4Te_5O_{14}$	1	TeO_{3+0}^{I+0}	$TeO_{3+0}^{I(Ca),I+0}$	[62]
	2	TeO_{3+1}^{I+s}	$TeO_{3+1}^{I(Ca),I+s}$	
	3	TeO_{3+0}^{0+2s}	$TeO_{3+0}^{I(Ca),2s}$	
	4	TeO_{3+0}^{2I+s}	$TeO_{3+0}^{I(Ca),2I+s}$	
	5	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{I(Ca)+0}$	
$CaTe_2O_8$ *	1	$TeO_{2+2}^{I(A)+s(A)}$	$TeO_{2+2}^{s(IV),I(A)+s(IV),s(A)}$	[63]
$Cd_2Te_2O_7$ *	1	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{2I(Cd),I(Cd,Cd)+0}$	[62]
	2	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{I(Cd),2I(IV)+0}$	
$Cd_2Te_3O_9$ *	1	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{2s(IV)+0}$	[62]
	2	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{3+1I(Cd)+0}$	
$CdTeO_3$	1	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{I(Cd),I(Cd,Cd)+0}$	[64]
	2	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{3II(Cd,Cd)+0}$	
$Ce_2Te_4O_{11}$	1	TeO_{3+0}	TeO_{3+0}	[65]
	2	TeO_{3+0}^{s+0}	TeO_{3+0}^{s+0}	
$CeTe_2O_6$	1	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{2I(Ce)+0}$	[66]
	2	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{3I(Ce)+0}$	
$Co_2Te_3O_8$	1	TeO_{2+2}^{0+2s}	$TeO_{2+2}^{2I(Co)+2sI(IV),Co}$	[67]
	2	$TeO_{3+1}^{I(A)+s(A)}$	$TeO_{3+1}^{II(Co,Co,a),III(Co,b,Co,Te^{IV},a),II(IV,Co,b)+sII(IV,a,Co,Co,a)}$	
$Co_6Te_5O_{16}$	1	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{I(Co),2II(Co,Co)+0}$	[68]
	2	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{II(Co,Co),2III(Co,Co,Co)+0}$	
	3	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{3III(Co,Co)}$	
	4	TeO_{2+2}	$TeO_{2+2}^{II(Co,a,Co,b),III(Co,c,Co,d)+III(Co,Co,a,Co,c),III(Co,Co,b,Co,d)}$	
$CoTeO_3$	1	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{3III(Co,Co)+0}$	[69]
$Cs_2Te_2O_5$	1	TeO_{3+0}^{s+0}	TeO_{3+0}^{s+0}	[51]
	2	TeO_{3+0}^{s+0}	TeO_{3+0}^{s+0}	
$Cs_2Te_4O_{12}$ *	1	TeO_{0+6}	$TeO_{0+6}^{0+6s(IV)}$	[51]
$Cs_2Te_4O_9$	1	TeO_{3+1}^{sI+s}	TeO_{3+1}^{sI+s}	[51]
	2	TeO_{2+2}^{0+2s}	TeO_{2+2}^{0+2s}	
Cs_2TeO_3	1	TeO_{3+0}	TeO_{3+0}	[51]
$Cu_2Te_3O_8$	1	TeO_{2+2}^{0+2s}	$TeO_{2+2}^{2s(Cu)+2s(Cu,Te^{IV})}$	[67]
	2	$TeO_{3+1}^{I(A)+s(A)}$	$TeO_{3+1}^{sI(Cu,Cu),sI(Cu,a,Te^{IV},a),II(Cu,a,Te^{IV},a)+sI(IV,a,Cu)}$	
$CuTe_2O_5$	1	TeO_{3+0}^{s+0}	$TeO_{3+0}^{2s(Cu),s+0}$	[70]
	2	TeO_{3+0}^{s+0}	$TeO_{3+0}^{s(Cu),sI(Cu,Cu),s+0}$	
$CuTeO_3$	1	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{2s(Cu),s(Cu,Cu)+0}$	[71]
$Dy_2Te_4O_{11}$	1	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{I(Dy),II(Dy,Dy)+0}$	[65]
	2	TeO_{3+0}^{s+0}	$TeO_{3+0}^{sI(Dy)+0}$	
$Dy_2Te_5O_{13}$	1	TeO_{2+2}^{0+2s}	$TeO_{2+2}^{0+2s,2I(Dy)+2s}$	[72]
	2	TeO_{3+0}^{s+0}	$TeO_{3+0}^{s,2I(Dy)+0}$	
	3	TeO_{3+0}^{I+0}	$TeO_{3+0}^{I,2I(Dy)+0}$	
	4	TeO_{3+0}^{s+0}	$TeO_{3+0}^{s,2I(Dy)+0}$	
	5	TeO_{3+0}^{I+0}	$TeO_{3+0}^{I,2I(Dy)+0}$	
$Er_2Te_4O_{11}$	1	TeO_{3+0}^{I+0}	$TeO_{3+0}^{I,II(Er),II(Er,Er)+0}$	[65, 73]
	2	TeO_{3+1}^{sI+s}	$TeO_{3+1}^{sI(Er)+s}$	
$Er_2Te_5O_{13}$	1	TeO_{2+2}^{0+2s}	$TeO_{2+2}^{2I(Er)+2s}$	[72]
	2	TeO_{3+0}^{s+0}	$TeO_{3+0}^{s,2I(Er)+0}$	
	3	TeO_{3+0}^{I+0}	$TeO_{3+0}^{I,2I(Er)+0}$	
	4	TeO_{3+0}^{s+0}	$TeO_{3+0}^{s,2I(Er)+0}$	
	5	TeO_{3+0}^{I+0}	$TeO_{3+0}^{I,2I(Er)+0}$	
$Eu_2Te_4O_{11}$	1	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{2I(Eu)+0}$	[65]
	2	TeO_{3+0}^{s+0}	$TeO_{3+0}^{sI(Eu)+0}$	
Fe_2TeO_5	1	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{s(Fe),sI(Fe,Fe),II(Fe,Fe)+0}$	[74]
$Ga_2Te_4O_{11}$	1	TeO_{2+2}^{0+2s}	$TeO_{2+2}^{2s(Ga)+2s}$	[75]
	2	TeO_{3+0}^{2I+0}	$TeO_{3+0}^{2I,s(Ga)+0}$	
	3	TeO_{3+0}^{I+0}	$TeO_{3+0}^{2s(Ga),II(Ga,Te^{IV})+0}$	
	4	TeO_{3+1}^{0+4s}	$TeO_{3+1}^{2s(Ga),s(Ga,a)+sI(IV,Ga,a)}$	
$Gd_2Te_4O_{11}$	1	TeO_{3+0}	$TeO_{3+0}^{2I(Gd)+0}$	[65]
	2	TeO_{3+0}^{s+0}	$TeO_{3+0}^{sI(Gd)+0}$	
$HfTe_3O_8$	1	TeO_{2+2}^{0+2s}	$TeO_{2+2}^{2I(Hf)+2s}$	[52]
$Hg_2Te_2O_7$ - α *	1	TeO_{2+2}	$TeO_{2+2}^{2I(Hg)+2s(IV)}$	[76]

Hg ₂ Te ₂ O ₇ - β *	1	TeO ₂₊₂	TeO ₂₊₂ ^(Hg) ,ll(Hg,Hg)+2s(Te ^{VI})	[76]
	2	TeO ₂₊₂	TeO ₂₊₂ ^(Hg) ,ll(Hg,Hg)+2s(Te ^{VI})	
HgTeO ₃	1	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{2l(Hg)} +0	[77]
	2	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{2l(Hg)} +0	
Ho ₂ Te ₄ O ₁₁	1	TeO ₃₊₀ ^{l+0}	TeO ₃₊₀ ^{l(Ho)} ,ll(Ho,Ho)+0	[65, 78]
	2	TeO ₃₊₁ ^{s+5}	TeO ₃₊₁ ^{s,l(Ho)} +s	
Ho ₂ Te ₅ O ₁₃	1	TeO _{3+2s} ^{0+2s}	TeO _{3+2s} ^{2l(Ho)} +2s	[72, 78]
	2	TeO ₃₊₀ ^{s+0}	TeO ₃₊₀ ^{s,2l(Ho)} +0	
	3	TeO ₃₊₀ ^{l+0}	TeO ₃₊₀ ^{l,2l(Ho)} +0	
	4	TeO ₃₊₀ ^{s+0}	TeO ₃₊₀ ^{s,2l(Ho)} +0	
	5	TeO ₃₊₀ ^{l+0}	TeO ₃₊₀ ^{l,2l(Ho)} +0	
In ₂ Te ₃ O ₉	1	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{l(In)} +0	[79]
	2	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{l(In,a)} ,ll(In ₂ In,a),ll(In ₂ In)+0	
K ₂ Te ₂ O ₅	1	TeO ₃₊₀ ^{l+0}	TeO ₃₊₀ ^{l+0}	[21]
	2	TeO ₃₊₀ ^{l+2s}	TeO ₃₊₀ ^{l+2s}	
K ₂ Te ₄ O ₁₂ *	1	TeO ₃₊₂	TeO ₃₊₂ ^{3s(Te^{VI})} +2s(Te ^{VI})	[44]
K ₂ Te ₄ O ₉	1	TeO _{3+2s} ^{2s}	TeO _{3+2s} ^{2s}	[21]
	2	TeO ₃₊₀ ^{2l+0}	TeO ₃₊₀ ^{2l+0}	
	3	TeO ₃₊₀ ^{l+2s}	TeO ₃₊₀ ^{l+2s}	
	4	TeO ₃₊₀ ^{s,l+0}	TeO ₃₊₀ ^{s,l+0}	
La ₂ Te ₄ O ₁₁	1	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀	[65]
	2	TeO ₃₊₀ ^{s+0}	TeO ₃₊₀ ^{s+0}	
Li ₂ Te ₃ O ₅ - α	1	TeO ₃₊₁ ^{s,l+5}	TeO ₃₊₁ ^{s,sl(Li,Te^{IV})} ,sl(Li,Li,Li)+sl(Te ^{IV} ,Li)	[80]
	2	TeO ₃₊₁ ^{s,l+5}	TeO ₃₊₁ ^{s,li(Li,Te^{IV})} ,sss(Li,Li,Li)+ss(Te ^{IV} ,Li)	
Li ₂ Te ₂ O ₅ - β	1	TeO ₃₊₀ ^{s,l(a)+s(a)}	TeO ₃₊₀ ^{s,l(a)+s(a)}	[80]
	2	TeO ₃₊₁ ^{s,l+5}	TeO ₃₊₁ ^{s,ss(Li,Li,Li)} ,sl(Li,Te ^{IV} ,a)+ss(Te ^{IV} ,a,Li)	
Li ₂ TeO ₃	1	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{ss(Li,Li)} ,2sss(Li,Li,Li)+0	[81, 82]
Lu ₂ Te ₄ O ₁₁	1	TeO ₃₊₀ ^{l+0}	TeO ₃₊₀ ^{l(Lu)} ,ll(Lu,Lu)+0	[83]
	2	TeO ₃₊₀ ^{0+s,l}	TeO ₃₊₀ ^{l(Lu)} +s,l	
Lu ₂ Te ₅ O ₁₃	1	TeO _{3+2s} ^{0+2s}	TeO _{3+2s} ^{l(Lu)} ,ll(Lu,Lu)+2s	[72]
	2	TeO ₃₊₀ ^{s+0}	TeO ₃₊₀ ^{s,l(Lu)} ,ll(Lu,Lu)+0	
	3	TeO ₃₊₀ ^{l+0}	TeO ₃₊₀ ^{l,2l(Lu)} +0	
	4	TeO ₃₊₀ ^{s+0}	TeO ₃₊₀ ^{s,2l(Lu)} +0	
	5	TeO ₃₊₀ ^{l+0}	TeO ₃₊₀ ^{l,2l(Lu)} +0	
MgTe ₂ O ₅	1	TeO ₃₊₀ ^{s+0}	TeO ₃₊₀ ^{s,l(Mg)} ,ll(Mg,Mg)+0	[84]
Mn ₂ Te ₃ O ₈	1	TeO ₂₊₂ ^{0+2s}	TeO ₂₊₂ ^{2l(Mn)} +2s(Te ^{IV} ,Mn)	[85]
	2	TeO ₃₊₀ ^{l+0}	TeO ₃₊₀ ^{l(Mn,a)} ,ll(Mn,Mn),ll(Te ^{IV} ,Mn,a)+0	
Mn ₂ Te ₄ O ₁₀	1	TeO ₃₊₁ ^{s,l(a)+s(a)}	TeO ₃₊₁ ^{s,li(Mn,Mn,a)} ,ll(Te ^{IV} ,a,Mn)+sl(Te ^{IV} ,a,Mn,a)	[86]
MnTe ₂ O ₅	1	TeO ₃₊₀ ^{s+0}	TeO ₃₊₀ ^{s,l(Mn)} ,ll(Mn,Mn)+0	[87]
MoTe ₂ O ₇	1	TeO ₃₊₁ ^{s,2l+0}	TeO ₃₊₁ ^{s,2l+s(Mo,Mo)}	[88, 89]
	2	TeO _{3+2s} ^{s+2s}	TeO _{3+2s} ^{s(Mo)} ,s+2s	
Na ₂ Te ₄ O ₉	1	TeO ₂₊₃ ^{s,l(a)+2s,s(a)}	TeO ₂₊₃ ^{s,l(a)+2s,s(a)}	[45]
	2	TeO ₃₊₀ ^{3l+0}	TeO ₃₊₀ ^{2l,li(Te^{IV},Na)} +0	
	3	TeO ₃₊₁ ^{s,l+5}	TeO ₃₊₁ ^{s,li(Na,Na)} +sl(Te ^{IV} ,Na)	
	4	TeO _{3+2s} ^{l+2s}	TeO _{3+2s} ^{l,li(Na,Na)} +2s	
Na ₂ TeO ₃	1	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀	[57]
Na ₄ Te ₄ O ₁₀	1	TeO ₂₊₂ ^{l(a)+s,s(a)}	TeO ₂₊₂ ^{l(a)} ,ll(Na,Na)+s,s(a)	[90]
	2	TeO ₃₊₀ ^{l+0}	TeO ₃₊₀ ^{l+0}	
Nb ₂ Te ₄ O ₁₃	1	TeO ₂₊₂ ^{l+2s}	TeO ₂₊₂ ^{s(Nb)} ,l+2s	[91]
	2	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{2s(Nb)} +0	
	3	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{2s(Nb)} ,l(Nb)+0	
	4	TeO ₃₊₁ ⁰⁺⁵	TeO ₃₊₁ ^{3s(Nb)} +s	
	5	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{2s(Nb)} ,l(Nb)+0	
	6	TeO ₃₊₀ ^{l,l+0}	TeO ₃₊₀ ^{2l,li(Nb)} +0	
	7	TeO ₃₊₀ ^{l+0}	TeO ₃₊₀ ^{l,li(Nb)} +0	
	8	TeO ₂₊₂ ^{l(a)+s,s(a)}	TeO ₂₊₂ ^{l(a)} ,l(Nb)+s,s(a)	
Nd ₂ Te ₄ O ₁₁	1	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀	[65, 92]
	2	TeO ₃₊₀ ^{s+0}	TeO ₃₊₀ ^{s+0}	
Ni ₂ Te ₃ O ₈	1	TeO ₂₊₂ ^{0+2s}	TeO ₂₊₂ ^{2s(Ni)} +2s(Te ^{IV} ,Ni)	[67]
	2	TeO ₃₊₁ ^{l(a)+s(a)}	TeO ₃₊₁ ^{s,li(Ni,a)} ,ll(Ni ₂ Te ^{IV} ,Ni),ll(Ni ₂ Te ^{IV} ,a)+sl(Te ^{IV} ,a,Ni,a,Ni)	
NiTe ₂ O ₅	1	TeO ₃₊₀ ^{s,l+0}	TeO ₃₊₀ ^{s,li(Ni,Te^{IV})} ,ll(Ni,Ni)+0	[46]
	2	TeO _{3+2s} ^{2s+2s}	TeO _{3+2s} ^{2s,li(Ni,a,Ni,b)} +sl(Te ^{IV} ,Ni,a),sl(Te ^{IV} ,Ni,b)	
	3	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{2l(Ni)} ,ll(Ni,Ni)+0	
P ₂ Te ₃ O ₁₁	1	TeO ₁₊₄ ^{l+0}	TeO ₁₊₄ ^{l+4s(P)}	[50]
	2	TeO ₂₊₃ ^{2s+1}	TeO ₂₊₃ ^{2s+2s(P)}	
	3	TeO ₂₊₃ ^{2s+0}	TeO ₂₊₃ ^{2s,s(P)} +s(p)	
P ₄ Te ₈ O ₂₆	1	TeO ₃₊₁ ^{3s+0}	TeO ₃₊₁ ^{3s+s(P)}	[55]
	2	TeO ₂₊₂ ^{s,l+5}	TeO ₂₊₂ ^{s,l+5,s(P)}	
	3	TeO ₂₊₂ ^{s,l+5}	TeO ₂₊₂ ^{s,l+5,s(P)}	
	4	TeO ₂₊₂ ^{s+0}	TeO ₂₊₂ ^{s,5s(P)} +2s(P)	
Pb ₂ Te ₃ O ₈	1	TeO ₂₊₂ ^{0+2s}	TeO ₂₊₂ ^{0+2s}	[93]
	2	TeO ₃₊₀ ^{l+0}	TeO ₃₊₀ ^{l+0}	
	3	TeO ₃₊₁ ^{2s}	TeO ₃₊₁ ^{2s}	
	4	TeO ₃₊₀ ^{2l+0}	TeO ₃₊₀ ^{2l+0}	
PbTe ₂ O ₁₁	1	TeO ₃₊₀ ^{l(a)+s,s(a)}	TeO ₃₊₀ ^{l(a)+s,s(a)}	[94]
	2	TeO ₃₊₀ ^{s,l+0}	TeO ₃₊₀ ^{s,l+0}	
	3	TeO ₃₊₀ ^{s,2l+0}	TeO ₃₊₀ ^{s,2l+0}	
	4	TeO ₂₊₂ ^{l+2s}	TeO ₂₊₂ ^{l+2s}	
	5	TeO ₂₊₂ ^{l+2s}	TeO ₂₊₂ ^{l+2s}	
PbTeO ₃	1	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{l(Pb)} +0	[95]
Pt ₂ Te ₄ O ₁₁	1	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀	[65, 96]
	2	TeO ₃₊₀ ^{s+0}	TeO ₃₊₀ ^{s,l(Pt)} +0	

PuTe ₂ O ₆	1	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{3I(Pu)+0}	[97]
	2	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{3I(Pu)+0}	
S ₄ TeO ₁₄	1	TeO ₂₊₂	TeO ₂₊₂ ^{5(S),5s(S,S)+2s(S)}	[98]
Sc ₂ Te ₅ O ₁₃	1	TeO ₂₊₂ ^{0+2s}	TeO ₂₊₂ ^{1(Sc),II(Sc,Sc)+2s}	[99]
	2	TeO ₂₊₂ ^{I(a)+s(s(a))}	TeO ₂₊₂ ^{II(Sc,Te^{IV},a),II(Sc,Sc)+s,sl(Te^{IV},a,Sc)}	[100]
	3	TeO ₃₊₀ ^{I+0}	TeO ₃₊₀ ^{I,2I(Sc)+0}	
	4	TeO ₃₊₀ ^{I+0}	TeO ₃₊₀ ^{I,2I(Sc)+0}	
	5	TeO ₃₊₀ ^{I+0}	TeO ₃₊₀ ^{I,2I(Sc)+0}	
Se ₂ Te ₂ O ₈	1	TeO ₁₊₄ ^{I+s}	TeO ₁₊₄ ^{I+s,2s(Se)}	[48]
	2	TeO ₁₊₄ ^{I+s}	TeO ₁₊₄ ^{I+s,2s(Se)}	
SeTe ₃ O ₈	1	TeO ₁₊₄ ^{I+3s}	TeO ₁₊₄ ^{I+3s,2s(Se)}	[49]
	2	TeO ₂₊₂ ^{I+s}	TeO ₂₊₂ ^{I+s,2s(Se)}	
	3	TeO ₃₊₀ ^{5,2I+0}	TeO ₃₊₀ ^{5,2I+0}	
Sm ₂ Te ₄ O ₁₁	1	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{I(Sm)+0}	[65, 101]
	2	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{5,I(Sm)+0}	
SnTe ₃ O ₈	1	TeO ₂₊₂ ^{0+2II}	TeO ₂₊₂ ^{2I(Sn)+2II}	[52]
SrTe ₃ O ₈ *	1	TeO ₁₊₄ ^{I(a)+s(a)}	TeO ₁₊₄ ^{I(a)+s(a),3s(Te^{VI})}	[47]
STe ₂ O ₇	1	TeO ₃₊₁ ^{3s+s}	TeO ₃₊₁ ^{3s+s(S)}	[102]
Ta ₂ Te ₂ O ₉	1	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{3(Ta),2I(Ta)+0}	[103, 104]
	2	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{2s(Ta),I(Ta)+0}	
Tb ₂ Te ₄ O ₁₁	1	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{2I(Tb)+0}	[65]
	2	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{5,I(Tb)+0}	
Te ₂ O ₅ *	1	TeO ₂₊₂ ^{I+s}	TeO ₂₊₂ ^{s(Te^{VI}),I+s,s(Te^{VI})}	[105]
Te ₄ O ₉ *	1	TeO ₃₊₁ ^{I+s}	TeO ₃₊₁ ^{2s(Te^{VI}),I+s}	[106]
TeO ₂ -α	1	TeO ₂₊₂ ^{2I+2s}	TeO ₂₊₂ ^{2I+2s}	[28]
TeO ₂ -β	1	TeO ₁₊₂ ^{I(a)+s,s(a)}	TeO ₁₊₂ ^{I(a)+s,s(a)}	[29]
TeO ²⁻ γ	1	TeO ₃₊₁ ^{2s,I+s}	TeO ₃₊₁ ^{2s,I+s}	[17]
TiTe ₃ O ₈	1	TeO ₂₊₂ ^{0+2II}	TeO ₂₊₂ ^{2I(Ti)+2II}	[53]
Tl ₂ Te ₂ O ₅ -α	1	TeO ₁₊₂ ^{I(a)+s(a),I}	TeO ₁₊₂ ^{I(a)+s(a),I}	[107]
	2	TeO ₂₊₂ ^{0+s,I}	TeO ₂₊₂ ^{0+s,I}	
Tl ₂ Te ₃ O ₇	1	TeO ₂₊₂ ^{I(a)+s,s(a)}	TeO ₂₊₂ ^{I(a)+s,s(a)}	[56]
	2	TeO ₃₊₀ ^{2I+0}	TeO ₃₊₀ ^{2I+0}	
	3	TeO ₂₊₂ ^{I+2s}	TeO ₂₊₂ ^{I+2s}	
Tl ₂ TeO ₃	1	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{2I(Tm),II(Tm,Tm)+0}	[108, 109]
Tm ₂ Te ₄ O ₁₁	1	TeO ₃₊₀ ^{I+0}	TeO ₃₊₀ ^{I(Tm),II(Tm,Tm)+0}	[65]
	2	TeO ₃₊₁ ^{0+3s}	TeO ₃₊₁ ^{5,I(Tm)+s}	
Tm ₂ Te ₅ O ₁₃	1	TeO ₂₊₂ ^{0+2s}	TeO ₂₊₂ ^{2I(Tm)+2s}	[72]
	2	TeO ₃₊₀ ⁵⁺⁰	TeO ₃₊₀ ^{5,I(Tm),II(Tm,Tm)+0}	
	3	TeO ₃₊₀ ^{I+0}	TeO ₃₊₀ ^{0+2I(Tm)+0}	
	4	TeO ₃₊₀ ⁵⁺⁰	TeO ₃₊₀ ^{5,2I(Tm)+0}	
	5	TeO ₃₊₀ ^{I+0}	TeO ₃₊₀ ^{2I(Tm)+0}	
UTeO ₅	1	TeO ₂₊₂ ^{0+2I}	TeO ₂₊₂ ^{2I(U)+2I}	[110, 111]
V ₂ Te ₂ O ₉	1	TeO ₃₊₀ ⁵⁺⁰	TeO ₃₊₀ ^{5s(V),II(V,V)+0}	[112]
V ₄ Te ₄ O ₁₈	1	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{5(V),5s(V,V,a),sl(V,a,V)+0}	[113]
	2	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{2s(V),I(V)+0}	
VTeO ₄ -β	1	TeO ₃₊₁ ^{I(a)+s(a)}	TeO ₃₊₁ ^{s(V),sl(V,V,a),II(V,a,Te^{IV},a)+sl(Te^{IV},a,V)}	[114]
Yb ₂ Te ₄ O ₁₁	1	TeO ₃₊₀ ^{I+0}	TeO ₃₊₀ ^{I(Yb),II(Yb,Yb)+0}	[65]
	2	TeO ₃₊₁ ^{0+3s}	TeO ₃₊₁ ^{5,I(Yb)+s}	
Yb ₂ Te ₅ O ₁₃	1	TeO ₂₊₂ ^{0+2s}	TeO ₂₊₂ ^{2I(Yb)+2s}	[72]
	2	TeO ₃₊₀ ⁵⁺⁰	TeO ₃₊₀ ^{5,I(Yb),II(Yb,Yb)+0}	
	3	TeO ₃₊₀ ^{I+0}	TeO ₃₊₀ ^{0+2I(Yb)+0}	
	4	TeO ₃₊₀ ⁵⁺⁰	TeO ₃₊₀ ^{5,2I(Yb)+0}	
	5	TeO ₃₊₀ ^{I+0}	TeO ₃₊₀ ^{2I(Yb)+0}	
Zn ₂ Te ₃ O ₈	1	TeO ₂₊₂ ^{0+2s}	TeO ₂₊₂ ^{2s(Zn)+2s(Te^{IV},Zn)}	[67]
	2	TeO ₃₊₁ ^{I(a)+s(a)}	TeO ₃₊₁ ^{II(Zn,Zn),II(Zn,a,Te^{IV},a),II(Te^{IV},Zn,a)+sl(Te^{IV},a,Zn)}	
ZnTeO ₃	1	TeO ₃₊₀	TeO ₃₊₀ ^{5(Zn),sl(Zn,Zn),II(Zn,Zn)+0}	[115]
ZrTe ₃ O ₈	1	TeO ₂₊₂ ^{0+2II}	TeO ₂₊₂ ^{2I(Zr)+2II}	[54]

Tableau 7. Entités présentes dans 100 composés pour 217 environnements d'atomes Te non équivalents. * précise la présence d'atomes Te^{IV} et Te^{VI} (phases mixtes).

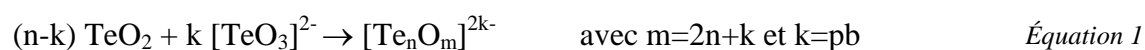
I.4. L'enchaînement des polyèdres : l'influence de l'oxyde modificateur dans la formation d'anions complexes

Les travaux précédents effectués au laboratoire, par exemple [8, 9, 36], ont amené à formaliser la construction des réseaux des composés à base de TeO₂ *via* la présence d'anions complexes. Cela passe par la description de différents types de cation modificateur : les cations dits « faibles » et « forts ».

I.4.1. Résumé des travaux antérieurs

Effet des cations faibles

Qualitativement, on peut définir un cation de faible s'il cède facilement ses atomes d'oxygène aux ions Te⁴⁺ pour former des anions [TeO₃]²⁻. Ce cas se retrouve dans la définition des matériaux tellurites qui a été donnée au paragraphe I.2. Il représente la grande majorité des composés étudiés. Nous considérons alors un modificateur (ou oxyde modificateur) de réseau M_aO_b fort. Les anions [TeO₃]²⁻ peuvent ensuite s'associer entre eux ou avec des molécules TeO₂ (n'ayant pas capté d'ions O²⁻), pour former des anions plus complexes présents dans les composés tellurites cristallisés :



La charge de l'anion complexe est définie par la quantité de modificateur p M_aO_b ajouté au TeO₂ (donc la quantité d'ions O²⁻ pb=k, apportée aux ions Te⁴⁺). Le Tableau 8 regroupe les anions complexes pouvant être formés.

Charge=2k	-2	-4	-6	-8	-10	-12	
	k=1	k=2	k=3	k=4	k=5	k=6	
n=1	TeO ₃	TeO ₄	TeO ₅	TeO ₆	TeO ₇	TeO ₈	
n=2	Te ₂ O ₅	Te ₂ O ₆	Te ₂ O ₇	Te ₂ O ₈	Te ₂ O ₉	Te ₂ O ₁₀	
n=3	Te ₃ O ₄	Te ₃ O ₆	Te ₃ O ₈	Te ₃ O ₁₀	Te ₃ O ₁₁	Te ₃ O ₁₂	
n=4	Te ₄ O ₉	Te ₄ O ₁₀	Te ₄ O ₁₁	Te ₄ O ₁₂	Te ₄ O ₁₃	Te ₄ O ₁₄	
n=5	Te ₅ O ₁₁	Te ₅ O ₁₂	Te ₅ O ₁₃	Te ₅ O ₁₄	Te ₅ O ₁₅	Te ₅ O ₁₆	
n=6	Te ₆ O ₁₂	Te ₆ O ₁₄	Te ₆ O ₁₅	Te ₆ O ₁₆	Te ₆ O ₁₇	Te ₆ O ₁₈	
		n-k=5	n-k=4	n-k=3	n-k=2	n-k=1	n-k=0

Tableau 8. Anions complexes $[Te_nO_m]^{2k-}$ des matériaux à base de TeO_2 dans le cas de cations faibles (n : nombre d'atomes Te, k : nombre d'entités $[TeO_3]^{2-}$, $n-k$: nombre de molécules TeO_2). [36]

Trois cas sont distingués :

- si $n > k$

La quantité de modificateur ajoutée n'est pas suffisante pour transformer toutes les molécules TeO_2 en anions $[TeO_3]^{2-}$ et $(n-k)$ molécules de TeO_2 ne captent pas d'ion O^{2-} . Cela représente 53 composés. Les molécules TeO_2 et les anions $[TeO_3]^{2-}$ s'associent par le biais de forces électrostatiques pour former des anions complexes $[Te_nO_m]^{2k-}$. Citons par exemple les anions complexes $[Te_2O_5]^{2-}$, $[Te_3O_7]^{2-}$ et $[Te_3O_8]^{4-}$ rencontrés lors de l'ajout d'un oxyde d'élément alcalin (Cs_2O , Li_2O , K_2O) [51, 80, 116], d'un oxyde d'élément alcalino-terreux (MgO , CaO) [117-119], d'un oxyde de métal de transition (NiO , CuO , MnO) [46, 67, 70, 87, 120] ou d'un oxyde de métal du bloc p (Tl_2O , PbO) [93, 121, 122]. Dans le cas de $Co_2Te_3O_8$ [67], le composé est formé à partir de la réaction :



On trouve $n=3$ et $k=pb=2$. Le Tableau 8 transcrivant l'Équation 1, il est alors facile de lire que le type d'anion complexe attendu est $[Te_3O_8]^{4-}$.

- si $n = k$

Une quantité suffisante de modificateur est ajoutée au TeO_2 pour « saturer » toutes les molécules TeO_2 en anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Cela correspond au cas des anions ortho-tellurite pour 17 composés. Ce type de structures est rencontré lors de l'ajout d'un oxyde d'alcalin (Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O) [51, 57, 82, 123, 124], d'un oxyde d'alcalino-terreux (MgO , SrO , BaO) [59, 125, 126], d'un oxyde de métal de transition (CoO , CuO , ZnO , AgO , CdO , HgO , Hg_2O) [64, 69, 77, 115, 127, 128], d'un oxyde de métal du bloc p (Tl_2O , PbO) [7, 95, 108] ou bien encore d'un oxyde de lanthanide ou d'actinide (CeO_2 , ThO_2) [66, 129]. Les groupements ortho-tellurite n'apparaissent donc généralement que lorsque le dopant a une valence plus faible que celle de l'ion Te^{4+} et beaucoup plus rarement lorsqu'elle est égale.

- si $n < k$:

Dans ce cas, toutes les molécules TeO_2 se transforment en anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Les ions O^{2-} apportés par le modificateur sont en excès par rapport aux n molécules TeO_2 . Certains ions O^{2-} restent hors de la sphère de coordination des ions Te^{4+} et ne participent donc pas à la formation des anions complexes. Ce phénomène est observé pour les 3 phases cristallisées Bi_2TeO_5 [61], $\text{Co}_6\text{Te}_5\text{O}_{16}$ [68] et Fe_2TeO_5 [74].

Effet des cations forts

Dans ce cas, qui est le moins fréquent, le cation du modificateur ne cède pas facilement ses ions O^{2-} . Le modificateur de réseau M_aO_b est considéré comme faible. Il s'agit de cations de valence égale ou supérieure à celle d'un ion Te^{4+} . Dans cette situation, les ions Te^{4+} et les ions M^{n+} (cation fort) sont en compétition pour se lier à un maximum d'ions O^{2-} . Les ions Te^{4+} ont tendance à conserver leur première sphère de coordination, c'est-à-dire un environnement de type disphénoïde plus ou moins déformé présent dans TeO_2 . La structure est alors caractérisée soit par l'absence d'anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ comme dans la phase HfTe_3O_8 [52], soit par la transformation d'une infime partie des molécules TeO_2 en entités $[\text{TeO}_3]^{2-}$. D'un certain point de vue, ce type de situation est similaire à ce qui est observé dans le cas des cations faibles avec $n > k$, sachant qu'il ne s'agit pas là d'un déficit d'ions O^{2-} disponibles.

I.4.2. L'apport de ce travail : réexamen et compléments

Parmi les 100 phases cristallisées étudiées, nous nous sommes concentrés sur 85 composés contenant un seul oxyde modificateur (en écartant alors les 3 variétés polymorphiques TeO_2 et les 12 phases mixtes $\text{Te}^{\text{IV}}/\text{Te}^{\text{VI}}$ avec un oxyde modificateur supplémentaire). Grâce aux règles précédentes, nous avons tenté de les classer dans les catégories proposées. Le cas des cations faibles (oxydes modificateurs forts) est le plus répandu avec 64 composés répartis de la façon suivante : 47 composés pour $n > k$, 14 pour $n = k$ et 3 pour $n < k$ (Bi_2TeO_5 [61], $\text{Co}_6\text{Te}_5\text{O}_{16}$ [68] et Fe_2TeO_5 [74]). La description associée aux cations forts (oxydes modificateurs faibles) se retrouve dans 8 composés (MTe_3O_8 avec $\text{M} = \text{Hf}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}$ [52], $\text{S}_4\text{TeO}_{14}$ [98], UTeO_5 [110], Te_2O_5 ($\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5$) [105] et Te_4O_9 ($\text{Te}^{\text{IV}}_3\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_9$) [106]).

Les cas décrits ci-dessus regroupent 72 composés. Les 13 composés restants contiennent un cation dont la valence est égale ou supérieure à 4. Ces cations peuvent *a priori* être associés à la catégorie des cations forts. Pourtant, l'observation de leur structure permet de déceler trois cas distincts.

Le premier indique une transformation de toutes les quasi-molécules TeO_2 en entités $[\text{TeO}_3]^{2-}$ pour 5 composés (*e.g.* cas de la structure $\text{V}_4\text{Te}_4\text{O}_{18}$ [113]). Il n'y a pas de compétition entre le cation Te^{4+} et le cation modificateur afin de savoir lequel des deux se lie au maximum d'ions O^{2-} . L'ion Te^{4+} se saturant en ions O^{2-} , le cation modificateur est ici décrit comme un cation faible, associé à un oxyde modificateur fort, cédant ses ions O^{2-} .

Le deuxième indique une transformation des quasi-molécules TeO_2 non pas en TeO_{3+0} mais en entités TeO_{3+1} pour 5 composés (*e.g.* cas d'un atome non équivalent Te^{IV} dans la structure MoTe_2O_7 [88] où les longueurs des liaisons Te-O sont égales à 1,867 Å, 1,889 Å, 2,010 Å et 2,233 Å). Il est donc délicat de distinguer les entités se transformant en TeO_{3+1} de celles conservant une entité TeO_{2+2} plus ou moins déformée proche d'un disphénoïde. Il serait nécessaire de réaliser une étude vibrationnelle par spectroscopie Raman pour discerner ces unités structurales. Il est difficile de placer ces cations modificateurs dans l'une des catégories existantes. Nous proposons donc un cas dans lequel le cation modificateur est de force intermédiaire puisque d'une part, l'environnement de l'ion Te^{4+} est différent du disphénoïde

classique rencontré dans la structure TeO₂-α et d'autre part, cet environnement n'a pas pu se saturer complètement en ions O²⁻ afin de se transformer en entité TeO₃₊₀.

Le troisième cas se trouve dans les 3 composés Te₂Se₂O₈ [48], Te₃SeO₈ [49] et Te₃O₃(PO₄)₂ [50]. Des unités structurales y sont décrites sous la forme TeO₁₊₄. Ce cas est analogue à celui révélé dans les phases mixtes BaTe₂O₆ et Cs₂Te₄O₁₂. Dans ces dernières, l'ion Te⁶⁺ joue le rôle de cation fort. Toutefois, l'oxyde modificateur Te^{VI}O₃ est lui aussi décrit comme fort. Cette fois c'est l'ion Te⁴⁺ qui cède ses ions O²⁻ aux ions Te⁶⁺. L'environnement de l'ion Te⁴⁺, contrairement au cas d'un cation fort / oxyde modificateur faible, n'est pas sous la forme d'un polyèdre proche d'un disphénoïde mais a évolué sous la forme d'entités TeO₁₊₄ et TeO₀₊₆ respectivement. Cela a été vérifié par spectroscopie Raman couplée à une étude de dynamique de réseau et il serait intéressant d'utiliser cette méthode pour les 3 structures Te₂Se₂O₈, Te₃SeO₈ et Te₃O₃(PO₄)₂ (ainsi que pour les autres structures mixtes Te^{IV}/Te^{VI} avec un oxyde modificateur supplémentaire) dans lesquelles des environnements atypiques ont été proposés.

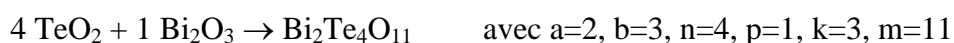
La répartition des 85 composés contenant un seul oxyde modificateur est donnée dans le Tableau 9 selon le type de force du cation et de l'oxyde modificateurs.

type de force associé		nombre de composés
cation modificateur	oxyde modificateur	
faible	fort	69
fort	faible	8
intermédiaire	intermédiaire	5
fort	fort	3

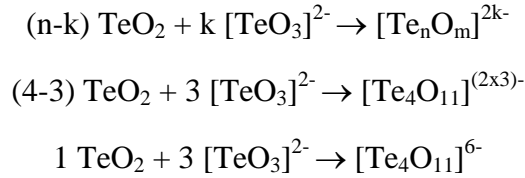
Tableau 9. Répartition des 85 composés contenant un seul oxyde modificateur selon le type de force du cation et de l'oxyde modificateurs.

Il est intéressant de constater que la notion de force du cation semble plus complexe que ce qui a été présenté au paragraphe I.4.1. C'est cette idée que nous allons renforcer ci-après.

Intéressons-nous par exemple à la structure Bi₂Te₄O₁₁ qui a déjà été étudiée au laboratoire [32]. Nous pouvons écrire :



Le cation Bi^{3+} est considéré comme un cation faible, cédant ses ions O^{2-} aux ions Te^{4+} . La quantité d'oxyde modificateur Bi_2O_3 ajoutée n'est pas suffisante pour transformer toutes les quasi-molécules TeO_2 en anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ ($n > k$) et les anions complexes pouvant être formés sont donnés par le Tableau 8 et l'équation :



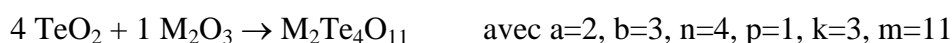
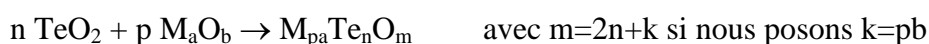
Des anions complexes $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ sont attendus dans cette structure. Or il a été montré [32], grâce à la diffusion Raman et à la dynamique de réseau, qu'il est chimiquement préférable de présenter ces anions sous la forme $2 [\text{TeO}_3]^{2-} + [\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ plutôt que $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$. L'explication avancée est que le cation Bi^{3+} , même s'il est considéré comme faible, n'est pas « si faible » et s'oppose à la formation complète de l'anion sous sa forme la plus volumineuse *i.e.* $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$.

Prenons maintenant le cas de trois structures (HfTe_3O_8 [52], $\text{V}_4\text{Te}_4\text{O}_{18}$ [113] et STe_2O_7 [102]) dans lesquelles les cations modificateurs présentent une charge supérieure ou égale à celle du cation Te^{4+} (Hf^{4+} , V^{5+} , S^{6+}). Dans HfTe_3O_8 , le cation Hf^{4+} porte une charge égale à celle du cation Te^{4+} . L'environnement de l'ion Te^{4+} est sous la forme TeO_{2+2} (de type disphénoïde) avec deux liaisons équatoriales équivalentes (1,896 Å) et deux liaisons axiales équivalentes (2,161 Å). L'environnement de l'ion Te^{4+} a donc très peu évolué avec l'ajout de l'oxyde modificateur HfO_2 . Si l'on observe maintenant le cas de $\text{V}_4\text{Te}_4\text{O}_{18}$, les deux ions Te^{4+} non équivalents peuvent être décrits par des entités TeO_{3+0} (distances $\text{Te}(1)\text{-O} = 1,894 \text{ \AA}$; 1,922 Å ; 1,975 Å ; distances $\text{Te}(2)\text{-O} = 1,867 \text{ \AA}$; 1,889 Å ; 1,966 Å). Pourtant, la charge du cation V^{5+} est supérieure à celle du cation Te^{4+} . Le cation V^{5+} se comporte donc comme un cation faible cédant ses ions O^{2-} à l'ion Te^{4+} . Pour la structure STe_2O_7 , l'environnement de l'ion Te^{4+} peut être décrit par une entité TeO_{3+1} (trois liaisons Te-O courtes de longueur 1,898 Å ; 1,916 Å ; 2,008 Å et une liaison Te-O moyenne de longueur 2,264 Å). L'environnement de l'ion Te^{4+} a commencé à évoluer vers une entité TeO_{3+0} mais n'a pas pu se saturer complètement en ions O^{2-} . Pour une charge de plus en plus importante, l'environnement attendu de l'ion Te^{4+} est un polyèdre de plus en plus proche du disphénoïde TeO_{2+2} présent dans la structure $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Pourtant dans ces structures, l'environnement de l'ion Te^{4+} évolue de l'entité TeO_{2+2} vers TeO_{3+1} *via* TeO_{3+0} . Nous constatons donc que pour les phases cristallisées à base de TeO_2 , la charge du cation modificateur n'est pas le seul facteur responsable de l'évolution des environnements des ions Te^{4+} . Afin d'entrevoir les autres

facteurs influents, nous avons étudié, pour le cas le plus fréquent (celui d'un cation faible présent dans un oxyde modificateur fort), une série de structures isotypes dans laquelle la charge du cation et la quantité d'oxyde modificateur sont fixes : les composés de formule M₂Te₄O₁₁ où M est un élément lanthanide.

Les structures isotypes M₂Te₄O₁₁ (M = Ln)

Les 14 structures monocliniques isotypes de la série décrites dans la littérature [65, 83, 96] (le composé Pm₂Te₄O₁₁ n'ayant pas été synthétisé) ont été observées. La formule précédente appliquée à la synthèse d'une structure M₂Te₄O₁₁ s'écrit :



Dans le cas de ces structures isotypes, le cation M³⁺ étant considéré comme faible par rapport au cation Te⁴⁺, la formation d'anions complexes peut être écrite sous forme d'équation :



Des anions complexes [Te₄O₁₁]⁶⁻ sont alors attendus dans ces structures M₂Te₄O₁₁.

La Figure 45 représente le plan xz d'une structure M₂Te₄O₁₁. Dans la partie supérieure de la figure, seules les liaisons Te-O inférieures à 2,3 Å ont été tracées (distance prise arbitrairement). Dans la partie inférieure, les liaisons Te-O comprises entre 2,3 et 2,6 Å ont été représentées avec des pointillés. En tenant compte de ces conditions, la partie supérieure se compose alors d'entités [TeO₃]²⁻ et [Te₂O₅]²⁻ et la partie inférieure d'entités [Te₄O₁₁]⁶⁻. La Figure 46 montre l'évolution de la distance entre les entités [TeO₃]²⁻ et [Te₂O₅]²⁻, notée d_{entité}, pour former une entité complexe [Te₄O₁₁]⁶⁻ en fonction de l'élément lanthanide présent dans la structure M₂Te₄O₁₁. La distance d_{entité} varie de 2,515 Å pour l'ion La³⁺ à 2,312 Å pour l'ion Lu³⁺. On observe donc une diminution de d_{entité} avec le numéro atomique Z. Le rayon ionique (et l'électronégativité) de l'ion M³⁺, influe donc sur cette distance entre les entités [TeO₃]²⁻ et [Te₂O₅]²⁻. Dans la série des lanthanides, plus Z est grand, plus le rayon ionique est petit (donc l'électronégativité est élevée). Sur la Figure 47 sont représentées les valences calculées pour les ions Te⁴⁺ présents dans les entités [TeO₃]²⁻ et [Te₂O₅]²⁻. Pour chaque élément lanthanide, les ions Te⁴⁺ des entités [TeO₃]²⁻ ont une valence calculée légèrement supérieure à celle des ions Te⁴⁺ des entités [Te₂O₅]²⁻. Cependant, aucune évolution particulière de la valence n'est

notée en fonction de Z. Cela indique que ce n'est donc pas la diminution du volume de la maille avec Z qui à elle seule influe sur $d_{\text{entité}}$.

A charge cationique égale et à quantité d'oxyde modificateur égale, il est donc raisonnable de penser que la force du cation modificateur est également dépendante de l'électronégativité, comme nous nous en doutions dès le départ.

Nous sommes ici dans le cas où $n > k$ ($n=4$, $k=3$). La quantité de modificateur ajoutée n'est pas suffisante pour transformer toutes les molécules TeO_2 en anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ et $(n-k)$ molécules de TeO_2 ne captent pas d'ion O^{2-} . Les molécules TeO_2 et les anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ s'associent par le biais de forces électrostatiques pour former des anions complexes $[\text{Te}_n\text{O}_m]^{2k-}$. Si nous nous servons du raisonnement proposé pour $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, le cation modificateur M^{3+} n'est pas si faible. Il a donc tendance à conserver ses ions O^{2-} . L'entité $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ se forme donc plus facilement quand le cation modificateur M^{3+} est vraiment faible (donne plus facilement ses ions O^{2-}) *i.e.* avec une électronégativité plus faible et un rayon ionique plus grand. Nous observons sur la Figure 46 que ce n'est pas le cas puisque l'entité $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ se forme plus facilement dans le cas contraire (électronégativité plus élevée pour un rayon ionique plus petit).

Une autre explication doit donc être proposée. L'entité $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ se forme plus facilement lorsque le cation modificateur M^{3+} n'est pas si faible (a tendance à conserver ses ions O^{2-}) *i.e.* avec une électronégativité plus élevée et un rayon ionique plus petit. L'ion Te^{4+} a alors plus de difficultés à se saturer pour former $[\text{TeO}_3]^{2-}$ et a tendance à garder son environnement rencontré dans $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (disphénoïde avec quatre ions O^{2-}). Donc la distance entre $[\text{TeO}_3]^{2-}$ et $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ diminue pour former l'entité $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$. Nous observons à la Figure 46 que l'entité $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ se forme plus facilement dans ce cas (électronégativité plus élevée pour un rayon ionique plus petit).

Ces deux explications révèlent la difficulté à décrire les entités structurales présentes dans ces matériaux. Evidemment, selon la distance de coupure choisie, ces entités peuvent être, dans le cas des structures $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, soit $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$, soit $2 [\text{TeO}_3]^{2-} + [\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$. Cependant, le rôle prépondérant dans la formation des anions complexes est joué par la force du cation modificateur qui semble difficile de définir précisément à l'heure actuelle.

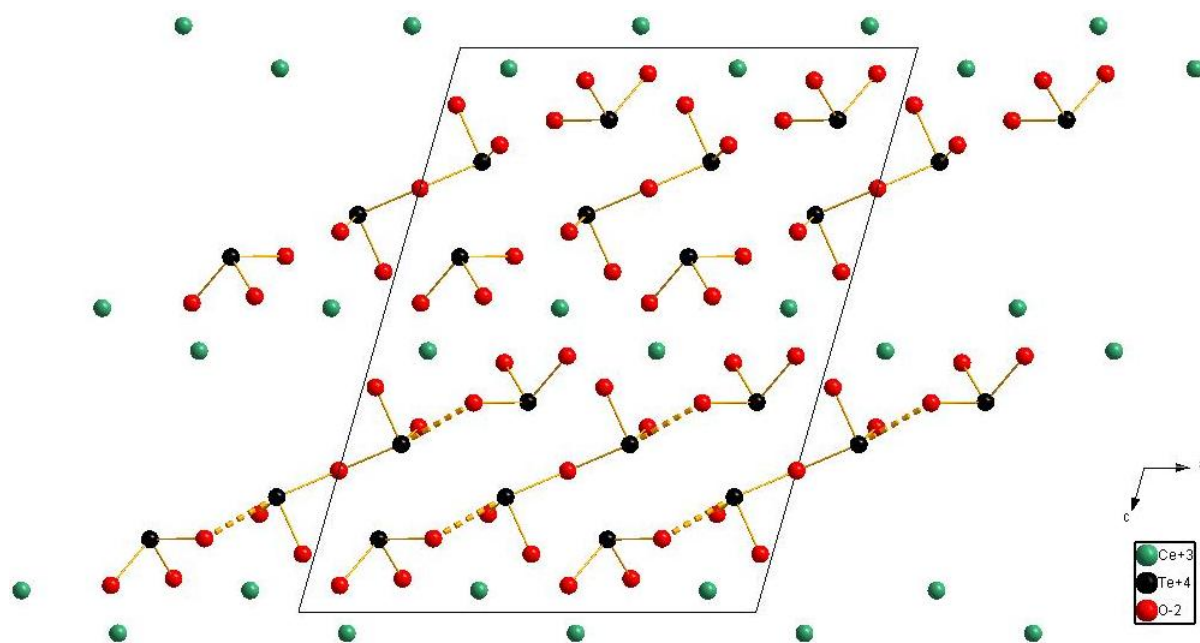


Figure 45. Représentation du plan xz de la structure $\text{Ce}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Les ions Te^{4+} sont colorés en noir, O^{2-} en rouge et Ce^{3+} en vert. Les pointillés matérialisent la liaison entre les entités $[\text{TeO}_3]^{2-}$ et $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ pour former une entité complexe $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$.

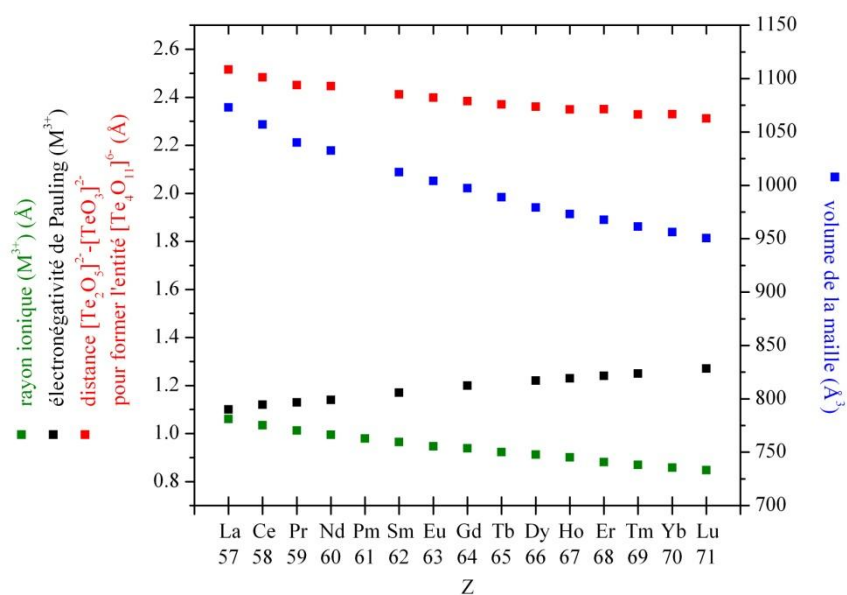


Figure 46. Rayon ionique et électronégativité de Pauling de l'ion lanthanide M^{3+} , distance entre les entités $[\text{TeO}_3]^{2-}$ et $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ pour former une entité complexe $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ et volume de la maille $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ en fonction de l'élément lanthanide M.

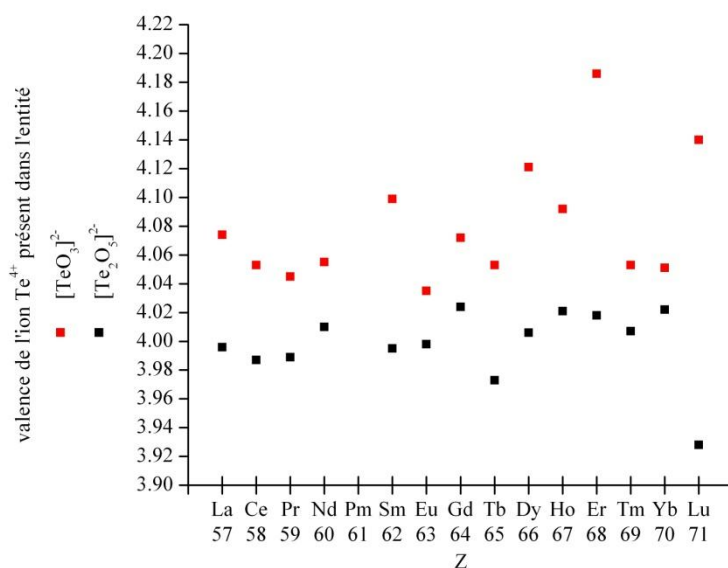


Figure 47. Valences des ions Te^{4+} présents dans les entités $[TeO_3]^{2-}$ et $[Te_2O_5]^{2-}$ en fonction de l'élément lanthanide.

Par ces remarques, nous comprenons que le Tableau 8 doit être modifié, ainsi que sa lecture, afin de mieux nous renseigner sur la nature de l'anion complexe présent dans la structure. Les indices n et k donnent à la fois une indication sur l'anion le plus gros et le moins volumineux pouvant être formé dans un composé donné. Gardons à l'esprit que des anions $[TeO_3]^{2-}$ (forme ultime de la transformation d'une quasi-molécule TeO_2 par saturation de l'ion Te^{4+} avec 3 ions O^{2-}) peuvent toujours se former. Pour les structures des composés $M_2Te_4O_{11}$ ($M = Ln$), l'anion le plus gros possible est $[Te_4O_{11}]^{6-}$. Toutefois, les autres anions pouvant être formés sont déduits en lisant le tableau selon la diagonale ($n-k=1$ dans ce cas) dans le sens des n ou k décroissant : des anions $[Te_3O_8]^{4-}$ et $[Te_2O_5]^{2-}$, en plus de $[TeO_3]^{2-}$, peuvent ainsi être présents dans la structure. Par ailleurs, dans le cas des cations faibles où $n < k$, toutes les quasi-molécules TeO_2 se transforment en $[TeO_3]^{2-}$ et nous nous rendons compte que la partie supérieure droite du tableau est erronée puisqu'un ion Te^{4+} se sature au maximum avec 3 ions O^{2-} . Selon la diagonale $n-k=0$, les anions sont constitués uniquement d'ions Te^{4+} saturés en ions O^{2-} ($\text{nombre}(O)/\text{nombre}(Te) = 3$) soit uniquement des ions $[TeO_3]^{2-}$, ce qui n'est pas le cas selon les diagonales de la partie inférieure gauche ($\text{nombre}(O)/\text{nombre}(Te) < 3$). Nous proposons alors de remplacer le Tableau 8 par le Tableau 10.

charge de l'anion $= -2k$	k					
	1	2	3	4	5	6
n	1					
	2					
	3					
	4					
	5					
	6					

Tableau 10. Mise à jour du Tableau 8 : anions complexes $[\text{Te}_n\text{O}_m]^{2k-}$ des matériaux à base de TeO_2 dans le cas de cations faibles (n : nombre d'atomes Te , k : nombre d'entités $[\text{TeO}_3]^{2-}$, $n-k$: nombre de molécules TeO_2).

En utilisant le Tableau 10, nous avons essayé de prévoir les limites de la distribution des types d'anions complexes pouvant être formés dans les 69 composés contenant un cation modificateur faible. Ces limites correspondent aux cas où les anions complexes formés sont les plus gros possible (cas 1) et les plus petits possible (cas 2). Les distributions sont données à la Figure 48. On peut donc prédire que la distribution réelle des anions complexes dans les 69 composés est comprise entre ces deux limites. Nous constatons que dans le cas 1, les entités $[\text{TeO}_3]^{2-}$ sont déjà les plus présentes avec un pourcentage de 31,9 %, ce qui est en accord avec le fait que l'ion Te^{4+} tend à se saturer en ions O^{2-} en présence d'un cation modificateur faible. Viennent ensuite les entités $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ (24,6 %), ce qui est dû à la présence de la forte proportion de composés de type $\text{M}_{\text{pa}}\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (16 sur 69). Dans le cas 2, toutes les entités $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ sont remplacées par $2[\text{TeO}_3]^{2-} + [\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$, ce qui se traduit par une présence encore plus forte des entités $[\text{TeO}_3]^{2-}$ (passant de 31,9 % à 63,3 %) et $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ (passant de 13,0 % à 25,8 %).

Nous avons voulu voir si la distribution réelle était plutôt proche du cas 1 ou du cas 2 (ou intermédiaire). Malheureusement, il serait nécessaire d'obtenir un spectre Raman et d'effectuer une analyse par dynamique de réseau pour chacune des phases, ce qui représente un travail trop conséquent.

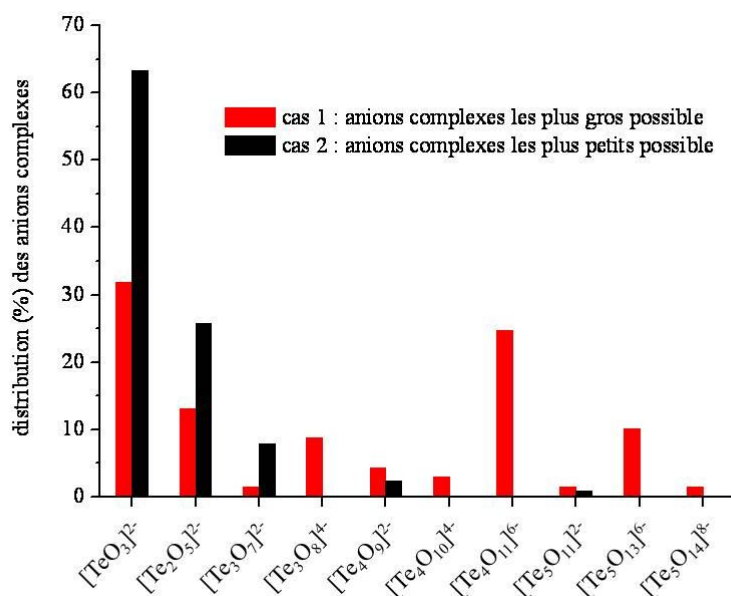


Figure 48. Distribution des anions complexes attendus avec le Tableau 10 dans les 79 composés contenant un cation faible. En rouge : les anions complexes les plus gros possible pouvant être formés. En noir : les plus petits possible.

I.5. La phase mixte cristallisée $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$: particularités du spectre Raman

Nous terminons ce chapitre en revenant sur la phase mixte cristallisée atypique $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Cs}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}_3\text{O}_{12}$). Notre intérêt a été motivé par les particularités existant, en plus de l'arrangement atomique, au niveau du spectre Raman représentant des « anomalies » pour les structures cristallines mixtes du système TeO_2 - TeO_3 .

Comme ce composé comprend des ponts symétriques $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O(1)-Te}^{\text{VI}}$ ($\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O(1)} = 1,941 \text{ \AA}$) et des liaisons terminales $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O(2)}$ ($1,886 \text{ \AA}$), le spectre devrait posséder des bandes intenses liées aux modes vibrationnels $\nu^{\text{sym}}_{\text{Te-O-Te}}$ et $\nu_{\text{Te-O}}$ dans les domaines $300\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ et $600\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ respectivement (catégorie (iii)). Notons que le spectre Raman de la phase $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_3$, dans laquelle tous les atomes d'oxygène forment des ponts

symétriques Te^{VI}-O-Te^{VI} (angle Te^{VI}-O-Te^{VI} = 138°, distance Te^{VI}-O = 1,92 Å), possède un seul mode vibrationnel important $\nu^{\text{sym}}_{\text{Te-O-Te}}$ autour de 330 cm⁻¹ [130]. L'existence de son homologue est attendue dans le spectre Raman du composé Cs₂Te₄O₁₂ dans lequel la moitié des atomes d'oxygène forme des ponts symétriques Te^{VI}-O-Te^{VI} (angle Te^{VI}-O-Te^{VI} = 136°, distance Te^{VI}-O = 1,941 Å). Il est donc surprenant qu'aucune bande intense ne soit présente sous 600 cm⁻¹ et *a fortiori* dans l'intervalle 300-400 cm⁻¹.

L'analyse des résultats montre que les bandes dans l'intervalle 400-500 cm⁻¹ sont principalement liées aux modes $\nu^{\text{sym}}_{\text{Te-O-Te}}$. Les calculs d'intensité Raman, utilisant le modèle de polarisabilité de liaison [12], prévoient des intensités fortes ne correspondant pas aux intensités expérimentales (Figure 49).

Deux questions se posent alors : (i) pourquoi la position traduisant la vibration $\nu^{\text{sym}}_{\text{Te-O-Te}}$ se situe-t-elle dans un domaine de fréquences supérieur à celui attendu ? (ii) pourquoi son intensité Raman, attendue comme élevée, est-elle si faible dans le spectre expérimental ?

La réponse à la question (i) a été déduite des résultats obtenus par les calculs de modélisation. L'analyse des différentes contributions dynamiques montre que si seules des forces intra-ponts sont prises en compte, la fréquence calculée est proche de 310 cm⁻¹ *i.e.* proche de celle trouvée dans le spectre de TeO₃. Son déplacement à 480 cm⁻¹ est dû à la contribution de forces venant des interactions O(1)-O(1). La fréquence autour de 300-330 cm⁻¹ peut être considérée comme une fréquence traditionnelle de la vibration $\nu^{\text{sym}}_{\text{Te-O-Te}}$ des ponts symétriques à partir des liaisons « ordinaires » Te^{VI}-O.

La question (ii) a requis une analyse des facteurs gouvernant l'intensité Raman du mode A_{1g} positionné vers 470 cm⁻¹. Les déplacements atomiques montrent que les variations de la liaison Cs-O(1) dans ce mode sont importantes et en antiphase par rapport aux variations des liaisons Te^{VI}-O(1) (Figure 50 (b)). Selon le modèle de polarisabilité de liaison, la contribution de la liaison Cs-O(1) au niveau de l'intensité Raman pour ce mode annule la contribution des liaisons Te^{VI}-O(1), ce qui explique l'intensité anormalement faible de la bande proche de 470 cm⁻¹. Une telle situation implique que l'atome d'oxygène O(1) doit être considéré comme étant entouré par trois fragments polarisables : deux liaisons Te^{VI}-O(1) formant le pont Te^{VI}-O(1)-Te^{VI} et une liaison Cs-O(1) proche du plan de ce pont. Le modèle de polarisabilité de liaison montre que si seule la contribution des liaisons pontantes Te^{VI}-O(1) est prise en compte, le mode devrait avoir une forte intensité Raman (comme une vibration classique $\nu^{\text{sym}}_{\text{Te-O-Te}}$). L'ajout des paramètres de polarisabilité Cs-O provoque la

diminution de cette intensité (rappelons les faibles intensités Raman dans les polymorphes de type rutile dans lesquels les atomes d'oxygène sont aux centres d'entités $X - O < \frac{X}{X}$).

Cependant l'idée de polarisabilité de la liaison Cs-O n'est pas en accord avec la nature purement ionique de cette liaison et l'introduction de paramètres *ad hoc* dans le modèle de polarisabilité de liaison nécessite davantage de justifications. Celles-ci se trouvent dans l'analyse des caractéristiques des modes actifs en Raman en deçà de 250 cm^{-1} pour lesquelles le modèle n'est pas en accord avec l'expérience. En fait, les deux bandes expérimentales proches de 60 et 220 cm^{-1} possèdent des intensités plus importantes que celles situées dans le domaine des moyennes fréquences, contrairement aux intensités modélisées (Figure 49). Les résultats montrent que ces deux bandes sont principalement liées aux variations des longueurs Cs-O. En particulier, la bande proche de 60 cm^{-1} correspond au mode dans lequel l'ion Cs^+ bouge selon l'axe C3 alors que les autres ions sont immobiles (Figure 50 (c)). La bande proche de 220 cm^{-1} est principalement liée aux variations des « liaisons » Cs-O dans lesquelles les ions Cs^+ sont immobiles. L'ajout de paramètres liés aux « liaisons » Cs-O semble être nécessaire pour que les intensités des spectres Raman expérimental et modélisé soient en accord (Figure 37). L'introduction de ces paramètres est automatiquement accompagnée par la quasi-disparition des intensités associées aux vibrations dans l'intervalle $400\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$, résolvant le problème de l'intensité anormalement faible du mode $\nu^{\text{sym}}_{\text{Te-O-Te}}$ dans le spectre Raman.

La situation révélée dans le spectre Raman de $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ représente une exception. Le cation monovalent Cs^+ ne produit pas de contribution dynamique au niveau des vibrations des anions tellurates complexes $[\text{Te}^{\text{VI}}_3\text{O}_{12}]^{6-}$. Cependant il influence profondément les propriétés de polarisabilité de ces vibrations et donc la forme du spectre Raman. La manière dont cet effet a été décrit semble être instructive et utile dans la compréhension et l'interprétation de spectres Raman de matériaux composés de cations lourds de faible valence fortement polarisables.

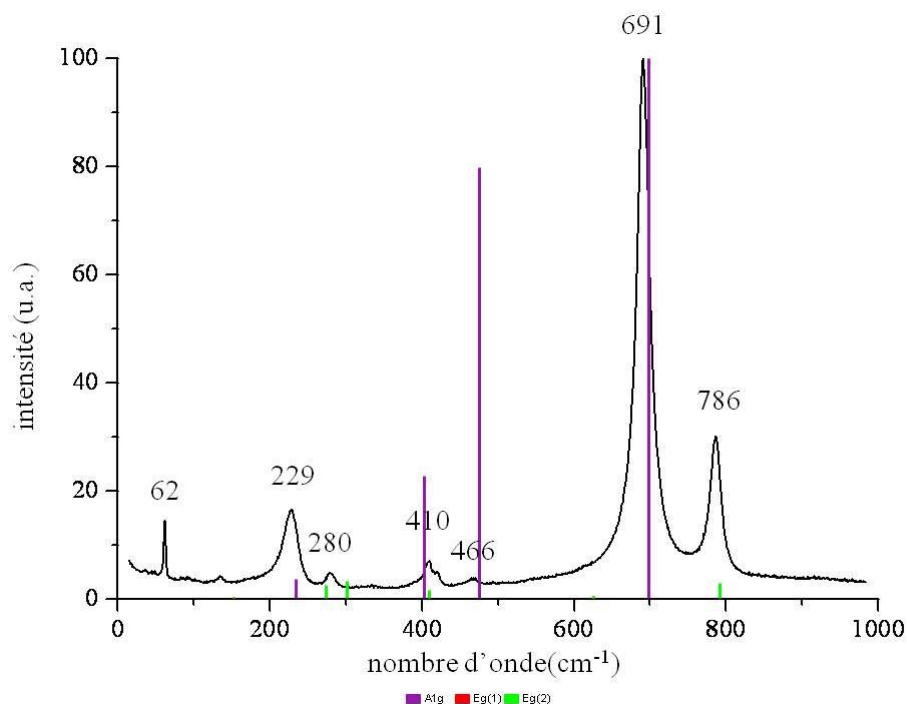


Figure 49. Spectres Raman expérimental et modélisé de la phase cristallisée $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$. Les intensités sont calculées selon le modèle de polarisabilité de liaison [12].

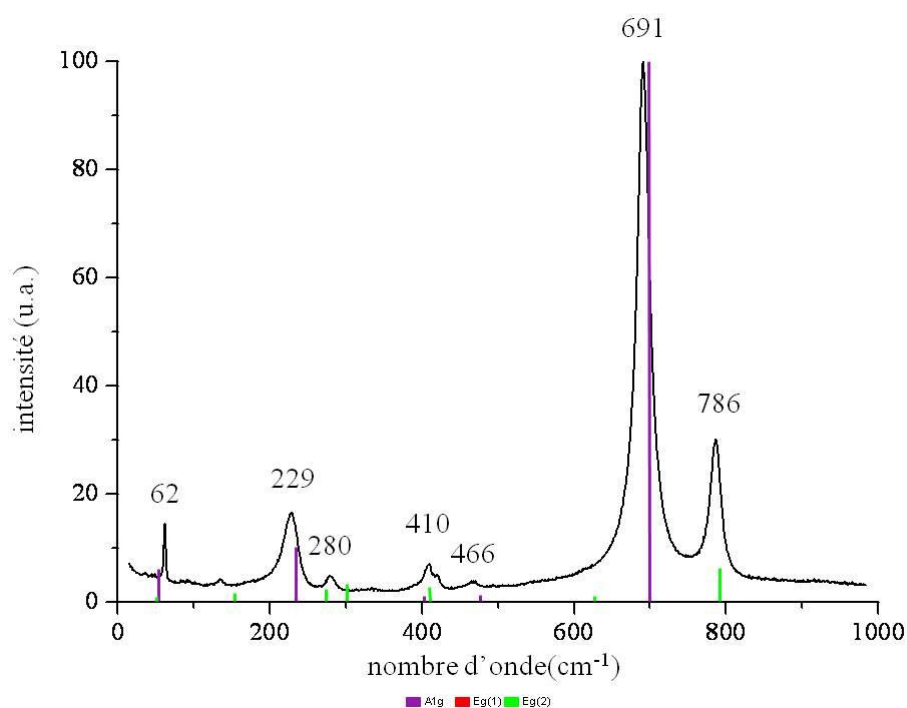


Figure 37. Spectres Raman expérimental et modélisé de la phase cristallisée $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$. Les intensités sont calculées selon le modèle de polarisabilité de liaison [12] pour les liaisons $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ et $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ et à partir de paramètres rentrés manuellement pour les « liaisons » Cs-O .

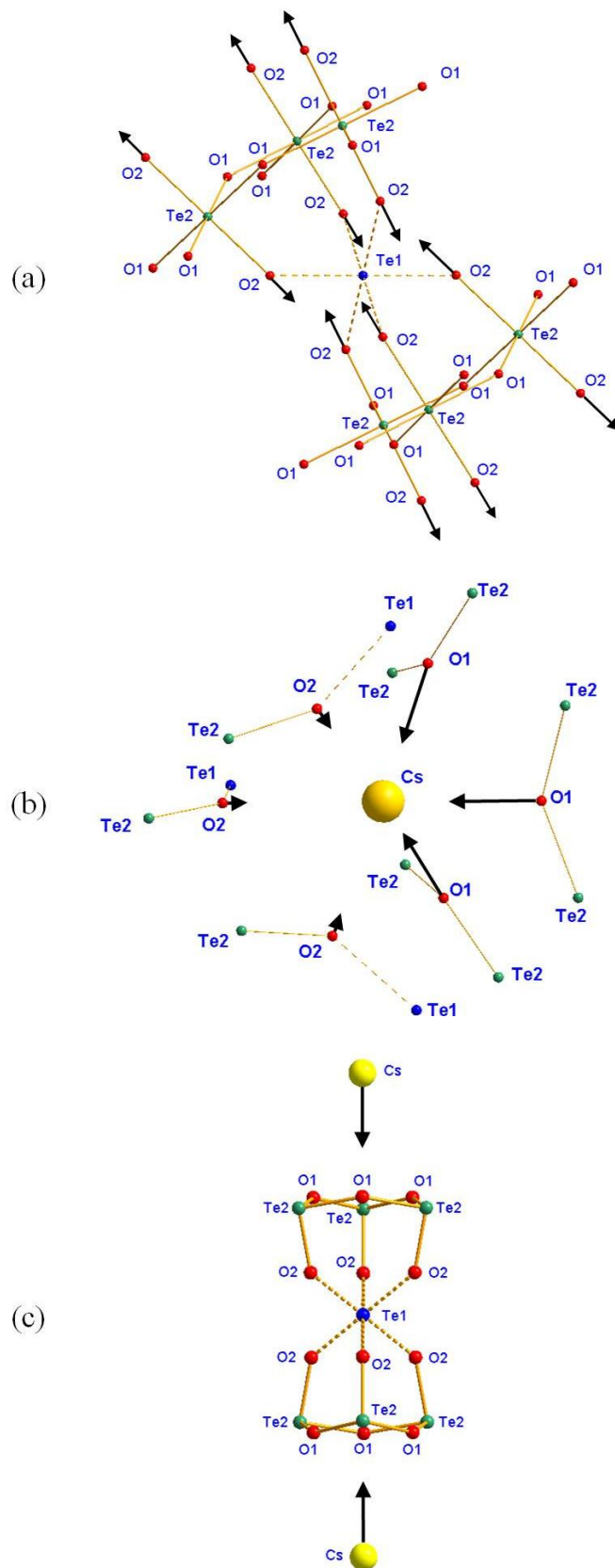


Figure 50. Déplacements atomiques des modes de vibration correspondant aux bandes du spectre Raman de la phase cristallisée $Cs_2Te_4O_{12}$ situées vers (a) 700 cm^{-1} ; (b) 470 cm^{-1} ; (c) 60 cm^{-1} . Te1 et Te2 représentent les atomes Te^{IV} et Te^{VI} respectivement.

I.6. Discussion

L'environnement local dans les matériaux à base de TeO₂, contrairement aux silicates, est lié à la forte activité stéréochimique de la paire libre de l'atome de tellure et est fortement variable avec l'ajout d'oxyde modificateur. Jusqu'à présent, la description des unités structurales dans ces matériaux ne tenait pas compte du caractère covalent plus ou moins marqué d'une liaison Te-O entre une liaison courte et une liaison moyenne. Nous avons donc considéré la force des liaisons Te^{IV}-O ainsi que le nombre de coordination des atomes de tellure. Cela permet de décrire ces entités plus correctement du point de vue physico-chimique.

Un intérêt particulier a été porté sur les phases mixtes cristallisées BaTe₂O₆ (BaTe^{IV}Te^{VI}O₆) et Cs₂Te₄O₁₂ (Cs₂Te^{IV}Te^{VI}₃O₁₂). Dans la littérature sont présentés des environnements atypiques pentacoordonné TeO₅ et hexacoordonné TeO₆, que nous avons confirmés par l'élaboration et la caractérisation de ces phases dans lesquelles les atomes de tellure conservent une valence proche de 4. La diffusion Raman, couplée à des calculs de dynamique de réseau, a permis une meilleure description de ces environnements en considérant le caractère covalent plus ou moins marqué des liaisons. De nouvelles entités, sous la forme d'ions isolés [TeO]²⁺ et Te⁴⁺, ont ainsi été mises en évidence.

Cela a permis d'étendre les règles de formation des tellurites proposées au sein du laboratoire selon lesquelles l'environnement local de l'atome de tellure peut se présenter sous différentes entités suivant la nature et la quantité d'un modificateur ajouté. Nous avons proposé une nouvelle nomenclature décrivant l'environnement d'un atome de tellure sous la forme TeO_{m+n} tenant compte des liaisons Te^{IV}-O fortes et faibles et du nombre de coordination de l'atome de tellure.

Avec l'ajout d'un oxyde modificateur fort (cation faible) l'atome de tellure a tendance à se saturer en passant de l'entité TeO₂₊₂ à TeO₃₊₀ *via* TeO₃₊₁. Avec l'ajout d'un oxyde modificateur faible (cation fort) l'entité reste celle rencontrée dans la paratellurite *i.e.* TeO₂₊₂. L'étude de ces phases atypiques permet de proposer un modèle basé sur un oxyde modificateur fort contenant un cation fort : l'ion Te⁶⁺, en certaine quantité, parvient à faire céder à l'ion Te⁴⁺ ses ions O²⁻. Pour la phase BaTe₂O₆, l'évolution se fait de l'entité TeO₂₊₂ vers une nouvelle entité TeO₁₊₄. Pour la phase Cs₂Te₄O₁₂, l'évolution se fait de l'entité TeO₂₊₂ vers une nouvelle entité TeO₀₊₆.

Nous avons proposé une extension de notre nomenclature sous la forme TeO_{m+n}^{p+q} . Sont ainsi décrits les liaisons Te^{IV} -O fortes et faibles, le nombre de coordination de l'atome de tellure, et le caractère pontant ou non des atomes d'oxygène. Les résultats obtenus sur 217 atomes de tellure non équivalents dans 100 phases cristallisées à base de TeO_2 à partir de cette nomenclature ont permis de dégager quelques règles :

- (1) $0 \leq m \leq 3$. Il a été montré qu'à moins de 2,02 Å, l'atome de tellure peut n'être lié à aucun atome d'oxygène (cas de la structure $Cs_2Te_4O_{12}$) et, au contraire, être lié au maximum à trois atomes d'oxygène à courte distance (*e.g.* dans la structure Tl_2TeO_3).
- (2) $0 \leq n \leq 6$. Le nombre de « liaisons » faibles ($2,02 \text{ \AA} < \text{distance } Te^{IV}\text{-O} < 2,36 \text{ \AA}$) varie quant à lui de 0 (*e.g.* dans la structure Tl_2TeO_3) jusqu'à 6 (cas de la structure $Cs_2Te_4O_{12}$).
- (3) $3 \leq m+n \leq 6$. Le nombre de coordination d'un atome de tellure, considéré comme le nombre d'atomes d'oxygène situés à moins de 2,36 Å, est compris entre 3 et 6.
- (4) $0 \leq p \leq 3$ ($0 \leq p \leq m$). Pour des atomes d'oxygène situés à moins de 2,02 Å d'un atome de tellure, le nombre d'atomes d'oxygène pontants avec d'autres atomes de tellure est nécessairement inférieur ou égal à l'indice m.
- (5) $0 \leq q \leq 6$ ($0 \leq q \leq n$). Pour des atomes d'oxygène situés entre 2,02 Å et 2,36 Å d'un atome de tellure, le nombre d'atomes d'oxygène pontants avec d'autres atomes de tellure est nécessairement inférieur ou égal à l'indice n.
- (6) Quand m augmente, n a tendance à diminuer et quand m diminue, n a tendance à augmenter.

Les 85 phases cristallisées à base de TeO_2 contenant un seul oxyde modificateur sont formées par différents types d'anions complexes. Ces derniers sont influencés par la présence de l'oxyde modificateur et plus particulièrement par la force du cation modificateur. Dans la majorité des composés, le cation modificateur est faible et les anions formés se trouvent principalement sous la forme d'entités $[TeO_3]^{2-}$ (TeO_{3+0}) isolées. Cela confirme que la forme ultime de la transformation des « molécules » TeO_2 est l'entité $[TeO_3]^{2-}$.

Pour le reste des composés, la situation est plus délicate. Le fait que les atomes de tellure ne puissent se saturer complètement en ions O^{2-} restreint la présence d'anions isolés. Cela se traduit par une distribution des distances Te-O beaucoup plus continue qui rend compliquée la distinction des anions complexes. La notion de force du cation modificateur

n'étant pas clairement définie à l'heure actuelle, il est difficile de proposer des règles immuables pour prévoir la formation des anions complexes. Il faudrait, pour chaque composé, réaliser son spectre Raman et une analyse de dynamique de réseau afin d'y déceler les anions complexes.

Dans les matériaux à base de TeO_2 , les environnements locaux des atomes de tellure varient avec l'ajout d'oxyde modificateur et sont également liés à la forte activité stéréochimique de la paire libre $5s^2$ des atomes de tellure. Les polyèdres fortement asymétriques engendrés nous ont amenés à nous intéresser à l'effet stérique et à la localisation de la paire libre.

Chapitre II.

Localisation et encombrement stérique de la paire électronique libre de l'atome Te^{IV}

Nous allons dans ce chapitre nous intéresser au problème de la localisation et de l'encombrement stérique de la paire électronique libre de l'atome de tellure. Comme nous l'avons précisé en introduction, ce travail est nécessaire pour pouvoir établir un modèle structural pertinent de l'ordre à courte distance.

Nous proposons une nouvelle méthode de localisation. Pour comparer nos résultats, nous faisons appel à la chimie quantique *via* la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) en calculant la densité électronique ainsi que la fonction de localisation électronique (Electron Localization Function, ELF). La DFT est présentée en début de chapitre.

II.1. Présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans les méthodes de chimie quantique, l'objectif est de résoudre l'équation de Schrödinger [131] c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H\Psi = E\Psi$, où H est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système. L'équation de Schrödinger est résolue uniquement par l'emploi de principes théoriques, sans introduire de simplification expérimentale, au contraire des méthodes empiriques qui nécessitent d'utiliser des données expérimentales. Cela n'implique pas que la solution trouvée soit exacte : ces méthodes sont des calculs approximatifs de mécanique quantique. Cela signifie qu'une approximation particulière est définie rigoureusement pour les premiers principes, c'est-à-dire au niveau des lois établies de

la physique, et est ensuite résolue avec une certaine marge d'erreur connue qualitativement. Parmi ces méthodes, la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous avons utilisée dans ce travail apporte une solution indépendante comparable à nos résultats obtenus avec notre méthode de localisation décrite précédemment.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) est une reformulation du problème quantique à N particules (électrons et noyaux interagissant) en un problème monoparticule avec pour paramètre la densité électronique. Elle a été à l'origine principalement développée par Kohn pour le calcul de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) dans le cadre de la théorie quantique non relativiste avec l'approximation de Born-Oppenheimer [132] (séparation des mouvements nucléaires et électroniques). L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique ρ de l'état fondamental du système détermine entièrement l'énergie du système.

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Bien que la DFT trouve ses racines conceptuelles dans le modèle Thomas-Fermi [133, 134], elle n'eut droit à des fondations théoriques solides qu'avec l'apparition de deux théorèmes de Hohenberg-Kohn [135] qui relient des systèmes de n électrons sans interaction à la densité électronique du système réel (n électrons interagissant).

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn dit qu'un système à l'état fondamental et toutes ses propriétés observables sont entièrement déterminés par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(x, y, z)$ en tout point. L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho(x, y, z)]$$

Une fonctionnelle est une fonction de fonction *i.e.* elle est à la fonction ce que la fonction $y = f(x)$ est au scalaire x.

Le second théorème de Hohenberg-Kohn prouve tout simplement que cet état fondamental est tel que $\rho(x, y, z)$ minimise l'énergie, l'énergie du système réel étant toujours légèrement plus basse que l'énergie minimum obtenue par l'application de ces théorèmes.

Le modèle de Kohn-Sham

Cela conduit au modèle de Kohn-Sham [136] où l'énergie est décomposée en plusieurs termes, tous fonctionnelles de la densité : énergies cinétiques des noyaux et des électrons, énergies potentielles noyaux-noyaux, noyaux-électrons et électrons-électrons. Une partie des termes est connue et facilement calculable de manière exacte, notamment grâce à l'utilisation d'un système de référence composé d'électrons n'interagissant pas, mais avec la même densité de spin que le système réel.

Par contre, les autres doivent être rangés dans un dernier terme appelé énergie d'échange-corrélation E_{xc} . Il contient en particulier les termes cinétiques et électrostatiques non classiques, provenant des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique (problème de spin). La corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'état de spin différents sont séparés, tandis que la partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe d'exclusion de Pauli [137] (exclusion entre deux électrons de même spin). Le point important de ce modèle est que l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale, en l'occurrence cette énergie d'échange-corrélation. Les erreurs sont par conséquent concentrées dans E_{xc} .

Le cycle autocohérent

Il s'agit de définir le plus précisément possible E_{xc} . Pour cela, un calcul de type itératif appelé cycle autocohérent (Self-Consistent Field, SCF) est utilisé. Il permet de résoudre les équations du modèle de Kohn-Sham. Ce cycle se présente comme suit :

- (1) Une densité électronique initiale, avec un arrangement structural donné, est sélectionnée.
- (2) L'énergie potentielle correspondante est générée.
- (3) Cette énergie potentielle est sommée avec le terme d'échange-corrélation pour donner un potentiel effectif.
- (4) Ce potentiel et la densité électronique sont utilisés pour la résolution des équations de Kohn-Sham ce qui permet d'accéder à l'énergie et à la fonction d'onde du système.
- (5) Une nouvelle densité électronique est générée *via* cette nouvelle fonction d'onde.
- (6) Cette dernière est « mélangée » à la densité de départ jusqu'à l'obtention d'une densité autocohérente et ainsi de suite.

Plus on s'approche de la solution, plus l'énergie diminue, l'énergie « exacte » du système étant par définition la plus basse. La différence d'énergie entre deux cycles est le critère de convergence. Passée une certaine tolérance, l'énergie obtenue est considérée comme étant l'énergie de Kohn-Sham utilisée par la suite pour calculer l'énergie totale du système.

Fonctionnelles

Pour déterminer le plus précisément possible E_{xc} , il faut utiliser des fonctionnelles dites d'échange et de corrélation les plus efficaces possibles. Mais elles ne peuvent pas être exactes, à l'exception de celles pour un gaz d'électrons libres. En effet, cela découle de la complexité de l'équation de Schrödinger pour des éléments différents de l'hydrogène.

La première fonctionnelle apparue utilise l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) où les équations ne dépendent que de la densité aux coordonnées où celle-ci est évaluée. Cette méthode fonctionne bien pour les métaux. Ensuite, des améliorations sont apparues comme l'approximation des gradients généralisée (Generalized Gradient Approximation, GGA). Elle prend en compte le gradient de la densité aux mêmes coordonnées. Cette dernière donne de très bons résultats sur l'énergie et les géométries et a grandement aidé à la popularité de la DFT.

Pour réaliser ces calculs DFT, le code VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package [138]) a été utilisé. L'idée forte de la méthode proposée par VASP est que seuls les électrons de valence contribuent à la liaison chimique et donc à un grand nombre de propriétés. De ce fait, il est possible de supprimer les électrons de cœur de la base (celle-ci décrivant les opérations mathématiques autorisées dans l'espace) tout en conservant certaines propriétés de diffusion dues aux noyaux. La conservation de l'effet des électrons de cœur sur les électrons de valence se fait avec des pseudo-potentiels, définissant des pseudo-atomes.

Revenons maintenant sur les travaux antérieurs concernant la mise en évidence de l'encombrement stérique de la paire libre et sa localisation.

II.2. Précédentes études sur la paire libre

La première étude cristallographique mettant en évidence l'activité stéréochimique des paires libres est due à Andersson et Åström [139] en 1972. Ils ont calculé que le volume par anion dans des structures oxydes contenant des cations à paire libre est supérieur à celui obtenu pour des structures n'en contenant pas. La différence entre ces volumes leur a permis d'estimer un encombrement stérique de la paire libre comparable à celui d'un ion O^{2-} . Ils observent également que l'effet d'une pression de plusieurs dizaines de kilobars sur des phases comportant des cations à paire libre n'entraîne pas de compressions particulièrement importantes des réseaux cristallins par rapport à des phases sans cation à paire libre, ce qui renforce l'idée que les espaces apparemment libres dans les structures sont bien occupés.

La première tentative de localisation de la paire libre a été menée en 1975 par Galy *et al.* [140] qui ont élaboré une méthode géométrique. Dans le cas d'un cation entouré par trois anions, les angles anion-cation-anion sont égaux à 120° (Figure 51 (a)). Pour un cation à paire libre, le cation n'est pas au centre de ce triangle mais se trouve plus près de la paire libre (Figure 51 (b)). Ce déplacement du cation du centre du triangle à sa position réelle permet de rendre compte de valeurs d'angles O-Te-O expérimentales inférieures à 120° . Il devient alors possible de calculer la position de la paire libre à partir des angles O-Te-O expérimentaux. Ils ont posé comme hypothèse simple le fait que la paire libre E occupe un volume sphérique égal à celui d'un ion O^{2-} (rayon ionique de Pauling égal à $1,40 \text{ \AA}$ [141]) (Figure 51 (b,ii)). Ils ont obtenu par leurs calculs effectués sur une dizaine de structures que la paire libre était située à une distance moyenne de $1,25 \text{ \AA}$ du cœur de l'atome de tellure. Dans le cas de $TeO_2-\alpha$, ils obtiennent une distance de $1,37 \text{ \AA}$. En attribuant à la paire libre un rayon inférieur (ou supérieur), ils auraient obtenu une distance Te-E inférieure (ou supérieure), comme il est illustré à la (Figure 51 (b,i)) (ou (Figure 51 (b,iii))).

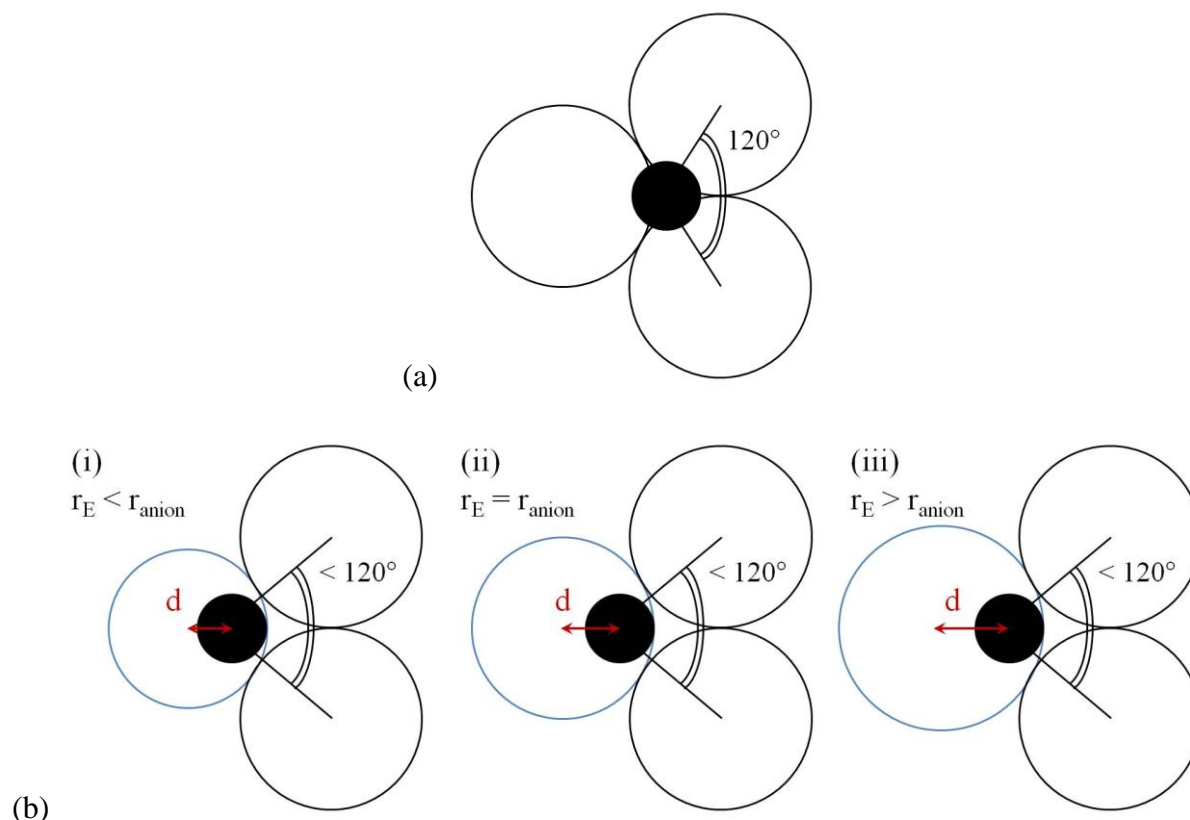


Figure 51. (a) Un cation situé entre trois anions. (b) Un cation à paire libre E (en bleu de rayon r) et deux anions : (i) $r_E < r_{\text{anion}}$; (ii) $r_E = r_{\text{anion}}$; (iii) $r_E > r_{\text{anion}}$. La distance d est égale à la distance cation- E donc $d(i) < d(ii) < d(iii)$.

Peu après, en 1978, Verbaere *et al.* [142] ont proposé de calculer la position de la paire libre cette fois à partir de principes physiques. Leur méthode consiste à évaluer le champ électrique local autour d'un cation à paire libre et, connaissant sa polarisabilité et sa charge ionique partielle, à déterminer la position de la paire libre dont le déplacement du nuage électronique par rapport au noyau traduit la polarisation du cation.

$$P = \alpha \cdot E_{\text{loc}} = \delta q \cdot d$$

$$d = \frac{\alpha \cdot E_{\text{loc}}}{\delta q}$$

avec P la polarisation du cation, α la polarisabilité du cation, E_{loc} le champ électrique local autour du cation, δq la charge cationique partielle et d le déplacement traduisant la distance noyau-paire libre. Les deux données de départ requises sont donc la polarisabilité et la charge ionique partielle du cation à paire libre. En 1999, Wallez a développé le programme HYBRIDE [143] basé sur la méthode de Verbaere *et al.* en utilisant les polarisabilités déterminées par Shannon [144] et les charges ioniques rentrées manuellement par l'utilisateur. Morin *et al.* [145], qui ont utilisé ce programme sur le composé $\text{PbSn}(\text{PO}_4)_2$ explique que ce

dernier ne pouvait pas être considéré comme ionique. Pour répartir les charges ioniques, il était plus réaliste de considérer des charges partielles plutôt que les degrés d'oxydation. Pour cela, ils ont calculé le degré d'ionité δ d'une liaison M-O avec les électronégativités χ d'Allred et Rochow [146] selon la formule :

$$\delta = \frac{\chi_o - \chi_M}{\chi_o}$$

Les charges partielles cationiques sont calculées en appliquant le degré d'ionité δ aux degrés d'oxydation et les charges partielles anioniques sont calculées de façon à neutraliser la charge totale du composé. Même s'ils occupent des sites différents, les charges partielles des ions O^{2-} sont considérées comme identiques.

Nous avons utilisé ce programme au paragraphe II.5. La difficulté est de connaître la polarisabilité des ions, qui n'est pas aisée pour le cation Te^{4+} , la charge ionique partielle qui est impossible à déterminer pour nos matériaux ne pouvant pas être considérés comme purement ioniques. Nous verrons que dans le cas de $TeO_2-\alpha$, la distance Te-E a été calculée à 0,621 Å pour des charges ioniques égales aux charges ioniques partielles et à 1,400 Å pour des charges ioniques égales aux degrés d'oxydation.

Ce n'est qu'en 1987, grâce à Kondratyuk *et al.* [27], que la première et unique mise en évidence expérimentale de la paire libre a été réalisée par diffraction des rayons X sur un monocristal de paratellurite $TeO_2-\alpha$. Dans cette étude, la mesure fine de la densité électronique a révélé un maximum relatif attribué à la paire libre autour du cœur de l'atome de tellure situé à environ 0,6 Å.

Plus récemment, en 2004, des calculs *ab initio* ont été effectués par Suehara *et al.* [147] sur des molécules TeO_4H_4 possédant la forme de l'entité structurale TeO_{2+2} rencontrée dans $TeO_2-\alpha$ ($Te-O_{\text{éq}} = 1,96$; $Te-O_{\text{ax}} = 2,03$ Å). Un maximum relatif de densité électronique se situe près de la troisième position équatoriale à environ 0,6 Å du cœur de tellure.

Comme on le constate, les différentes approches présentées mènent à des résultats sensiblement différents. Pour cette raison, nous avons réétudié la question en proposant une nouvelle méthode de localisation de la paire libre.

II.3. Présentation de la méthode de localisation

La méthode que nous avons développée repose principalement sur des concepts géométriques et, contrairement à celle de Galy *et al.*, elle ne fait aucune hypothèse sur la dimension de la paire libre. On considère par contre que les ions O^{2-} ont pour rayon une valeur de 1,40 Å (échelle de Pauling). Ils sont alors en contact les uns les autres et constituent le squelette du réseau. Notre méthode a été établie en constatant simplement sur quelques structures que les espaces vides laissés par les ions O^{2-} environnant des atomes de tellure peuvent être comblés par une sphère de rayon toujours égal à environ 1,15 Å et située à environ 1 Å d'un atome de tellure.

La Figure 52 illustre ce résultat dans le cas de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Elle laisse entrevoir un espace vacant entre les ions O^{2-} en contact autour de l'atome de tellure. Pour occuper cet espace de la manière la plus efficace, il faut placer une sphère qui soit tangente aux ions O^{2-} . Le rayon obtenu est bien de 1,15 Å. Cette sphère pouvant être assimilée à l'espace occupé par la paire libre E, on déduit une distance Te-E égale ici à 1,02 Å.

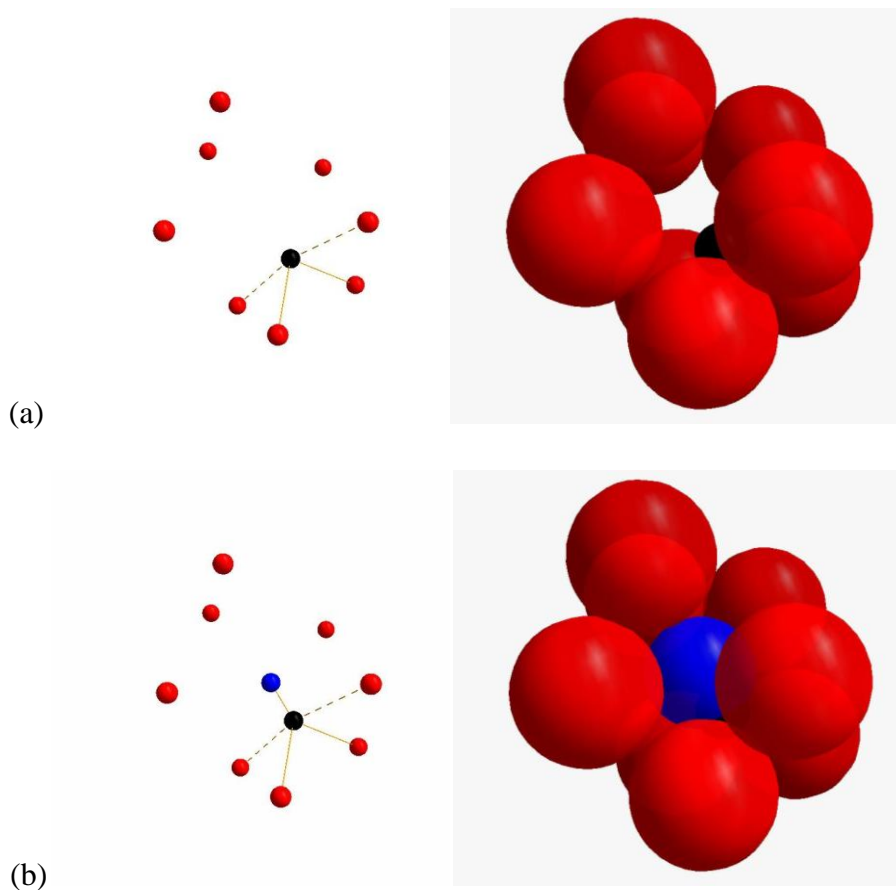


Figure 52. Environnement de l'atome Te dans la structure $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ [28] sans (a) et avec (b) modélisation de sa paire libre. Les atomes Te sont en noir, les paires libres E en bleu et les ions O^{2-} en rouge. Schémas de gauche : les liaisons Te-O équatoriales sont représentées par des lignes pleines et les liaisons Te-O axiales par des lignes pointillées. Schémas de droite : les atomes Te, les paires libres E et les ions O^{2-} sont représentés par des sphères de rayon 0,56 Å, 1,15 Å et 1,40 Å respectivement.

Il est intéressant de constater que l'on peut décomposer le cation Te^{4+} de la façon suivante : un cœur Te (+6) et sa paire libre E (-2). Cette décomposition est raisonnable si nous gardons à l'esprit que les distances Te-O les plus courtes, autour de 1,9 Å (paragraphe I.3.2), sont proches de la somme des rayons ioniques des ions Te^{6+} et O^{2-} (0,56 Å et 1,40 Å respectivement). Ainsi les cœurs Te (+6), les paires libres E (-2) et les ions O (-2) sont considérés comme des sphères avec leur rayon ionique respectif égal à 0,56 Å, 1,15 Å et 1,40 Å.

Afin de généraliser cette démarche sur les 100 structures étudiées, il a été nécessaire d'écrire un programme informatique (en C++). Nous allons maintenant donner son principe.

Celui-ci consiste à définir une pseudo-énergie dépendant de la position de la paire libre autour d'un atome de tellure qui prenne une valeur minimale pour les positions correspondantes à celles obtenues lors de la localisation manuelle *i.e.* pour les douze structures. Il faut donc comprendre que cette pseudo-énergie ne constitue pas un modèle physique. Par contre, on peut supposer que si les paramètres optimisés de notre pseudo-énergie ainsi définie permettent de reproduire les positions obtenues manuellement alors ils seraient sans doute transposables aux autres structures bien que ces positions ne soient pas optimales. Nous avons trouvé après quelques essais qu'il fallait définir la pseudo-énergie de la façon suivante. Pour reproduire la condition de tangence entre la paire libre et les ions oxyde, nous avons considéré un potentiel mou de répulsion de type Born-Mayer [148] :

$$E_{r,i} = \exp\left(-\frac{d_{\text{O}-\text{E}}}{p}\right)$$

avec $d_{\text{O}-\text{E}}$ étant la distance entre un ion O^{2-} et la paire libre E et p le paramètre à optimiser. Notons que cela autorise la paire libre à entrer légèrement en contact avec un ion O^{2-} . Pour ne prendre en compte ce terme que lorsque la paire libre tente de pénétrer les ions, le potentiel est tronqué au-delà d'un rayon de coupure égal à la somme des rayons d'un ion O^{2-} et de la paire libre, soit $r_{\text{cut}} = r_{\text{O}} + r_{\text{E}} = 2,55 \text{ \AA}$.

Le terme répulsif est alors calculé de la façon suivante (Figure 53) :

$$E_{r,i} = \exp\left(-\frac{d_{\text{O}-\text{E}}}{p}\right) - \exp\left(-\frac{r_{\text{cut}}}{p}\right)$$

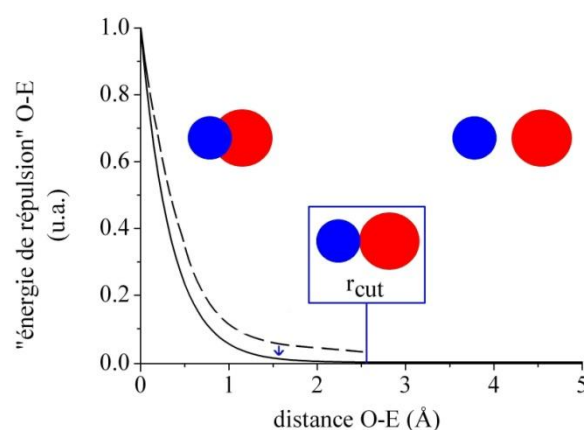


Figure 53. « Energie de répulsion » $\text{O}-\text{E} = f(\text{distance O}-\text{E})$. La paire libre est schématisée par une sphère bleue et un ion O^{2-} par une sphère rouge.

Nous avons remarqué que pour certaines structures, les ions Te^{4+} ne sont pas toujours entourés d'ions O^{2-} , comme par exemple dans le cas où des paires libres se font face. Nous

nous sommes rendus compte qu'il fallait considérer pour ces cas une pseudo-énergie d'attraction afin d'éviter que la localisation diverge *i.e.* que la paire libre s'éloigne complètement de l'atome de tellure. Pour cela, un terme énergétique caractéristique d'une liaison élastique (*i.e.* ressort) s'écrit :

$$E_A = \frac{1}{2}k.d_{Te-E}^2$$

avec d_{Te-E} la distance entre un cœur Te (+6) et sa paire libre E (-2) et k la constante de raideur du ressort qui est à optimiser.

Enfin, nous avons considéré qu'il y avait aussi répulsion entre les paires libres pour éviter dans certains cas qu'elles s'interpénètrent puisque leur positionnement ne dépend pas de celui des autres paires libres. La distance entre deux paires libres est alors ici inférieure à la somme de leurs rayons (soit $1,15 + 1,15 = 2,30 \text{ \AA}$). Un autre terme d'énergie de répulsion inclut cette fois un rayon de coupure r_{cut} égal à $2r_E$ soit $2,30 \text{ \AA}$.

Une énergie totale égale à la somme des différentes contributions décrites est calculée pour tous les points au voisinage du cœur de l'atome de tellure. L'énergie totale minimale permet de connaître les coordonnées de la paire libre. Pour reproduire les positions obtenues manuellement, nous avons ajusté les différents paramètres aux valeurs suivantes : $p = 0,345 \text{ u.a.}$ et $k = 0,0025 \text{ u.a.}$

La méthode pourrait être améliorée lors de travaux ultérieurs. L'idée serait dans un premier temps de pré-localiser la paire libre avec la méthode décrite ci-dessus puis d'ajuster plus finement le positionnement avec une méthode complètement géométrique qui cette fois ne dépendrait pas de données préliminaires.

II.4. Utilisation de la densité électronique et de la fonction de localisation électronique (ELF)

La question de la localisation de la paire libre nous a également amenés à utiliser des méthodes de chimie quantique. Cette alternative apporte une solution indépendante à notre méthode de localisation. Pour localiser la paire libre, la densité électronique a été utilisée malgré le faible nombre d'électrons impliquée dans une paire électronique. La localisation a également été effectuée grâce à la fonction de localisation électronique (ELF) [149, 150].

Méthode utilisée

Grâce au programme VASP, nous avons obtenu des cartographies de densité électronique pour nos structures. Nous avons considéré que la position du maximum relatif au voisinage du noyau de tellure était la position de la paire libre. Une distance Te-E a ainsi pu être calculée. Nous avons également utilisé ELF, présentée dans le paragraphe suivant, et de façon analogue au cas de la densité électronique, nous avons assimilé la position du maximum relatif au voisinage du noyau de tellure à la position de la paire libre pour ensuite calculer une distance Te-E. Les cartographies obtenues pour la densité électronique et ELF ont été visualisées avec le logiciel VASP Data Viewer [151].

ELF, introduite par Becke et Edgecombe [149], a été construite pour quantifier la localisation électronique dans l'espace à trois dimensions. Par souci de commodité, cette fonction est construite de façon à prendre des valeurs dans l'intervalle [0, 1]. La limite supérieure, $ELF = 1$, correspond à une localisation parfaite d'un doublet électronique, la valeur $ELF = 0,5$ correspond à une localisation obtenue dans un gaz d'électrons libres et les faibles valeurs d'ELF correspondent à la délocalisation.

Cette fonction repose sur le principe d'exclusion de Pauli. Becke et Edgecombe ont obtenu une expression dépendant de la densité de spin ρ_σ et de la densité d'énergie cinétique. Plus la probabilité de trouver un électron proche d'un électron de même spin est grande, plus la valeur de ELF est faible. Lorsque la valeur de ELF augmente, la probabilité de trouver dans

une région de l'espace deux électrons de spins parallèles diminue. Les grandes valeurs de ELF représentent une région de l'espace où la probabilité de trouver une paire électronique est grande.

$$ELF = \frac{1}{1 + \left(\frac{D(r)}{D_h(r)} \right)^2}$$

La fonction $D(r)$ est la différence entre la densité d'énergie cinétique du système électronique réel et l'énergie du même système mais pour lequel on ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli :

$$D(r) = \frac{1}{2} \left(\sum_{i,\sigma} n_i |\nabla \psi(r)_{i,\sigma}|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)_{i,\sigma}|^2}{\rho(r)_\sigma} \right)$$

$D_h(r)$ correspond à $D(r)$ pour un gaz uniforme d'électrons libre sans interaction :

$$D_h(r) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho(r)_\sigma^{5/3}$$

où $\rho(r)_\sigma$ sont les densités des orbitales :

$$\rho(r)_\sigma = \sum_i n_i |\psi(r)_{i,\sigma}|^2$$

L'idée principale à retenir est donc que la valeur de ELF est liée à la probabilité de présence d'une paire d'électrons de spins antiparallèles. Plus la valeur de ELF est grande, plus la probabilité de trouver une paire libre est grande.

II.5. Résultats et discussion

Les résultats à partir de notre méthode de localisation, de ELF et de la densité électronique ont été obtenus sur 77 phases cristallisées à base de TeO_2 représentant 160 environnements d'atomes de tellure non équivalents. La distribution et les résultats des distances entre le cœur d'un atome de tellure et sa paire libre E par ces trois méthodes sont donnés dans la Figure 54 et le Tableau 11.

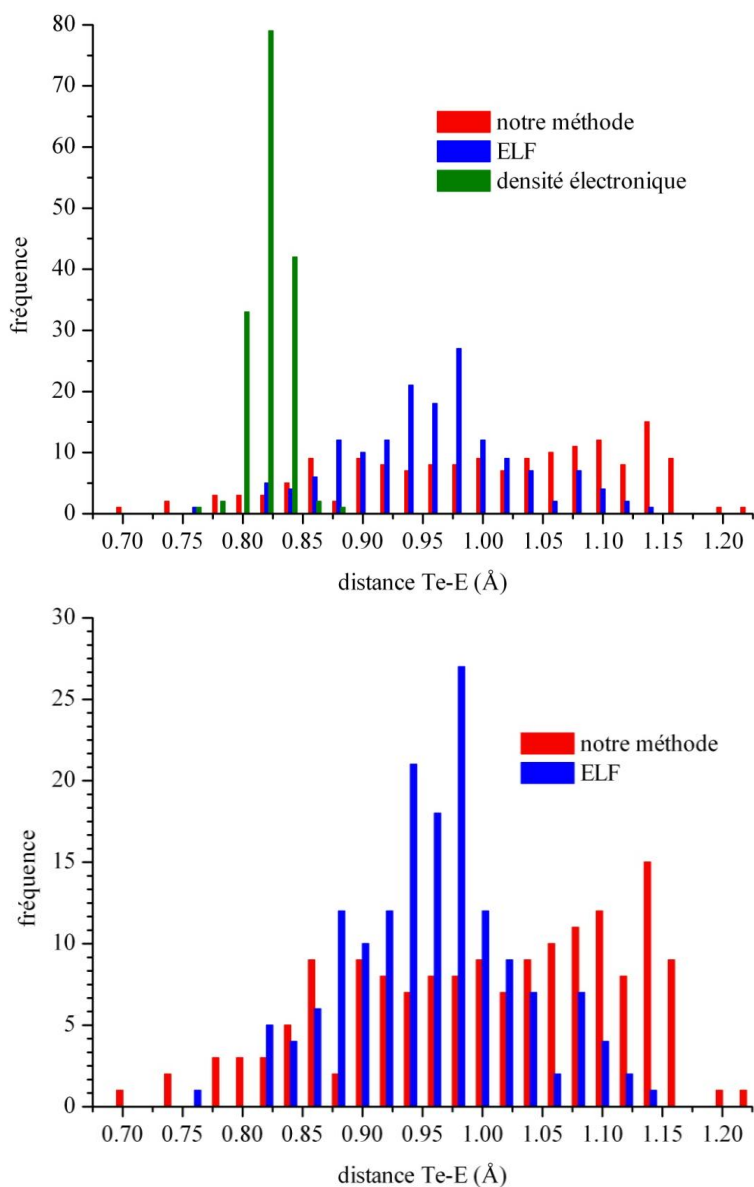


Figure 54. Distribution des distances Te-E pour les 160 environnements d'atomes Te non équivalents dans 77 phases cristallisées à base de TeO₂. La figure du bas représente la distribution sans les données obtenues avec la densité électronique.

	méthode utilisée	valeur moyenne	valeur minimale	valeur maximale	écart type
distance Te-E (Å)	notre méthode	0,995	0,689	1,217	0,114
	ELF	0,948	0,755	1,122	0,069
	densité électronique	0,811	0,754	0,868	0,016

Tableau 11. Résultats des distances Te-E pour 160 environnements d'atomes Te non équivalents dans 77 phases cristallisées à base de TeO₂.

Avec notre méthode, les distances Te-E se situent entre 0,68 Å et 1,22 Å et la valeur moyenne est de $0,995 \pm 0,114$ Å. A partir de ELF, la valeur moyenne des distances Te-E est de $0,948 \pm 0,069$ Å. Les résultats obtenus par ces deux méthodes concordent. Une distribution plus « gaussienne » des distances est toutefois relevée dans le cas de la localisation à partir de ELF. Quant à la méthode de localisation à partir de la densité électronique, elle permet de calculer une valeur moyenne des distances Te-E de $0,811 \pm 0,016$ Å. La distribution de ces distances, centrée autour de 0,811 Å, est très étroite comparée à celles obtenues avec notre méthode et ELF. Dans les travaux de Kondratyuk *et al.* [27] et Suehara *et al.* [147], les distances entre le cœur Te et le maximum de densité électronique sont de 0,6 Å. La valeur de 0,811 Å, bien que supérieure à 0,6 Å, peut être considérée en accord avec ces travaux. Rappelons que la valeur de Kondratyuk *et al.* a été déterminée expérimentalement dans TeO₂-α et celle de Suehara *et al.* a été calculée sur une molécule TeO₄H₄. La valeur moyenne de 0,811 Å est donc inférieure aux valeurs de notre méthode et ELF. Le maximum de densité électronique, lorsqu'il est proche d'un cœur Te et situé dans une zone où une paire libre est attendue, nous renseigne donc sur la présence d'une paire libre. Néanmoins, ce maximum ne représente pas nécessairement le « centre » de l'encombrement stérique d'une paire libre. Notre but étant de localiser et modéliser l'encombrement stérique de la paire libre, nous nous concentrerons donc par la suite sur notre méthode et l'utilisation de ELF.

Nous avons utilisé le programme HYBRIDE sur les structures TeO₂-α, TeO₂-β, TeO₂-γ, Tl₂TeO₃, BaTe₂O₆ et Cs₂Te₄O₁₂ suivant deux cas : le premier en considérant les composés comme totalement ioniques et en attribuant à chaque ion une charge égale à son degré d'oxydation ; le second en considérant des charges partielles grâce aux électronégativités d'Allred et Rochow. Le Tableau 12 récapitule les distances entre le cœur Te et sa paire libre E dans ces structures obtenues par différentes méthodes de localisation.

		notre méthode	ELF	densité électronique	HYBRIDE (charges partielles)	HYBRIDE (degrés d'oxydation)
distance Te-E (Å)	TeO ₂ -α	0,916	0,933	0,824	0,621	1,400
	TeO ₂ -β	0,941	0,926	0,822	0,496	1,145
	TeO ₂ -γ	0,911	0,906	0,790	0,657	1,408
	Tl ₂ TeO ₃	1,036	1,029	0,806	0,610	1,340
	BaTe ₂ O ₆	1,186	0,921	0,859	0,043	0,321
	Cs ₂ Te ₄ O ₁₂	-	-	-	0,000	0,000

Tableau 12. Distances Te-E calculées dans six structures à base de TeO₂ par différentes méthodes de localisation.

Pour la structure Cs₂Te₄O₁₂, les distances Te-E calculées avec le programme HYBRIDE sont bien égales à 0,000 Å, ce qui confirme que la paire libre de l'atome de tellure ne présente pas d'activité stéréochimique. Les distances calculées pour la structure BaTe₂O₆ sont surprenantes. L'ion Te⁴⁺ présente un environnement pentacoordonné d'ions O²⁻ avec une liaison courte équatoriale et quatre liaisons moyennes axiales équivalentes. La paire libre E a donc assez d'espace pour être opposée à l'ion O²⁻ équatorial mais elle se trouve étrangement proche du cœur Te. Ce résultat est peut-être dû à la polarisabilité de l'ion Te⁴⁺, considérée comme isotrope quel que soit l'environnement d'un ion Te⁴⁺, ce qui paraît peu probable.

Intéressons-nous à la répartition des charges ioniques. Avec des charges ioniques égales aux degrés d'oxydation, les distances Te-E sont plus élevées que celles calculées avec notre méthode, ELF et la densité électronique. Avec des charges ioniques égales à des charges partielles, les distances Te-E sont quant à elles plus faibles. Rappelons que les charges partielles pour chaque type d'ion sont identiques même pour des ions du même type occupant des sites différents dans la structure. A la vue des résultats disparates suivant la répartition des charges ioniques, il apparaît que cette dernière joue un rôle essentiel dans la localisation de la paire libre. En effet, la position d'une paire libre est déterminée par son déplacement par rapport au cœur de l'ion. Ce déplacement dépend de la polarisabilité de l'ion et du champ électrique, ce dernier étant calculé à partir des charges attribuées à chaque ion au départ. L'approfondissement de la répartition des charges et l'utilisation du programme HYBRIDE n'ont pas été poursuivis dans ce travail. Cependant nous observons que les paramètres de polarisabilité ou de répartition des charges peuvent être spécifiques à chaque structure. Ce cas est donc bien différent de notre méthode de localisation où, pour des paramètres de départ donnés, les résultats obtenus sont cohérents quels que soient la structure et l'environnement d'un ion Te⁴⁺.

Cas de la structure $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$

Parmi ces structures, nous nous sommes intéressées à l'environnement de l'atome de tellure de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ représenté à la Figure 52. Notre méthode nous donne une paire libre située à 0,916 Å du cœur Te. Le maximum de ELF se situe lui à 0,933 Å. La cartographie de ELF permet de visualiser le plan contenant les cœurs Te et O équatoriaux ainsi que la paire libre de l'atome de tellure et les paires libres des atomes d'oxygène (Figure 55). Ces résultats sont à confronter à la littérature. Pour cette structure, la méthode géométrique de Galy *et al.* [140] donne une distance Te-E égale à 1,37 Å qui se révèle être élevée. Cependant ils ont posé l'hypothèse que la paire libre avait le même rayon qu'un ion O^{2-} (1,40 Å). Les maximums de densité électronique calculés expérimentalement par Kondratyuk *et al.* [27] et par calculs *ab initio* par Suehara *et al.* [147] se situent à 0,6 Å du cœur Te. Les résultats obtenus par notre méthode géométrique et par l'utilisation de ELF peuvent donc paraître légèrement élevés. Rappelons toutefois que le maximum de ELF est basé sur la répulsion maximale entre deux électrons de spins parallèles. Ainsi nous pouvons considérer que ELF décrit mieux l'encombrement stérique d'un doublet électronique non lié que les cartes de densité électronique. Au vu des résultats, notre méthode paraît satisfaisante.

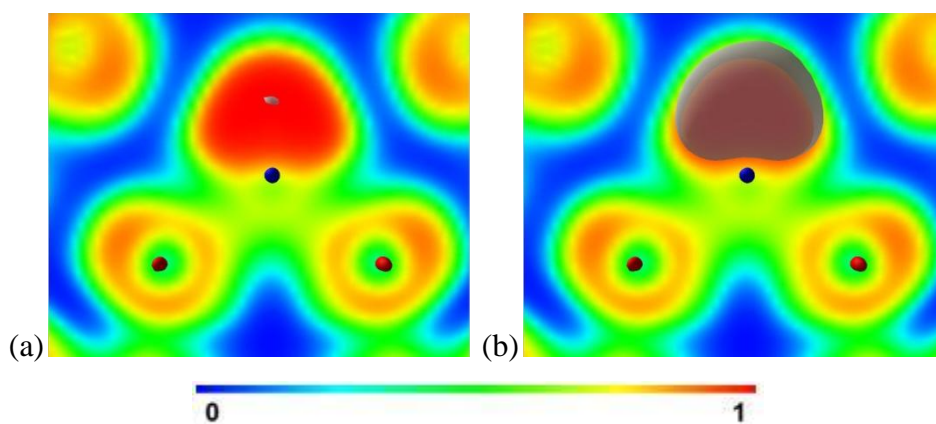


Figure 55. Visualisation de l'atome Te avec ses deux atomes O équatoriaux dans $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Les cœurs des atomes Te et O sont en bleu et rouge respectivement. (a) Valeur de ELF = 0,9786.
(b) Valeur de ELF = 0,885.

Dans notre méthode, les cas pour lesquels la distance Te-E s'écarte de la valeur moyenne de 0,995 Å sont de deux types. Soit la paire libre est confinée par les ions O^{2-} voisins de l'atome Te et est donc localisée plus près du cœur Te. Ce cas est par exemple rapporté dans la structure CoTeO_3 [69] (Te-E = 0,689 Å, Figure 56 (a)). Soit la paire libre possède un espace plus important. Dans la structure $\text{Ag}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [42] (Figure 56 (b)), un des atomes de tellure présente un environnement pentacoordonné. Les distances Te-O sont égales à 1,8923 Å, 2,0435 Å, 2,0867 Å, 2,0938 Å et 2,1304 Å. La distance Te-O suivante est de 3,1806 Å. Dans cette configuration la paire libre E se situe à l'opposé de la liaison Te-O la plus courte (Te-E = 1,217 Å). Dans des structures comme $\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [65] (Te-E = 1,135 Å, Figure 56 (c)) certains atomes de tellure sont localisés de telle sorte que les paires libres se font face, ce qui permet de relever des « amas de paires libres ». Le fait de placer deux charges négatives l'une en face de l'autre peut être énergétiquement instable mais une explication possible est que cette disposition permet un écrantage des charges positives des cœurs des deux atomes de tellure. Néanmoins dans de telles conditions, il semble peu probable que les paires libres se présentent sous la forme de sphère pour remplir l'espace vacant.

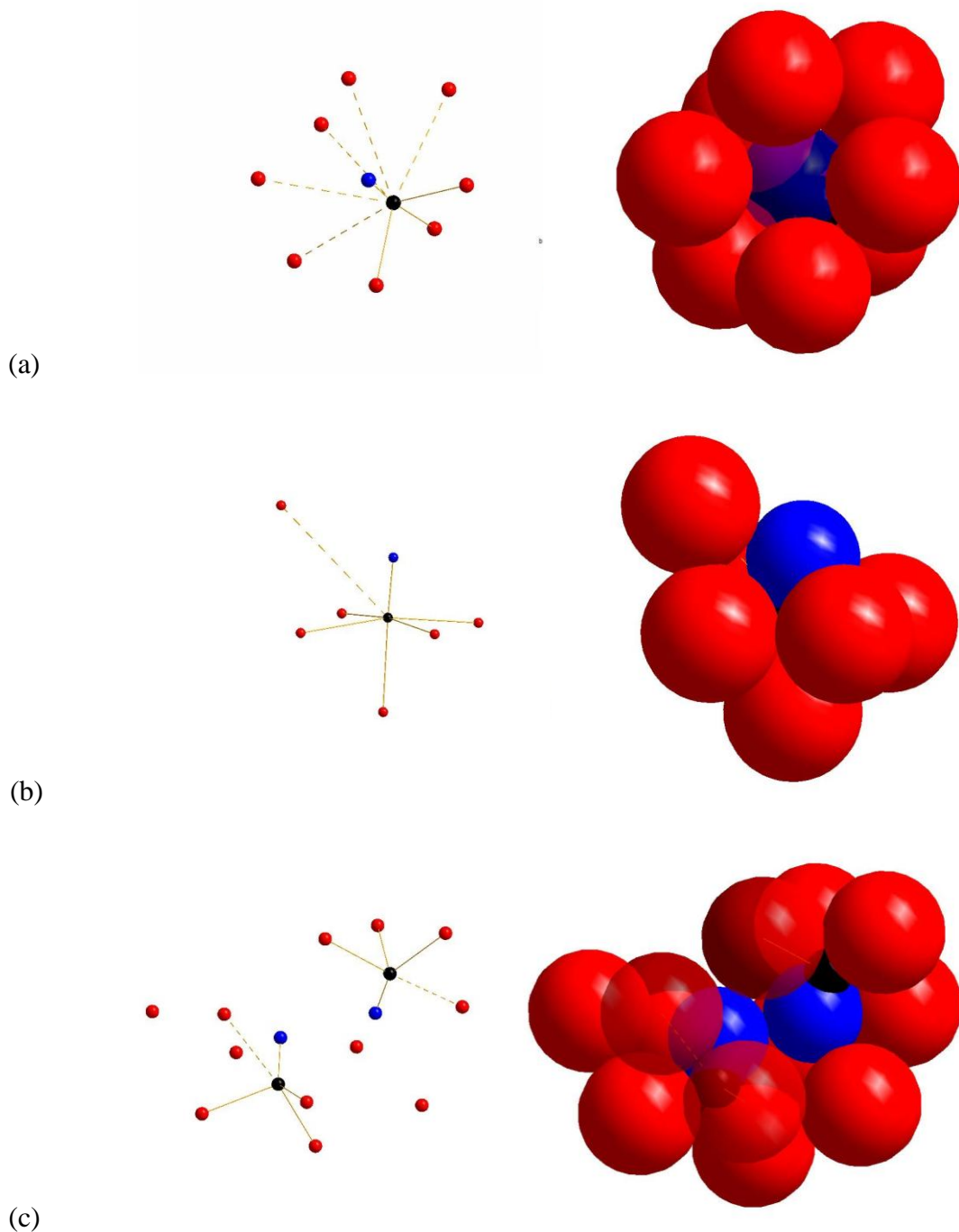


Figure 56. Environnements d'atomes Te avec modélisation des paires libres dans différentes structures. Les atomes Te sont en noir, les paires libres E en bleu et les ions O^{2-} en rouge. Schémas de gauche : les liaisons Te-O courtes et moyennes sont représentées par des lignes pleines et les liaisons Te-O longues par des lignes pointillées. Schémas de droite : les cœurs Te^{6+} , les paires libres E et les ions O^{2-} sont représentés par des sphères de rayon 0,56 Å, 1,15 Å et 1,40 Å respectivement. (a) Environnement de l'atome Te dans la structure $CoTeO_3$ [69]. (b) Environnement de l'atome Te dans la structure $Ag_2Te_4O_{11}$ [42]. (c) Environnement des deux atomes Te dans la structure $Yb_2Te_4O_{11}$ [65].

Comparons maintenant les résultats du Tableau 11 aux références bibliographiques. Galy *et al.* [140], cherchant à localiser la paire libre d'un atome de tellure, ont calculé avec leur méthode qu'elle se trouvait en moyenne à une distance égale à 1,25 Å. Comme il est expliqué précédemment, ils ont posé l'hypothèse que la paire libre avait le même rayon que celui d'un ion O²⁻ (1,40 Å), ce qui paraît être un rayon trop élevé. Les travaux menés par Kondratyuk *et al.* [27] et Suehara *et al.* [147] localisaient un maximum de densité électronique représentant la paire libre à 0,6 Å du cœur Te. En tenant compte de ces travaux, associés aux résultats précédents, il paraît peu probable que l'utilisation de la densité électronique soit adaptée pour représenter l'encombrement stérique de la paire libre. Notre méthode, corroborée par l'utilisation de ELF, permet de localiser et de modéliser l'encombrement stérique de la paire libre d'un atome de tellure dans une phase cristallisée à base de TeO₂ quel que soit l'environnement de ce dernier.

Ce chapitre a consisté à établir une méthode de localisation de la paire libre de l'atome de tellure *via* la modélisation de son encombrement stérique. L'ensemble de la démarche a été menée à partir de l'étude structurale systématique de 77 composés représentant 160 environnements d'atomes de tellure non équivalents. La paire libre a été modélisée par une sphère de rayon de 1,15 Å positionnée à une distance du cœur de l'atome de tellure autour de 1 Å. Une deuxième méthode utilisant la fonction de localisation électronique (ELF) a permis de montrer que les résultats de ces deux méthodes concordent.

Nous verrons dans le Chapitre IV que la modélisation de l'effet stérique de la paire libre servira de contrainte supplémentaire lors de l'utilisation de la méthode de simulation RMC. Cela permettra une meilleure modélisation structurale des verres à base de TeO₂.

Chapitre III.

La valence de liaison pour les cations à paire libre

Le modèle structural d'ordre local que nous souhaitons établir s'appuie sur la localisation et l'encombrement stérique de la paire libre et sur la notion de la valence de liaison. Dans ce chapitre, nous étudions cette dernière, notamment dans le cas des structures présentant des cations à paire libre. L'utilisation généralisée de ce concept empirique nous a amenés à nous intéresser à son historique, ses bases théoriques et sa robustesse face à une structure soumise ou non à des contraintes électroniques. L'intérêt est porté sur une meilleure compréhension de la valence de liaison en considérant le rôle des paires libres. Dans l'expression actuelle, la valence de liaison dépend uniquement de la distance interatomique. Mais cette unique dépendance est-elle suffisante dans le cas d'éléments à paire libre ? La contribution des angles de liaisons, influencée par la présence de la paire libre, influe-t-elle sur la valence de liaison ? Est-il alors possible d'améliorer l'expression de la valence de liaison ? C'est à ces questions que nous avons tenté de répondre.

III.1. Présentation du concept de la valence de liaison

III.1.1. Aperçu historique

En 1929, Pauling a été l'un des premiers à appliquer le concept d'une liaison chimique aux solides inorganiques [152]. Chaque ion i se voit attribuer une charge formelle égale à sa valence (ou son degré d'oxydation) (V_i) et chaque liaison entre les ions i et j se voit attribuer une « force de liaison électrostatique » aussi appelée valence de liaison (S_{ij}) :

$$S_{ij} = \frac{V_i}{N_i}$$

avec V_i la charge de l'ion i et N_i le nombre de coordination de l'ion i . La tendance des cations à s'entourer d'anions pour assurer l'électroneutralité locale des structures est la base de son principe de valence électrostatique (deuxième règle de Pauling) qui décrit la force de ces liaisons. Cette règle, également appelée la règle de la somme des valences de liaison (valence-sum rule), indique que la somme des valences de toutes les liaisons liées à un ion i est égale à la valence V_i de l'ion :

$$\sum_j S_{ij} = V_i \quad \text{Équation 2}$$

Pauling étudiait des structures ioniques contenant des polyèdres de haute symétrie mais au cours du temps, l'observation de structures contenant des polyèdres déformés a amené différents chercheurs à proposer que la valence soit une grandeur non plus constante mais plutôt dépendante de la longueur de liaison. Différentes expressions ont été proposées pour décrire cette dépendance [10, 153-167].

En 1970, Donnay et Allman [160] ont proposé une relation du type :

$$S_{ij} = S'_{ij} \left(\frac{d'_{ij}}{d_{ij}} \right)^{N_{ij}}$$

où S_{ij} est la valence pour une liaison de longueur d_{ij} entre un cation et un anion, S'_{ij} la valence idéale pour une liaison de longueur d'_{ij} étant la longueur moyenne dans un polyèdre et N_{ij} un paramètre spécifique à chaque paire d'ions i - j . Cette expression est valable quand $d_{ij} \leq d'_{ij}$. Quand $d_{ij, \max} \geq d_{ij} \geq d'_{ij}$, l'expression proposée est sous la forme :

$$S_{ij} = S'_{ij} \frac{d_{ij, \max} - d_{ij}}{d_{ij, \max} - d'_{ij}}$$

avec $d_{ij, \max}$ la plus longue distance cation-anion considérée comme une liaison.

En s'inspirant des travaux de Donnay et Allman, Brown et Shannon [162] ont proposé en 1973 l'expression :

$$S_{ij} = \left(\frac{d_{ij}}{R_{ij}} \right)^{-N_{ij}}$$

où S_{ij} est la valence de liaison pour une liaison de longueur d_{ij} . R_{ij} et N_{ij} sont les paramètres propres à chaque liaison entre un cation i et un anion j . La valeur de R_{ij} est la longueur de liaison correspondant à une unité de valence.

En se basant sur cette dernière expression, Brown et Altermatt [10] en ont ensuite proposé une nouvelle en 1985 :

$$S_{ij} = \exp\left[\frac{(R_{ij} - d_{ij})}{b}\right] \quad \text{Équation 3}$$

où S_{ij} est la valence de liaison pour une liaison de longueur d_{ij} . R_{ij} et b sont les paramètres propres à chaque liaison entre un cation i et un anion j . La valeur de R_{ij} est la longueur de liaison correspondant à une unité de valence. Le paramètre b , comme nous allons bientôt le voir dans ce paragraphe, décrit la mollesse entre les deux ions. Les valeurs empiriques des paramètres R_{ij} et b pour différentes liaisons ont premièrement été calculées par Brown et Altermatt [10, 11] à partir de structures cristallines répertoriées dans la littérature. Dans le cas d'une liaison $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$, $R_{ij} = 1,977 \text{ \AA}$ et $b = 0,37 \text{ \AA}$. Cette expression de la valence de liaison est aujourd'hui la plus utilisée. La détermination des paramètres R_{ij} et b est présentée par la suite.

En 2003, Mohri [167] a proposé la relation empirique suivante :

$$S_{ij} = S'_{ij} \frac{(d'_{ij} - r_{ij})^3}{(d_{ij} - r_{ij})^3}$$

avec S_{ij} la valence de liaison pour une longueur de liaison d_{ij} , S'_{ij} la valence de liaison de référence avec la longueur de liaison de référence d'_{ij} et r_{ij} la somme des rayons des cœurs cationique et anionique définis par Pauling [141] et Shannon [168]. Il a supposé que chaque liaison comporte le même nombre d'électrons et que la valence d'une liaison est proportionnelle à sa densité électronique. Il a donc partagé le nombre d'électrons par le volume $(d_{ij} - r_{ij})^3$ qu'ils occupent. Il a montré que cette équation pouvait être ramenée à l'Équation 3.

Beaucoup plus récemment, en 2006, certains auteurs [165, 169-175] ont proposé que la valence ne soit pas une grandeur scalaire mais une grandeur vectorielle. Ici un vecteur de valence d'une liaison donnée a pour norme S_{ij} et pour direction celle de la liaison considérée. La règle de la somme des valences de liaison se transforme alors en la règle de la somme des vecteurs de valence de liaison (valence vector sum rule) : « dans une sphère de coordination stable, la somme des vecteurs de valence de liaison autour d'un ion est nulle » (Figure 57).

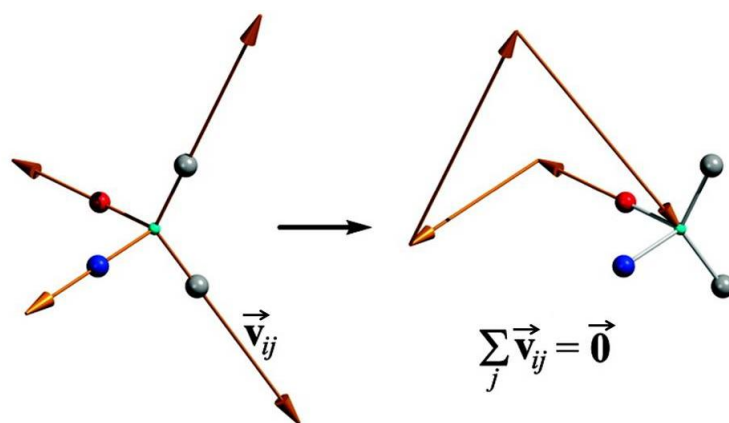


Figure 57. Représentation des vecteurs de valence de liaison dans le cas d'un cation lié à quatre anions du même type en géométrie tétragonale. La valeur de la somme des vecteurs de valence de liaison est nulle. [174]

Pour toutes les définitions que nous venons de présenter, la valence dépend uniquement de la longueur de la liaison. Certains auteurs se sont interrogés sur la nécessité de prendre en compte d'autres paramètres que la longueur dans l'expression de S_{ij} tels que l'environnement dans le cas des éléments à paire libre. Wang et Liebau [164, 165] se sont penchés sur cette question. Ils ont observé que la règle de la somme des valences de liaison n'est pas toujours respectée pour des cations à paire libre. Ils ont noté que plus l'environnement autour d'un cation i à paire libre était déformé, plus la somme des valences de liaison était importante. Ils ont alors proposé en 1996 une relation empirique pour le paramètre R_{ij} afin d'intégrer cette notion d'angle de liaisons dans la formule de Brown et Altermatt (Équation 3) :

$$R_{ij} = P \cdot \cos(\alpha_i) + Q$$

où α_i est la moyenne des angles (j-i-j) pour les liaisons i-j prises en compte pour le calcul de la valence de liaison. Le paramètre b est toujours fixé à 0,37 Å. P et Q sont des constantes propres à chaque paire d'ions. Nous nous sommes intéressés à 78 phases cristallisées à base de TeO_2 . Nous avons tracé sur la Figure 58, non pas les angles (O-Te-O) mais les angles (O - cœur Te - paire libre E) pour des distances Te-O inférieures à 3,0 Å afin d'observer l'effet de la paire libre sur le positionnement des ions O^{2-} . Cela représente 784 angles différents. Le nuage de points présente une certaine dispersion, plutôt large, particulièrement pour des distances inférieures à 2,0 Å mais l'angle (O - cœur Te - E) diminue clairement quand la distance Te-O augmente. Dans ces composés, l'environnement local est lié à la forte activité stéréochimique de la paire libre. Cette dernière joue un rôle sur les longueurs de

liaison et sur les angles de liaisons. L'intérêt porté par Wang et Liebau sur l'incorporation des angles de liaisons à l'expression de la valence de liaison est tout à fait compréhensible.

Néanmoins, leurs travaux ont été remis en question par un certain nombre d'auteurs [176-178]. La règle de la somme des valences de liaison est respectée si de nouveaux paramètres sont recalculés pour les couples d'ions. Sidey [178] a relevé l'importance d'ajuster les deux paramètres R_{ij} et b . Le non respect de la règle de la somme des valences de liaison soulevée par Wang et Liebau serait donc imputable à l'utilisation du paramètre b en tant que constante universelle. Cela serait cohérent avec la discussion suivante sur la mollesse des ions. Nous verrons au paragraphe III.3.4.a pourquoi, en plus de ces critiques, nous n'avons pas utilisé l'expression de Wang et Liebau dans notre modèle structural d'ordre local.

Nous avons voulu réétudier ce problème et donc voir si l'expression de Brown et Altermatt ainsi que les paramètres mis en jeu étaient satisfaisants dans le cas des cations Te^{4+} ou bien s'il était nécessaire de prendre en compte d'autres paramètres tels que les angles.

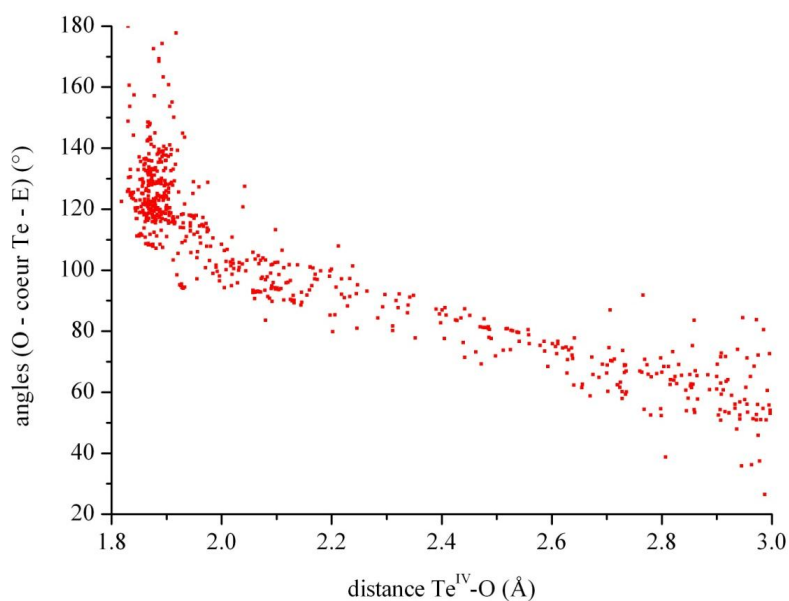


Figure 58. Angles (O - cœur Te - E) en fonction des distances $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ pour 78 phases cristallisées à base de TeO_2 .

Détermination des paramètres de l'expression de Brown et Altermatt

Comme nous l'avons dit, l'expression de Brown et Altermatt est de loin la plus utilisée. Nous allons ici discuter du problème de la détermination des paramètres empiriques R_{ij} et b . L'utilisation généralisée des valences de liaison pour la vérification des structures

cristallines a donné naissance à la détermination de ces paramètres de la part de nombreux auteurs. Cela découle généralement d'un besoin de connaître les paramètres d'une paire d'ions qui n'ont pas encore été déterminés ou qui ne sont pas fiables. D'une façon générale, ces paramètres sont ajustés de sorte que les déviations à la règle de la somme des valences de liaison soit les plus faibles possible en ayant sélectionné un nombre raisonnable de structures correctement déterminées. Ces structures sont généralement prises dans les bases de données Cambridge (organic) Crystallographic Database (CSD [179]) et l'Inorganic Crystal Structure Database (ICSD [41]). Dans l'approche de Brown et Altermatt [10, 11] la valeur de b est fixée à 0,37 Å et les valeurs de R_{ij} sont déterminées à l'aide de l'expression suivante :

$$R_{ij} = b \ln \left[\frac{V_{ij}}{\sum_j \exp\left(-\frac{d_{ij}}{b}\right)} \right]$$

avec V_i la valence formelle du cation i et d_{ij} la longueur de la j -ième liaison dans la sphère de coordination du cation. Dans la pratique, les valeurs de R_{ij} pour une paire donnée présentent des fluctuations dues aux incertitudes expérimentales au niveau des longueurs de liaison. Ce sont donc des valeurs moyennes qui sont tabulées. Si les valeurs de R_{ij} montrent une variation systématique avec le nombre de coordination ou l'état d'oxydation, une valeur différente de b devrait être testée jusqu'à la disparition de cette variation. Les paramètres de valence déterminés sont généralement utilisés avec un rayon de coupure de 3 Å au-delà duquel deux ions ne sont plus considérés comme liés. Comme la valence de liaison diminue exponentiellement avec la distance (Équation 3), il est souvent admis qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte les liaisons de la deuxième sphère de coordination, les valences de liaison calculées ne faisant que légèrement varier la somme des valences de liaison.

Un certain nombre d'études suggère que dans certains cas la valeur du paramètre b devrait être différente de 0,37 Å (*e.g.* les cations avec des paires libres : Krivovichev et Brown pour Pb^{2+} -O [177], Locock et Burns pour Tl^+ -O [180], Sidey pour Bi^{3+} -Br [181], Hu pour Pb^{2+} -ion halogénure [182] et les travaux d'Adams [183]). Adams [183] a montré que le paramètre b n'a aucune raison d'être une constante et que d'ailleurs sa valeur dépend du rayon de coupure choisi. En particulier, les paramètres déterminés en utilisant les deux premières sphères de coordination diffèrent de façon significative de ceux déterminés en utilisant

uniquement la première sphère de coordination. Par contre, le fait d'ajouter les sphères de troisième et quatrième coordinations ne modifie pas les paramètres. Cela a notamment été illustré avec le couple Li-O pour lequel les paramètres R_{ij} et b ont été affinés pour différents rayons de coupure. Comme on le voit sur la Figure 59, plus le rayon de coupure augmente, plus la valeur de b augmente et plus la valeur de R_{ij} diminue (Figure 59 (a) et (b)). La Figure 59 (c) montre que plus la valeur du rayon de coupure augmente, plus on s'approche de la règle de la somme des valences de liaison, cela jusqu'à environ 4 Å. Au-delà, la différence moyenne entre la somme des valences de liaison et la valence atomique demeure constante à 0,04 alors que la valeur est de 0,06 quand seule la première sphère de coordination est incluse. La Figure 59 (d) montre que les valences de liaison calculées pour des distances supérieures à 4 Å peuvent être considérées comme négligeables.

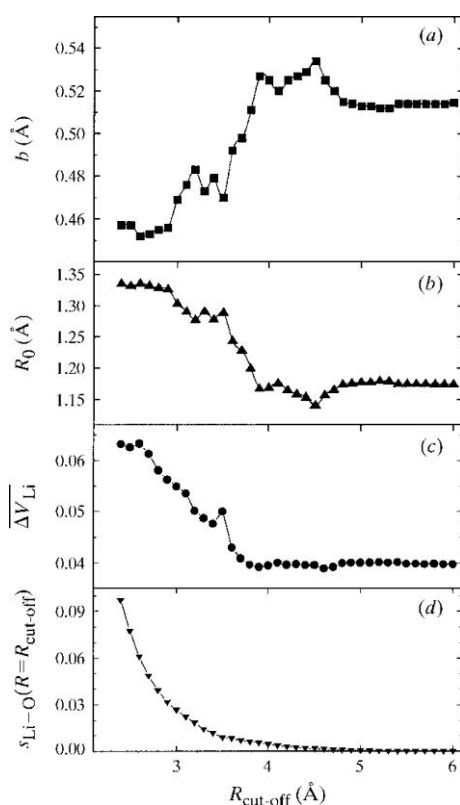


Figure 59. Conséquences des différents choix de rayon de coupure $R_{\text{cut-off}}$ sur les valeurs des paramètres de valence de liaison R_{ij} et b pour les liaisons Li-O. (a) valeur affinée de R_{ij} (noté R_0), (b) valeur affinée de b , (c) différence moyenne entre la valence atomique et la somme des valences de liaison avec les paramètres affinés selon $R_{\text{cut-off}}$, (d) valence de liaison calculée avec les paramètres correspondants selon $R_{\text{cut-off}}$. [183]

La valeur du rayon de coupure utilisée par Brown et Altermatt [10] (2,67 Å), et utilisée par la plupart des auteurs, correspond pour des liaisons Li-O à une valence de liaison de 0,04. Les résultats d'Adams, résumés dans le Tableau 13, montrent les différences avec les paramètres de Brown et Altermatt et l'importance du rayon de coupure.

R_{ij} (Å)	b (Å)	rayon de coupure (Å)	ΔV * (u.v.)	références
1,466	0,37	2,67	0,07	R_{Li-O} ajusté à la valeur de b fixée à 0,37 Å [10]
1,33	0,44	2,67	0,06	[183]
1,1525	0,515	4,2+	0,04	[183]

* ΔV : différence moyenne entre la somme des valences de liaison et la valence atomique du cation Li^+ .

Tableau 13. Valeurs des paramètres R_{ij} et b pour différents rayons de coupure pour les liaisons Li-O.

Pour Li-O, Adams prend une valeur de b égale à 0,515 Å au lieu de 0,37 Å. Plus important, il montre [183, 184] que les valeurs ainsi obtenues pour b peuvent être reliées, dans le cas des halogénures d'alcalin et les chalcogénures, au paramètre de la mollesse atomique σ défini par Parr et Pearson ([185]) :

$$\sigma = \frac{2}{EI - AE}$$

où EI est l'énergie d'ionisation et AE l'affinité électronique de l'ion. Il a montré que la valeur de b dépend de la différence entre la mollesse de l'anion et celle du cation. Cela concorde avec le constat que les cations durs ont tendance à se lier aux anions durs et que les cations mous ont tendance à se lier aux anions mous. Lorsque le cation et l'anion ont la même mollesse, Adams a montré que b a une valeur proche de 0,37 Å mais que cette valeur augmente jusqu'à 0,7 Å si la différence de mollesse dépasse $0,2 \text{ eV}^{-1}$ comme le montre la Figure 60. La mollesse du cation alcalin augmente de 0,04 à $0,12 \text{ eV}^{-1}$ de Li^+ à Cs^+ . La mollesse de l'anion augmente de 0,14 à $0,29 \text{ eV}^{-1}$ en allant de F^- à Te^{2-} .

Les paramètres de valence de liaison déterminés par Adams se trouvent sur internet [186].

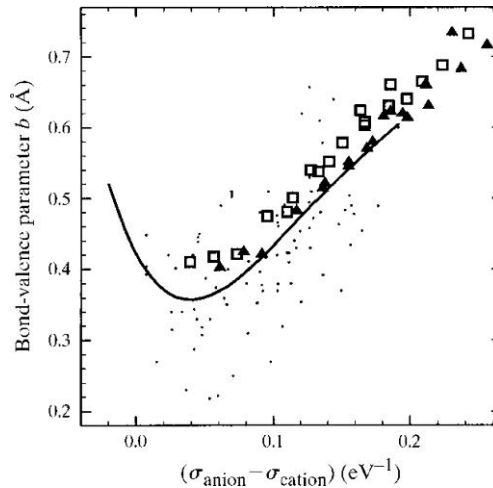


Figure 60. Valeur affinée de b en fonction de la différence des mollesses de l'anion et du cation. Les carrés représentent les halogénures d'alcalin, les triangles les chalcogénures d'alcalin et les points les valeurs relevées dans la littérature. La ligne est une courbe de tendance des points. Toutes les distances jusqu'à 6 Å ont été utilisées. [183]

Afin de comparer les deux jeux de paramètres proposés par Brown et Altermatt puis Adams, nous avons calculé les valences des 217 ions Te^{4+} non équivalents dans les 100 composés à base de TeO_2 . La distribution et les résultats des valences se trouvent dans la Figure 61 et le Tableau 14 respectivement. Les valences obtenues avec les paramètres d'Adams sont plus proches de la valence idéale de 4,0 Å. Néanmoins, les valeurs calculées sont légèrement inférieures à 4,0 Å, contrairement aux valeurs calculées avec les paramètres de Brown qui sont légèrement supérieures à 4,0 Å. Ces résultats montrent la difficulté, dans le cas des liaisons Te-O, à trouver une expression de sorte à calculer une somme de valences de liaison de +4 pour l'ion Te^{4+} . Dans la suite de ce travail, nous calculerons les valences à la fois avec les paramètres de Brown et ceux d'Adams.

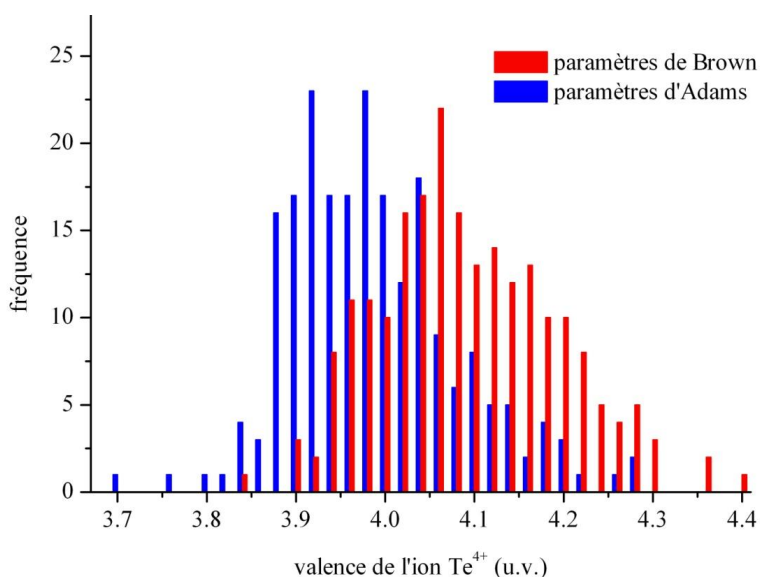


Figure 61. Distribution des valences calculées avec les paramètres de Brown et d'Adams des 217 ions Te^{4+} non équivalents dans les 100 phases cristallisées à base de TeO_2 .

valence Te^{IV}	paramètre R_{ij} (Å)	paramètre b_{ij} (Å)	distance de coupure (Å)	moyenne (u.v.)	minimum (u.v.)	maximum (u.v.)	écart type (u.v.)
Brown	1,977	0,37	3,0	4,082	3,830	4,392	0,100
Adams	1,9529	0,401	5,5	3,978	3,681	4,279	0,095

Tableau 14. Résultats des valences calculées avec les paramètres de Brown et d'Adams des 217 ions Te^{4+} non équivalents dans les 100 phases cristallisées à base de TeO_2 .

III.1.2. Bases théoriques du concept de valence

Le succès du concept empirique de la valence de liaison a donné lieu à quelques tentatives pour donner à ce dernier une base théorique.

L'une des approches est due à Mohri [187]. Celui-ci a montré que les valences de liaison pouvaient être assimilées aux ordres de liaison calculés à partir de la « spin-coupling matrix theory » définie par Okada et Fueno [188, 189]. La somme des ordres de liaison obtenue autour d'un atome donné est égale à la valence atomique *i.e.* permet de retrouver la règle de la somme des valences de liaison. Notons ici que les travaux de Mohri portent uniquement sur des composés covalents. Bien que semblant intéressante, cette définition

semble inapplicable aux cas que nous avons étudiés, comme nous allons le voir au paragraphe III.2.

L'autre approche à laquelle nous nous sommes intéressés plus en détail est due à Brown et à ses collaborateurs [10, 11, 13, 162, 169, 170, 177, 190-209].

En 1930, Bragg [210] a mentionné que la valence électrostatique selon Pauling [152] pouvait être décrite par les lignes de champ électrostatique et a noté que ces lignes représentant E_{Madelung} devaient être les plus courtes possibles pour ne pas se croiser. Cette idée ne sera approfondie qu'en 1999 avec les travaux de Preiser *et al.* [206] auxquels Brown a participé. Ils ont calculé des flux de liaison dont les valeurs sont proches de celles des valences de liaison expérimentales pour des structures non contraintes.

Toutes les lignes de champ qui partent d'une charge positive se terminent sur une des charges négatives les plus proches et *vice versa*. L'ensemble des lignes reliant deux charges i et j définit une région de l'espace qui représente un lien électrostatique entre ces charges. Les limites qui séparent ces régions liantes ne sont traversées par aucun flux électrique. Par conséquent le champ de Madelung partitionne l'espace en un ensemble de régions liantes localisées et séparées par des frontières à flux nul. Une région liante, qui peut être identifiée comme une liaison chimique, est caractérisée par un flux électrostatique Φ_{ij} qui lie deux ions i et j :

$$\Phi_{ij} = \int E_{\text{Madelung}} \cdot dS$$

Les flux doivent obéir au théorème de Gauss autour de chaque ion :

$$\sum_j \Phi_{ij} = \oint E_{\text{Madelung}} \cdot dS = \frac{\sum_j q_{ij}}{\epsilon_0}$$

où la somme est réalisée sur toutes les liaisons connectées à la charge Q_i et l'intégration est faite sur une surface fermée englobant Q_i . La charge Q_i est exprimée en coulomb et la permittivité du vide ϵ_0 est fixée à 1. Ainsi l'équation précédente donne :

$$\Phi_i = \sum_j \Phi_{ij} = \oint E_{\text{Madelung}} \cdot dS = \sum_j q_{ij} = Q_i$$

Le nombre de coordination d'un ion est ainsi précisément défini comme le nombre d'ions voisins liés par un flux électrostatique à l'ion central.

La Figure 62 représente les lignes de champ dans le plan (110) du rutile TiO_2 d'après les travaux de Preiser *et al.* Nous constatons que les lignes partant d'un ion Ti^{4+} se terminent

toutes sur les ions O^{2-} voisins. Cela indique, malgré le rôle des forces coulombiennes, le caractère local marqué des liaisons.

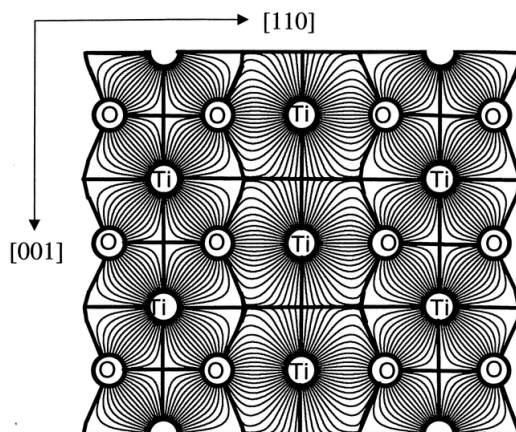


Figure 62. Représentation du champ de Madelung du rutile TiO_2 (ICSD 202240) dans le plan (110). Les lignes fines représentent les lignes de champ et les lignes épaisses représentent les limites à flux nul qui partitionnent l'espace en liaisons. [206]

Le modèle de la valence de liaison peut être étendu en notant qu'une liaison chimique est un condensateur électrique composée de deux charges égales et opposées liées par un flux électrostatique. Les liaisons peuvent donc être remplacées par des condensateurs électriques et le réseau est ainsi transformé en un circuit électrique capacitif (Figure 63).

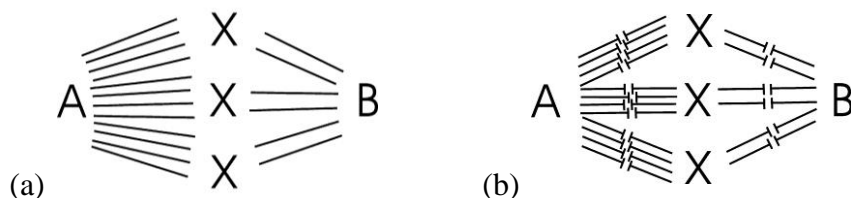


Figure 63. (a) Schématisation de la pérovskite ABX_3 . (b) Schématisation d'un circuit électrique capacitif appliqué à la pérovskite ABX_3 . [207]

Cela permet aux flux de liaison Φ_{ij} , égaux aux charges q_{ij} des plaques du condensateur, d'être calculés à partir des valences atomiques (charges Q_i) en utilisant les deux lois de Kirchhoff appropriées à un circuit capacitif. La première loi (la loi des nœuds) indique que la somme de toutes les charges du condensateur q_{ij} à un nœud est égale à la charge Q_i sur le nœud (dans ce cas, la charge atomique V_i). Cette loi est équivalente à la règle de la somme des valences de liaison donnée dans l'Équation 2 et est respectée à la fois par les flux de liaison et les valences de liaison théoriques en toutes circonstances.

$$\sum_j q_{ij} = Q_i = \sum_j s_{ij} = V_i$$

Le potentiel P_{ij} à travers un condensateur de capacité C_{ij} est lié à la charge du condensateur q_{ij} par :

$$P_{ij} = \frac{q_{ij}}{C_{ij}} = \frac{\Phi_{ij}}{C_{ij}}$$

La seconde loi (la loi des mailles) indique que la somme de tous les potentiels autour de n'importe quelle boucle est égale à zéro :

$$\sum_{boucle} P_{ij} = \sum_{boucle} \frac{\Phi_{ij}}{C_{ij}} = 0$$

où chaque boucle est composée d'un certain nombre de liaisons et le flux de chaque liaison est considéré comme positif ou négatif. Il est positif si le flux part d'un cation vers un anion et négatif s'il part d'un anion vers un cation. En supposant que toutes les capacités sont égales, la deuxième loi de Kirchhoff devient alors la règle d'égalité valence (equal valence rule). Cette règle indique que la valence de liaison est établie en supposant que la valence d'un ion est répartie aussi uniformément que possible entre les liaisons qu'il forme. Elle est respectée quand la somme de toutes les valences de liaison réalisée autour d'une boucle est nulle :

$$\sum_{boucle} s_{ij} = 0 \quad \text{Équation 4}$$

Dans tous les cas, la loi des nœuds est équivalente à la règle de la somme des valences de liaison. Néanmoins, la loi des mailles n'est équivalente à la règle d'égalité valence que si toutes les capacités sont égales *i.e.* si les liaisons ne présentent pas de caractère iono-covalent mixte. Il est alors possible d'écrire la relation associant une valence de liaison s_{ij} à un flux de liaison Φ_{ij} dont les lignes de champ partent du cation i se terminent sur le même anion j :

$$s_{ij} = \Phi_{ij} \quad \text{Équation 5}$$

Remarque sur l'utilisation du concept de la valence électrostatique dans le cas de solides iono-covalents : le modèle électrostatique de la liaison covalente

Comme le précise Brown [207], bien que ce développement repose sur la théorie électrostatique appliquée à des interactions entre ions de charge formelle, le concept de la valence de liaison n'est pas restreint aux liaisons ioniques. Il dépend uniquement du nombre d'électrons impliqué dans les liaisons et non pas de leur distribution. Dans une liaison

ionique, les lignes de flux partent d'un cation et se terminent sur les anions (Figure 64 (a)). Le cation et l'anion engagent le même nombre d'électrons pour former une liaison. Le flux de liaison est donc égal à deux fois le nombre total d'électrons impliqués dans la liaison.

Pour une liaison covalente, il suffit de créer une pseudo-charge négative représentant les électrons engagés dans la liaison entre deux atomes. Les atomes deviennent quant à eux des charges positives. (Figure 64 (b)). Les lignes de flux partent alors des charges positives et se terminent sur les charges négatives.

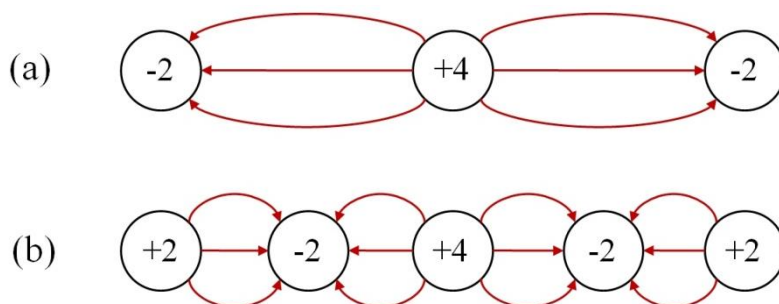


Figure 64. Schématisation du flux de liaison dans le cas d'un cation (charge +4) lié à deux anions (charge -2). (a) La conception ionique : le flux part du cation et se termine sur l'anion. (b) La conception covalente : le flux part de deux pseudo-charges positives et se termine sur une pseudo-charge négative située à mi-distance.

La localisation des électrons dans la liaison n'influe pas sur la valeur du flux de liaison. Par conséquent, le caractère ionique ou covalent d'une liaison n'influe pas sur le flux de liaison.

Ce concept donne une description empirique de tous les types de liaisons polaires *i.e.* des liaisons entre ions d'électronégativité différente. Dans chaque liaison, l'ion avec l'électronégativité la plus petite est appelé le cation et celui avec l'électronégativité la plus grande l'anion. Ces termes de « cation » et d'« anion » sont donc des dénominations. Les valences des cations et anions satisfont le principe de l'électronéutralité :

$$\sum V_i = 0$$

où la somme porte sur tous les ions dans l'unité de formule. Cela signifie que la valence d'un cation est égale au nombre de ses électrons de valence utilisés dans la liaison et la valence d'un anion est égale au nombre de trous d'électrons de valence (au signe négatif près). Les cations possèdent donc une valence positive et les anions une valence négative.

Remarque sur l'influence de la paire libre : structures contraintes électroniquement

Le flux électrostatique fournit donc un cadre théorique rigoureux à la valence de liaison. Il a été montré que la valence de liaison obtenue par les lois de Kirchhoff est semblable au flux de liaison, sauf dans le cas de structures contraintes [206]. Dans ces dernières, les valences de liaison expérimentales respectent la règle de la somme des valences de liaison (Équation 2) mais ne respectent pas la règle d'égale valence (Équation 4), autrement dit la seconde loi de Kirchhoff. Dans ce contexte, on appelle structures contraintes des structures qui présentent des anisotropies électroniques (*e.g.* les distorsions Jahn-Teller [211] autour de métaux de transition et l'activité stéréochimique des paires libres autour de certains éléments chimiques), des répulsions cation-cation ou anion-anion (*e.g.* dans les liaisons hydrogène [201]) et des structures incommensurables (*e.g.* dans les composés en couche de type pérovskite).

Nous avons voulu vérifier cela en nous intéressant à 25 structures (10 structures non contraintes et 15 structures contraintes). Nous avons appliqué une méthode de calcul de flux que nous avons développée et qui donne des résultats concordants avec ceux de Preiser *et al.* [206]. La description et la validation de notre méthode sont données plus tard aux paragraphes III.3.1 et III.3.2 respectivement. Celle-ci a tout d'abord été appliquée aux 10 structures non contraintes. Nous avons obtenu 173 valeurs flux de liaison Φ_{ij} pour 15 paires d'ions différentes. Ces valeurs ont été comparées aux valeurs des valences de liaison calculées à la fois avec les paramètres de Brown et d'Adams (Figure 65). Nous constatons que les flux Φ_{ij} calculés à partir de notre méthode sont en bon accord avec les valences de liaison s_{ij} empiriques. En tenant compte des paramètres de Brown, la droite de régression passe par l'origine et les coefficients directeur et de régression sont de 0,944 et 0,994. Pour les valences de liaison calculées avec les paramètres d'Adams, ces coefficients sont de 0,973 et 0,993 respectivement. Les valences de liaison calculées avec les paramètres d'Adams sont en meilleure concordance avec les flux que nous calculons. Ces résultats nous permettent de penser que les paramètres de valence de liaison attribués par Adams sont légèrement plus satisfaisants que ceux de Brown. Le point important est que nous avons vérifié que la valence de liaison peut bien être assimilée au flux de liaison dans des structures non contraintes.

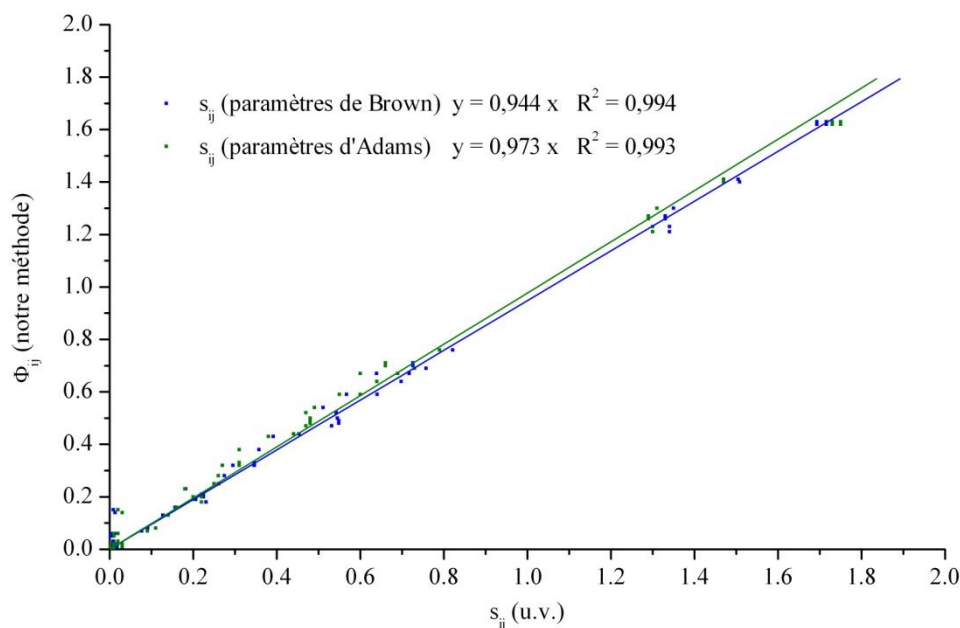


Figure 65. Flux de liaison calculés selon notre méthode en fonction des valences de liaison calculées avec les paramètres de Brown et d'Adams dans des structures non contraintes.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux 15 structures contraintes. Notons que tous les types de contrainte cités ci-dessus sont présents dans ces structures, et pas uniquement la contrainte électronique d'élément à paire libre. Nous avons obtenu 262 valeurs de flux de liaison Φ_{ij} pour 24 paires d'ions différents. Nous remarquons une plus forte dispersion des valeurs qui indiquent que les flux calculés ne correspondent plus complètement aux valences empiriques (Figure 66). En effet, en considérant les paramètres de Brown, les coefficients directeur et de régression sont de 0,849 et 0,904 et en considérant les paramètres d'Adams, ils sont de 0,913 et 0,926 respectivement. Comme il est expliqué précédemment, le fait que les structures soient contraintes empêche bien la règle d'égal valence (Équation 4) d'être respectée. Le problème est donc que les capacités de liaison ne doivent plus être toutes équivalentes.

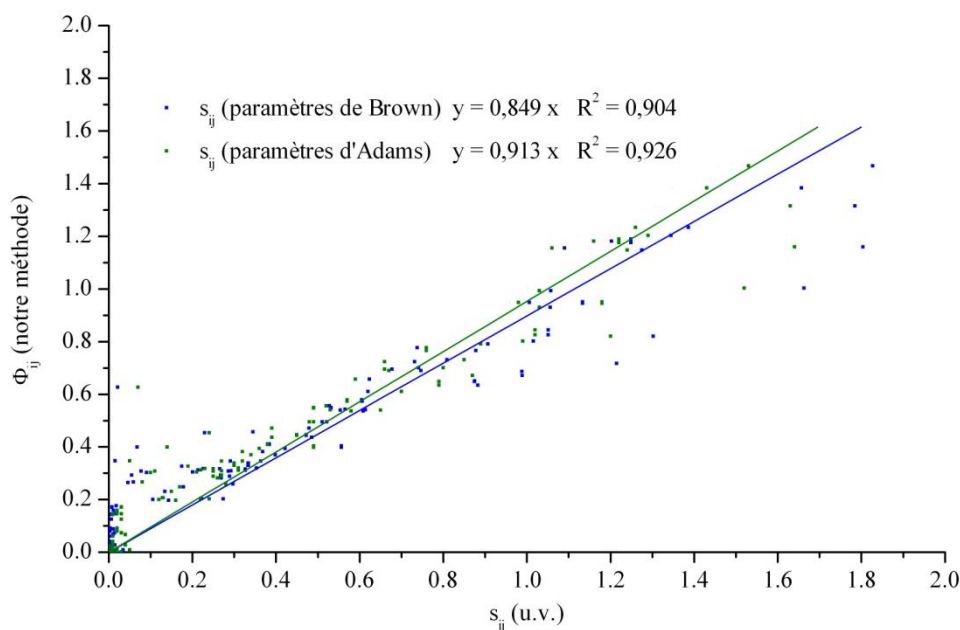


Figure 66. Flux de liaison calculés selon notre méthode en fonction des valences de liaison calculées avec les paramètres de Brown et d'Adams dans des structures contraintes.

La présence de ces contraintes peut donc, en principe, être modélisée en attribuant des capacités de liaison qui ne sont pas toutes égales. Le problème est de déterminer quelles valeurs leur attribuer. Les valeurs des capacités C_{ij} dépendent de la distribution spatiale des charges. C'est pourquoi le calcul du flux de liaison requiert une connaissance exacte de la structure électronique. Nous verrons par la suite que ce problème se pose dans nos composés (paragraphe III.3.4).

Dans leur article, Preiser *et al.* [206] ont énoncé le fait que donner des valeurs judicieuses à ces capacités de liaison suffirait sûrement à calculer des valeurs de flux égales à celles des valences. Ils ont également émis l'idée, dans le cas de structures contraintes électroniquement par des éléments à paire libre, de décomposer un atome à paire libre en multipôles avec un cœur et sa paire libre. Ils ont ainsi évoqué le fait que de prendre en compte l'effet stérique d'une paire libre devait influencer sur les valeurs de flux. Cependant, ils n'ont pas adapté leur méthode à un tel modèle cœur – paire libre, leur justification étant le problème de positionnement de cette paire libre puisque ce dernier doit selon eux avoir une importance capitale sur les valeurs des flux. Nous verrons au paragraphe III.3.4 que ce n'est pas le cas. De notre côté, la méthode de localisation mise en place au Chapitre II nous a donc permis d'approfondir ce travail en considérant cet effet stérique de la paire libre E dans les composés tellurites lors du calcul du flux. Nous avons donc utilisé un modèle cœur-E : un pseudo-cation (le cœur du cation) avec une charge positive et un pseudo-anion (la paire libre E) avec une

charge négative (Figure 66). Le flux attendu de la pseudo-liaison créée entre le cœur du cation et sa paire libre doit donc être égal à la charge positive de la paire libre. La paire libre a été positionnée grâce à notre méthode de localisation (paragraphe II.3).

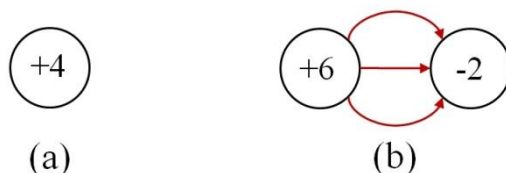


Figure 67. (a) cation avec une charge +4. (b) modélisation du cation avec un cœur (charge +6) et sa paire libre (charge -2). Le flux attendu de la pseudo-liaison est +2.

III.2. Calcul de la valence à partir de l'ordre de liaison

Nous présentons succinctement nos travaux basés sur ceux de Mohri dans lesquels nous avons voulu calculer les ordres de liaison d'Okada. Le programme General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS [212]) a été utilisé. Comme ce programme fonctionne avec des composés moléculaires et non des structures périodiques, nous avons étudié l'anion $[\text{TeO}_4]^{4-}$, des clusters de type $(\text{TeO}_2)_n$ (avec n un entier allant jusqu'à 10), des clusters extraits de composé contenant un oxyde modificateur, ainsi que les mêmes composés avec l'ajout d'atomes H au niveau des atomes O terminaux pour neutraliser leur charge. Nous avons calculé les ordres de liaison de 600 liaisons Te-O présentes dans 124 environnements d'atomes de tellure et les avons comparés aux valences de liaison calculées avec les paramètres de Brown et d'Adams (Figure 68).

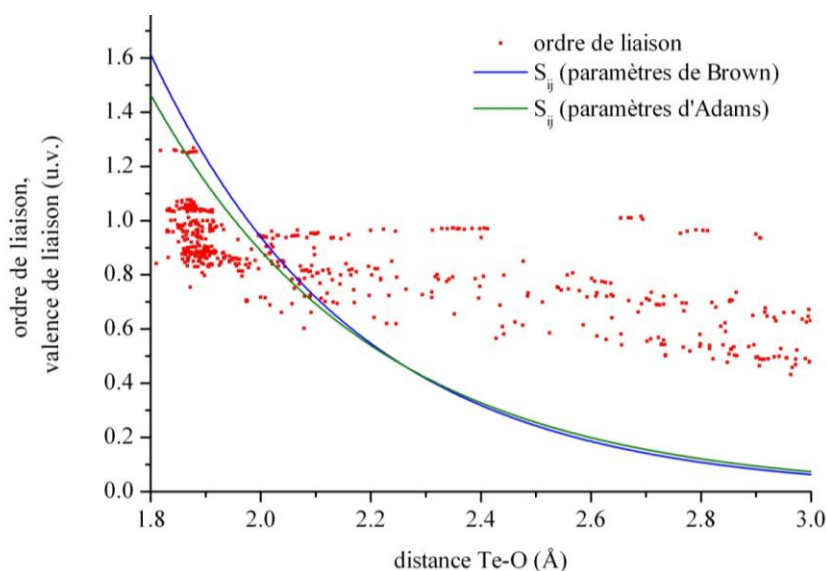


Figure 68. Comparaison des ordres de liaison obtenus avec GAMESS avec les valences de liaison calculées avec les paramètres de Brown et d'Adams pour 600 liaisons Te^{IV} -O dans 124 environnements différents.

Nous pouvons noter que les ordres de liaison diffèrent des valences de liaison. Tout d'abord, les ordres de liaison calculés présentent une forte dispersion pour une distance donnée (ils peuvent par exemple varier de 0,65 jusqu'à 0,95 pour une distance de 2,1 Å). Ensuite, pour les atomes de tellure, les sommes des ordres de liaison calculés sont en moyenne de 3,6, ce qui est bien inférieur à la valence de 4. Enfin, l'évolution avec la distance Te-O est surprenante : ils ne diminuent que légèrement avec la distance. Si nous prenons par exemple les distances courtes équatoriales (1,879 Å) et intermédiaires axiales (2,121 Å) que l'on trouve dans TeO_2 - α , les valences de liaison calculées avec les paramètres de Brown et d'Adams sont autour de 1,3 et 0,7 ; les ordres de liaison sont quant à eux autour de 0,95 et 0,8 correspondant à des forces de liaisons quasiment égales ce qui est peu probable. La valeur minimale d'ordre de liaison a été calculée à 0,45 pour une distance de 3 Å alors que la valence de liaison peut être considérée comme négligeable. Nous pouvons penser que le calcul des ordres de liaison n'est ici adapté qu'aux molécules et aux clusters présentant uniquement des liaisons covalentes, ce qui constitue un cas bien différent de nos composés iono-covalents. L'ensemble de ces résultats n'étant pas concluants, nous n'avons pas souhaité pousser l'utilisation de ce concept dans la suite de ce travail.

III.3. Calcul de la valence avec le flux électrostatique

Nous allons maintenant présenter les résultats de notre étude sur la valence de liaison dans le cas d'éléments à paire libre en utilisant le concept de flux électrostatique pour le calcul de la valence. Nous allons tout d'abord présenter le programme que nous avons développé pour calculer les flux électrostatiques. Ce programme permet la prise en compte de multipôles pour décrire les éléments à paire libre. Des cœurs cationiques et des paires libres, décrivant les atomes de tellure, sont ainsi intégrés au modèle sous forme de charges quasi-punctuelles. Il permet également l'incorporation de la densité électronique obtenue par DFT. La décomposition des atomes en cœurs cationiques et en paires libres n'est donc plus nécessaire au modèle car la distribution de la densité électronique décrit d'elle-même les contraintes présentes dans les structures. Voulant incorporer des multipôles ou la densité électronique, il a été nécessaire d'écrire notre propre programme de calcul de flux de liaison.

III.3.1. Description de la méthode

Déterminer les lignes de champ électrostatique nécessite de pouvoir calculer en tout point le potentiel électrique correspondant à une distribution de charges donnée. Travaillant avec un système périodique, les calculs sont limités à une maille. On utilise des conditions périodiques pour la résolution de l'équation de Poisson (Équation 6). Afin de limiter les temps de calcul, le potentiel électrique est pré-calculé sur une grille de points construite à partir de la maille cristalline de paramètres $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$. Cette grille est définie par n_X points selon a , n_Y points selon b et n_Z points selon c , n_X , n_Y et n_Z étant des nombres entiers de sorte que la distance entre deux points soit proche de $0,02 \text{ \AA}$. Le passage du potentiel calculé à chaque point de la grille à une fonction continue de l'espace est alors obtenu par interpolation trilineaire. Cette méthode d'interpolation nécessite 8 points dont les potentiels sont connus autour du point de coordonnées (x, y, z) dont on cherche à interpoler le potentiel (Figure 69).

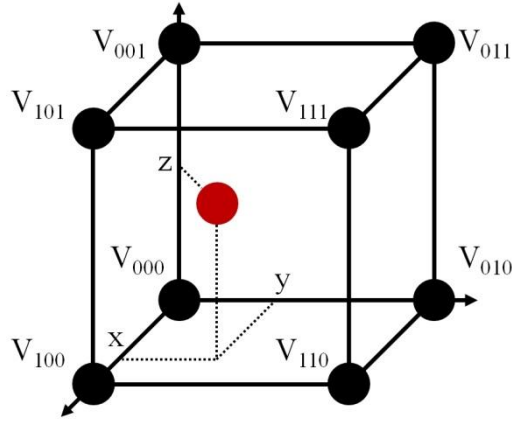


Figure 69. Schématisation de l'interpolation trilinéaire. Les potentiels des 8 points noirs sont connus. On souhaite interpoler le potentiel du point rouge aux coordonnées (x, y, z) . Les valeurs de x, y et z sont comprises entre 0 et 1.

$$\begin{aligned} x_d &= x - \lfloor x \rfloor \\ y_d &= y - \lfloor y \rfloor \\ z_d &= z - \lfloor z \rfloor \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i_1 &= (1 - z_d) \cdot V_{\lfloor x \rfloor, \lfloor y \rfloor, \lfloor z \rfloor} + z_d \cdot V_{\lfloor x \rfloor, \lfloor y \rfloor, \lceil z \rceil} \\ i_2 &= (1 - z_d) \cdot V_{\lfloor x \rfloor, \lceil y \rceil, \lfloor z \rfloor} + z_d \cdot V_{\lfloor x \rfloor, \lceil y \rceil, \lceil z \rceil} \\ j_1 &= (1 - z_d) \cdot V_{\lceil x \rceil, \lfloor y \rfloor, \lfloor z \rfloor} + z_d \cdot V_{\lceil x \rceil, \lfloor y \rfloor, \lceil z \rceil} \\ j_2 &= (1 - z_d) \cdot V_{\lceil x \rceil, \lceil y \rceil, \lfloor z \rfloor} + z_d \cdot V_{\lceil x \rceil, \lceil y \rceil, \lceil z \rceil} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_1 &= (1 - y_d) i_1 + y_d i_2 \\ w_2 &= (1 - y_d) j_1 + y_d j_2 \end{aligned}$$

$$V = (1 - x_d) w_1 + x_d w_2$$

Le résultat de l'interpolation trilinéaire est indépendant de l'ordre dans lequel sont réalisées les étapes par rapport aux trois axes. La valeur pondérée des 8 points qui l'entourent est prise en compte *i.e.* plus le point est proche d'un sommet plus ce sommet compte dans la pondération.

Afin de calculer le potentiel, chaque charge ionique ponctuelle est remplacée par une densité de charge à distribution multinormale de dimension 3 (pour éviter de calculer des valeurs de potentiel infinies), ce qui permet d'attribuer à chaque point de la grille se situant au voisinage d'une charge une valeur de densité de la façon suivante. La distance entre la position expérimentale de la charge ionique ponctuelle et chaque point de la grille est calculée. Si cette

distance est inférieure à 0,05 Å, le point de la grille est conservé. Cette étape est réalisée en tenant compte des conditions de périodicité du cristal. Pour une charge, le nombre de points distants de moins de 0,05 Å est d'environ 80, ce nombre variant selon la position expérimentale de la charge considérée. Lorsque ces points ont été répertoriés, une charge q_i leur est attribuée. Cette distribution est faite selon la loi normale :

$$q_p = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(d_p - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

où d_i est la distance entre le point de la grille considéré p et la position expérimentale de l'ion, q_p est la charge portée par le point p , μ est l'espérance mathématique (fixée à 0) et σ est l'écart type (fixé à 0,005 Å).

La distribution complète pour une charge ponctuelle est faite de telle sorte que la somme des charges q_p associées à chaque point p soit égale à la charge totale Q_i de l'ion. Le remplacement des charges ioniques ponctuelles par des densités de charge (charges quasi-ponctuelles) respecte donc l'électroneutralité du cristal.

Pour calculer le potentiel électrique dans le cristal, nous utilisons l'équation de Poisson :

$$\Delta V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \text{Équation 6}$$

avec ρ la densité électronique, ϵ_0 la permittivité du vide et ΔV le laplacien appliqué au potentiel. Au point p de la grille, la densité électronique vaut :

$$\rho_p = q_p \cdot \frac{nX \cdot nY \cdot nZ}{V_{maille}}$$

Le laplacien appliqué au potentiel dans une maille quelconque est :

$$\begin{aligned} \Delta V &= g^{00} \frac{\delta^2 V(x, y, z)}{\delta x^2} + g^{01} \frac{\delta^2 V(x, y, z)}{\delta x \delta y} + g^{02} \frac{\delta^2 V(x, y, z)}{\delta x \delta z} \\ &+ g^{10} \frac{\delta^2 V(x, y, z)}{\delta y \delta x} + g^{11} \frac{\delta^2 V(x, y, z)}{\delta y^2} + g^{12} \frac{\delta^2 V(x, y, z)}{\delta y \delta z} \\ &+ g^{20} \frac{\delta^2 V(x, y, z)}{\delta z \delta x} + g^{21} \frac{\delta^2 V(x, y, z)}{\delta z \delta y} + g^{22} \frac{\delta^2 V(x, y, z)}{\delta z^2} \\ \Delta V &= g^{00} \frac{\delta^2 V(x, y, z)}{\delta x^2} + g^{11} \frac{\delta^2 V(x, y, z)}{\delta y^2} + g^{22} \frac{\delta^2 V(x, y, z)}{\delta z^2} \\ &+ 2g^{01} \frac{\delta^2 V(x, y, z)}{\delta x \delta y} + 2g^{20} \frac{\delta^2 V(x, y, z)}{\delta x \delta z} + 2g^{12} \frac{\delta^2 V(x, y, z)}{\delta y \delta z} \end{aligned}$$

où les termes g^{uv} sont les coefficients du tenseur métrique inverse. En approximant les dérivées partielles par des différences finies, le laplacien appliqué au potentiel devient :

$$\begin{aligned}
\Delta V = & g^{00} \frac{V(x+ha, y, z) - 2V(x, y, z) + V(x-ha, y, z)}{h_a^2} \\
& + g^{11} \frac{V(x, y+hb, z) - 2V(x, y, z) + V(x, y-hb, z)}{h_b^2} \\
& + g^{22} \frac{V(x, y, z+hc) - 2V(x, y, z) + V(x, y, z-hc)}{h_c^2} \\
& + 2g^{01} \frac{V(x+ha, y+hb, z) - V(x+ha, y-hb, z) - V(x-ha, y+hb, z) + V(x-ha, y-hb, z)}{4.h_a.h_b} \\
& + 2g^{02} \frac{V(x+ha, y, z+hc) - V(x+ha, y, z-hc) - V(x-ha, y, z+hc) + V(x-ha, y, z-hc)}{4.h_a.h_c} \\
& + 2g^{12} \frac{V(x, y+hb, z+hc) - V(x, y+hb, z-hc) - V(x, y-hb, z+hc) + V(x, y-hb, z-hc)}{4.h_b.h_c}
\end{aligned}$$

avec h_a , h_b et h_c des valeurs proches de $0,02 \text{ \AA}$.

Le potentiel à chaque point est initialisé à zéro. En considérant les conditions de périodicité du cristal et les charges q_p attribuées à l'étape précédente, le potentiel à chaque point p est alors calculé de façon itérative jusqu'à ce que la plus grande différence entre le potentiel calculé à l'itération t et celui calculé à l'itération $t+1$ soit inférieur à une précision choisie à 10^{-10} V . Cela est réalisé sur les $nX.nY.nZ$ points de la grille.

Détermination de la surface équipotentielle de départ

Pour calculer le flux Φ_{ij} allant d'un cation i à un anion j , on détermine tout d'abord une surface équipotentielle englobant la charge du cation. Nous avons utilisé pour cela un système de coordonnées sphériques (r, θ, φ) avec $0 \leq \theta \leq \pi$ et $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, l'origine du repère étant placé au centre du cation. La surface équipotentielle est déterminée tous les deux degrés selon θ (soit 90 points pour $0 \leq \theta \leq \pi$) et φ (soit 180 points pour $0 \leq \varphi \leq 2\pi$). Cela représente un total de 16200 points. La troisième coordonnée r est elle déterminée par dichotomie jusqu'à ce que le potentiel $V(r, \theta, \varphi)$ soit égal au potentiel cherché avec une précision que nous avons fixée à 10^{-15} V .

Calcul du flux de la surface équipotentielle

Pour chacun des 16200 points de la surface équipotentielle, un flux Φ_k est calculé :

$$\Phi_k = \int \vec{E} \cdot \vec{n} \cdot dS$$

où \vec{E} représente le champ électrostatique, \vec{n} la normale à la surface équipotentielle et dS la portion de la surface équipotentielle attribuée au point k (Figure 70). \vec{E} et \vec{n} sont dans la même direction et \vec{n} est un vecteur unitaire donc :

$$\vec{E} \cdot \vec{n} = \|\vec{E}\| \cdot \|\vec{n}\| \cdot \cos(\vec{E} \cdot \vec{n}) = \|\vec{E}\| \cdot 1 \cdot 1 = E$$

Le champ électrostatique est lié au potentiel électrique :

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}V} = -\left[\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial x}, \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial y}, \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial z} \right] \quad \text{Équation 7}$$

La portion de la surface équipotentielle dS est liée à la portion de la surface ΔS d'une sphère par :

$$dS = \frac{\Delta S}{\vec{u} \cdot \vec{n}} = \frac{r^2 \Delta \theta \cdot \Delta \varphi \cdot \sin \theta}{\vec{u} \cdot \vec{n}}$$

avec \vec{u} la normale à la portion de la surface de la sphère ΔS . \vec{u} est un vecteur unitaire. Le produit scalaire $\vec{u} \cdot \vec{n}$ est égal à :

$$\vec{u} \cdot \vec{n} = (\|\vec{u}_x\| \cdot \|\vec{n}_x\|) + (\|\vec{u}_y\| \cdot \|\vec{n}_y\|) + (\|\vec{u}_z\| \cdot \|\vec{n}_z\|)$$

Le flux total Φ_i pour un cation i est obtenu en faisant la somme des flux Φ_k calculés pour chacun des points k :

$$\Phi_i = \sum_k \Phi_k = \sum_k \left(E_k \frac{r_k^2 \cdot \Delta \theta_k \cdot \Delta \varphi_k \cdot \sin \theta_k}{\vec{u} \cdot \vec{n}} \right)$$

Ensuite, le calcul de la charge Q_i autour du cation i est réalisé pour vérifier le théorème de Gauss :

$$Q_i = \frac{\Phi_i}{\epsilon_0}$$

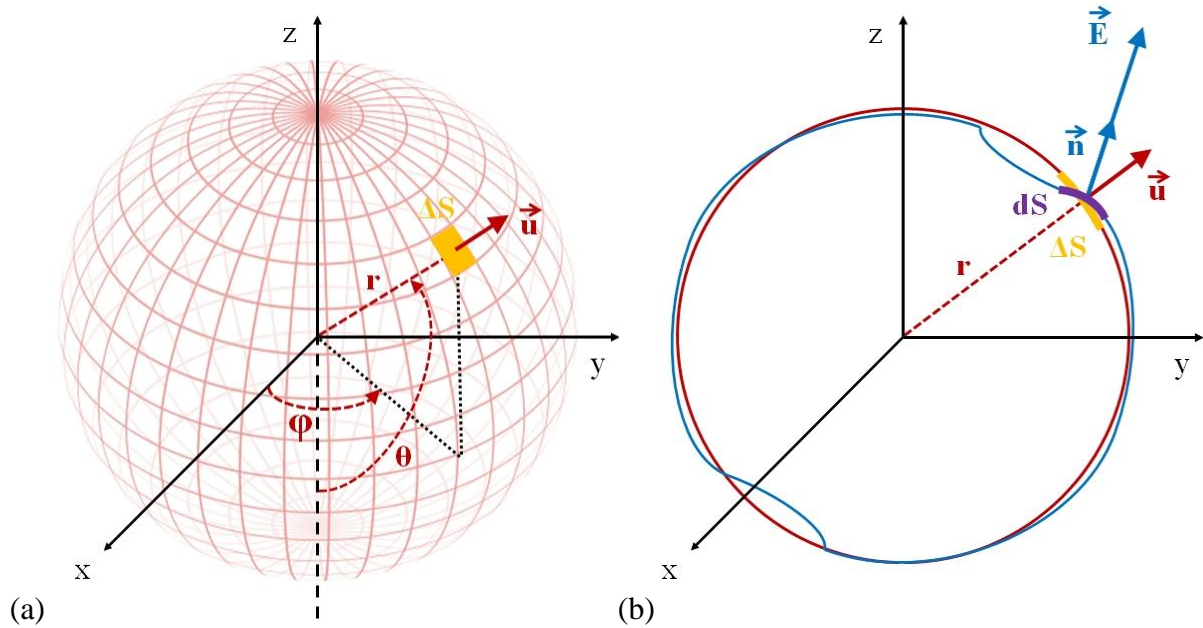


Figure 70. (a) Schéma de la sphère quadrillée par les 16200 points. ΔS (en orange) est une portion de surface associée à un point localisé aux coordonnées (r, θ, φ) . (b) Schéma de la surface de la sphère (en rouge) et de la surface équipotentielle (en bleu). ΔS (en orange) est la même portion de surface de la sphère que sur le schéma (a) et dS (en violet) est une portion de la surface équipotentielle du sphéroïde associée au même point de coordonnées (r, θ, φ) .

Détermination des lignes de champ

Une fois que le théorème de Gauss a été vérifié, nous nous intéressons aux lignes de champ. Pour cela, un des 16200 points de la surface équipotentielle est pris en compte. A partir de la valeur de son potentiel, son gradient est calculé. Pour cela, un système de coordonnées cartésiennes est établi. Les coordonnées cartésiennes du point k de la surface équipotentielle sont (x, y, z) . Les 6 points l'englobant ont pour coordonnées : $(x+\varepsilon, y, z)$, $(x-\varepsilon, y, z)$, $(x, y+\varepsilon, z)$, $(x, y-\varepsilon, z)$, $(x, y, z+\varepsilon)$, $(x, y, z-\varepsilon)$ où ε est une distance fixée arbitrairement à $0,005 \text{ \AA}$. Les potentiels de ces 6 points sont calculés par interpolation trilineaire. Le gradient de potentiel a pour composantes :

$$\begin{aligned} \text{grad}_x &= \frac{V(x+\varepsilon, y, z) - V(x-\varepsilon, y, z)}{2\varepsilon} \\ \text{grad}_y &= \frac{V(x, y+\varepsilon, z) - V(x, y-\varepsilon, z)}{2\varepsilon} \\ \text{grad}_z &= \frac{V(x, y, z+\varepsilon) - V(x, y, z-\varepsilon)}{2\varepsilon} \end{aligned}$$

Le potentiel est lié au champ électrique par l'Équation 7. Le gradient calculé va permettre de déterminer un nouveau point de coordonnées $(x_{new}, y_{new}, z_{new})$ formant la ligne de champ grâce à la direction du gradient et à un coefficient de déplacement λ fixé à $0,005 \text{ \AA}$:

$$\begin{aligned}x_{new} &= x - \lambda \cdot \frac{grad_x}{\|\vec{grad}\|} \\y_{new} &= y - \lambda \cdot \frac{grad_y}{\|\vec{grad}\|} \\z_{new} &= z - \lambda \cdot \frac{grad_z}{\|\vec{grad}\|}\end{aligned}$$

La norme du gradient est égale à :

$$\|\vec{grad}\| = \sqrt{grad_x^2 + grad_y^2 + grad_z^2}$$

Ce nouveau point possède donc les coordonnées $(x_{new}, y_{new}, z_{new})$ et est situé à une distance λ égale à $0,005 \text{ \AA}$ du point considéré de coordonnées (x, y, z) . On s'intéresse ensuite à ce nouveau point et le même processus est répété. Cette opération s'arrête lorsque la distance entre un des points formant la ligne de champ et un des anions devient inférieure à une distance limite fixée arbitrairement à $0,1 \text{ \AA}$. La ligne de champ du point k (associé au cation i) est donc liée à un anion j . Le même processus est réalisé sur les 16199 points restants de la surface équipotentielle. Au final, tous les points de la surface équipotentielle sont liés à des anions. Les points dont les lignes de champ se terminent sur le même anion forment ainsi un flux de liaison. Le flux total est découpé en un certain nombre de flux de liaison. A partir des informations précédentes (paragraphe III.1.2), nous obtenons :

$$\frac{s_{ij}}{V_i} = \frac{\Phi_{ij}}{\Phi_i} \quad \text{Équation 8}$$

où s_{ij} est la valence de liaison entre le cation i et l'anion j . Cette valence de liaison est associée au flux de liaison dont les lignes de champ partent du cation i se terminent sur le même anion j .

III.3.2. Validation de la méthode

Dans leurs travaux, Preiser *et al.* [206] ont appliqué leur méthode à la fois à des structures non contraintes et contraintes, les contraintes étant soit stériques (liaisons hydrogène, répulsion cation-cation ou structures incommensurables) soit électroniques (paire

libre ou métaux de transition). Ils ont considéré que les structures étaient contraintes lorsque la différence entre la valence théorique et la valence expérimentale d'un ion était supérieure à 0,05 u.v en valeur absolue.

Nous avons appliqué notre méthode à 25 structures contraintes et non contraintes étudiées par Preiser *et al.* Pour 39 paires d'ions étudiées, nous avons obtenu 435 valeurs de flux différents. Ces valeurs sont comparées à celles calculées par Preiser *et al.* à la Figure 71. La droite de régression obtenue passe par l'origine et les coefficients directeur et de régression sont proches de 1. Nos résultats concordent parfaitement avec ceux de Preiser *et al.*, ce qui valide notre méthode.

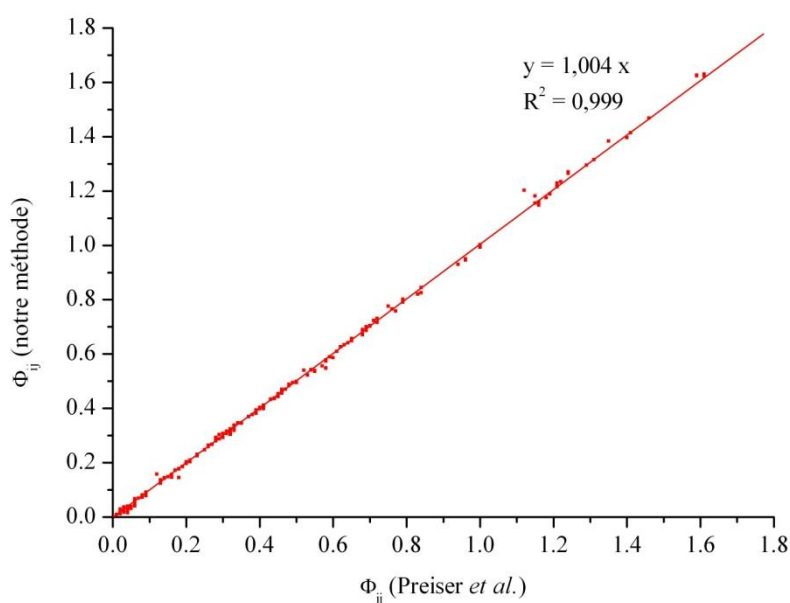


Figure 71. Comparaison entre les flux de liaison calculés avec notre méthode et celle de Preiser *et al.*

III.3.3. Vérification du traitement du cas limite des liaisons covalentes

Nous allons ici vérifier que notre programme permet de traiter le cas limite de liaisons purement covalentes, résultat qui sera utilisé au paragraphe III.3.4.a pour traiter le cas de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Rappelons que dans le cadre théorique utilisé par notre programme, une liaison covalente doit être décomposée selon la description illustrée à la Figure 64 du paragraphe III.1.2. Deux atomes mettant en commun leurs électrons de valence doivent être représentés sous forme de deux charges positives et d'une charge négative placée à mi-distance, cette

dernière modélisant les électrons impliqués dans la liaison. Le flux de liaison peut donc, dans cette disposition, lier un « cation » de charge positive à un « anion » de charge négative.

Le calcul du flux de liaison dans la structure du carbone diamant [213] a été effectué. Chaque atome de carbone est lié à 4 autres atomes situés à des distances identiques. Dans cette configuration, aucun flux de liaison ne peut être calculé puisqu'aucune distinction n'est faite entre cations et anions (Figure 72 (a)). Pour contourner ce problème, cet environnement tétravalent est modélisé de la façon suivante : tous les cœurs des atomes C sont modélisés par des charges positives +4. La paire d'électrons impliquée dans la liaison entre deux atomes C (chaque atome C engageant un électron de valence) est modélisée par une charge négative -2 placée à mi-distance entre les deux atomes C (Figure 72 (b)).

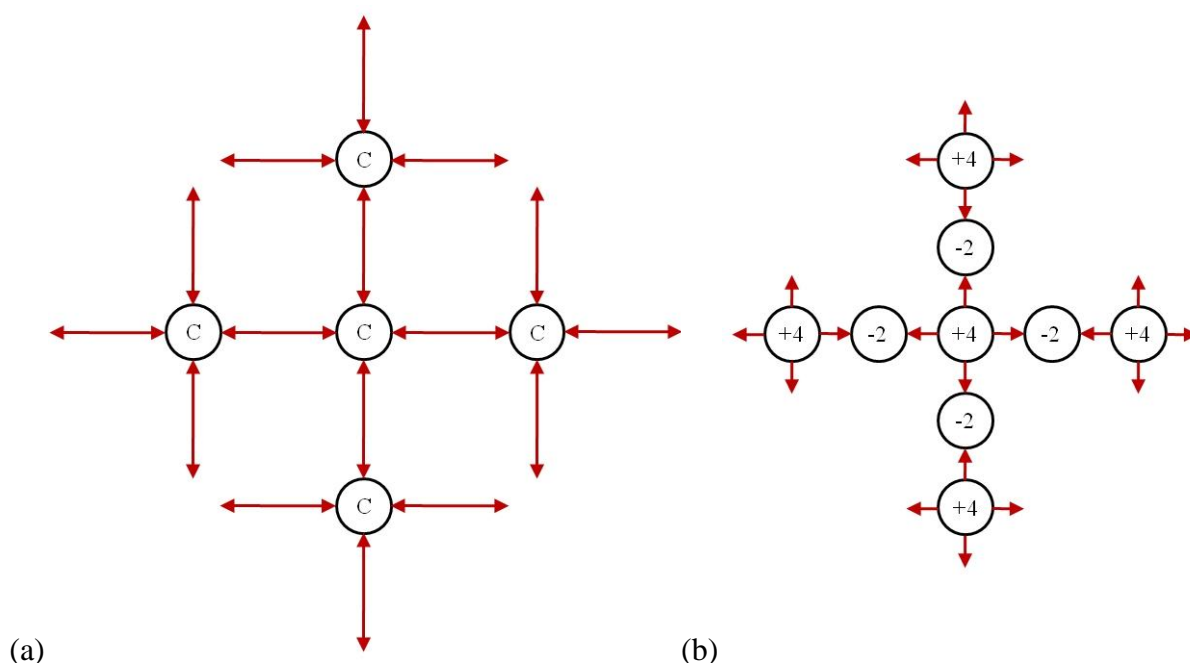


Figure 72. (a) Schématisation de l'environnement tétravalent d'un atome C dans la structure du carbone diamant. (b) Les cœurs C et les paires d'électrons liantes sont distingués pour permettre le calcul des flux de liaison.

Grâce à cette description, les flux de liaison peuvent être calculés. Chaque cœur C (charge +4) est lié à 4 paires d'électrons liantes (charge -2) et la valeur du flux de liaison est égale à 1. La charge d'un carbone est donc bien égale à +4. Notre méthode permet bien de calculer un flux de liaison et ainsi de déterminer une valence de liaison entre deux atomes identiques formant une liaison covalente. On peut donc constater que la valence de liaison ainsi calculée peut être assimilée à l'ordre de liaison (remarquons ici que l'on retrouve la définition de Mohri vue au début du paragraphe III.1.2). Par contre, le point important est que

le flux de liaison obtenu correspond exactement à ce que l'on a injecté dans notre modèle. En effet, au départ on sait que pour former une liaison C-C, chaque atome C implique un électron. Il est alors logique de retrouver un flux de 1. Comme nous le verrons plus tard dans ce paragraphe, un problème se pose quand on ignore quelle valeur donner à la pseudo-charge négative *i.e.* quand on ne sait pas décrire le caractère covalent plus ou moins marqué d'une liaison, comme ça peut être le cas dans nos structures à base de TeO₂.

III.3.4. Utilisation de la notion de flux électrostatique au cas de l'atome Te^{IV}

Nous allons dans cette partie appliquer notre programme de calcul de flux au cas de l'atome de tellure. Rappelons que le but de ce travail est de comprendre si, dans le cas d'éléments à paire libre, la valence de liaison doit rester une grandeur dépendant uniquement de la longueur de liaison ou si elle doit tenir compte d'autres paramètres tels que la direction d'une liaison par rapport à la direction de la paire libre. Nous pensons que si dans le cadre théorique présenté au paragraphe III.1.2, nous pouvons montrer que le flux calculé pour une liaison courte Te-O *i.e.* une liaison opposée à la paire libre, est supérieur à la valence empirique calculée à l'aide des paramètres de Brown et d'Adams (et qu'à l'inverse il est inférieur pour une liaison longue), alors il est vraisemblable que la dépendance à la distance ne soit pas suffisante.

Pour cela, nous avons appliqué notre méthode de calcul de flux aux structures Cs₂TeO₃, TeO₂- α et Cs₂Te₄O₁₂ dans lesquelles les atomes de tellure présentent des environnements différents.

III.3.4.a. Utilisation du modèle des charges ponctuelles

La structure Cs₂TeO₃

Nous nous intéressons à la structure Cs₂TeO₃ décrite par Loopstra et Goubitz [51] car elle est formée d'entités simples et parfaitement symétriques TeO₃₊₀. Les longueurs des liaisons Te-O valent 1,846 Å et la paire libre E est positionnée à 1,113 Å du cœur à l'aide de notre méthode de localisation (paragraphe II.3).

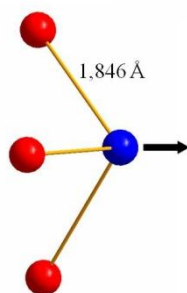


Figure 73. Représentation de l'entité TeO_{3+0} dans la structure Cs_2TeO_3 . L'atome Te est représenté en bleu et les atomes O en rouge. La flèche indique la direction vers laquelle est dirigée la paire libre.

Les ions Te^{4+} , Cs^+ et O^{2-} sont tout d'abord modélisés respectivement par des sphères de charges positives (+4) et (+1) et négative (-2). Les flux de liaison sont calculés à partir de cette disposition (Figure 74, points rouges) et comparés aux valences de liaison expérimentales de Brown et d'Adams. Nous constatons qu'aux courtes distances (1,846 Å), les flux de liaison calculés sont plus faibles que les valences de liaison de Brown et d'Adams alors qu'aux longues distances ($\text{Te-O} > 4,6 \text{ \AA}$), ils sont plus importants. Cela traduit le fait que quelques lignes de champ partant d'un ion Te^{4+} se terminent sur des ions O^{2-} situés aux longues distances plutôt que des ions O^{2-} situés aux courtes distances.

Pour que les flux de liaison reproduisent les valences de liaison expérimentales, nous avons tenu compte de l'activité stéréochimique des paires libres E des ions Te^{4+} . Un second calcul a donc été effectué. Les ions Cs^+ et O^{2-} sont toujours modélisés de la même façon. La différence est faite sur la modélisation des ions Te^{4+} . Ainsi un ion Te^{4+} est décomposé à l'aide du modèle cœur(+6)-E(-2). La charge -2 est positionnée à 1,113 Å du cœur de la charge +6. Comme on le constate sur la Figure 74 (points noirs), les flux de liaison calculés reproduisent maintenant correctement les valences de liaison empiriques. On peut expliquer ce résultat de la façon suivante : certaines des lignes de champ partant d'un cœur Te, qui se terminaient sur des ions O^{2-} aux longues distances, se dirigent à présent vers la paire libre qui porte la même charge qu'un ion O^{2-} (-2). Les lignes de champ entre le cœur Te^{6+} et les ions O^{2-} lointains sont donc moins nombreuses. A l'inverse, le cœur ayant maintenant une charge de +6, le flux entre ce cœur et les ions O^{2-} à 1,846 Å est bien plus important. En conclusion, la prise en compte de l'effet stérique de la paire libre permet bien d'augmenter la force des liaisons courtes et de diminuer celle des liaisons longues.

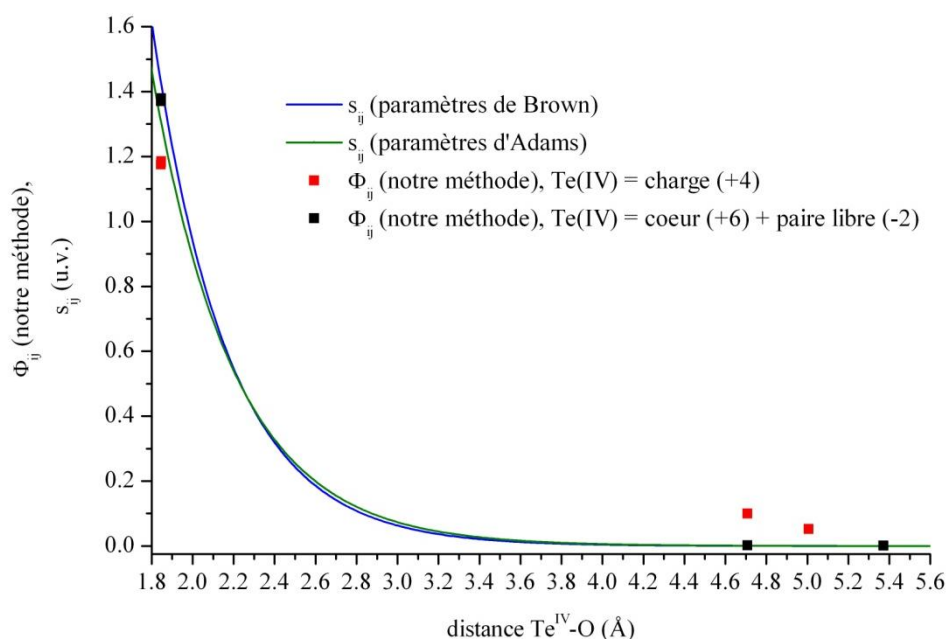


Figure 74. Comparaison entre les flux de liaison calculés pour deux configurations et les valences de liaison calculées avec les paramètres de Brown et d'Adams en fonction des distances $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ dans la structure Cs_2TeO_3 .

La structure $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$

Les flux de liaison ont également été calculés pour la structure $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ décrite au paragraphe I.3.2.b. L'atome de tellure est au centre d'un octaèdre formé par six atomes d'oxygène. Les distances Te-O sont toutes égales à 2,104 Å. Ce cas est intéressant car la paire libre de l'atome de tellure n'est pas polarisée mais au contraire est parfaitement centrée sur le cœur. On devrait donc retrouver que le flux pour les six liaisons est égal à la valence empirique sans avoir à prendre en compte l'effet de la paire libre.

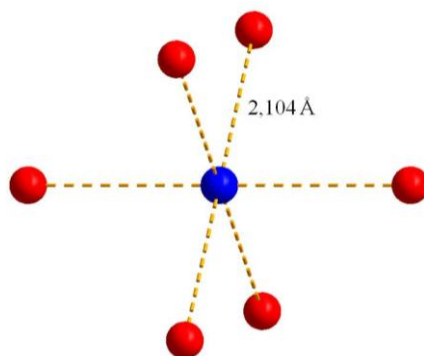


Figure 75. Représentation de l'entité TeO_{0+6} dans la structure $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$. L'atome Te est représenté en bleu et les atomes O en rouge.

Nous avons considéré des charges de +4 et -2 correspondant respectivement aux ions Te^{4+} et ions O^{2-} . Les flux de liaison, comparés aux valences de liaison, se trouvent à la Figure 76 (point rouge). Toutes les lignes de champ partant de l'ion Te^{4+} se dirigent vers les six ions O^{2-} . Il n'existe alors aucune autre interaction avec les ions O^{2-} des sphères de coordination supérieures. La configuration choisie est ici suffisante pour retrouver les valeurs des valences de liaison à partir du calcul des flux de liaison, comme nous l'avions prévu. Le polyèdre de coordination étant parfaitement symétrique, la prise en compte de l'effet de la paire libre n'a en effet pas lieu d'être. La somme des flux de liaisons, quasiment égale à la somme des valences de liaison, permet bien de retrouver une valence de 4 pour un ion Te^{4+} .

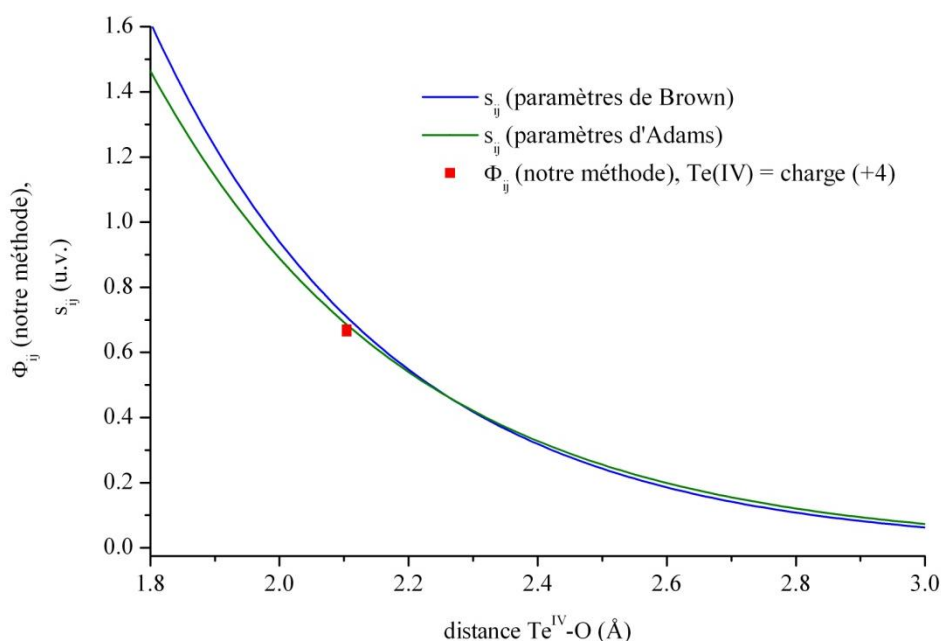


Figure 76. Comparaison entre les flux de liaison calculés et les valences de liaison calculées avec les paramètres de Brown et d'Adams en fonction des distances $Te^{IV}-O$ dans la structure $Cs_2Te_4O_{12}$.

La structure $TeO_2-\alpha$

Nous nous intéressons maintenant à la structure $TeO_2-\alpha$. Les données structurales sont celles de Kondratyuk *et al.* [27]. Rappelons que l'atome de tellure est lié à deux atomes d'oxygène en position équatoriale à 1,880 Å et deux atomes d'oxygène en position axiale à 2,121 Å. La paire libre, située à l'opposé des atomes d'oxygène équatoriaux, est positionnée à 0,915 Å du cœur de l'atome de tellure. Un intérêt est porté sur cet environnement TeO_{2+2} car, contrairement à ceux de deux structures précédentes, celui-ci est asymétrique (Figure 77).

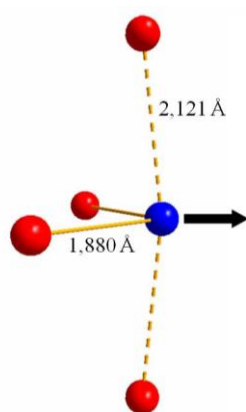


Figure 77. Représentation de l'entité TeO_{2+2} dans la structure $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. L'atome Te est représenté en bleu et les atomes O en rouge. La flèche indique la direction vers laquelle est dirigée la paire libre.

Pour commencer, les ions Te^{4+} et O^{2-} sont modélisés respectivement par des sphères de charge positive (+4) et négative (-2) (Figure 78). Les flux de liaison alors calculés sont comparés aux valences de liaison expérimentales de Brown et d'Adams (Figure 80 (points noirs)). Comme pour Cs_2TeO_3 , les flux calculés pour les liaisons les plus courtes *i.e.* pour les liaisons équatoriales et axiales (1,846 Å et 2,121 Å) sont plus faibles que les valences de liaison alors qu'aux longues distances, ils sont plus importants. Cela traduit le fait que quelques lignes de champ partant d'un ion Te^{4+} se terminent sur des ions O^{2-} situés aux longues distances plutôt que sur des ions O^{2-} équatoriaux ou axiaux.

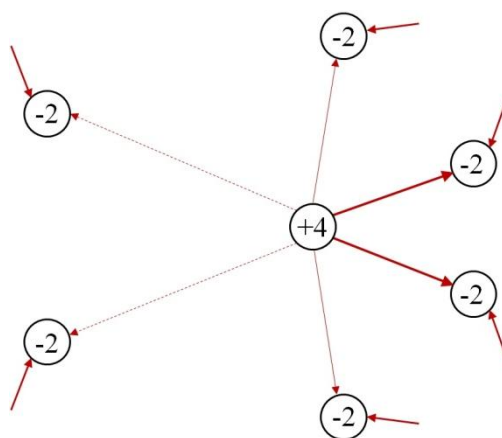


Figure 78. Schématisation des flux de liaison dans la structure $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ pour le modèle suivant : ion Te^{4+} = charge +4 (modèle ionique).

Comme précédemment, pour tenter de reproduire correctement les valences de liaison expérimentales, nous avons tenu compte de l'activité stéréochimique des paires libres. L'ion Te^{4+} a été décomposé à l'aide du modèle cœur(+6)-E(-2) avec la paire libre positionnée

à 0,915 Å du cœur Te (Figure 79). Les nouveaux flux de liaison calculés se trouvent à la Figure 80 (points roses). Certaines des lignes de champ partant d'un cœur Te^{6+} , qui se terminaient sur des ions O^{2-} aux longues distances, se dirigent à présent vers la paire libre qui porte la même charge qu'un ion O^{2-} (-2). Les lignes de champ entre le cœur Te^{6+} et les ions O^{2-} lointains (distances $\text{Te-O} > 2,121$ Å) sont donc moins nombreuses et induisent un flux plus faible. A l'opposé, le flux entre le cœur Te^{6+} et les ions O^{2-} équatoriaux (1,880 Å) est plus élevé. Néanmoins, le flux du champ se dirigeant vers les ions O^{2-} axiaux (2,121 Å) est également plus élevé. Malgré un rapprochement des valeurs des flux de liaison avec celles des valences de liaison, on constate que l'effet des paires libres semble ne pas être suffisant pour expliquer la différence entre ces valeurs.

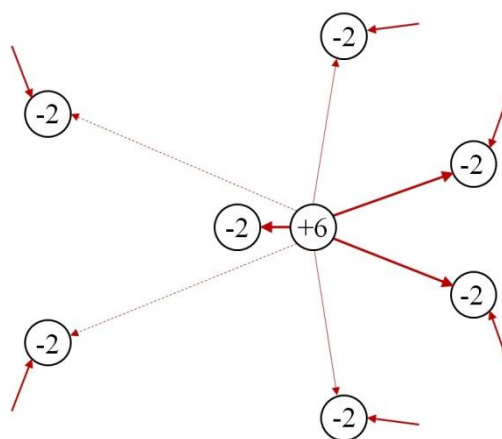


Figure 79. Schématisation des flux de liaison dans la structure $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ pour le modèle suivant : ion Te^{4+} = cœur (+6) + paire libre (-2) (modèle ionique avec multipôles).

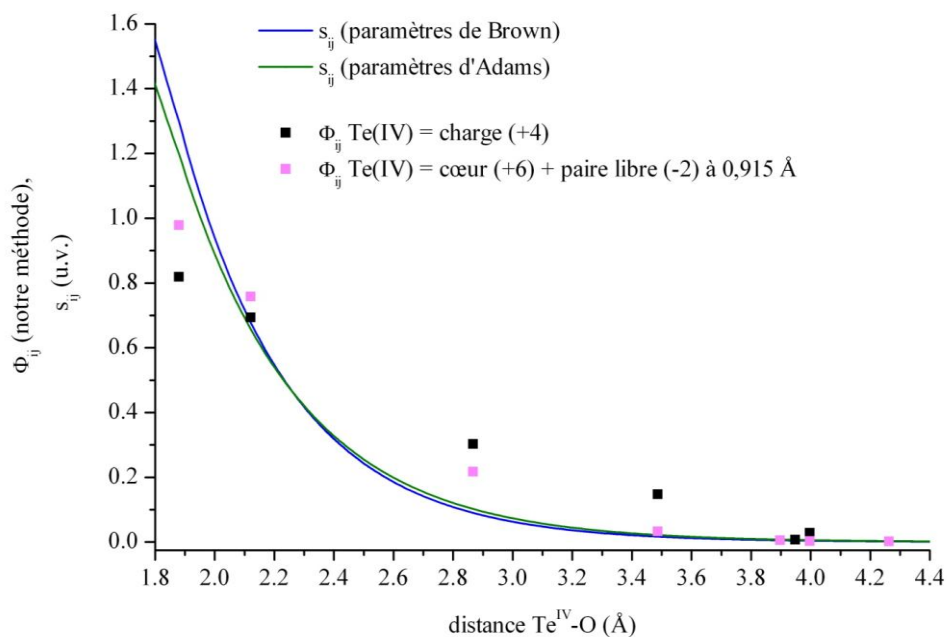


Figure 80. Comparaison entre les flux de liaison calculés et les valences de liaison calculées avec les paramètres de Brown et d'Adams en fonction des distances Te-O dans la structure $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

Afin de vérifier ce résultat, il a été nécessaire d'effectuer quelques calculs supplémentaires. Nous avons par exemple calculé des nouveaux flux en changeant l'étendue de la distribution spatiale des charges ponctuelles en passant de 0,05 Å à 0,2 Å puis à 0,4 Å. Les résultats obtenus sont tous identiques, montrant que ce paramètre n'a aucune influence.

Nous avons également joué sur la position de la paire libre en la faisant passer de 0,025 Å, 0,03 Å, 0,05 Å, 0,3 Å, 0,6 Å, 1,2 Å, 1,5 Å à 1,8 Å du cœur Te^{6+} au lieu de 0,915 Å. Pour les deux premiers cas, il existe un recouvrement entre le cœur Te^{6+} et la paire libre. Ces deux essais, ainsi que celui où la distance est de 0,05 Å, donnent des résultats très proches de la première configuration où l'ion Te^{4+} est simplement modélisé par une sphère de charge +4. Pour une distance cœur-E très courte, cela revient quasiment à modéliser une sphère de charge +4. Cependant, pour les autres valeurs *i.e.* 0,3 Å, 0,6 Å, 1,2 Å, 1,5 Å et 1,8 Å, une légère évolution des flux est relevée. Pour les distances entre le cœur Te^{6+} et les ions O^{2-} équatoriaux (1,880 Å), les flux de liaison évoluent peu avec la distance cœur-E. Le fait de jouer sur la position de la paire libre, opposée aux deux ions O^{2-} équatoriaux, influe relativement peu sur les flux de liaison entre le cœur Te^{6+} et les ions O^{2-} équatoriaux. Les ions les plus concernés par l'ajout de cette charge négative sont les ions O^{2-} axiaux (situés à 2,121 Å du cœur Te^{6+}) et les ions O^{2-} aux longues distances (situés à une distance supérieure à 2,121 Å du cœur Te^{6+}).

Ces derniers sont écrantés par la paire libre qui porte une charge égale à la leur (-2). Par conséquent, quand la paire libre s'éloigne du cœur Te^{6+} , comme les flux vers les ions O^{2-} équatoriaux sont quasi-constants, ceux vers les ions O^{2-} axiaux sont quant à eux plus importants. Quand la distance cœur-E augmente, cette légère augmentation des flux de liaison pour les distances axiales est compensée par une légère diminution des flux de liaison aux longues distances ($> 2,121 \text{ \AA}$). Néanmoins, ces différentes tentatives sur la distance cœur-E ne permettent toujours pas aux flux de liaison de reproduire les valences de liaison. De plus, on n'arrive jamais à obtenir un flux calculé supérieur à une valence empirique calculée pour une liaison courte équatoriale.

Nous avons ensuite modifié la distribution de la charge associée à la paire libre. La sphère a été remplacée par un demi-tore afin de voir si cela écrante les ions O^{2-} aux longues distances mais également les ions O^{2-} axiaux. Le demi-tore a été choisi afin d'éviter un recouvrement du cœur Te^{6+} et de la paire libre. Le fait de distribuer la charge de la paire libre autour du cœur (sauf en direction des ions O^{2-} équatoriaux), malgré un non recouvrement, revient quasiment à obtenir une charge quasi-ponctuelle +4 comme dans le cas où la distance cœur-E libre est très faible.

Comme on le voit, la méthode de calcul du flux est robuste et ne dépend pas (ou très peu) des paramètres discutés ci-dessus. Il est également intéressant de voir que la position de la paire libre influe très peu sur le flux, contrairement à ce que suggéraient Preiser *et al.* [206] pour expliquer les différences entre le flux et la valence. Enfin, plus important, contrairement à la structure Cs_2TeO_3 étudiée précédemment, la prise en compte de l'effet de la paire libre n'est plus suffisante pour expliquer complètement les valeurs de valence empiriques. Comparons les environnements des ions Te^{4+} dans les structures Cs_2TeO_3 et $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Dans la première structure, les trois liaisons Te-O sont équivalentes et possèdent donc la même force de liaison. Dans la seconde structure, les deux liaisons Te-O équatoriales sont courtes et fortes *i.e.* avec un caractère covalent marqué et les deux liaisons Te-O axiales sont plus longues et de force intermédiaire. Le caractère iono-covalent des liaisons Te-O est hétérogène contrairement à celui des liaisons dans Cs_2TeO_3 . En s'appuyant sur le paragraphe III.1.2 dans lequel la structure peut être représentée comme un circuit électrique capacitif, cette variation de la proportion iono-covalente d'une liaison à l'autre doit sans doute se traduire par des valeurs de capacité différentes. Nous avons donc essayé de fixer des valeurs variables aux capacités de ces liaisons. Cela revient à utiliser le modèle associé aux liaisons covalentes décrit à la fin du paragraphe III.1.2.

Les liaisons équatoriales $\text{Te-O}_{\text{éq}}$ possédant un caractère covalent plus prononcé que les liaisons axiales Te-O_{ax} , les valeurs des capacités des liaisons $\text{Te-O}_{\text{éq}}$ doivent sans doute être plus importantes que celles des liaisons Te-O_{ax} . Les atomes d'oxygène partagent leurs électrons de valence avec ceux des atomes de tellure et les électrons impliqués se situent maintenant au centre des liaisons Te-O . Nous avons tout d'abord considéré que les atomes de tellure et d'oxygène mettent en commun 1,5 électron pour former une liaison équatoriale et 0,5 électron chacun pour former une liaison axiale. Cela signifie que l'on considère que les liaisons $\text{Te-O}_{\text{éq}}$ ont un caractère covalent trois fois plus marqué que les liaisons Te-O_{ax} . La structure est alors modélisée de la façon suivante : un atome de tellure est décomposé par le modèle cœur(+6)-E(-2) ; un atome d'oxygène est modélisé par un cœur (charge positive +2) ; les différentes capacités, traduisant le caractère covalent plus ou moins marqué des liaisons, sont modélisées par des sphères de charge négative -3 pour une liaison équatoriale (située à mi-distance soit à 0,949 Å) et -1 pour une liaison axiale (située à mi-distance soit à 1,061 Å). Les lignes de champ se dirigent quasiment exclusivement vers les liaisons équatoriales et axiales. Les flux calculés sont amoindris pour les liaisons axiales et plus élevés pour les liaisons équatoriales. Le fait d'avoir une charge quasi-ponctuelle de -3 située à 0,940 Å attire fortement les lignes de champ partant du cœur Te^{6+} . Le flux entre le cœur Te^{6+} et la charge quasi-ponctuelle de -1, même située à 1,0605 Å, est par conséquent beaucoup moins important. Enfin, le flux est quasiment nul entre le cœur Te^{6+} et les charges négatives aux longues distances. La présence des cœurs O de charge positive +2 induit la présence d'un flux entre les cœurs O et les charges négatives situées au centre des liaisons Te-O . En effet, un cœur O (+2) doit être lié à deux charges négatives (-3 et -1). Comme il a été vu au paragraphe III.3.3, on retrouve donc des valeurs de flux assez proches et attendues avec ce que l'on a injecté nous-mêmes dans notre modèle *i.e.* 3 pour une liaison équatoriale et 1 pour une liaison axiale. Le problème avec ce modèle est la présence de certaines lignes de champ qui partent d'un cœur O (+2) et se dirigent vers des charges négatives (-2) modélisant les paires libres. Cela explique d'ailleurs pourquoi on ne retrouve pas exactement des valeurs de flux égales à 3 et 1. Le fait que des atomes d'oxygène se lient en partie aux paires libres est aberrant. Une solution serait de supprimer la paire libre, ce qui serait aussi aberrant puisque le seul et unique cas où l'activité stéréochimique de la paire libre est nulle se trouve dans la structure $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$. Le fait d'attribuer aux liaisons des valeurs de capacité de -3 et -1 ne paraît alors pas pertinent.

Nous avons ensuite tenu compte du caractère covalent plus ou moins marqué pour les liaisons Te-O allant jusqu'à 3,5 Å. Cela inclut les liaisons de longueur 1,880 Å, 2,121 Å, 2,867 Å et 3,487 Å. Les charges négatives ont été placées à mi-distance des cœurs Te et O, soit à 0,940 Å, 1,0605 Å, 1,4335 Å et 1,7435 Å. Pour fixer le nombre d'électrons de valence partagés par les atomes de tellure et d'oxygène, nous avons considéré les valences de liaison calculées avec les paramètres d'Adams pour ces liaisons soit 1,201, 0,6575, 0,1025 et 0,022. Les charges attribuées sont égales au nombre de paires d'électrons liantes de façon à respecter l'électronéutralité du cristal, soit -2,412, -1,325, -0,215 et -0,048 respectivement. Les Figures 81 et 82 (points rouges) représentent ce modèle dans le cas où la paire libre est toujours positionnée à 0,915 Å du cœur Te⁶⁺. Les flux calculés reproduisent alors correctement les valences de liaison. Notons également qu'avec ces valeurs de capacité, il n'existe aucune ligne de champ reliant un atome d'oxygène à la paire libre.

On comprend que pour expliquer la valence empirique, il faut donc non seulement prendre l'effet de la paire libre en compte mais également l'hétérogénéité, du point de vue iono-covalent, des liaisons. Le problème ici est que, ne connaissant pas les valeurs des capacités à attribuer, nous avons finalement utilisé les valeurs des valences de liaison empiriques pour obtenir les résultats désirés.

Les résultats des différentes modélisations pour cette structure TeO_{2-α} sont regroupés dans le Tableau 15.

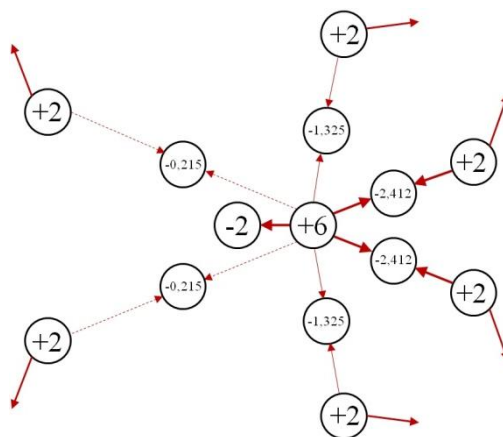


Figure 81. Schématisation des flux de liaison dans la structure TeO_2-a pour le modèle suivant : atome $Te =$ cœur (+6) + paire libre (-2), ajout de charges négatives à mi-distance des liaisons $Te-O$ (modèle iono-covalent avec multipôles).

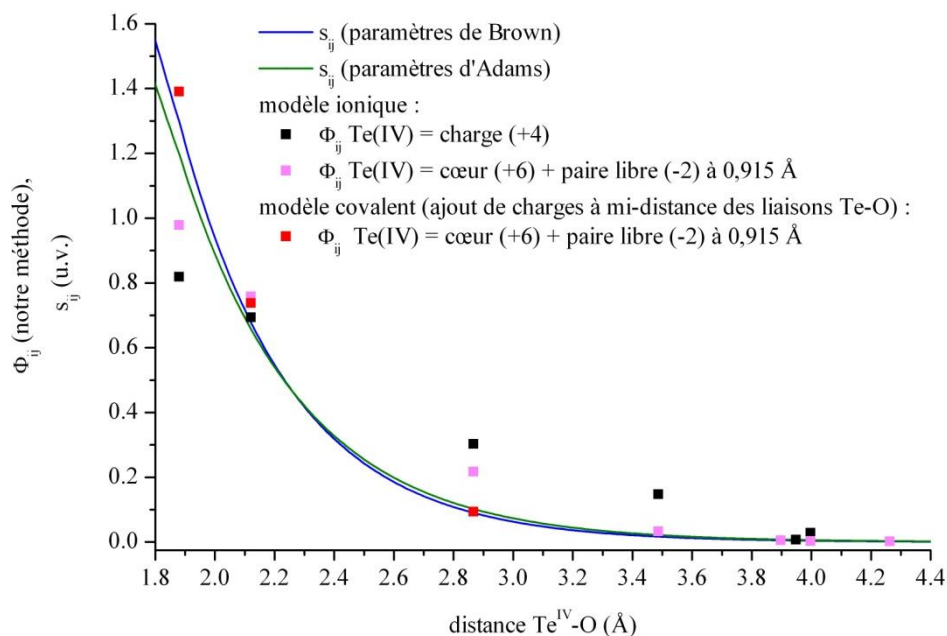


Figure 82. Comparaison entre les flux de liaison calculés et les valences de liaison calculées avec les paramètres de Brown et d'Adams en fonction des distances $Te-O$ dans la structure TeO_2-a .

			distance Te-O (Å)							
			1,880	2,121	2,867	3,487	3,897	3,948	3,997	4,263
			valence de liaison Te-O (Adams)							
			1,201	0,657	0,102	0,022	0,008	0,007	0,006	0,003
paire libre E oui/non	rayon de E (Å)	distance cœur-E (Å)	$\Phi_{ij} - s_{ij}$							
modèle ionique										
-	-	-	-0,382 (-31,8)	0,036 (5,5)	0,200 (195,4)	0,126 (579,7)	-	< 0,000 (1,2)	0,023 (382,8)	-
o	0,05	0,915	-0,222 (-18,5)	0,101 (15,3)	0,115 (112,1)	0,011 (51,3)	-0,002 (-29,0)	-	-0,003 (-49,8)	-0,001 (-37,7)
o	0,2	0,915	-0,221 (-18,4)	0,101 (15,4)	0,116 (112,9)	0,010 (45,4)	-0,002 (-29,0)	-	-0,003 (-49,0)	-0,002 (-53,6)
o	0,4	0,915	-0,221 (-18,4)	0,101 (15,4)	0,116 (112,9)	0,010 (45,4)	-0,002 (-29,0)	-	-0,003 (-49,0)	-0,002 (-53,6)
o	0,05	0,025	-0,377 (-31,4)	0,034 (5,2)	0,200 (195,1)	0,124 (566,5)	-	-0,001 (-13,0)	0,025 (405,0)	-
o	0,05	0,03	-0,370 (-30,8)	0,033 (5,0)	0,197 (191,8)	0,122 (560,2)	-	0,002 (-25,6)	0,025 (409,7)	-
o	0,05	0,05	-0,367 (-30,6)	0,030 (4,6)	0,196 (191,3)	0,122 (559,0)	-	-0,001 (-18,6)	0,023 (378,1)	-
o	0,05	0,3	-0,302 (-25,1)	0,044 (6,7)	0,174 (169,6)	0,096 (438,2)	-0,006 (-79,8)	-0,006 (-88,8)	0,014 (233,8)	-
o	0,05	0,6	-0,248 (-20,7)	0,069 (10,5)	0,140 (136,5)	0,043 (195,4)	-0,003 (-36,4)	-	0,004 (67,5)	-
o	0,05	1,2	-0,215 (-17,9)	0,124 (18,9)	0,105 (102,1)	-0,004 (-19,2)	-0,005 (-57,4)	-	-0,005 (-89,3)	0,001 (44,0)
o	0,05	1,5	-0,221 (-18,4)	0,141 (21,4)	0,104 (101,6)	-0,018 (-81,3)	-0,006 (-71,7)	-	-0,004 (-73,1)	0,004 (142,8)
o	0,05	1,8	-0,237 (-19,7)	0,152 (23,1)	0,106 (103,3)	-0,019 (-88,4)	-0,007 (-85,9)	-	-0,004 (-57,9)	0,003 (99,0)
demi- tore	0,25	0,1	-0,358 (-29,8)	0,032 (4,8)	0,19 (185,2)	0,121 (553,7)	-	-0,003 (-37,6)	0,025 (409,6)	-
demi- tore	0,4	0,1	-0,356 (-29,6)	0,032 (4,9)	0,191 (186,8)	0,117 (534,3)	-	-0,003 (-40,8)	0,022 (366,5)	-
modèle covalent			valeurs des charges situées à mi-distance des liaisons Te-O							
			-2,412	-1,325	-0,215	-0,048				
o	0,05	0,3	0,034 (2,9)	0,014 (2,1)	-0,014 (-13,9)	-0,010 (-47,2)	-	-	-	-
o	0,05	0,6	0,128 (10,7)	0,033 (5,1)	-0,028 (-27,6)	-	-	-	-	-
o	0,05	0,915	0,191 (15,9)	0,080 (12,2)	-0,008 (-8,0)	-	-	-	-	-

Tableau 15. Calcul du flux électrique dans la structure $TeO_2-\alpha$: différence absolue des flux calculés et des valences de liaison calculées avec les paramètres d'Adams. La différence relative (en %) est notée entre parenthèses.

Il est bien évident que nous n'avons fait ici que modifier notre modèle de sorte que les valeurs des flux reproduisent celles des valences empiriques. Nous pouvons donc conclure qu'il n'a pas été possible de mettre à défaut l'expression de Brown et Altermatt dans le cas des éléments à paire libre, en particulier le fait qu'elle ne dépende que de la longueur de liaison.

Comme on a pu le voir avec ces trois exemples, la longueur de liaison a l'air de rendre compte à elle seule de l'activité ou non des paires libres et du caractère covalent plus ou moins marqué des liaisons. En effet, pour les structures Cs_2TeO_3 (activité stéréochimique des paires libres, homogénéité des liaisons), $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ (absence d'activité stéréochimique des paires libres, homogénéité des liaisons) et $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (activité stéréochimique des paires libres, hétérogénéité des liaisons), la somme des valences de liaison Te-O pour un atome de tellure est toujours proche de 4.

Il semble donc que la longueur d'une liaison, pour un couple d'atomes donné, renferme en fait à elle seule bon nombre d'aspects fondamentaux de la liaison chimique car sa valeur traduit des effets aussi variés que l'activité stéréochimique d'une paire libre et le degré d'iono-covalence. Cela suggère donc également qu'il n'est sans doute pas nécessaire de prendre en compte d'autres paramètres (comme l'avaient proposé Wang et Liebau [164, 165]) tels que les angles entre liaisons Te-O et Te-E dans l'expression de Brown et Altermatt. En effet, tous ces effets sont déjà inclus dans les longueurs de liaison. Cette expression renferme donc elle aussi bon nombre d'aspects fondamentaux de la liaison chimique et a un domaine de validité très grand.

III.3.4.b. Utilisation de la densité électronique obtenue par DFT

Nous terminons ce chapitre en présentant des résultats malheureusement non concluants concernant la prise en compte, dans le calcul des flux, de la densité électronique obtenue par DFT avec le logiciel VASP. L'idée sous-jacente était que si l'on peut connaître la densité électronique avec précision alors les lignes de champ et le flux correspondant peuvent être déterminés, de fait, dans le cas de liaisons hétérogènes (du point de vue de l'iono-covalence) ou de la présence de paires libres sans injecter le moindre empirisme *i.e.* sans avoir à fixer les valeurs des capacités.

Malheureusement, d'autres problèmes qui semblent pour l'instant rédhibitoires surgissent. Plutôt que de les illustrer dans le cas complexes des tellurites, nous les illustrons à

l'aide d'une structure ionique très simple et bien connue, à savoir NaCl [214]. La maille NaCl peut être décrite par un réseau cubique à faces centrées d'ions Na^+ avec tous les sites octaédriques occupés par les ions Cl^- . Le paramètre de maille a vaut 5,6401 Å.

Les calculs de densité électronique ont été effectués en prenant comme base les électrons de valence *i.e.* 1 électron pour l'ion Na^+ et 7 électrons pour l'ion Cl^- . Cette densité est alors injectée dans notre programme sur les différents points de la grille. A cela nous ajoutons les charges formelles correspondant aux cœurs des ions, à savoir +1 pour l'ion Na^+ et -7 pour l'ion Cl^- . Le potentiel électrique est alors calculé normalement et les lignes de champ sont déterminées. Tout d'abord, nous sommes partis d'une surface équipotentielle proche du cœur. Nous avons observé qu'aucune ligne de champ partant d'un ion Na^+ ne se dirige vers les six ions Cl^- voisins, ce qui se traduit par des flux nuls entre ces ions. Nous avons constaté que les lignes de champ se dirigent vers quelques points situés autour de l'ion Na^+ . La densité électronique n'étant pas associée complètement aux ions, il reste en effet huit maximums autour de chaque ion Na^+ . Ce sont vers ces charges négatives restantes que les lignes de champ se dirigent (Figure 83).

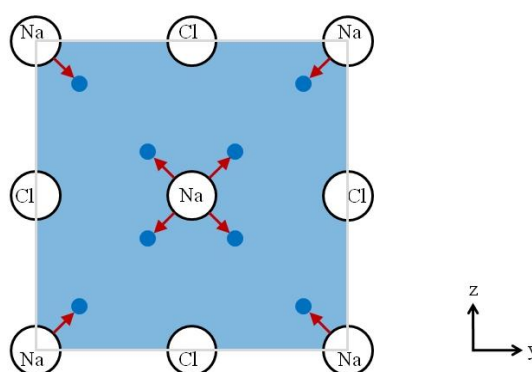


Figure 83. Schéma du plan yz de la structure NaCl en considérant la densité électronique. La densité électronique non associée aux ions Na^+ et Cl^- est colorée en bleu avec ses maximums en bleu foncé. Les flux de liaison sont représentés par les flèches rouges.

Comme la densité électronique est distribuée sur l'ensemble de la structure, les flux de liaison calculés varient avec le rayon de la surface équipotentielle associée à un cation. Pour remédier à cela, nous avons considéré des sphères les plus grosses possible pour que l'intégration volumique de la densité électronique soit la plus efficace possible *i.e.* la plus proche de +1 pour un ion Na^+ et de -1 pour un ion Cl^- . Dans ce cas, il y a tangence entre les sphères Na^+/Cl^- et aussi entre les sphères Cl^-/Cl^- . Les rayons pour les ions Na^+ et Cl^- sont

respectivement de $0,8260 \text{ \AA}$ et $1,9941 \text{ \AA}$. La densité électronique intégrée pour les ions Na^+ et Cl^- est de $-0,9775 \text{ u.e.}$ et $+0,8288 \text{ u.e.}$ respectivement. Pour une maille, $0,5948 \text{ u.e.}$ n'ont pas été attribuées aux ions. Ces charges négatives restantes sont réparties dans les interstices entre les sphères modélisant les ions Na^+ et Cl^- (Figure 84). Ces interstices sont au nombre de 32 dans une maille donc chacun d'entre eux porte une charge de $-0,0186$.

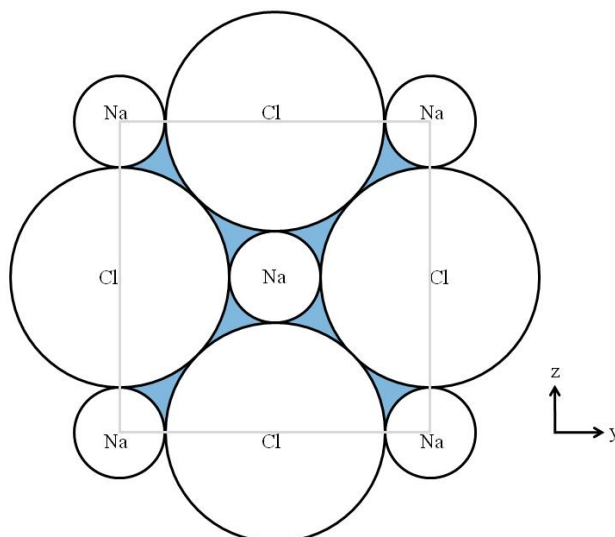


Figure 84. Schéma du plan yz de la structure NaCl en considérant la densité électronique. Les rayons des ions Na^+ et Cl^- sont de $0,8260 \text{ \AA}$ et $1,9941 \text{ \AA}$ respectivement. Les interstices contenant le reste des charges électriques sont colorés en bleu.

Lors d'un second calcul, en considérant la tangence entre les ions, nous avons remarqué que des lignes de champ se dirigent vers les charges non associées aux ions *i.e.* vers les interstices. Nous avons constaté que ces charges restantes étaient exactement celles vers lesquelles se dirigent les lignes de champ lors du premier calcul. Pour éviter que des lignes de champ partant d'un ion Na^+ ne se terminent pas sur un ion Cl^- , nous pouvons distribuer les charges restantes en les attribuant aux ions Cl^- , mais de quelle façon répartir les charges restantes ? Malheureusement l'environnement d'un ion Na^+ est constitué de huit interstices et de six ions Cl^- (Figure 85). Il faudrait attribuer à chaque ion Cl^- $4/3$ des charges restantes, ce qui pose un problème de partitionnement des charges.

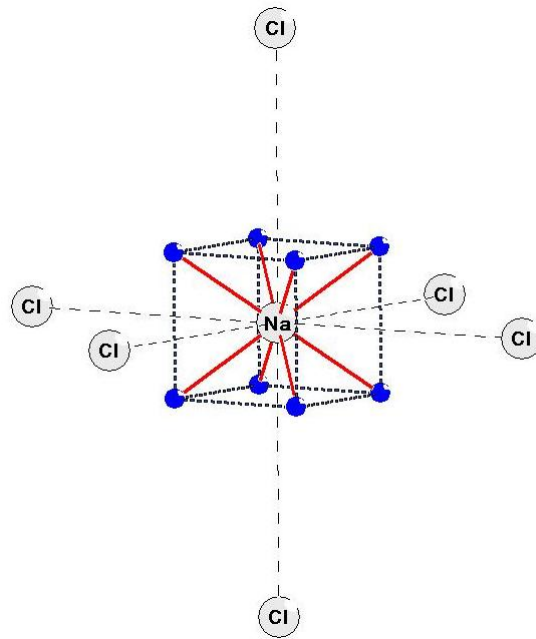


Figure 85. Représentation de l'environnement d'un ion Na^+ avec six ions Cl^- . Les sphères bleues représentent les charges négatives restantes et les traits rouges les flux de liaison de l'ion Na^+ vers les interstices.

Nous n'avons pas résolu ce problème de partitionnement des charges pour la structure ionique simple NaCl , c'est pourquoi le calcul des flux de liaison en considérant la densité électronique n'a pas été entrepris pour des structures tellurite beaucoup plus complexes.

Dans la suite de ce travail, l'intérêt est porté sur la modélisation structurale des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$. La méthode de simulation Monte-Carlo inverse (Reverse Monte Carlo, RMC), grâce à des contraintes structurales physiquement et chimiquement pertinentes, permet une meilleure modélisation structurale de ces verres. La confirmation de la puissance de l'expression empirique de la valence de liaison de Brown nous a incités à l'utiliser comme contrainte lors de l'utilisation de la méthode RMC sans y apporter de modification.

L'objet du chapitre suivant est donc de s'intéresser aux verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et de modéliser la structure du verre pur de TeO_2 grâce à la méthode RMC dans laquelle la modélisation de l'encombrement stérique de la paire libre et la valence de liaison sont intégrées à la liste des contraintes afin d'améliorer les informations structurales recueillies sur ces verres.

Chapitre IV.

Etude structurale des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$

Nous allons terminer ce travail par l'étude structurale des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$. Un intérêt particulier a été porté sur les similitudes structurales aux courtes distances entre le verre pur de TeO_2 et la phase métastable $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ [40] qui ont brièvement été exposées au paragraphe I.3.1.c. L'approfondissement de l'étude structurale de ces verres nous a amenés à étudier la structure des composés cristallisés et à utiliser la diffusion totale des rayons X et des neutrons. Cette méthode expérimentale permet d'accéder aux fonctions de distribution de paires atomiques, lesquelles sont caractéristiques à la fois de l'ordre aux courtes et aux moyennes distances. Une comparaison plus pertinente des structures des verres et des phases cristallisées est alors possible. La méthode de simulation à l'échelle atomique Monte-Carlo inverse (Reverse Monte Carlo, RMC) a également été utilisée afin de modéliser la structure du verre pur de TeO_2 . Pour cela, nous utiliserons un modèle décrivant la structure locale des tellurites. Ces deux techniques sont décrites en début de chapitre.

Rappelons que l'ajout d'oxydes modificateurs, ayant tendance à dégrader les propriétés optiques non linéaires recherchées, est nécessaire car le verre pur de TeO_2 présente une faible stabilité thermique. Il a été montré récemment que le choix de l'oxyde de thallium Tl_2O comme oxyde modificateur permettait de limiter cette dégradation [215, 216].

IV.1. Présentation des techniques expérimentale et de simulation

Ce travail s'inscrit dans la continuité d'études structurales de systèmes désordonnés débutées au laboratoire depuis quelques années. Ces études font largement appel à la

technique de diffusion totale des rayons X et des neutrons, et à la méthode de simulation RMC. Nous allons redonner ici les principes de base de ces dernières en sachant que l'on pourra se référer aux thèses de O. Durand [32] et R. Mayet [217] pour obtenir une description plus détaillée.

IV.1.1. La diffusion totale

Avec le développement de la méthode de Rietveld [218] apparue il y a plus de trente ans, la diffraction sur poudres est devenue une méthode puissante de résolution et d'affinement de structures. Dans ce cadre, les techniques de diffraction traditionnelles ont été principalement focalisées sur la mesure précise des positions et des intensités des pics de Bragg ; la position des pics permettant de déterminer la métrique du réseau cristallin alors que les intensités fournissent des informations sur les positions moyennes des atomes dans la maille (*i.e.* la structure moyenne). Son utilisation est donc parfaitement justifiée lorsque l'ordre à courte distance du matériau est décrit par sa structure moyenne. En revanche, elle devient inadaptée lorsque le matériau présente un désordre structural tel qu'on ne peut plus définir de structure moyenne ou bien que l'ordre local n'est plus précisément décrit par la structure moyenne. Dans ce cas, une grande partie de l'information structurale pertinente n'est plus seulement contenue dans le signal de diffusion de Bragg de l'échantillon mais également dans le signal de diffusion diffuse [219-221].

La diffusion totale est une technique qui consiste à mesurer précisément l'ensemble du signal de diffusion, c'est-à-dire pour les phases cristallisées à la fois les pics de Bragg (diffusion de Bragg) et la diffusion diffuse. Elle permet donc d'obtenir des informations simultanément sur l'ordre à longue distance (contenu dans les pics de Bragg) et sur l'ordre à courte distance (à travers la diffusion diffuse).

Nous allons dans cette partie présenter le cadre théorique de la diffusion totale des rayons X (également applicable en majeure partie à la diffusion totale des neutrons) en soulignant notamment les grandeurs auxquelles elle permet d'accéder (fonctions de distribution de paires).

IV.1.1.a. Éléments de théorie

Diffusion de Bragg et diffusion diffuse

Lors d'une expérience de diffusion totale (et de diffraction conventionnelle), on mesure l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion \vec{Q} . Ce vecteur est défini par $\vec{Q} = \vec{k}_{final} - \vec{k}_{initial}$ où \vec{k}_{final} et $\vec{k}_{initial}$ représentent respectivement les vecteurs d'onde des ondes diffusée et incidente (Figure 86). Dans le cas d'expériences réalisées sur des verres (ou d'autres échantillons isotropes), l'intensité est mesurée en fonction de $Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, norme du vecteur de diffusion, où λ est la longueur d'onde associée au rayonnement incident et θ la moitié de l'angle de diffusion 2θ . Une définition plus précise de l'intensité diffusée est la section efficace différentielle de diffusion, notée $\frac{d\sigma}{d\Omega}$. Elle représente le nombre de photons diffusés par unité de temps dans un angle solide $d\Omega$ (Figure 86).

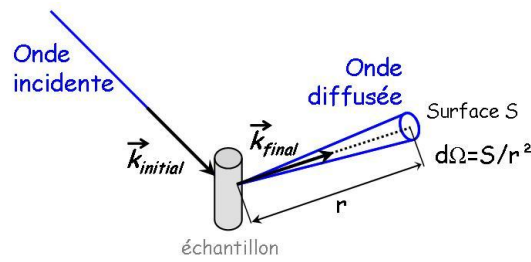


Figure 86. Grandeurs associées au phénomène de diffusion.

L'amplitude de l'onde diffusée dans une direction \vec{Q} s'écrit :

$$A(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j}$$

où N est le nombre d'atomes dans l'échantillon et f_j et \vec{r}_j représentent respectivement le facteur de diffusion atomique et le vecteur position de l'atome j . La section efficace différentielle élastique mesurée dans une direction \vec{Q} est alors donnée par la moyenne du carré de l'amplitude diffusée [222, 223] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = I(\vec{Q}) = \langle A(\vec{Q}) A^*(\vec{Q}) \rangle = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_j f_k^* \langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \rangle \quad \text{Équation 9}$$

La moyenne $\langle \dots \rangle$ étant effectuée sur le temps. Nous pouvons noter que l'intensité ne fournit pas d'informations directes sur les positions atomiques mais plutôt sur les vecteurs

interatomiques $\vec{r}_j - \vec{r}_k$. Lorsqu'une structure cristalline moyenne (un réseau cristallin) peut être définie et que seul le désordre de déplacement est considéré, il est pratique de décomposer le vecteur position de l'atome j selon :

$$\vec{r}_j = \vec{R}_j + \vec{\delta}_j$$

où \vec{R}_j représente la position moyenne de l'atome j dans la structure (*i.e.* la position idéale) et $\vec{\delta}_j$ l'écart par rapport à cette position moyenne. L'Équation 9 devient :

$$I(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k f_j f_k^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \left\langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_k)} \right\rangle \quad \text{Équation 10}$$

Soit u_j la projection du vecteur $\vec{\delta}_j$ sur le vecteur de diffusion, l'Équation 10 devient :

$$I(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k f_j f_k^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \left\langle e^{iQ(u_j - u_k)} \right\rangle$$

Elle peut se réécrire sous la forme :

$$I(\vec{Q}) = I_B(\vec{Q}) + I_D(\vec{Q}) \quad \text{Équation 11}$$

avec $I_B(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k f_j f_k^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \left\langle e^{iQu_j} \right\rangle \left\langle e^{-iQu_k} \right\rangle$

et $I_D(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k f_j f_k^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \left(\left\langle e^{iQ(u_j - u_k)} \right\rangle - \left\langle e^{iQu_j} \right\rangle \left\langle e^{-iQu_k} \right\rangle \right)$

Les différents termes de cette expression sont illustrés par la Figure 87 dans le cas d'une expérience sur échantillon polycristallin. Le premier terme de l'Équation 11 correspond à la diffusion de Bragg et est nulle dans le cas des verres. Le second terme de l'Équation 11 donne lieu à une distribution continue de l'intensité diffusée dans le réseau réciproque ; il correspond à la diffusion diffuse. Il peut être séparé en deux termes ($j=k$ et $j \neq k$) :

$$I_D(\vec{Q}) = \sum_j |f_j|^2 \left(1 - \left\langle e^{iQu_j} \right\rangle \left\langle e^{-iQu_j} \right\rangle \right) + \sum_j \sum_{k \neq j} f_j f_k^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \left(\left\langle e^{iQ(u_j - u_k)} \right\rangle - \left\langle e^{iQu_j} \right\rangle \left\langle e^{-iQu_k} \right\rangle \right)$$

Le premier terme de cette nouvelle expression engendre un fond diffus croissant avec Q. Il est le pendant du facteur de déplacement généralisé, c'est-à-dire que l'intensité perdue par les pics de Bragg se retrouve dans ce terme. Il tend vers $\sum_j |f_j|^2$ pour les grandes valeurs de Q (alors

que les raies de Bragg ne sont plus observables). Le deuxième terme, qui contient les informations sur les corrélations des déplacements (à travers le terme $e^{iQ(u_j - u_k)}$), entraîne des modulations du fond diffus. Il est nul dans le cas où les déplacements ne sont pas corrélés (lorsque $\langle e^{iQ(u_j - u_k)} \rangle = \langle e^{iQu_j} \rangle \langle e^{-iQu_k} \rangle$).

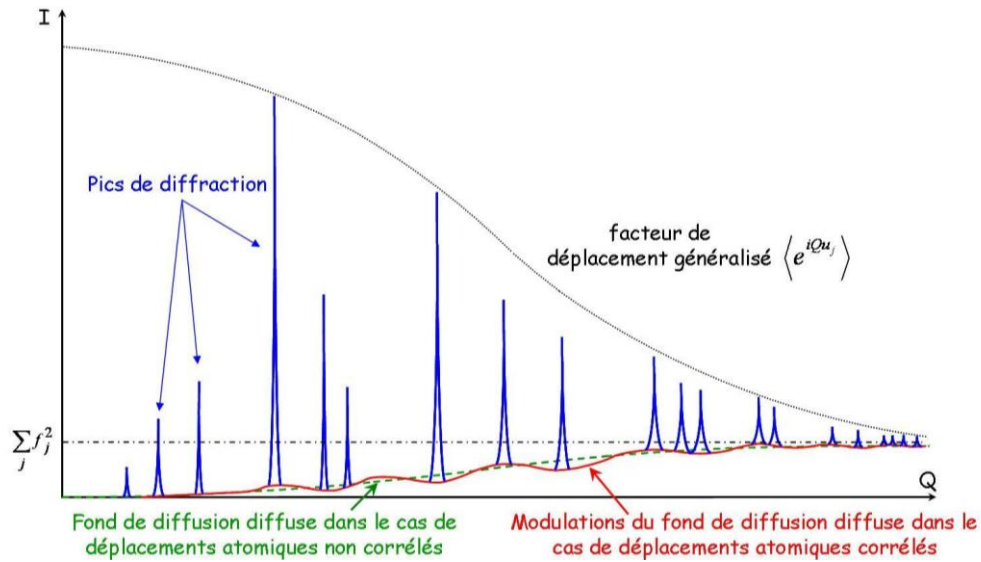


Figure 87. Exemple d'un diagramme de diffusion totale incluant la diffusion de Bragg et la diffusion diffuse.

Notons que dans le cas d'un matériau amorphe, il ne subsiste dans le signal que la partie diffuse, ce qui permet de comprendre aisément que les méthodes cristallographiques classiques sont inadaptées.

Cas des échantillons isotropes

Dans le cas des verres (ou d'autres échantillons isotropes comme les liquides ou les poudres cristallines), le signal de diffusion ne dépend que du module de \vec{Q} et non de sa direction. Dans ce cas l'Équation 10 de l'intensité diffusée peut être simplifiée en l'équation de diffusion de Debye :

$$I(Q) = \sum_j \sum_k f_j f_k^* \frac{\sin(Qr_{jk})}{Qr_{jk}}$$

En différenciant les cas où $j=k$ et $j \neq k$, cette expression devient :

$$I(Q) = \sum_j \sum_{k \neq j} f_j f_k^* \frac{\sin(Qr_{jk})}{Qr_{jk}} + \sum_j |f_j|^2 \tag{Equation 12}$$

Le second terme traduit une diffusion incohérente (il est souvent appelé terme d'autodiffusion). Le premier terme quant à lui occasionne des interférences. On définit enfin le facteur de structure de diffusion statique totale normalisé $S(Q)$:

$$S(Q) - 1 = \frac{\left(I(Q) - \sum_j |f_j|^2 \right)}{\left| \sum_j f_j^2 \right|} = \frac{I(Q) / N - \langle |f|^2 \rangle}{\langle |f|^2 \rangle} \quad \text{Équation 13}$$

Notons que $S(Q)$ ne doit pas être confondu avec le facteur de structure cristallographique $F_{hkl}(Q)$ qui représente l'amplitude diffusée par une maille cristalline. Ici, le facteur de structure de diffusion statique totale représente l'intensité diffusée par atome au sein de l'échantillon et contient les informations sur les distances interatomiques [222, 223].

IV.1.1.b. La fonction de distribution de paires (PDF)

Il peut être montré que le facteur de structure de diffusion totale $S(Q)$, grandeur définie dans l'espace réciproque, est lié par transformée de Fourier à une fonction $G(r)$ définie dans l'espace réel [224] :

$$S(Q) - 1 = \rho_0 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (G(r) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad \text{Équation 14}$$

$$G(r) - 1 = \frac{1}{(2\pi)^3 \rho_0} \int_0^{\infty} \pi Q^2 (S(Q) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ \quad \text{Équation 15}$$

avec ρ_0 la densité atomique (en atome.Å⁻³).

Cette fonction $G(r)$ est la fonction de distribution de paires (Pair Distribution Function, PDF). Elle représente la probabilité de trouver dans la structure une paire d'atomes séparés d'une distance r . C'est une fonction monodimensionnelle qui possède des pics de Dirac pour les valeurs de r égales aux distances interatomiques. En réalité, le grand nombre d'atomes ainsi que leurs vibrations rendent la fonction $G(r)$ continue. La Figure 88 illustre la construction de la fonction $G(r)$. Chaque atome est pris pour origine et la moyenne est réalisée sur l'ensemble des atomes du solide.

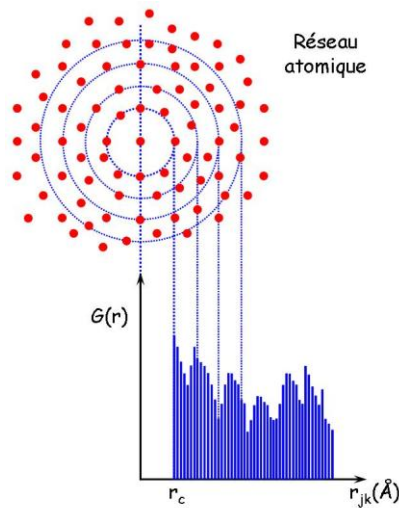


Figure 88. Schéma représentant la construction de la fonction de distribution de paires $G(r)$.

Notons qu'en deçà d'un certain rayon de coupure r_c , caractéristique des plus courtes distances interatomiques présentes dans la structure, la fonction est nulle. Lorsque $r \rightarrow \infty$, $G(r)$ oscille autour de 1. Ces oscillations traduisent le fait que l'ordre est encore présent dans la structure à ces distances de corrélation (Figure 89).

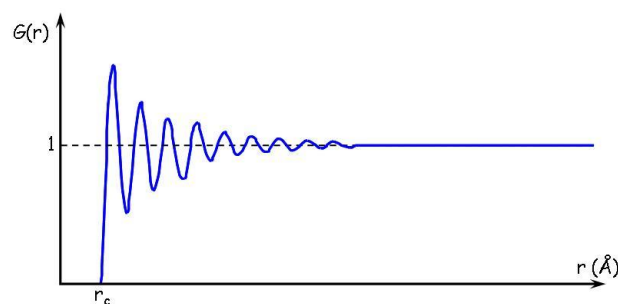


Figure 89. Exemple de fonction de distribution de paires $G(r)$.

Cette fonction est très intuitive car ses pics sont directement reliés aux paires d'atomes présentes dans le matériau. Par exemple, un pic situé dans les petites distances implique qu'il existe une distance interatomique courte entre les paires d'atomes. En outre, l'aire de ce pic permet de remonter aux coordonnées des différents atomes. La PDF représente par conséquent un moyen direct d'étudier qualitativement la structure d'un matériau, en particulier son ordre aux courtes et moyennes distances.

Cette fonction, définie de façon très générale, ne fait pas la distinction entre les différents types d'atomes intervenant dans les paires. C'est pourquoi nous allons aborder maintenant le cas des systèmes polyatomiques.

Cas des systèmes polyatomiques

D'après le formalisme de Faber-Ziman [225], lorsque le système considéré est composé de plusieurs types d'atomes, la fonction de distribution de paires $G(r)$ peut être décrite comme la somme de fonctions partielles propres à chaque type de paire :

$$(G(r)-1) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \gamma_{\alpha\beta} [g_{\alpha\beta}(r)-1] \quad \text{Équation 16}$$

$g_{\alpha\beta}(r)$ est la fonction de distribution de paire partielle des espèces chimiques α et β :

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{n_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 dr \rho_0 c_\alpha}$$

avec ρ_0 la densité atomique expérimentale en atome.Å⁻³; c_α la concentration de l'espèce α ; $n_{\alpha\beta}(r)$ est le nombre d'atomes β autour des atomes α , dans une calotte sphérique d'épaisseur $r+dr$, moyenné sur tous les atomes pris successivement comme origine.

$\gamma_{\alpha\beta}$ est le coefficient de Faber-Ziman qui représente le poids de la paire α - β :

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{c_\alpha c_\beta f_\alpha f_\beta}{\left(\sum_{\alpha=1}^n c_\alpha f_\alpha \right)^2}$$

où c_α et c_β représentent les concentrations de chaque espèce et f_α et f_β sont les facteurs de diffusion atomique de chaque espèce (longueurs de diffusion moyennes de chaque espèce dans le cas de la diffusion totale des neutrons).

Par analogie, on peut définir une relation entre $S(Q)$ et les facteurs de structure partiels $S_{\alpha\beta}(Q)$:

$$(S(Q)-1) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \gamma_{\alpha\beta} [S_{\alpha\beta}(Q)-1] \quad \text{Équation 17}$$

Ce formalisme est intéressant car la fonction $G(r)$ et la partielle $g_{\alpha\beta}(r)$ de l'Équation 16 sont construites de façon analogue. En particulier, elles sont nulles pour des valeurs inférieures au rayon de coupure r_c et tendent vers 1 pour les grandes distances.

On peut noter ici qu'il existe une seule partielle $g_{\alpha\beta}(r)$ puisqu'elle dépend uniquement de la structure atomique alors que la fonction $G(r)$ est différente selon la technique de caractérisation en raison de la dépendance au $\gamma_{\alpha\beta}$. Chaque technique de caractérisation (diffusion totale des neutrons, des rayons X, EXAFS, RMN...) a donc une sensibilité différente à chaque partielle et seules des études complémentaires permettent de déterminer de façon précise toutes les fonctions partielles.

Les différentes fonctions de distribution de paires

Il existe dans la littérature un certain nombre de fonctions de corrélation différentes, toutes appelées fonctions de distribution de paires, définies plus ou moins différemment selon les auteurs, ce qui peut générer parfois quelques confusions. Nous présentons ici quelques unes de ces fonctions et les définitions choisies.

- Nous avons décidé d'utiliser dans ce travail la fonction $g(r)$ utilisée par Billinge [226] comme formalisme de PDF. $g(r)$ est reliée à $G(r)$ par :

$$g(r) = 4\pi r \rho_0 (G(r) - 1)$$

Cette fonction est nulle pour $r = 0$ suit une pente négative jusqu'à $r = r_c$ et oscille autour de 0 quand $r \rightarrow \infty$. Cette fonction a pour principal avantage de bien révéler les corrélations aux distances intermédiaires.

- La fonction $R(r)$ ou fonction de distribution radiale est définie comme [220, 224] :

$$R(r) = 4\pi r^2 \rho_0 G(r)$$

$R(r)$ donne directement des informations sur la coordinence des espèces.

- Enfin la fonction de corrélation $T(r)$ est définie par [227] :

$$T(r) = 4\pi r \rho_0 G(r)$$

$T(r) = 0$ pour $r < r_c$ et lorsque $r \rightarrow \infty$, $T(r)$ oscille autour d'une droite de pente constante et croissante. Un des avantages de cette fonction est d'améliorer la visualisation des corrélations aux petites valeurs de r par rapport à la fonction $g(r)$.

IV.1.1.c. Protocole expérimental

Montage

Le diffractomètre utilisé pour cette étude a été développé au laboratoire et a fait l'objet d'une description détaillée dans la thèse de R. Mayet [217]. Il est constitué des éléments suivants (Figure 90) : un tube scellé constitué d'une anode en molybdène et jouant le rôle de source RX (la raie utilisée est une raie moyenne composée du doublet ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$) du molybdène avec une longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 0,7093 \text{ \AA}$) ; un monochromateur dont le principe est basé sur les réflexions de Bragg et qui rend le faisceau monochromatique grâce à un monocristal de graphite qui a été taillé suivant les plans cristallographiques (002) ; une tête goniométrique qui sert de support au capillaire contenant la poudre et qui doit être réglée de manière à ce que l'axe du capillaire coïncide avec l'axe de rotation du goniomètre ; deux collimateurs

constitués de fentes de 1 et 2 mm (le collimateur avant permet de définir un faisceau incident quasi-parallèle tandis que le collimateur arrière définit la direction de mesure 2θ) ; un détecteur à scintillation permettant de compter les photons diffusés par l'échantillon.

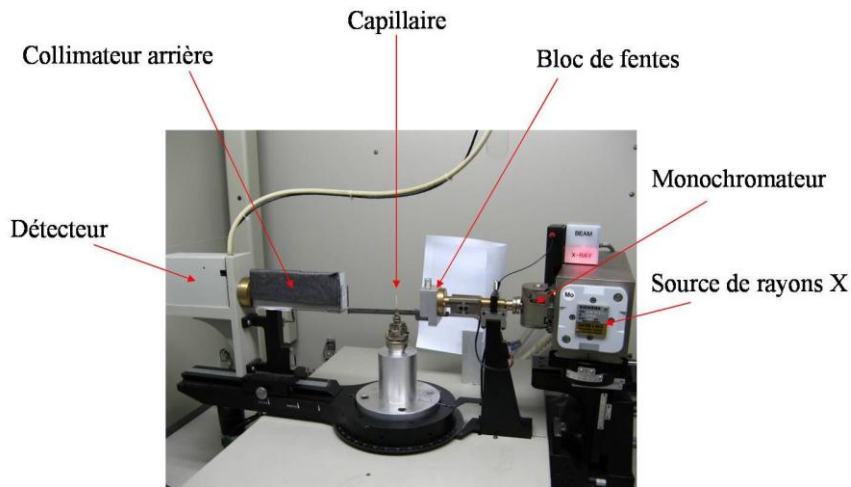


Figure 90. Montage du diffractomètre utilisé en diffusion totale des rayons X.

Calcul des coefficients d'absorption et choix des diamètres de capillaires

Afin de limiter l'absorption du faisceau de rayons X incident par la poudre et donc de minimiser les corrections d'absorption, il est nécessaire de déterminer les coefficients d'absorption linéaire μ de chaque composé et de prévoir un diamètre de capillaire adéquat. Les coefficients d'absorption massique μ/ρ sont tout d'abord calculés pour chacune des compositions étudiées, d'après la formule suivante :

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{total} = \sum_i X_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$$

X_i représente la fraction massique et $(\mu/\rho)_i$ le coefficient d'absorption massique de chaque élément chimique i . Celui-ci est directement disponible dans les Tables Internationales de Cristallographie [228]. La masse volumique ρ est calculée en considérant la compacité à l'intérieur du capillaire de l'ordre de 50 %.

Il suffit enfin de déterminer le rayon R du capillaire de telle sorte que $\mu.R \approx 1$. Cependant, cette valeur n'est généralement pas obtenue. Nous avons alors choisi un diamètre supérieur à celui calculé pour ne pas avoir de difficulté lors du remplissage du capillaire qui pourrait entraîner une baisse de la compacité. Nous avons utilisé des capillaires avec un diamètre de 0,2 mm pour le verre pur de TeO_2 et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, et de 0,3 mm pour les verres $\text{Tl}_x\text{Te}_{1-x}\text{O}_{2-1,5x}$ pour

$x = 0,1 ; 0,2$ et $0,3$. Pour les autres composés ($x = 0,4 ; 0,5$ et $0,67$), un diamètre de $0,1$ mm a été choisi afin de limiter l'effet de l'absorption du faisceau par le thallium.

Acquisition des diagrammes de diffusion

Le capillaire rempli de poudre est placé sur la tête goniométrique et réglé de manière à rester dans le centre du faisceau incident et permettre ainsi sa diffusion quelle que soit sa position. Cet ajustement s'effectue à l'aide d'une lunette et de deux types de réglages, à savoir le berceau et la translation. L'acquisition des spectres s'effectue ensuite directement sur un ordinateur relié au diffractomètre, à l'aide du programme XTSScan (X-ray Total Scattering scan) développé au laboratoire. L'intensité diffuse est collectée par un détecteur dont la position varie en fonction de l'angle 2θ . Les paramètres d'acquisition sont les suivants :

- $Q_{\min} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ (ou $2\theta = 0^\circ$)
- $Q_{\max} = 17 \text{ \AA}^{-1}$ (ou $2\theta \approx 147,29^\circ$)
- pas $\Delta Q = 0,02 \text{ \AA}^{-1}$
- temps de pause $t = 240$ s

Pour chaque échantillon, deux mesures sont effectuées : la première avec un filtre en aluminium et la deuxième sans. Cela permet, dans la suite du traitement des diagrammes, de mettre en évidence et de corriger la fluorescence.

L'ensemble des procédures de correction, de normalisation et d'obtention de la fonction de distribution de paires concernant la diffusion totale des rayons X est décrit dans la thèse de R. Mayet [217]. La qualité des données acquises ainsi que l'efficacité des corrections mises en place y sont également étudiées.

IV.1.2. La méthode de simulation Monte-Carlo inverse (RMC)

L'extraction de l'information structurale à partir des fonctions de distribution de paires pour un système polyatomique est généralement très difficile à cause de la forte superposition des pics de corrélation. Il existe heureusement des méthodes de simulation puissantes qui permettent, dans certaines conditions, d'obtenir des informations structurales pertinentes. C'est le cas de la méthode de Monte-Carlo inverse (Reverse Monte Carlo, RMC), développée en grande partie par McGreevy et Pusztai [229]. Comme toutes les méthodes de simulation Monte-Carlo d'un système atomique, elle utilise à la fois des séquences de nombres aléatoires et une « boîte de simulation » contenant un certain nombre d'atomes autorisés à se déplacer selon des critères spécifiques. Cependant, contrairement aux méthodes de simulation classiques qui requièrent le calcul de l'énergie d'un système, cette méthode n'utilise que des données expérimentales. Dans cet outil, la configuration du système atomique est modifiée (les atomes sont déplacés par exemple) jusqu'à ce qu'elle permette de reproduire un ensemble de données expérimentales (de diffusion totale en particulier). Le critère d'acceptation de modification de la configuration n'est donc pas la diminution de l'énergie du système mais la diminution du résidu entre les données observées et les données calculées [230]. C'est donc une technique d'ajustement de diagramme. Cette méthode s'est considérablement développée et élargie depuis une dizaine d'années.

IV.1.2.a. Principe de l'algorithme

Les données expérimentales utilisées pour l'optimisation globale sont habituellement des données de diffusion totale ($F(Q)$ ou $S(Q)$) ou bien encore la fonction de distribution de paires $G(r)$. Depuis peu, plusieurs types d'expérience peuvent être désormais utilisés pour la modélisation. Citons la diffusion des neutrons avec substitution isotopique, la diffraction et la diffusion anormale des rayons X, l'EXAFS ou bien encore la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide [231]. Les multiples jeux de données peuvent être ajustés simultanément en ajoutant simplement les valeurs de χ^2 respectives à la valeur de χ^2 total :

$$\chi^2 = \sum_k \chi_k^2 = \sum_k \sum_{i=1}^m \frac{(G_k^{calc}(r_i) - G_k^{exp}(r_i))^2}{\sigma_k^2(r_i)}$$

L'indice k repère un jeu de données particulières et la valeur $\sigma_k^2(r_i)$ représente le poids affecté à chaque jeu de données.

La méthode RMC est basée sur l'algorithme de Monte-Carlo Metropolis [232]. Sa particularité est de construire une chaîne de Markov dans laquelle chaque configuration, à une itération donnée, ne dépend que de la configuration précédente [231, 233, 234].

- (1) N atomes sont placés dans une « boîte de simulation » avec la densité atomique expérimentale. Cette « boîte » est appelée configuration initiale.
- (2) Les fonctions de distribution de paire partielles $g_{\alpha\beta,n}^{calc}(r)$ sont calculées à partir de cette configuration. Ensuite, la fonction de distribution de paires $G_n^{calc}(r)$ est calculée. Puis le calcul du critère d'acceptation χ_n^2 permet de mesurer la différence entre les fonctions $G(r)$ calculée et expérimentale :

$$\chi_n^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(G_n^{calc}(r_i) - G^{exp}(r_i))^2}{\sigma^2(r_i)}$$

La somme est réalisée sur les m points expérimentaux, $\sigma(r_i)$ étant l'écart type de G^{exp} au point r_i .

- (3) Un atome est sélectionné au hasard et déplacé d'une quantité aléatoire (dans la limite d'une valeur choisie par l'expérimentateur).
- (4) Les nouvelles fonctions de distribution de paire partielles $g_{\alpha\beta,n+1}^{calc}(r)$ sont calculées, puis la nouvelle fonction de distribution de paires $G_{n+1}^{calc}(r)$. Le nouveau critère d'acceptation χ_{n+1}^2 est alors :

$$\chi_{n+1}^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(G_{n+1}^{calc}(r_i) - G^{exp}(r_i))^2}{\sigma^2(r_i)}$$

- (5) Si $\chi_{n+1}^2 < \chi_n^2$ alors le déplacement de l'atome est accepté et la configuration $n+1$ devient la configuration « initiale ». Si $\chi_{n+1}^2 > \chi_n^2$ alors le déplacement est accepté avec la probabilité $P = \exp\left(-\frac{\chi_{n+1}^2 - \chi_n^2}{2}\right)$ sinon il est rejeté.
- (6) L'algorithme reprend à l'étape (3).

La Figure 91 illustre l'algorithme dans le cas d'une modélisation RMC d'un système simple bidimensionnel à partir de la fonction $G(r)$. La configuration de départ se trouve en haut de la figure. Le modèle est modifié au fur et à mesure de l'ajustement de $G(r)$. Il est à noter que la fonction calculée est bruitée à cause du faible nombre d'atomes dans le modèle.

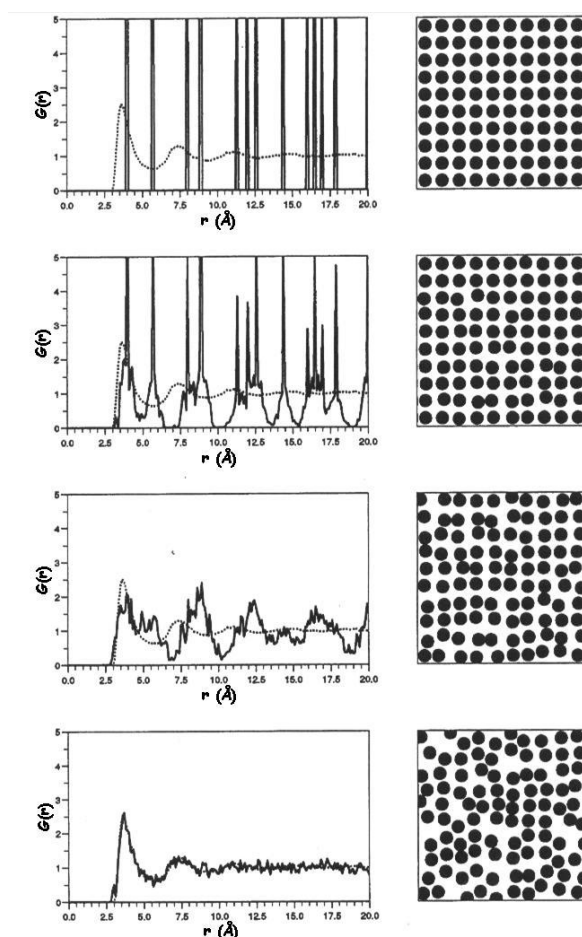


Figure 91. Modélisation d'un système bidimensionnel par la méthode RMC. L'ajustement de la fonction $G(r)$ expérimentale (pointillés) par la fonction $G(r)$ calculée (trait plein) est représenté à gauche et les configurations correspondantes à droite. [233]

La valeur de χ^2 décroît globalement jusqu'à une valeur d'équilibre autour de laquelle elle va osciller.

La création de la configuration de départ est une étape clé de la modélisation. Il existe différentes méthodes pour construire ce modèle de départ selon la nature du matériau étudié (verre, liquide, cristal...). En ce qui concerne les matériaux cristallins, la configuration initiale est souvent construite à partir de la structure moyenne, en général accessible par les méthodes cristallographiques conventionnelles. Afin de s'affranchir de la faible taille de la boîte de simulation et pour éviter les effets de bord, des conditions périodiques sont appliquées,

c'est-à-dire que la boîte est entourée par ses propres images dans les trois directions de l'espace réel.

IV.1.2.b. Contraintes appliquées au modèle

Comme avec tous les problèmes inverses, la solution obtenue n'est pas unique, mais surtout peu de solutions obtenues sont physiquement réalistes. Cette difficulté peut être en partie contournée en appliquant des contraintes structurales physiquement et chimiquement pertinentes. On distingue les contraintes dures et douces. Une contrainte dure, si elle n'est pas respectée, rejette automatiquement une configuration proposée. Une contrainte douce pénalise le χ^2 mais ne rejette jamais une configuration proposée.

Deux contraintes dures utilisées systématiquement, car simples et puissantes à la fois, sont les contraintes de densité atomique et de distances minimales d'approche entre atomes [233]. La distance d'approche minimale est physiquement très pertinente. Un volume autour de chaque atome est exclu, limitant ainsi un grand nombre de configurations irréalistes. Dans la plupart des cas, cette distance peut être estimée à partir des structures cristallographiques connues. Lorsque les fonctions de distribution partielles sont accessibles, les approches minimales peuvent être discriminées selon les paires considérées. A défaut, le premier pic de la fonction de distribution de paires totale peut être considéré comme une distance d'approche minimale valable pour toutes les paires.

Une troisième contrainte régulièrement utilisée est une contrainte douce sur la coordinence [231]. Le nombre d'atomes β autour de l'atome α , situés entre les distances r_1 et r_2 avec $r_1 < r_2$ (r_1 correspondant à la distance d'approche minimale pour la paire α - β), est contraint, c'est-à-dire que tout écart à cette condition pénalise le critère d'acceptation. Si f_{RMC} est défini comme la fraction d'atomes α satisfaisant la contrainte dans le modèle et f_{req} comme la fraction requise, l'expression de χ^2 se voit ajouter le terme :

$$\chi_{coord}^2 = \frac{(f_{req} - f_{RMC})^2}{\sigma_{coord}^2}$$

où le paramètre σ_{coord} pénalise l'acceptation de la configuration. Lorsque $\sigma_{coord} \approx 0$, cela revient à forcer les atomes à garder leur coordinence et donc à garder intact des fragments structuraux lors de la modélisation. Le problème pour cette contrainte est que, dans le cas des matériaux à base de TeO_2 , les unités structurales et la coordinence peuvent varier fortement. Il est alors difficile de fixer des distances de coupure parfaitement adéquates. Pour contourner

ce problème, nous avons élaboré un modèle structural d'ordre à courte distance présenté dans le paragraphe IV.5.1.

Toutes sortes de contrainte peuvent être appliquées. Un terme supplémentaire par contrainte est ajouté dans le critère d'optimisation globale χ^2 . Les écarts à chaque contrainte sont pénalisés par des critères σ choisis par l'expérimentateur. Quoiqu'il en soit, la méthode RMC produit en général la structure la plus désordonnée possible, compatible avec les données expérimentales et les contraintes appliquées au modèle. L'organigramme de l'algorithme, en tenant compte des contraintes, est représenté à la Figure 92 :

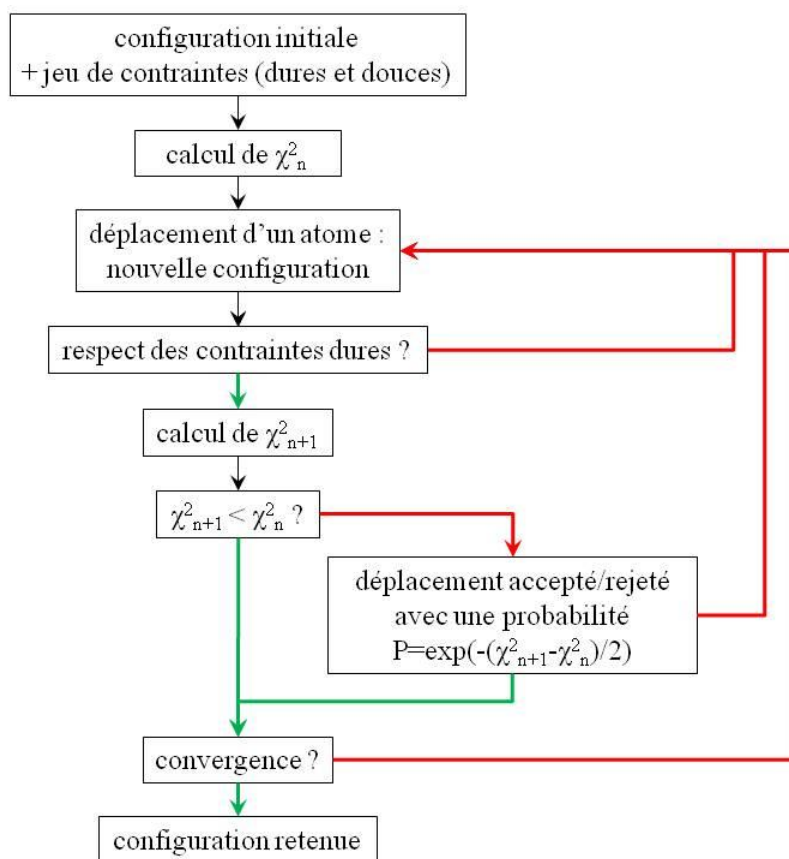


Figure 92. Organigramme de l'algorithme de la méthode RMC. Les réponses positives sont représentées par des flèches vertes, les réponses négatives par des flèches rouges.

IV.2. Présentation du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$

Avant d'aborder en détail l'étude des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$, nous allons présenter le diagramme de phases de ce système et rappeler les caractéristiques structurales des composés cristallisés qui nous seront utiles.

Diagramme de phases

Le diagramme de phases du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ à pression standard [122] est présenté à la Figure 93 pour le domaine allant de 0 à 80 % molaire de $\text{TlO}_{0,5}$. Dans ce domaine sont présents cinq composés cristallisés : $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$, $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ et $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ et Tl_2TeO_3 .

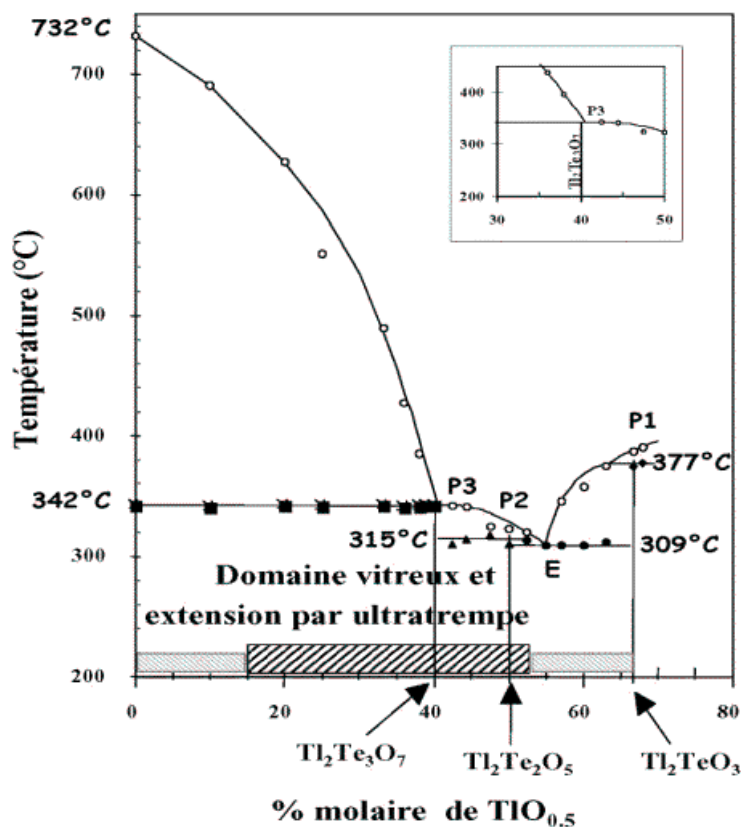


Figure 93. Diagramme de phases du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ à l'équilibre (exprimé en % molaire de $\text{TlO}_{0,5}$).

Les données cristallographiques générales des quatre composés définis du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ ($0 < \% \text{ molaire } \text{Tl}_2\text{O} < 100$) sont répertoriées dans le Tableau 16. Notons que la description structurale de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ est donnée au paragraphe I.3.1.a.

composés	symétrie	paramètres cristallins
$\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$	triclinique P-1	$a = 6,839 \text{ \AA}$ $b = 7,432 \text{ \AA}$ $c = 9,920 \text{ \AA}$ $\alpha = 92,00^\circ$ $\beta = 108,95^\circ$ $\gamma = 112,85^\circ$
$\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$	monoclinique P2 ₁ /n	$a = 7,119 \text{ \AA}$ $b = 12,138 \text{ \AA}$ $c = 8,439 \text{ \AA}$ $\beta = 114,28^\circ$
$\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$	monoclinique P2 ₁ /c	$a = 11,291(6) \text{ \AA}$ $b = 5,293(3) \text{ \AA}$ $c = 22,58(1) \text{ \AA}$ $\beta = 90,39(5)$
Tl_2TeO_3	orthorhombique Pban	$a = 16,646 \text{ \AA}$ $b = 11,094 \text{ \AA}$ $c = 5,2417 \text{ \AA}$

Tableau 16. Données cristallographiques des composés définis du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$
($0 < \% \text{ molaire Tl}_2\text{O} < 100$).

La phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$

La phase $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ (Figure 94) cristallise dans le système triclinique de groupe d'espace n° 2 (P-1, C_i^1) avec les paramètres de maille suivants : $a = 6,839(1) \text{ \AA}$, $b = 7,432(1) \text{ \AA}$, $c = 9,920(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 92,00(3)^\circ$, $\beta = 108,95(3)^\circ$, $\gamma = 112,85(3)^\circ$ et $Z = 2$ [56].

Si les distances Te-O les plus longues (2,15 et 2,22 \AA) sont exclues, l'anion complexe $[\text{Te}_3\text{O}_7]^{2-}$ apparaît. Toutefois cet anion n'est pas strictement isolé, il peut former des interactions électrostatiques avec deux de ses voisins. L'anion annoncé par la formule générale est bien l'anion $[\text{Te}_3\text{O}_7]^{2-}$. Suivant l'Équation 1, $n=3$ et $k=1$ donc $n>k$. Pour cette structure toutes les entités TeO_2 n'ont pas été transformées en ortho-anions. L'anion complexe peut être décrit par les entités : $\text{TeO}_{2+1}^{\theta+s} - \text{TeO}_{2+1}^{l+s} - \text{TeO}_{2+1}^{l+\theta}$.

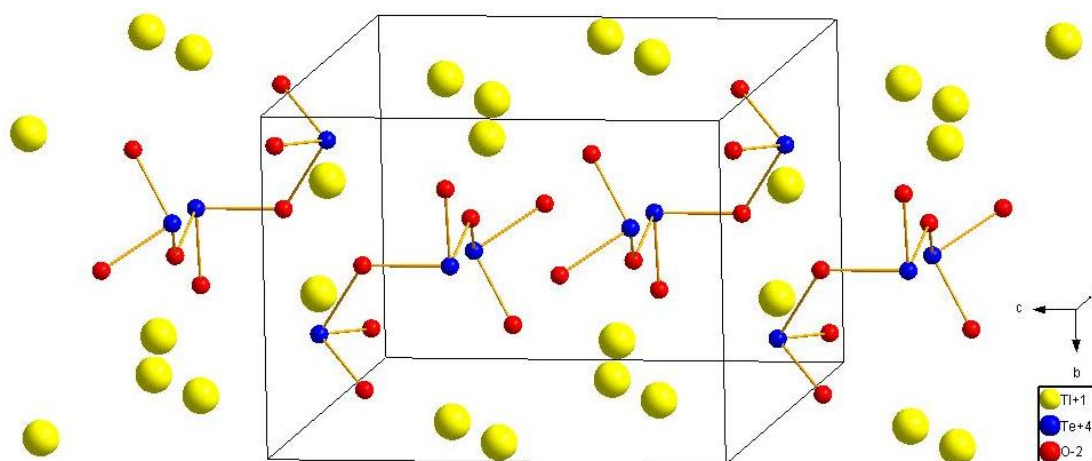


Figure 94. Représentation de la structure $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$.

La phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\alpha$

La phase $Tl_2Te_2O_5-\alpha$ (Figure 95) cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace n° 14 ($P2_1/n$, C_{2h}^5) avec les paramètres de maille suivants : $a = 7,119(1) \text{ \AA}$, $b = 12,138(2) \text{ \AA}$, $c = 8,439(2) \text{ \AA}$, $\beta = 114,28(3)^\circ$ et $Z = 4$ [107].

Si seules les distances les plus courtes sont considérées, des anions isolés $[Te_2O_5]^{2-}$ apparaissent. Toutefois cet anion n'est pas strictement isolé, il peut former des interactions électrostatiques avec un de ses voisins. Les distances Te-O terminales sont égales à 1,870, 1,873, 1,908 et 1,925 \AA . Le pont Te-O-Te interne aux anions $[Te_2O_5]^{2-}$ est relativement symétrique (2,03 et 2,04 \AA). L'anion complexe annoncé par la formule générale est bien l'anion $[Te_2O_5]^{2-}$. Suivant l'Équation 1, $n=2$ et $k=1$ donc $n>k$. Pour cette structure toutes les entités TeO_2 n'ont pas été transformées en anions complexes. L'anion $[Te_2O_5]^{2-}$ peut être décrit par les entités : $TeO_{2+1}^{\theta+l} - TeO_{2+1}^{\theta+l}$. Les ions O^{2-} apportés par l'oxyde modificateur Tl_2O ne parviennent pas à choisir entre deux ions Te^{4+} et se retrouvent piégés entre deux entités TeO_2 (Figure 95).

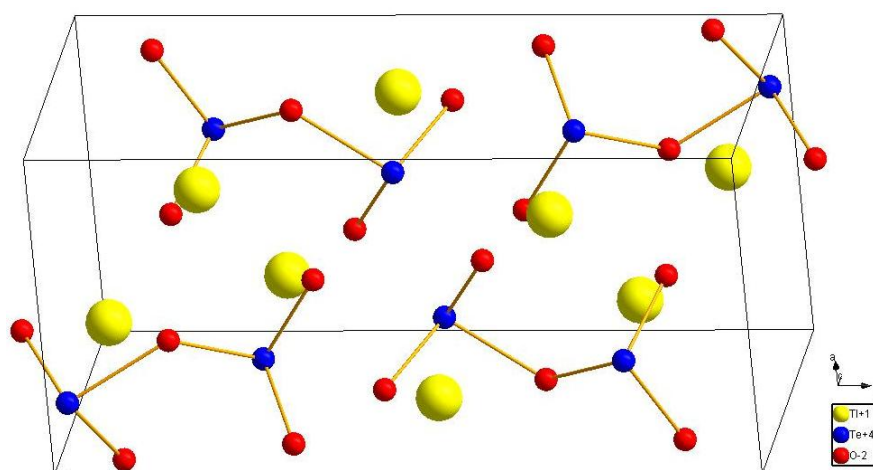


Figure 95. Représentation de la structure $Tl_2Te_2O_5-\alpha$.

La phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\beta$

La phase $Tl_2Te_2O_5-\beta$ cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace n° 14 ($P2_1/c$, C_{2h}^5) avec les paramètres de maille suivants : $a = 11,291(6) \text{ \AA}$, $b = 5,293(3) \text{ \AA}$, $c = 22,58(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90,39(5)^\circ$ et $Z = 8$ [122]. Cependant seules les positions des ions Te^{4+} et Tl^+ ont pu être déterminées avec précision. Ainsi, à l'heure actuelle, la structure de la phase cristallisée métastable $Tl_2Te_2O_5-\beta$ n'est pas résolue. Néanmoins, il semble que le réseau de cette phase soit construit à partir des mêmes briques élémentaires que la phase stable $Tl_2Te_2O_5-\alpha$.

La phase cristallisée Tl_2TeO_3

La phase Tl_2TeO_3 (Figure 96) cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace n° 50 (Pbn, D_{2h}^4) avec les paramètres de maille suivants : $a = 16,60(1) \text{ \AA}$, $b = 11,078(6) \text{ \AA}$, $c = 5,238(8) \text{ \AA}$ et $Z=8$ [108].

L'environnement des ions Te^{4+} est décrit sous la forme TeO_{3+0} . Les trois liaisons Te-O sont quasiment identiques (1,87, 1,87 et 1,88 \AA). La brique élémentaire qui constitue le réseau de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 est donc l'anion $[\text{TeO}_3]^{2-}$ (TeO_{3+0}). Selon l'Équation 1, nous avons bien $n=1$ et $k=1$ donc $n=k$, ce qui constitue le cas typique des anions ortho-tellurite isolés.

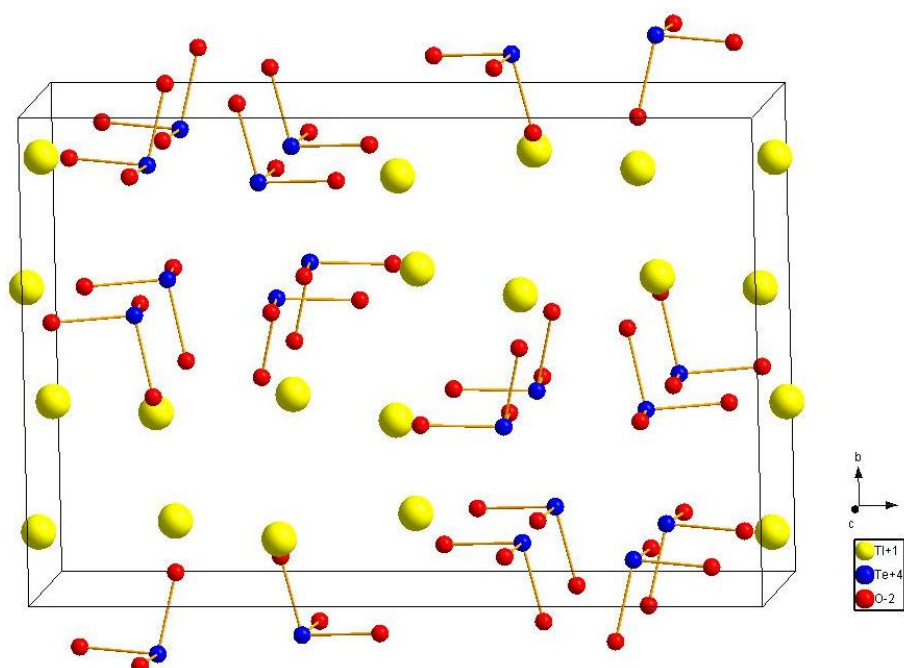


Figure 96. Représentation de la structure Tl_2TeO_3 .

IV.3. Elaboration des verres du système TeO₂-Tl₂O et de la phase TeO₂-γ

IV.3.1. Synthèse des verres du système TeO₂-Tl₂O

Les domaines vitreux, définis lors d'études précédentes au laboratoire [235], sont également reportés sur le diagramme de phases (Figure 93). Dans ce système, TeO₂ joue le rôle de formateur de réseau et Tl₂O celui de modificateur. Cependant, contrairement à la silice SiO₂ qui est un bon formateur de réseau, le dioxyde de tellure TeO₂ n'est qu'un formateur de réseau conditionnel : la formation d'un verre à base de TeO₂ nécessite généralement des conditions de trempe assez sévères. Le domaine de composition pour lequel les conditions d'obtention d'un verre sont relativement peu exigeantes s'étend de 15 à 52 % molaire de TlO_{0,5}. En utilisant une trempe plus sévère, le domaine vitreux peut être étendu de 0 à 67 %. Le domaine vitreux englobe les différents composés définis du diagramme de phases. Cela est particulièrement utile car les structures des phases cristallisées peuvent constituer de bons modèles structuraux de départ pour discuter des structures des verres de même composition.

Les composés étudiés dans ce travail ont été synthétisés à partir de dioxyde de tellure TeO₂-α et de carbonate de thallium Tl₂CO₃. Le dioxyde de tellure TeO₂-α est obtenu préalablement par décomposition de l'acide ortho-tellurique H₆TeO₆ (produit Aldrich de pureté 99,9 %) à 550 °C pendant 24 h. Le carbonate de thallium Tl₂CO₃ utilisé (produit Aldrich de pureté 99,9 %) est préféré à l'oxyde Tl₂O car ce dernier est extrêmement hygroscopique et s'oxyde facilement (Tl au degré (III)) dès 50 °C.

Les réactifs sont mélangés par broyage dans un mortier en agate dans des proportions adéquates. Une faible quantité de poudre, introduite dans un creuset en platine, est portée à la fusion dans un four à moufle (800 °C pendant 20 minutes). Le mélange fondu subit une trempe sévère permettant l'obtention de l'état vitreux. La trempe est réalisée dans un mélange glace / éthanol / chlorure de sodium afin d'avoir une température du bain d'environ -15 °C. L'opération est répétée autant de fois que nécessaire pour obtenir une masse suffisante de verre.

Les différents verres synthétisés sont reportés dans le Tableau 17. Ils ont pour formule chimique Tl_xTe_{1-x}O_{2-1,5x} avec x variant de 0 à 0,67.

verres Tl _x Te _{1-x} O _{2-1,5x} valeur de x	composés définis de composition identique aux verres
0	TeO _{2-α}
0,1	-
0,2	-
0,3	-
0,4	Tl ₂ Te ₃ O ₇
0,5	Tl ₂ Te ₂ O _{5-α}
0,67	Tl ₂ TeO ₃

Tableau 17. Verres Tl_xTe_{1-x}O_{2-1,5x} synthétisés et composés définis de composition correspondante.

La difficulté à synthétiser un verre varie selon la composition souhaitée. Pour obtenir les verres de composition $x = 0,4$ et $0,5$ (correspondant à Tl₂Te₃O₇ et Tl₂Te₂O_{5-α}), il a été possible d'introduire jusqu'à 0,5 g de poudre à la fois dans le creuset. Par contre, les verres de composition $x = 0$ et $0,67$ (correspondant à TeO₂ et Tl₂TeO₃), malgré une trempe rapide, n'ont pas été obtenus à partir d'une telle quantité de poudre. Pour $x = 0$, la quantité introduite dans le creuset en platine est de 0,035 g seulement. Pour $x = 0,67$, il a été nécessaire de partir du composé cristallisé de même composition et de n'introduire que 0,05 g de poudre à la fois.

Le contrôle du caractère amorphe ou cristallisé des échantillons obtenus s'effectue par diffraction des rayons X sur poudre ou spectroscopie Raman lorsque la quantité de poudre n'est pas suffisante pour utiliser la première méthode.

IV.3.2. Synthèse de la phase cristallisée TeO_{2-γ}

Comme on l'a expliqué au paragraphe I.3.1.c, des similitudes structurales aux courtes distances ont été révélées entre le verre pur de TeO₂ et la phase cristallisée TeO_{2-γ} grâce à des expériences de spectroscopie Raman [40]. La structure d'une phase cristallisée pouvant constituer un bon modèle structural de départ pour étudier la structure d'un verre de même composition, un intérêt particulier a alors été porté sur la phase cristallisée TeO_{2-γ}. La description structurale de la phase cristallisée TeO_{2-γ} est donnée au paragraphe I.3.1.c.

Des études précédentes ont permis de mettre en évidence le processus conduisant à la formation de TeO_{2-γ} [6]. Il s'agit d'une phase métastable, obtenue au cours de la recristallisation d'un verre de TeO₂ contenant un faible pourcentage d'ajout d'oxyde modificateur tel que WO₃, Nb₂O₅ ou encore PbO. Ce dernier a été choisi pour permettre une

meilleure stabilité du composé final. L'élaboration de cette phase s'effectue donc en deux étapes : la formation d'un verre à base de TeO_2 puis un recuit permettant d'obtenir la phase γ . Il a également été montré que le temps et la température de ce recuit influencent la composition du produit final. Si le temps de recuit est trop court ou la température trop basse, la phase γ n'apparaît pas et la phase vitreuse est obtenue. Au contraire, si le temps de recuit est trop long ou la température trop élevée, la phase thermodynamiquement stable α peut être formée. A l'heure actuelle, les paramètres optimaux de temps et de température n'ont pas encore été trouvés.

Pour la synthèse de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ nous sommes partis de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ synthétisé à partir de l'acide ortho-tellurique H_6TeO_6 (produit Aldrich de pureté 99,9 %) mais également, pour comparaison, d'un $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ commercial très pur (produit Aldrich de pureté 99,9995 %). L'oxyde de plomb PbO (produit Alfa Aesar de pureté 99,9 %), utilisé comme ajout pour la synthèse de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, correspond à la variété β de symétrie orthorhombique. Les réactifs sont introduits dans les proportions suivantes : 95 % mol TeO_2 + 5 % mol PbO . Le principe général d'élaboration du verre $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ est identique à celui des verres $\text{TeO}_2\text{-Ti}_2\text{O}$, à savoir la fusion d'une faible quantité de poudre (environ 0,03g dans un four à moufle à 800 °C pendant 20 minutes), suivie d'une trempe dans un mélange glace / éthanol / chlorure de sodium. Une fois que la quantité de verre est suffisante, celui-ci est broyé afin d'être analysé par diffraction des rayons X. Cela permet ainsi de vérifier que nous avons bien un composé amorphe. Si tel est le cas, un recuit de dévitrification est effectué. En vue d'éviter ou de minimiser la quantité de phase secondaire $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, différents types de recuit ont été essayés. Pour chacun d'entre eux, l'échantillon est analysé par diffraction des rayons X afin de juger de l'état de formation de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et d'évaluer l'importance de la phase α ou de la phase vitreuse (Figure 97). Aucun cycle de recuit optimal n'a été déterminé. Les résultats des différents essais de recuit ont montré que la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ n'a jamais été obtenue sans la présence, en faible quantité, de la phase secondaire $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

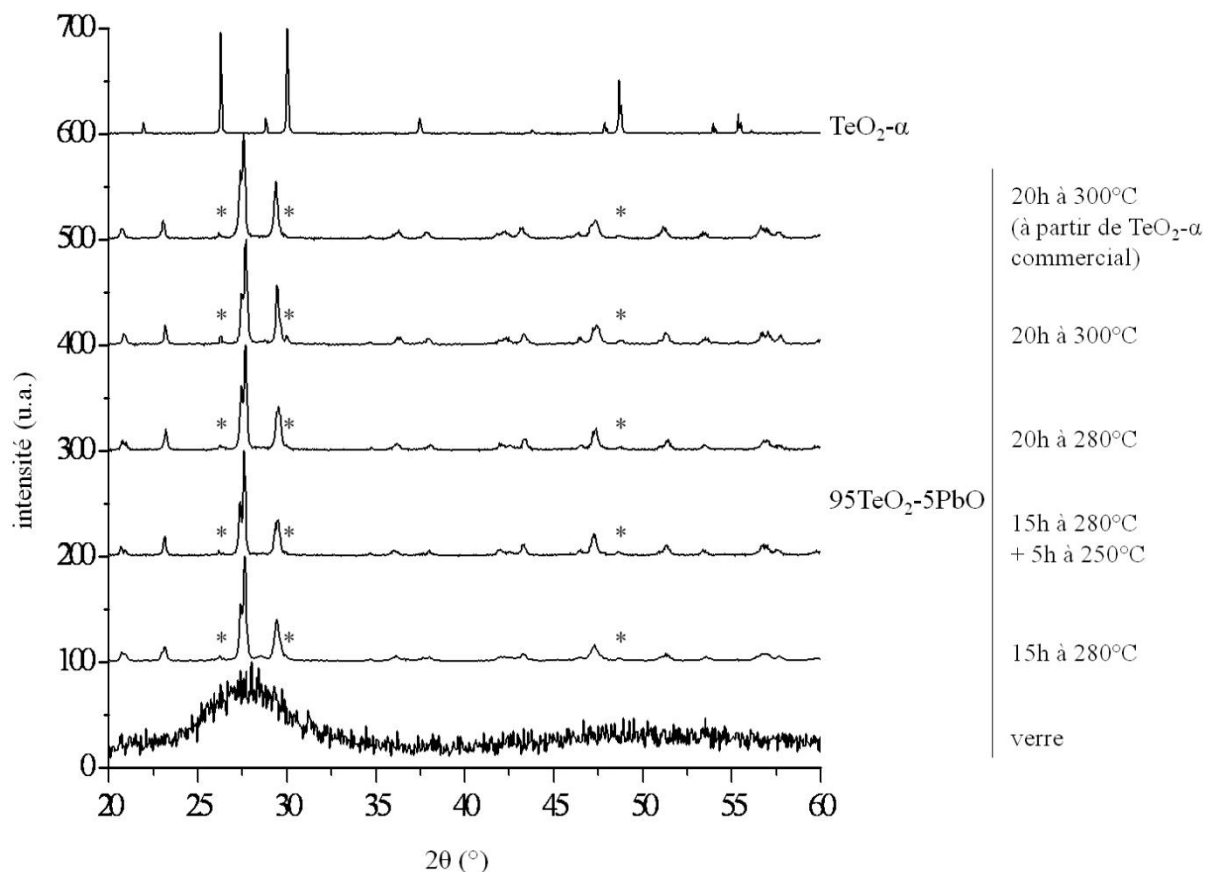


Figure 97. Diagrammes de diffraction des rayons X pour différents essais de recuit lors de l'élaboration de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Les astérisques indiquent la présence de la phase secondaire $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

Après l'élaboration des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, leur étude structurale est réalisée à partir des données obtenues par diffusion totale des rayons X et des neutrons.

IV.4. Etude structurale par diffusion totale

IV.4.1. Le verre pur de TeO_2

IV.4.1.a. Analyse semi-qualitative de la PDF

Afin d'étudier la structure du verre TeO_2 , les PDF obtenues par diffusion totale des rayons X (expérience réalisée au laboratoire SPCTS) et des neutrons (expérience réalisée il y

a quelques années à l'Institut Laue-Langevin) sont présentées à la Figure 98. La diffusion des neutrons est beaucoup plus sensible aux paires O-O que la diffusion des rayons X. En effet, comme il a été expliqué au paragraphe IV.1.1.b, le poids d'une fonction de distribution de paire partielle dans la PDF totale dépend directement du pouvoir diffusant de chaque atome de la paire, lequel dépend fortement du type de rayonnement utilisé. Les coefficients de Faber-Ziman pour chacune des paires α - β présentes dans TeO_2 sont reportés dans le Tableau 18 dans le cas des rayons X et des neutrons. Comme les longueurs de diffusion neutronique de l'oxygène et du tellure sont équivalentes, le poids des paires O-O est plus important que dans le cas des rayons X. Il se produit l'effet inverse pour les paires Te-Te, à savoir que $\gamma_{\text{Te-Te}}$ passe de 0,58 aux rayons X à 0,11 aux neutrons.

paires α - β	$\gamma_{\alpha\beta}$	
	RX	neutrons
Te-Te	0,58	0,11
O-O	0,06	0,44
Te-O	0,36	0,44

Tableau 18. Valeurs des coefficients de Faber-Ziman pour les rayons X et les neutrons dans le cas du composé TeO_2 .

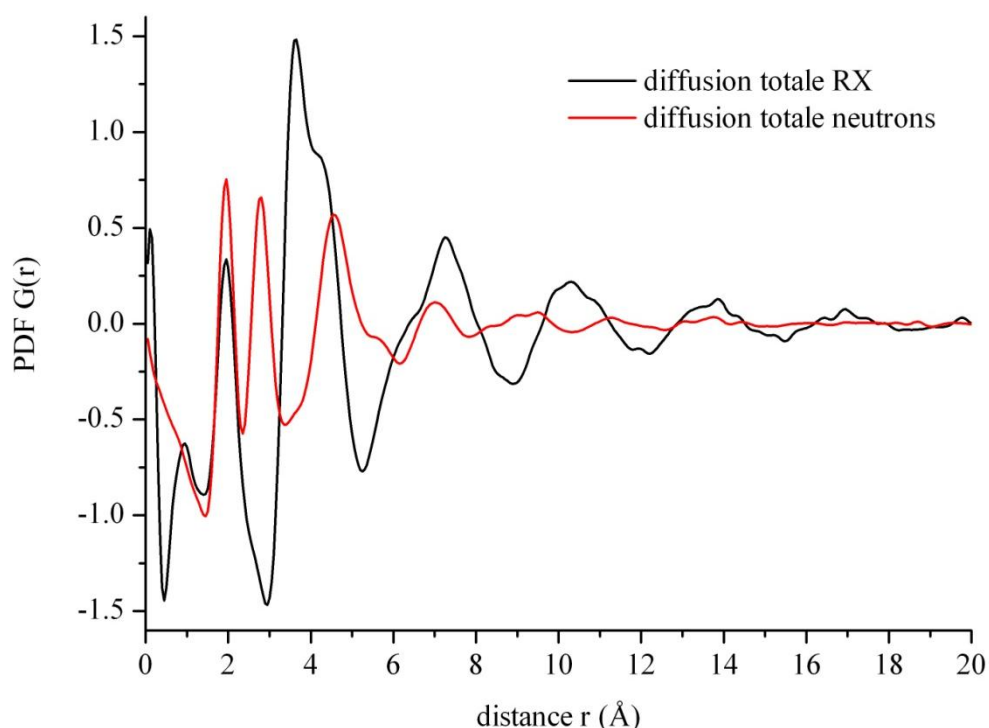


Figure 98. PDF expérimentales du verre TeO_2 obtenues par diffusion totale des rayons X et des neutrons.

Plusieurs remarques peuvent être faites concernant ces PDF expérimentales. Tout d'abord, pour des distances inférieures à 1,5 Å, les oscillations observées ne sont que le résultat d'une correction des données imparfaite. Ce type de comportement est toujours observé (plus ou moins marqué selon la qualité des corrections) mais n'est pas gênant dans notre cas car les oscillations se situent à des distances bien inférieures aux distances interatomiques. Dans la suite de ce travail, nous tracerons les PDF pour des distances supérieures à 1 Å.

La présence d'oscillations jusqu'à 20 Å indique, en plus d'un ordre aux courtes distances, un ordre aux moyennes distances bien marqué. Le premier pic, centré à 1,9 Å correspond aux distances Te-O de la première sphère de coordination, c'est-à-dire aux liaisons chimiques présentes dans les disphénoïdes. L'épaule visible aux rayons X à 2,8 Å est caractéristique des distances O-O (rayon ionique O²⁻ = 1,40 Å). De part le poids γ_{o-o} de cette paire, sept fois plus important dans le cas de la diffusion des neutrons (Tableau 18), un pic plus intense est observé pour cette même distance de 2,8 Å et confirme ce résultat. Un pic de forte intensité situé à 3,6 Å est également observé dans le cas des rayons X que nous pouvons majoritairement associer aux paires Te-Te. Si nous regardons le poids de cette paire dans le cas des rayons X et des neutrons, nous remarquons qu'il est cinq fois plus intense dans le premier cas ($\gamma_{Te-Te}(RX) = 0,58$ et $\gamma_{Te-Te}(\text{neutrons}) = 0,11$). C'est pour cela que seul un faible épaulement est visible aux neutrons. Ce pic est suivi d'un épaulement à environ 4,2 Å, lui aussi caractéristique des distances Te-Te.

Notons que l'ensemble des pics situés après 3 Å est particulièrement intéressant pour décrire la structure des verres car il est caractéristique de l'ordre aux moyennes distances et donc de l'enchaînement des entités disphénoïdes. Malheureusement, dans ce domaine de distances, l'attribution directe des paires est très délicate, voire impossible, à cause du fort chevauchement des pics de la PDF. Pour cette raison, nous avons procédé à une étude comparative de la PDF obtenue dans le cas du verre TeO₂ avec celles générées à partir des polymorphes cristallisés de TeO₂.

IV.4.1.b. Comparaison de la PDF expérimentale du verre aux PDF calculées à partir des différents polymorphes de TeO₂

La comparaison n'est pas faite directement avec les PDF calculées des polymorphes. En effet, les phases cristallisées étant bien ordonnées, les pics des PDF sont trop fins pour permettre une comparaison facile avec le verre pur. Les pics ont donc été élargis de sorte à simuler un désordre statique de positions atomiques. De plus, la largeur des pics augmente avec la distance de corrélation afin de simuler un désordre de nature paracristalline, suffisamment important pour être similaire à celui présent dans les verres. Les PDF des variétés α , β et γ ont été calculées à l'aide du programme PDFgui [236] à partir de leur structure déterminée expérimentalement. La Figure 99 présente ainsi les PDF des trois variétés polymorphiques de TeO₂ calculées et élargies ainsi que celle du verre pur.

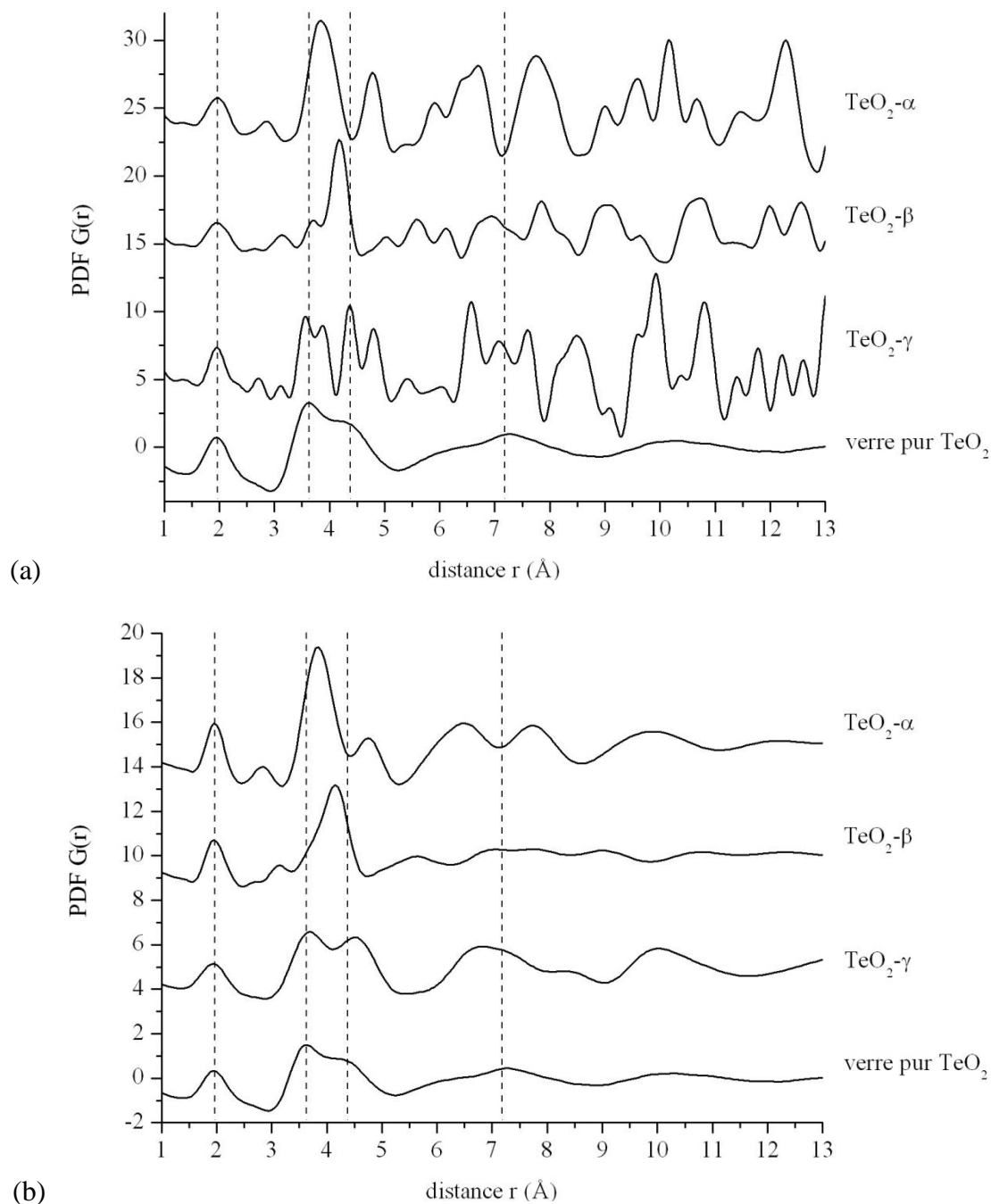


Figure 99. PDF expérimentale du verre TeO_2 et PDF calculées à partir des variétés polymorphiques $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ dans le cas de la diffusion totale des rayons X ((a) sans désordre simulé, (b) avec désordre simulé).

Notons que l'on retrouve bien le premier pic caractéristique des distances Te-O courtes à environ 1,9 Å pour les quatre composés.

Comme il a été noté précédemment, les pics des PDF caractéristiques des enchaînements des disphénoïdes sont situés après 3 Å. Chacune des PDF présente deux pics entre 3,5 et 5 Å. L'étude des structures de chacun des composés indique qu'il s'agit bien des

pics caractéristiques des paires Te-Te. Nous remarquons que la PDF du verre TeO_2 possède dans ce domaine de distances une forme très différente de celles de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_2\text{-}\beta$, et au contraire une très grande similitude avec celle de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. En particulier les deux pics à 3,6 Å et 4,2 Å correspondent parfaitement. Dans le verre TeO_2 , l'enchaînement des polyèdres diffère vraisemblablement de celui présent dans $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_2\text{-}\beta$. Dans le cas de la variété $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, l'enchaînement des disphénoïdes forme des chaînes sinusoïdales imbriquées les unes dans les autres (à 90°). Cette imbrication est peu probable dans un système désordonné. Dans le cas de $\text{TeO}_2\text{-}\beta$, les polyèdres s'enchaînent de sorte à former des feuilletts, ce qui est difficilement compatible avec le désordre présent dans un verre. Enfin la variété $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ est constituée de chaînes monodimensionnelles de TeO_2 polymérisées le long de l'axe c [6, 36] (Figure 100). Les similitudes entre les PDF du verre et de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ « modifiée » laissent penser que ce type de chaînes, même s'il ne se développe pas sur de grandes distances, est susceptible d'exister dans le verre. En effet, d'après la structure de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, nous savons que le pic à 3,6 Å correspond à des distances voisines Te-Te au sein d'une même chaîne. Ces atomes de tellure sont reliés par un seul pont oxygène. Ce pic à 3,6 Å est parfaitement visible dans la PDF du verre. Les longueurs des liaisons chimiques dans le verre étant proches de celles des phases cristallisées (environ 1,9 Å), ce pic à 3,6 Å indique que des morceaux de ces chaînes présentes dans $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ peuvent exister dans la phase vitreuse.

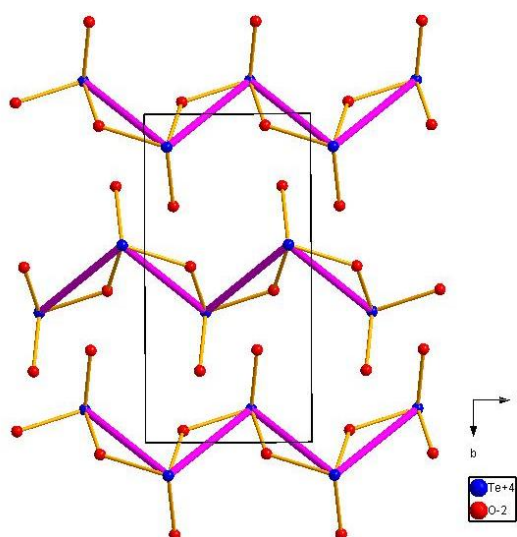


Figure 100. Visualisation des chaînes hélicoïdales infinies dans la structure $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (les liaisons $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ les plus longues de longueur 2,197 Å ne sont pas représentées). Les traits violets correspondent aux distances Te-Te égales à 3,6 Å.

Il en est de même pour l'épaulement visible à $4,2 \text{ \AA}$ dans le verre TeO_2 et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Nous remarquons qu'il est cependant un peu moins intense pour la phase vitreuse. Ce pic est caractéristique des proches distances Te-Te à la fois intra-chaînes et inter-chaînes. Dans le verre, les faibles distances intra-chaînes évoluent peu grâce à la rigidité des liaisons chimiques. Cependant les distances inter-chaînes sont susceptibles de varier davantage. Nous pouvons donc imaginer que la diminution d'intensité de ce pic correspond plutôt à l'étalement des distances Te-Te inter-chaînes dans le verre.

Enfin en comparant les deux PDF, nous remarquons que plus les distances sont grandes, plus les courbes sont différentes. Pour $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, le pic autour de $6,7 \text{ \AA}$, caractéristique des distances Te-Te inter-chaînes plus éloignées, est nettement moins prononcé pour le verre TeO_2 . Cela s'explique peut-être par le fait que le verre TeO_2 est isotrope et ne présente donc pas de direction préférentielle pour la polymérisation des chaînes. Les chaînes de TeO_2 , parallèles dans le composé cristallisé, peuvent être orientées tout autrement dans la phase vitreuse, d'où une variation des distances.

La spectroscopie Raman laissait déjà entrevoir des similitudes structurales entre le verre et la phase γ mais uniquement aux courtes distances [40]. La diffusion totale a permis de confirmer ce dernier point et de révéler également des similitudes structurales aux moyennes distances. Il n'est donc pas surprenant de constater que lors de la recristallisation du verre pur, la première phase à apparaître est la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, étant donné qu'elle semble plus proche structurellement du verre. Avant d'approfondir l'étude de la structure du verre en utilisant la méthode RMC (paragraphe IV.5), nous allons nous intéresser, toujours qualitativement, à l'évolution structurale du verre avec l'ajout de Tl_2O .

IV.4.2. Evolution structurale du verre avec l'ajout de Tl_2O

Nous nous sommes intéressés à l'évolution structurale des verres $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ avec un taux croissant de Tl_2O . Il est à noter que le verre de composition $x = 0,67$ (de même composition que la phase cristallisée Tl_2TeO_3) s'est dévitrifié lors de l'expérience de diffusion totale, sans doute sous l'effet des irradiations par rayons X. L'absence de PDF pour ce verre ne nous permet donc pas de discuter sa structure dans ce travail.

Rappelons l'effet de l'ajout de Tl_2O sur les phases cristallisées à base de TeO_2 d'un point de vue structural. Tl_2O est considéré comme un oxyde modificateur fort et Tl^+ comme un cation faible avec une valence pour l'ion Tl^+ inférieure à celle de l'ion Te^{4+} (paragraphe I.4). Avec l'ajout d'oxyde modificateur, le passage d'un environnement atomique TeO_{2+2} à TeO_{3+0} *via* TeO_{3+1} a donc lieu (Figure 39). Ces transformations sont associées à une diminution du nombre de ponts Te-O-Te et à une évolution de la coordinence de l'atome de tellure de 4 à 3.

IV.4.2.a. Analyse qualitative des PDF

La Figure 101 présente les PDF expérimentales des verres pour différents taux x de $TlO_{0,5}$. Une évolution nette et continue des PDF avec la composition est constatée, laissant penser que les structures évoluent également de façon continue. Pour information, les coefficients de Faber-Ziman sont donnés dans le Tableau 19.

paires α - β	$\gamma_{\alpha\beta}$ pour différentes valeurs de x pour des verres de composition $Tl_xTe_{1-x}O_{2-1,5x}$											
	0,0		0,1		0,2		0,3		0,4		0,5	
	RX	n	RX	n	RX	n	RX	n	RX	n	RX	n
Te-Te	0,58	0,11	0,45	0,10	0,34	0,08	0,25	0,07	0,17	0,05	0,12	0,04
O-O	0,06	0,44	0,05	0,41	0,04	0,37	0,03	0,33	0,02	0,29	0,02	0,25
Tl-Tl	-	-	0,01	<0,01	0,05	0,01	0,11	0,03	0,19	0,05	0,28	0,09
Te-O	0,36	0,44	0,29	0,40	0,22	0,35	0,17	0,30	0,12	0,25	0,09	0,20
Tl-O	-	-	0,05	0,07	0,09	0,13	0,11	0,19	0,13	0,25	0,14	0,30
Te-Tl	-	-	0,16	0,03	0,26	0,06	0,33	0,09	0,36	0,11	0,36	0,12

Tableau 19. Valeurs des coefficients de Faber-Ziman pour les rayons X (RX) et les neutrons (n) dans le cas des verres $Tl_xTe_{1-x}O_{2-1,5x}$ avec x le taux de $TlO_{0,5}$.

Le pic à 1,9 Å, caractéristique des distances Te-O, est présent dans chacun des composés. Cependant, deux modifications sont à noter sur ce pic. La première est une diminution de son aire. Celle-ci est liée en partie à la diminution du nombre de liaisons Te-O, conséquence du fait que les ions Tl^+ viennent se substituer aux ions Te^{4+} . Cette aire est également proportionnelle au nombre de paires Te-O relevées pour cette distance de 1,9 Å (*i.e.* la coordinence des atomes de tellure). La diminution de l'aire de ce pic correspond donc également à une diminution de la coordinence moyenne de l'atome de tellure. La deuxième remarque concerne son faible décalage vers de plus faibles valeurs de r lors de l'ajout de Tl_2O . Pour les plus forts taux de Tl_2O , ce décalage est moins net mais la qualité des PDF sur ce domaine de distances est nettement moins bonne. Le fort taux de thallium fait que malheureusement, malgré l'utilisation de capillaire de faible diamètre, l'échantillon est très absorbant vis-à-vis du rayonnement X et les corrections d'absorption ne sont

qu'approximatives. Quoiqu'il en soit, ce léger décalage du pic vers les faibles distances peut sans doute être attribué à la diminution de la distance moyenne Te-O, ce qui est cohérent avec la diminution de la coordinence de l'atome de tellure.

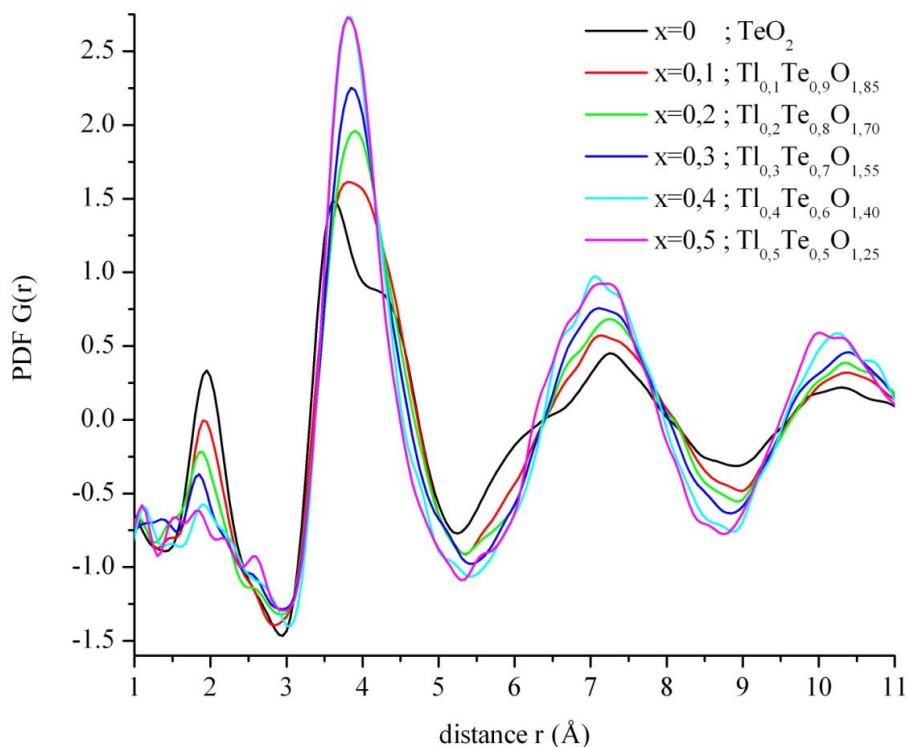


Figure 101. PDF des différents composés vitreux $\text{Tl}_x\text{Te}_{1-x}\text{O}_{2-1,5x}$ avec x le taux de $\text{TlO}_{0,5}$ dans le cas de la diffusion totale des rayons X.

Avec l'ajout de Tl_2O , l'augmentation de l'aire du pic situé autour de $2,7 \text{ \AA}$ est également constatée. L'épaule visible à cette distance est caractéristique des paires O-O. Les structures des phases cristallisées indiquent également que les distances Tl-O sont proches de $2,7 \text{ \AA}$, ce qui contribue sans doute à l'augmentation de l'aire de ce pic. Cette augmentation est d'autant plus visible que, même si $\gamma_{\text{O-O}}$ diminue (passant de 0,06 à 0,02), $\gamma_{\text{Tl-O}}$ augmente (passant de 0 à 0,14).

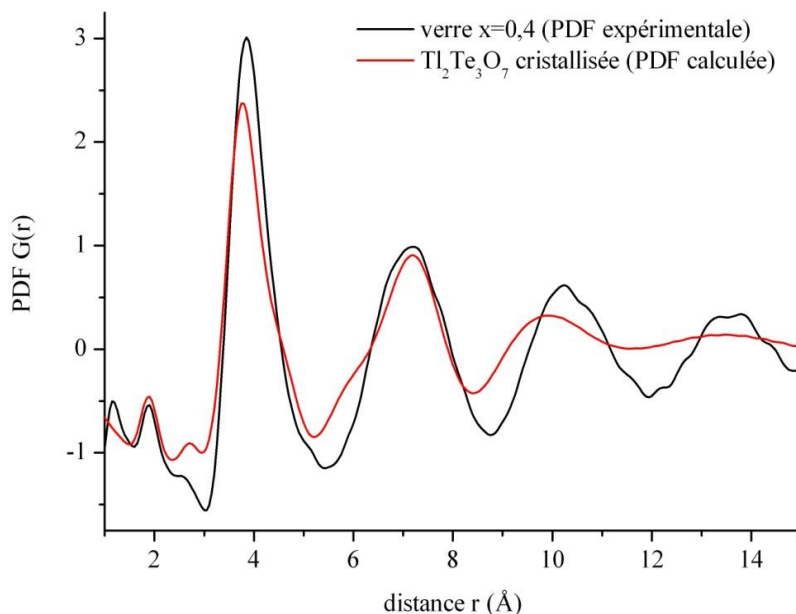
Le pic situé entre $3,6 \text{ \AA}$ et $4,2 \text{ \AA}$, caractéristique des distances Te-Te, voit son épaule disparaître et son maximum augmenter lorsque x croît. Cette évolution peut s'expliquer par une modification de l'enchaînement des disphénoïdes, en particulier une diminution de la polymérisation des « molécules » TeO_2 avec l'ajout de Tl_2O (ce qui est compatible avec la transformation des entités TeO_{2+2} en TeO_{3+0}). Ces différences d'intensités sont également observées pour les distances plus grandes.

Il semble donc se passer dans le verre la même chose que dans les phases cristallisées, à savoir l'évolution des entités TeO_{2+2} vers des entités TeO_{3+0} , ce qui confirme les résultats précédents obtenus par diffusion Raman [237]. La comparaison avec les PDF des phases cristallisées permet d'aller plus loin dans l'interprétation.

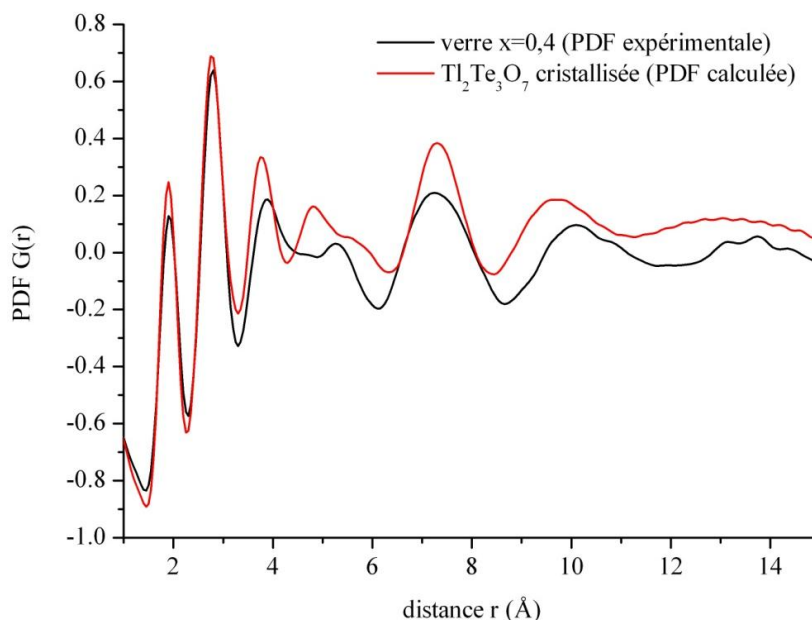
IV.4.2.b. Comparaison des PDF des composés définis cristallisés

Seuls les verres de même composition que les composés définis $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ et $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ ont été étudiés. Nous avons utilisé le programme PDFgui pour obtenir les PDF des phases cristallisées, lesquelles ont été élargies de la même manière que dans le paragraphe IV.4.1.b.

Les PDF obtenues par diffusion totale des rayons X de la phase vitreuse $x = 0,4$ et du composé cristallisé $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ correspondant se trouvent à la Figure 102 (a). Les deux courbes ont une enveloppe assez similaire. Pour $r = 1,9 \text{ \AA}$ (distances Te-O), les pics sont presque superposés. Le pic de la PDF de la phase cristallisée et l'épaulement de la PDF du verre situés à $2,7 \text{ \AA}$ coïncident, bien qu'ils soient d'intensités différentes. Ils correspondent aux liaisons Tl-O et aux distances O-O. Concernant l'ordre aux moyennes distances caractéristique des enchaînements des disphénoïdes, les positions des pics sont assez proches avec néanmoins des différences autour de 6 \AA et 9 \AA . Comme les pics jusqu'à 4 \AA sont relativement proches entre la phase cristallisée et la phase vitreuse, nous pouvons penser que cette dernière est constituée de groupements similaires aux courtes distances. Cependant pour des distances plus importantes, ces entités peuvent s'orienter différemment et induire une variation des distances interatomiques. Afin de confirmer la ressemblance entre les deux structures, les PDF obtenues par diffusion totale des neutrons ont été étudiées (Figure 102 (b)). Il est également visible que les PDF sont similaires jusqu'à des valeurs de r d'environ 4 \AA , en s'écartant l'une de l'autre autour de $5\text{-}6 \text{ \AA}$ et 9 \AA . L'analyse des PDF indique que le composé cristallisé $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ semble être un bon modèle structural de départ pour l'étude du verre de composition $x = 0,4$.



(a)



(b)

Figure 102. Comparaison de la PDF expérimentale de la phase vitreuse $x = 0,4$ et de la PDF calculée de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ dans le cas de la diffusion totale des rayons X (a) et des neutrons (b).

Intéressons-nous pour en finir à la phase vitreuse correspondant au composé $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ ($x = 0,5$). Les résultats obtenus par diffusion totale des rayons X sont présentés à la Figure 103. De façon analogue à $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$, des similitudes entre les deux PDF sont observées. Cependant, l'accord entre les fonctions est nettement moins bon à courte distance mais également après 5 \AA . Notamment, autour de $5,3 \text{ \AA}$ et $8,8 \text{ \AA}$, les PDF sont clairement

différentes. A nouveau, nous pouvons penser que ces distances tendent à changer dans la phase vitreuse. En effet, le caractère isotrope du verre fait que les chaînes présentes ne sont pas forcément orientées le long d'une direction.

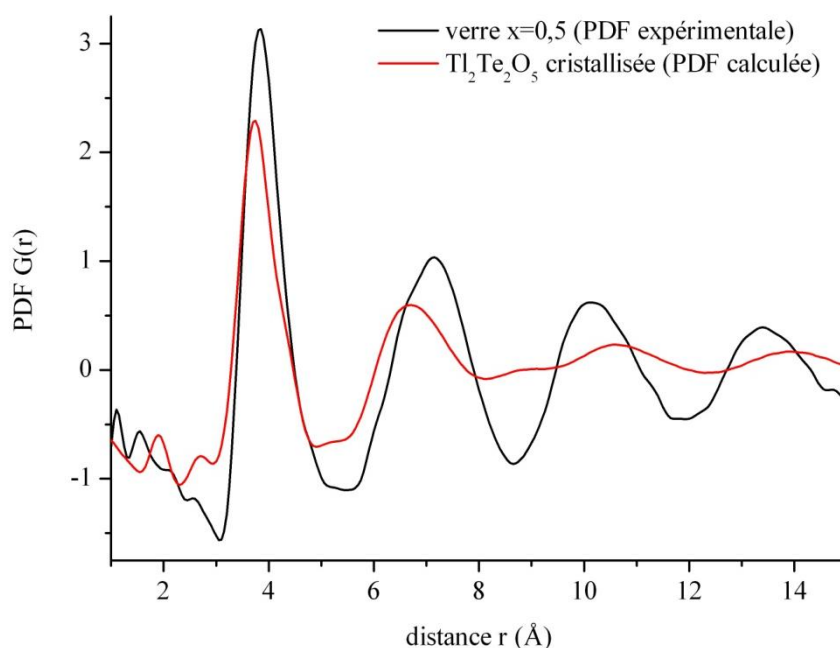


Figure 103. Comparaison de la PDF expérimentale de la phase vitreuse $x = 0,5$ et de la PDF calculée de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\alpha$ dans le cas de la diffusion totale des rayons X.

IV.5. Modélisation structurale du verre de TeO_2 pur à l'aide de la méthode RMC

La méthode RMC nécessite l'utilisation de contraintes et d'une configuration structurale initiale pertinentes. La simulation structurale du verre TeO_2 a été menée en ajustant le facteur de structure neutronique de diffusion statique totale $S(Q)$ jusqu'à $Q = 15 \text{ \AA}^{-1}$ à l'aide du programme RMC++ [238] (version améliorée de RMCA [239]).

IV.5.1. Contraintes appliquées : notre modèle structural d'ordre à courte distance

Disposant des sources du programme RMC++, nous avons pu le modifier afin d'implémenter des contraintes locales, plus pertinentes. Trois contraintes ont été ajoutées à la contrainte sur les données expérimentales : une contrainte sur la somme des valences de liaison, une contrainte sur les répulsions interatomiques et une contrainte tenant compte de l'encombrement stérique des paires libres des atomes de tellure. Ces contraintes sont suffisantes pour ne pas avoir à contraindre la coordination.

(i) Nous avons vu au Chapitre III que la théorie de la valence de liaison telle qu'elle est proposée est sans doute suffisante pour décrire tous les cas de figure présents dans nos matériaux à base de TeO₂. C'est pourquoi son expression a été utilisée comme contrainte sans y apporter de modification. Notons qu'elle a été proposée et appliquée comme contrainte dans des travaux de Norberg *et al.* [240]. Le terme de pénalisation associé à la règle de la somme des valences de liaison se présente sous la forme :

$$\chi_{val}^2 = \frac{1}{\sigma_{val}^2} C_{val} = \frac{1}{\sigma_{val}^2} \sum_j \sum_k |V_{kj} - V_j|$$

avec V_{kj} la somme des valences de liaison d'un ion k de l'espèce j et V_j la somme des valences de liaison attendue pour l'espèce j . La valence individuelle de chaque ion a été contrainte à une valeur de 4 pour un ion Te⁴⁺ et -2 pour un ion O²⁻. σ_{val} représente le poids à appliquer à cette contrainte. Nous avons conservé les expressions et constantes proposées par Brown et Altermatt [10, 11]. Les sommes des valences de liaison ont ainsi été calculées à l'aide des équations 2 et 3 pour des distances inférieures à 3,8 Å :

$$S_{ij} = \exp\left[\frac{(R_{ij} - d_{ij})}{b}\right] \quad \text{Équation 3}$$

d_{ij} : distance entre les ions i et j en Å

R_{ij} : paramètre dépendant des ions i et j égal à 1,977 Å si $i = \text{Te}^{4+}$ et $j = \text{O}^{2-}$

b : constante universelle égale à 0,37 Å

$$\sum_j S_{ij} = V_i \quad \text{Équation 2}$$

La contrainte sur la valence de liaison permet de corrélérer le nombre de coordination des ions ainsi que les longueurs des liaisons Te-O.

(ii) La deuxième contrainte est une contrainte de répulsions inter-ioniques. Les ions Te^{4+} et O^{2-} sont considérés comme des sphères molles et un pseudo-potentiel de type Born-Mayer est utilisé. Le terme de pénalisation associé est sous la forme :

$$\chi_{\text{rép}}^2 = \frac{1}{\sigma_{\text{rép}}^2} C_{\text{rép}} = \frac{1}{\sigma_{\text{rép}}^2} \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \sum_{j'} \sum_{k'} A_{jj'} \exp\left(-\frac{R_{kk'}}{\rho_{jj'}}\right)$$

où j et j' représentent des espèces atomiques (j peut être égal à j'). $A_{jj'}$ est la constante préexponentielle, $\rho_{jj'}$ le facteur de Born-Mayer et $R_{kk'}$ la distance entre deux ions k et k' appartenant aux espèces j et j' . $\sigma_{\text{rép}}$ représente la pondération appliquée à cette contrainte. Ce terme de pénalisation permet de contraindre les distances Te-O et O-O.

(iii) Comme il a été vu au Chapitre II, notre méthode de localisation a permis de positionner la paire libre E sur un grand nombre de composés. Les résultats obtenus ont montré qu'elle possède toujours le même encombrement stérique et est toujours située autour de 1 Å du cœur Te, et ce quelles que soient les structures cristallines (sauf dans le cas de la structure $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ où la paire libre est centrée sur le cœur Te). Les similitudes aux courtes distances entre les structures cristallines et désordonnées nous ont incités à transposer ce modèle cœur-E aux structures désordonnées. La troisième contrainte se traduit donc par la décomposition des ions Te^{4+} en cœurs Te et en paires libres E. Les distances Te-E que nous avons calculées sont fixées à une distance proche de 1 Å (paragraphe II.3). Cette contrainte décrivant l'effet stérique de la paire libre n'a jamais été prise en compte jusqu'à présent. Les cœurs Te, paires libres E et ions O^{2-} sont considérés comme des sphères molles (de rayon 0,56 Å, 1,15 Å et 1,40 Å respectivement) et, de façon analogue à la contrainte (ii), des pseudo-potentiels de répulsion de type Born-Mayer ont été utilisés pour décrire les interactions (cœur Te)-O et O-E. Les constantes utilisées ont été optimisées afin de reproduire des unités structurales connues telles que TeO_2 , TeO_3 et TeO_4 . Ces paramètres se trouvent dans le Tableau 20. Cela permet de contraindre l'orientation des liaisons Te-O ainsi que les angles O-Te-O à la paire libre.

Finalement, le χ^2 à minimiser est de la forme :

$$\begin{aligned}\chi^2 &= \chi_{data}^2 + \chi_{val}^2 + \chi_{rép}^2 \\ &= \frac{1}{\sigma_{data}^2} C_{data} + \frac{1}{\sigma_{val}^2} C_{val} + \frac{1}{\sigma_{rép}^2} C_{rép}\end{aligned}$$

où C_{data} , C_{val} et $C_{rép}$ représentent les contraintes douces sur les données expérimentales, les sommes des valences de liaison et les répulsions inter-espèces qui pénalisent les configurations physiquement et chimiquement irréalistes. Ces contraintes sont pondérées par σ_{data} , σ_{val} et $\sigma_{rép}$ dont les valeurs ont été fixées à 0,01 ; 1,0 et 1,0 respectivement.

A ces contraintes douces s'ajoutent les contraintes dures sur la densité atomique, les distances minimales d'approche entre espèces et la position des paires libres par rapport aux cœurs Te. Les distances minimales d'approche sont importantes principalement pour éviter l'interpénétration de deux paires libres E. La distance minimale d'approche E-E est fixée à 2,30 Å, soit deux fois le rayon d'une paire libre. Autrement, les distances minimales d'approche sont fixées à des valeurs plus courtes que dans la littérature puisque ce rôle est joué par la contrainte douce de répulsions inter-espèces. Les valeurs des distances minimales utilisées sont reportées dans le Tableau 20.

paires atomiques	paramètres appliqués		
	contrainte de distances minimales d'approche entre espèces	contrainte de répulsions inter-espèces	
	R_{min} (Å)	A_{ij}	ρ_{ij}
O-O	1,3	711,0	0,324
O-E	1,3	637,1	0,307
Te-O	1,6	3929,0	0,236
Te-Te	3,0	-	-
Te-E	0,8	-	-
E-E	2,3	-	-

Tableau 20. Paramètres appliqués pour les contraintes de distances minimales d'approche entre espèces et de répulsions inter-espèces.

Afin de tester la pertinence des contraintes sur l'ordre à courte distance, nous avons réalisé une modélisation uniquement en utilisant ces contraintes *i.e.* sans utiliser de données expérimentales obtenues à partir du verre TeO₂ (Figure 104). Pour cela, nous sommes partis d'une configuration aléatoire comme configuration de départ. Dans l'expression de minimisation, seules les contraintes sur les sommes des valences de liaison et sur les répulsions inter-espèces ont donc été utilisées.

$$\begin{aligned}\chi^2 &= \chi_{val}^2 + \chi_{rép}^2 \\ &= \frac{1}{\sigma_{val}^2} C_{val} + \frac{1}{\sigma_{rép}^2} C_{rép}\end{aligned}$$

Cette modélisation reproduit les caractéristiques générales de $S(Q)$ expérimental du verre. En effet, le pré-pic, caractéristique de l'ordre à longue distance, et les pics obtenus sont bien positionnés. L'enveloppe de $S(Q)$ et la position des pics ont, d'une façon générale, été modélisées correctement si l'on garde à l'esprit qu'aucun ajustement n'a été effectué sur les données expérimentales. Ce test montre l'efficacité de notre modèle structural d'ordre à courte distance.

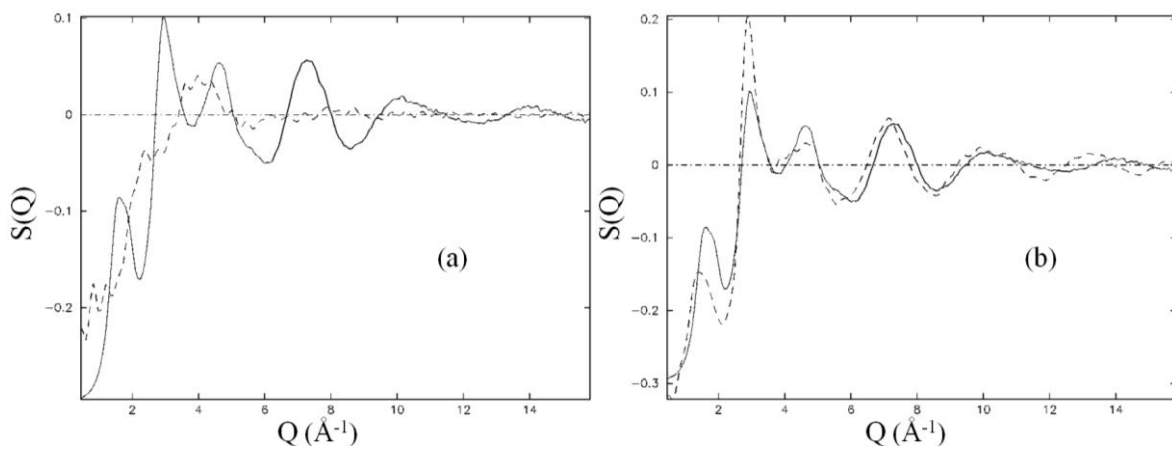


Figure 104. Comparaison des facteurs de structure de diffusion statique totale neutroniques $S(Q)$ expérimental (trait plein) et calculé (pointillés). (a) Début de la simulation. (b) Fin de la simulation.

IV.5.2. Construction de la configuration initiale

Lors de la simulation, les contraintes appliquées sont importantes mais l'utilisation d'une configuration structurale initiale pertinente l'est également souvent. En théorie, en partant d'une configuration quelconque, le χ^2 devrait finir par atteindre sa valeur minimale mais pour un temps de calcul qui peut être infini, ce qui fait qu'en pratique il est préférable de partir d'une configuration pertinente, permettant un gain de temps de calcul considérable lors de la simulation.

Le programme RMC++ requiert une boîte de simulation cubique. Pour cette raison, la recherche d'une super maille « la plus cubique possible » permet de minimiser les distorsions induites lors du passage à la boîte de simulation strictement cubique. Une super maille permet

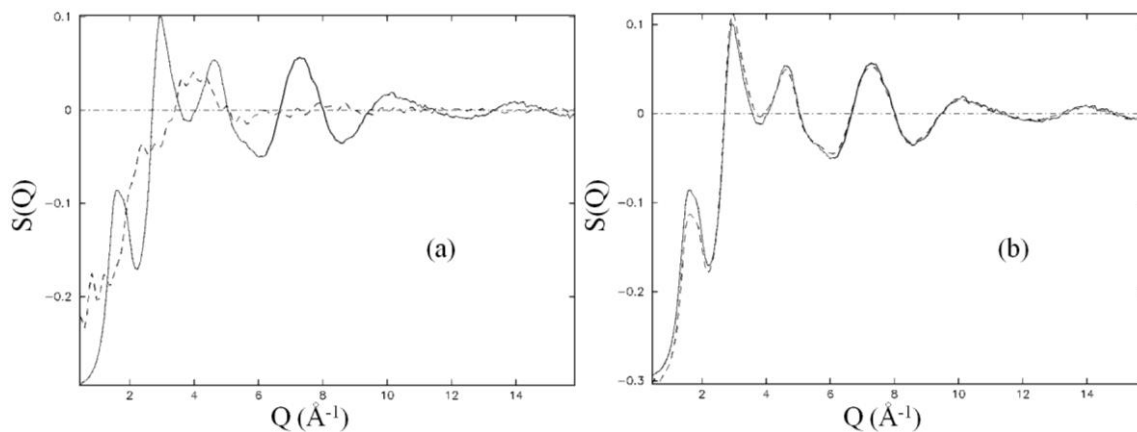
également d'avoir un nombre d'atomes raisonnable. Les dimensions de la boîte sont choisies afin de respecter la densité atomique expérimentale et également de sorte à ce que les distances de corrélation, allant jusqu'à environ 15 Å dans le verre TeO₂, soient englobées. Ainsi, avec un paramètre d'environ 35 Å, le désordre à longue distance est respecté et le mouvement de deux atomes espacés de plus de 15 Å n'est donc pas corrélé.

Dans le cas du verre TeO₂, la densité atomique expérimentale est égale à 0,0641 atome.Å⁻³. Pour simuler la structure de ce verre, différentes configurations structurales initiales ont été testées : une structure aléatoire, TeO₂-α et TeO₂-γ. Ces configurations ont été sélectionnées pour les raisons suivantes : l'arrangement aléatoire d'atomes a été choisi car la simulation structurale d'un système désordonné est entreprise ; la structure TeO₂-α a été choisie car, traditionnellement, elle est considérée comme celle se rapprochant le plus de la structure du verre TeO₂ ; la structure TeO₂-γ a été choisie car elle se rapproche le plus de la structure du verre TeO₂ selon nos résultats obtenus par diffusion totale (paragraphe IV.4.1.b) et selon des résultats antérieurs obtenus par spectroscopie Raman au laboratoire [40]. Dans le Tableau 21 sont répertoriés la super maille utilisée pour chaque configuration structurale initiale, les dimensions de la boîte de simulation ainsi que le nombre d'espèces présentes.

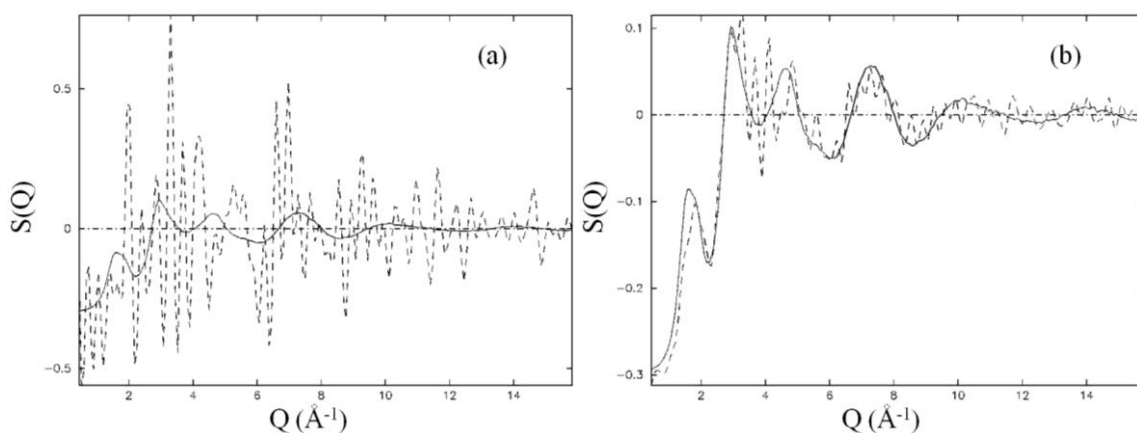
	configuration initiale		boîte de simulation (cubique)	nombre d'espèces (super maille et boîte de simulation)		
	maille	super maille		Te	O	E
aléatoire (cubique)	-	-	a'' = 36,0375 Å	1000	2000	1000
TeO ₂ -α (tétragonale)	a = 4,8082 Å c = 7,612 Å	a' = 38,4656 Å (8a) c' = 38,06 Å (5c)	a'' = 39,1283 Å	1280	2560	1280
TeO ₂ -γ (orthorhombique)	a = 4,898 Å b = 6,07 Å c = 6,15 Å	a' = 34,286 Å (7a) b' = 34,304 Å (4b) c' = 34,808 Å (8c)	a'' = 34,742 Å	896	1792	896

Tableau 21. Description des boîtes de simulation (paramètre de maille et nombre d'espèces) à partir des différentes configurations structurales initiales.

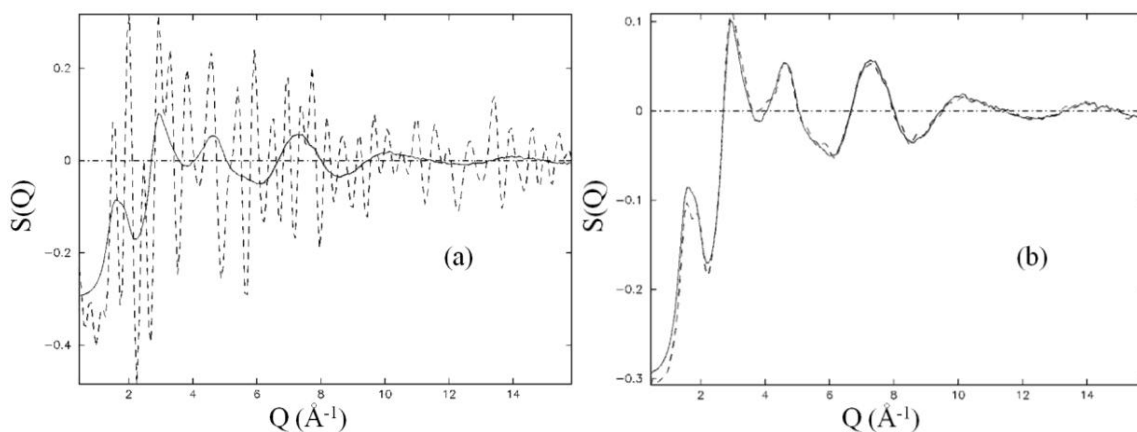
Afin de choisir la configuration initiale la plus proche du verre de TeO₂, nous avons réalisé des simulations RMC en utilisant le facteur de structure de diffusion statique totale neutronique S(Q) du verre de TeO₂, et en fixant le réseau cationique. Seuls les ions O²⁻ et les paires libres E sont donc autorisés à se déplacer. Les résultats de ces simulations se trouvent à la Figure 105.



(i) Configuration initiale aléatoire.



(ii) Configuration initiale construite à partir de la structure $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.



(iii) Configuration initiale construite à partir de la structure $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

Figure 105. Comparaison des facteurs de structure de diffusion statique totale neutroniques $S(Q)$ expérimental du verre TeO_2 (trait plein) et calculé (pointillés) en partant de trois configurations initiales différentes. Pour chaque configuration, le réseau cationique a été fixé. (a) Début de la simulation. (b) Fin de la simulation.

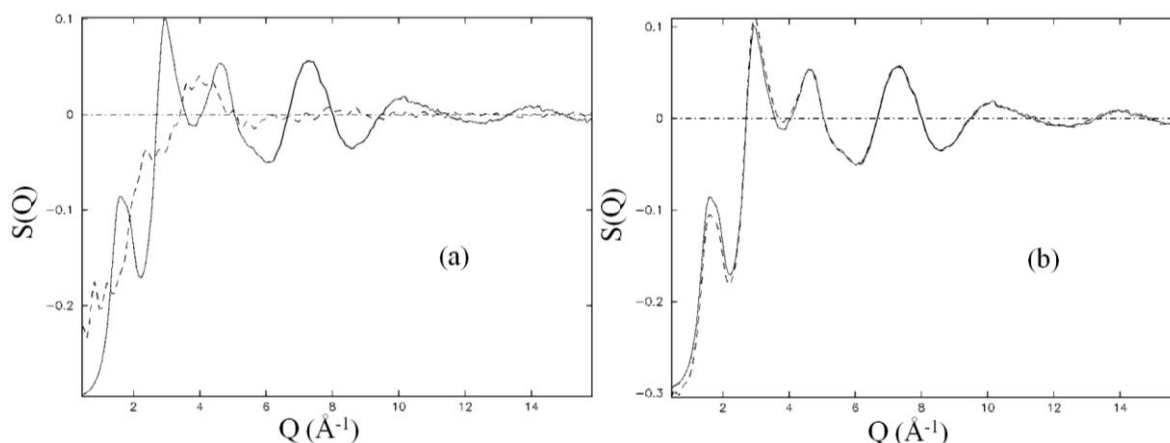
Tout d'abord, notons que les données calculées avant simulation pour les configurations $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ présentent des pics étroits et bien définis du fait du caractère ordonné de ces structures. En fin de simulation, les données calculées et expérimentales concordent pour les configurations initiales aléatoire et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Comme on pouvait s'y attendre, ce résultat est moins évident à partir de la structure $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. On retrouve le fait que le verre de TeO_2 est plus proche structurellement de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ que de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

Il est donc intéressant de constater que même en fixant la position des cations, on arrive déjà à correctement ajuster $S(Q)$ en partant des configurations initiales aléatoire ou construite sur $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

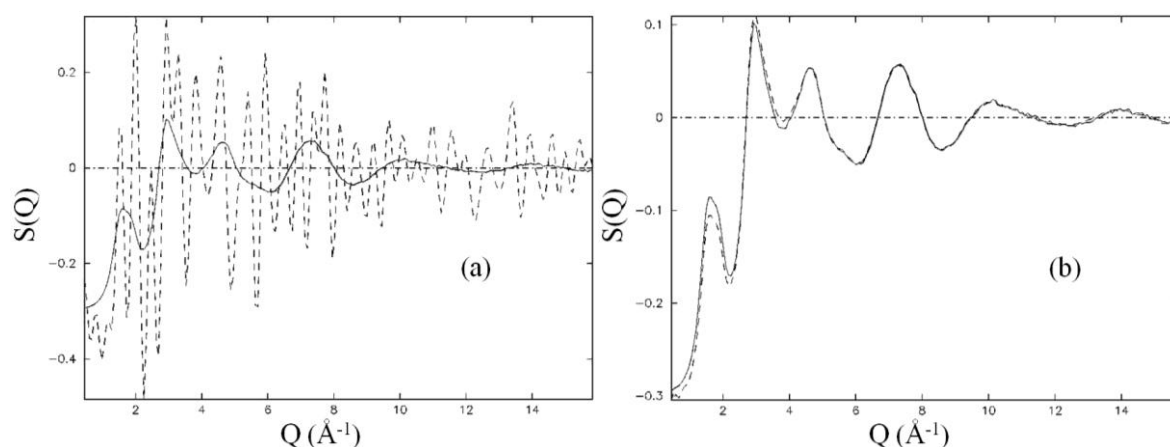
IV.5.3. Simulation

Deux modélisations structurales du verre TeO_2 ont donc été effectuées en utilisant notre modèle structural d'ordre à courte distance comme contraintes et en partant des configurations initiales aléatoire et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Par la suite, ces deux modélisations seront respectivement appelées CI1 et CI2.

Le résultat de l'ajustement de $S(Q)$ est illustré à la Figure 106. Dans les deux cas, les fonctions $S(Q)$ sont bien reproduites : les positions et intensités des pics, y compris les pré-pics, sont en accord avec les données expérimentales du verre de TeO_2 .



(i) Configuration initiale aléatoire.



(ii) Configuration initiale construite à partir de la structure $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

Figure 106. Comparaison des facteurs de structure de diffusion statique totale neutroniques $S(Q)$ expérimental du verre TeO_2 (trait plein) et calculé (pointillés) en partant de deux configurations initiales différentes. (a) Début de la simulation. (b) Fin de la simulation.

Analysons maintenant l'efficacité des contraintes structurales (Tableau 22). Pour la configuration finale à partir de CI1, les valences des ions Te^{4+} et O^{2-} sont respectées à environ 84 %. Les unités structurales simulées s'apparentent à des entités répertoriées au Chapitre I pour 80 % d'entre elles et 8 types d'entité inhabituels sont recensés. Le point important à noter est qu'au début de la simulation, les valences sont respectées à 29 % seulement et 18 % des unités structurales sont connues (25 types d'entité inhabituels sont recensés). Cela montre l'effet positif des contraintes mises en place. Pour la configuration finale CI2, les valences des ions sont respectées à environ 90 % et 87 % des unités sont connues. Seuls 4 types d'entité

différents sont constatés, à savoir TeO₁₊₃, TeO₂₊₁, TeO₄₊₀ et TeO₄₊₁. Au départ, les valences calculées et les unités présentes sont satisfaisantes à 100 % puisque la configuration est construite à partir de la structure TeO_{2-γ}. Les deux configurations obtenues sont donc considérées comme physiquement et cristallographiquement réalistes.

configuration initiale	espèce atomique	valence moyenne (u.v.)	satisfaction	
			valence	unités structurales connues
aléatoire	Te	3,8 (2,8)	83 % (28 %)	80 % (18 %)
	O	-1,9 (-1,4)	84 % (30 %)	
TeO _{2-γ}	Te	3,8 (3,9)	92 % (100 %)	87 % (100 %)
	O	-1,9 (-1,9)	89 % (100 %)	

Tableau 22. Valences et taux de satisfaction obtenus après simulation RMC sur le verre TeO₂. Les valeurs entre parenthèses sont les données calculées dans la boîte avant simulation i.e. à partir des configurations initiales.

Les fonctions de distribution de paire partielles obtenues en début et en fin de simulation sont données à la Figure 107. D'une façon générale, les fonctions obtenues en fin de simulation en partant de deux configurations différentes se ressemblent. Nous allons voir qu'elles présentent néanmoins quelques différences.

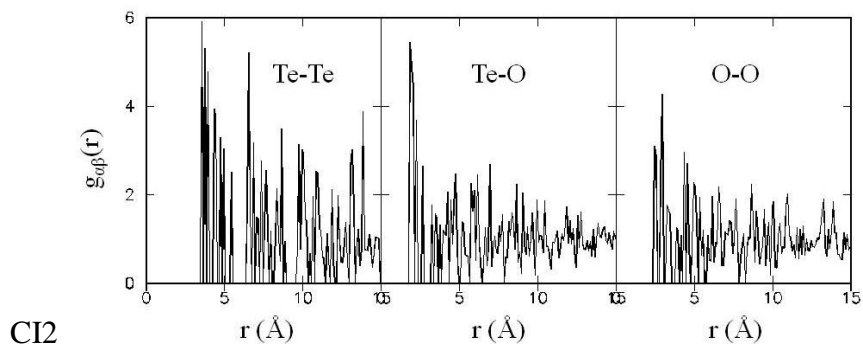
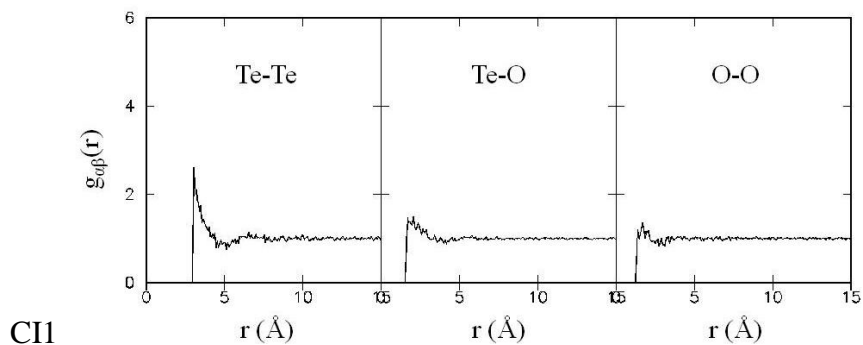
Les fonctions de paire Te-O, pour les deux configurations finales CI1 et CI2, présentent un pic fin à 1,9-2 Å, ce qui renseigne sur l'ordre à courte distance. On observe un second pic à 4,5 Å de plus faible amplitude indiquant qu'aux moyennes distances un léger ordre est toujours présent. Des oscillations de faible amplitude sont visibles jusqu'à environ 8 Å, distance au-delà de laquelle il n'y a plus d'ordre. On remarque néanmoins que la configuration CI2 est légèrement mieux ordonnée entre 4,5 et 8 Å.

Les fonctions de paire O-O présentent un pic autour de 2,8 Å, caractéristique des distances O-O dans les unités structurales, puis un second vers 4,9 Å et enfin des oscillations de faible amplitude jusqu'à environ 8 Å. De façon analogue aux fonctions de paire Te-O, ces pics traduisent bien l'ordre nettement visible au niveau de la première sphère de coordination qui se détériore avec les distances croissantes. On retrouve également un ordre mieux marqué en partant de la configuration construite à partir de TeO_{2-γ}, ce qui semble logique sachant que l'on utilise une configuration parfaitement ordonnée au départ.

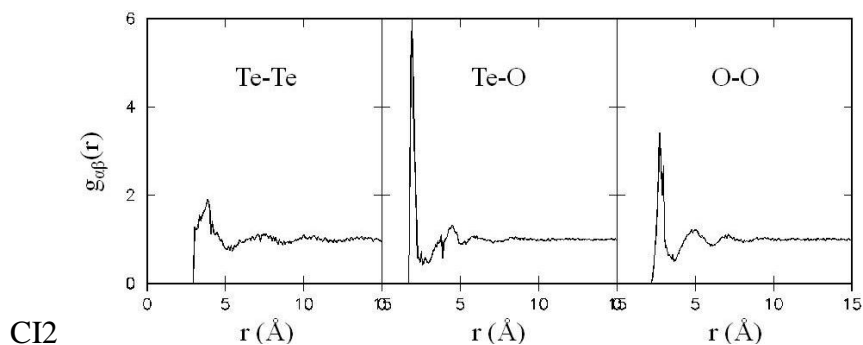
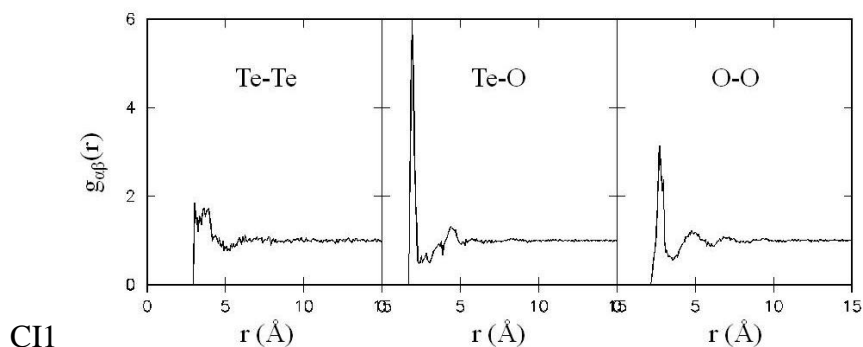
Le point intéressant se situe au niveau des fonctions de paire Te-Te. L'ordre local est plutôt bien marqué dans les deux configurations finales CI1 et CI2. Pour la configuration finale CI2, la fonction présente des oscillations jusqu'à 15 Å qui traduisent un ordre à

moyenne distance. Par contre, pour la configuration finale CI1, le désordre Te-Te, présent dans la configuration initiale, existe toujours. Si l'on observe à nouveau les PDF expérimentales du verre de TeO₂ obtenues à partir de la diffusion totale des rayons X et des neutrons (Figure 98), on remarque des oscillations assez bien marquées jusqu'à environ 15 Å pour la PDF obtenue à partir de la diffusion totale des rayons X, alors que ces oscillations sont d'amplitude bien plus faible pour celle obtenue à partir de la diffusion totale des neutrons. Grâce aux coefficients de Faber-Ziman associés (Tableau 18), on a déduit plus tôt (paragraphe IV.4.1) que l'ordre à moyenne distance est dû au réseau d'atomes de tellure. Les résultats obtenus ici par simulation RMC nous indiquent que la configuration CI2 se rapproche de façon bien plus significative de la structure du verre de TeO₂ que la configuration CI1.

Rappelons que la simulation RMC a été réalisée en utilisant uniquement le S(Q) neutronique. Il serait donc intéressant d'effectuer une simulation simultanée en tenant compte des données de diffusion totale à la fois des neutrons et aussi des rayons X.



(i) Configurations initiales.



(ii) Configurations finales.

Figure 107. Fonctions de distribution de paire partielles extraites des deux structures obtenues en en début et fin de simulation en partant de deux configurations initiales différentes.

paires α - β	$\gamma_{\alpha\beta}$	
	RX	neutrons
Te-Te	0,58	0,11
O-O	0,06	0,44
Te-O	0,36	0,44

Tableau 23. Valeurs des coefficients de Faber-Ziman pour les rayons X et les neutrons dans le cas du composé TeO_2 .

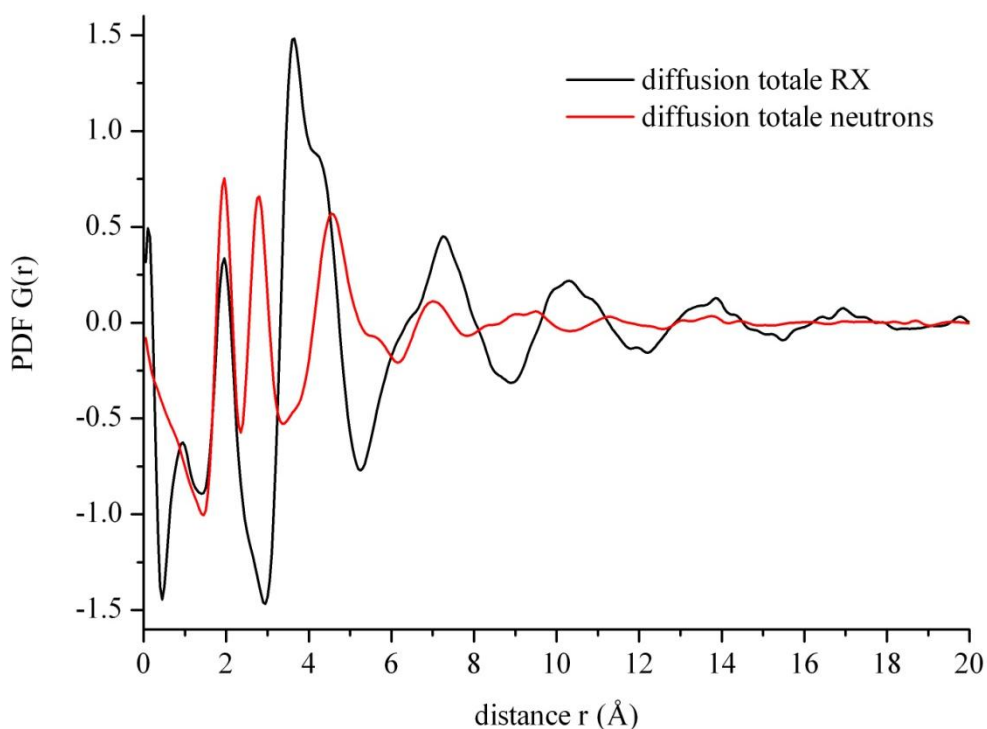


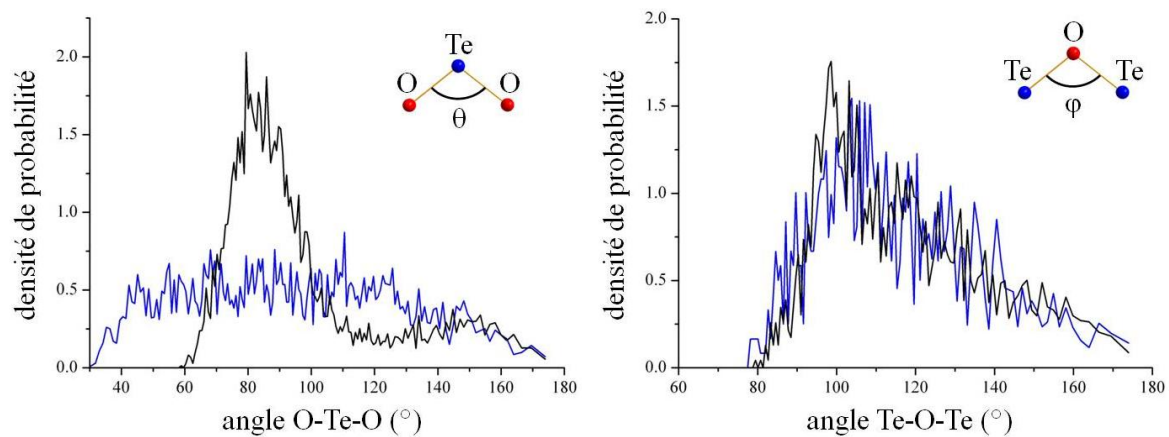
Figure 108. PDF expérimentales du verre TeO_2 obtenues par diffusion totale des rayons X et des neutrons.

La distribution des angles O-Te-O et Te-O-Te, pour des distances Te-O choisies inférieures à 2,36 Å, se trouve à la 110. Ces angles ont été calculés à partir d'un programme fourni avec le programme RMCPOW [241]. Les angles O-Te-O sont caractéristiques des unités structurales. L'analyse des angles Te-O-Te nous renseigne sur l'enchaînement des entités dans la structure.

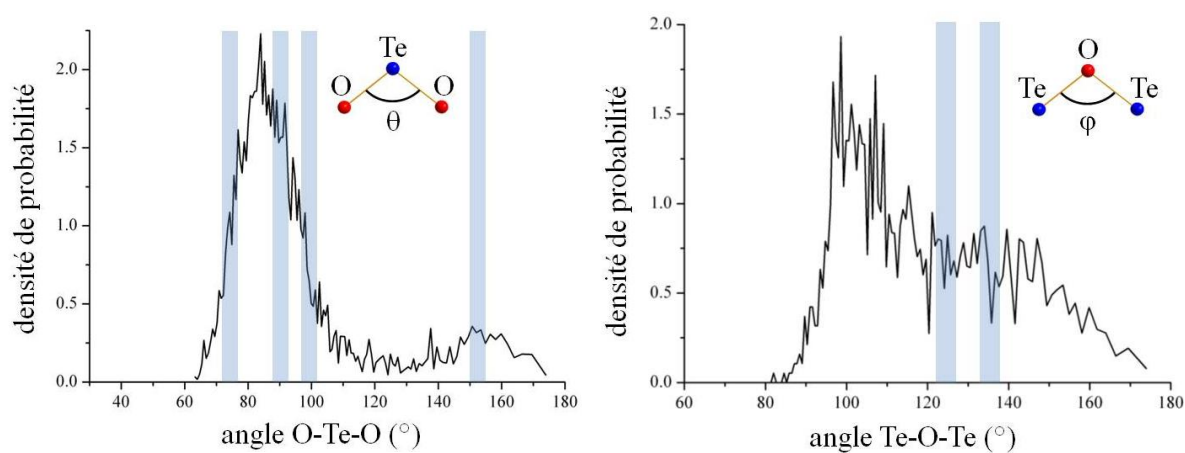
Tout d'abord, il est important de constater que les distributions des angles O-Te-O et Te-O-Te dans le cas des deux configurations finales CI1 et CI2 sont très proches. Cela indique que les unités structurales obtenues ainsi que la façon dont elles sont enchaînées le sont sans doute également. En partant de deux configurations initiales différentes, on retrouve donc au final des caractéristiques structurales similaires.

Si l'on observe les angles O-Te-O, dans les deux configurations finales, un large pic centré autour de 85° est présent ainsi qu'un autre pic élargi beaucoup moins intense autour de 150° . On constate que la position de ces deux pics est en accord avec les angles O-Te-O que l'on trouve dans la structure $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. En effet, dans cette dernière, les valeurs des angles sont d'environ 75° , 90° , 100° et 150° . Les trois premières valeurs expliquent par ailleurs l'intensité du pic élargi autour de 85° dans la configuration finale qui est supérieure à celle du pic autour de 150° . Ces résultats indiquent que les unités structurales dans la structure du verre de TeO_2 sont proches de celles présentes dans celle de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et que le désordre sur les angles est beaucoup plus important que sur les longueurs de liaison Te-O.

En plus de l'ordre local, il est intéressant de comprendre comment les entités s'enchaînent dans la structure. Pour la configuration finale CI2, la structure s'est largement désordonnée. La distribution autour de 130° indique que l'enchaînement de certains fragments de chaîne est similaire à celui observé dans $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Cependant, un large pic autour de 100° indique un décalage de la distribution vers les faibles valeurs d'angles qui marque une nette différence avec $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Dans le verre de TeO_2 , les unités structurales, de par le caractère isotrope de la structure, ne constituent pas des fragments de chaîne en majorité aussi linéaires (sans quoi on retrouverait un pic intense autour de 130°) mais nous pouvons faire l'hypothèse qu'elles constituent plutôt des fragments de chaîne qui se rétractent, vrillent ou s'entrecroisent, ce qui expliquerait alors ce pic élargi autour de 100° inférieur aux valeurs des angles trouvées dans la structure $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.



(i) Configuration initiale aléatoire.



(ii) Configuration initiale construite à partir de la structure $TeO_{2-\gamma}$. Les bandes bleues représentent les angles présents dans la structure $TeO_{2-\gamma}$.

Figure 109110. Comparaison de la distribution des angles de liaisons O-Te-O et Te-O-Te au début de la simulation (en bleu) et à la fin de la simulation (en noir) en partant de deux configurations initiales différentes.

IV.6. Discussion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude structurale des verres du système TeO₂-Tl₂O. Pour cela, nous avons employé deux méthodes : la diffusion totale des rayons X et des neutrons (méthode expérimentale) et la méthode RMC (méthode de simulation à l'échelle atomique).

La diffusion totale nous a permis d'obtenir les PDF des différents verres de ce système. L'étude des PDF a confirmé que le verre TeO₂ est structuralement proche de la phase cristallisée TeO_{2-γ} aux courtes distances (jusqu'à 3 Å). De plus, il a été montré que cette similitude se trouve également aux moyennes distances (3-20 Å). Ces résultats montrent clairement que l'on doit utiliser comme phase prototype pour la structure des verres la structure de TeO_{2-γ} et non celle de TeO_{2-α} traditionnellement utilisée.

Nous avons confirmé, avec l'ajout de Tl₂O, que les phases cristallisées et les verres de même composition étaient proches structuralement, notamment aux courtes distances. Dans les verres, la diminution de la coordinence des atomes de tellure avec l'ajout de Tl₂O laisse donc penser qu'elle passe de 4 à 3. Cela s'accompagne d'une dépolymérisation des chaînes dans la structure. Les unités structurales, au départ liées entre elles et formant des chaînes, évoluent donc vers des groupements ortho-tellurite [TeO₃]²⁻ (TeO₃₊₀) isolés.

Afin d'effectuer des simulations RMC pour l'étude structurale approfondie du verre pur de TeO₂, nous avons mis en œuvre un modèle structural d'ordre local. Il fallait tenir compte du fait que dans les matériaux à base de TeO₂, la distribution des distances Te-O est continue. Il était alors difficile de poser des contraintes sur les unités structurales ou la coordinence (comme il est généralement d'usage), ces dernières devant être définies par des distances de coupure arbitraires dans le cas de nos matériaux. Notre modèle structural d'ordre local s'est donc basé sur des contraintes plus pertinentes telles que les sommes de valences de liaison et les répulsions inter-espèces. La structure TeO_{2-γ} a été choisie comme configuration initiale ainsi qu'une structure aléatoire car la simulation de S(Q) était satisfaisante dans les deux cas.

La méthode RMC a permis de montrer, grâce à ces deux configurations initiales, que le réseau d'atomes de tellure dans le verre de TeO₂ est bien ordonné à moyenne distance. La configuration construite à partir de la structure TeO_{2-γ} semble d'ailleurs plus réaliste que celle

à partir d'une structure aléatoire. L'analyse des angles O-Te-O a montré que le verre TeO₂ possède des unités structurales proches de celles trouvées dans TeO₂- γ , en notant d'ailleurs un désordre sur les angles O-Te-O plus important que sur les distances Te-O. L'enchaînement de ces unités diffère entre les structures du verre et de TeO₂- γ . Dans le verre, les fragments de chaîne se rétractent et s'entrecroisent très probablement, ce qui expliquerait des valeurs d'angles Te-O-Te inférieures à celles trouvées dans la structure TeO₂- γ où les chaînes sont dirigées le long d'un axe.

Il serait intéressant d'analyser plus en détail les premiers résultats de ces simulations qui semblent encourageants et prometteurs. Des ajustements en tenant compte de davantage de données expérimentales (*e.g.* données de diffusion totale des rayons X, EXAFS, RMN...) seraient à effectuer. De plus, des simulations RMC sur les structures des verres TeO₂-Tl₂O seraient à entreprendre. Cela permettrait de mieux comprendre l'organisation structurale de ces matériaux.

Conclusion

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans l'amélioration de l'étude structurale des verres à base de TeO_2 . Ce type d'étude nécessite l'utilisation de techniques expérimentales adaptées, en particulier la spectroscopie Raman ou encore la diffusion totale des rayons X et des neutrons, ainsi que la méthode de simulation à l'échelle atomique Monte-Carlo inverse (RMC). Cette dernière nécessite l'utilisation de contraintes structurales reflétant notre connaissance *a priori* sur la structure des verres. Cela nous a conduits à définir un modèle structural local transposable aux verres basé sur les composés cristallisés.

Dans cet esprit, nous avons été amenés à étudier de façon systématique les structures tellurite afin de répertorier les environnements autour des atomes de tellure (IV). Toujours dans cet esprit, le développement d'un tel modèle structural local nous a amenés à nous pencher sur les problèmes de la localisation et de l'encombrement stérique de la paire libre de l'atome de tellure (IV) mais également sur le concept bien connu de la valence de liaison. Cela devait tout d'abord passer par l'étude des phases cristallisées, ces dernières possédant un ordre local proche de celui des verres.

Dans cette optique, nous avons étudié de façon systématique l'ordre local décrivant les unités structurales et leur enchaînement dans les phases cristallisées à base de TeO_2 . L'analyse sur 100 composés répertoriés dans la littérature (recensant 217 atomes de tellure non équivalents) a montré que la distribution des distances Te-O est continue et présente un pic autour de 1,9 Å. En analysant ces données, nous avons vérifié que l'environnement local de l'atome de tellure, fortement asymétrique, est lié à la forte activité stéréochimique de sa paire libre. Par ailleurs, contrairement aux silicates dans lesquels des tétraèdres parfaits avec quatre liaisons Si-O équivalentes sont toujours présents, les unités structurales varient avec l'ajout d'un oxyde modificateur. Une étude spécifique sur les deux phases mixtes cristallisées BaTe_2O_6 ($\text{BaTe}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$) et $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Cs}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}_3\text{O}_{12}$) présentant des entités TeO_5 et TeO_6 atypiques a été entreprise. Des entités $[\text{TeO}]^{2+}$ et Te^{4+} , plutôt que TeO_5 et TeO_6 respectivement, ont été mises en évidence par spectroscopie Raman couplée à des calculs de dynamique de réseau. Nous avons aussi proposé une nomenclature plus pertinente pour

décrire les unités structurales dans les matériaux à base de TeO_2 . Elle se présente sous la forme TeO_{m+n} et permet de tenir compte de la coordinence de l'atome de tellure et du caractère covalent plus ou moins marqué entre une liaison courte et une liaison moyenne. Nous avons complété les connaissances sur la notion de force du cation modificateur. Avec l'ajout d'un oxyde modificateur fort (cation faible) l'ion Te^{4+} a en fait tendance à se saturer en passant de l'entité TeO_{2+2} à TeO_{3+0} via TeO_{3+1} . Avec l'ajout d'un oxyde modificateur faible (cation fort) l'entité reste celle rencontrée dans la paratellurite *i.e.* TeO_{2+2} . L'étude de ces phases atypiques permet de proposer un modèle basé sur un oxyde modificateur fort contenant un cation fort : l'ion Te^{6+} , en certaine quantité, parvient à faire céder à l'ion Te^{4+} ses ions O^{2-} . Pour la phase BaTe_2O_6 , l'évolution se fait de l'entité TeO_{2+2} vers une nouvelle entité TeO_{1+4} . Pour la phase $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$, l'évolution se fait de l'entité TeO_{2+2} vers une nouvelle entité TeO_{0+6} . L'enchaînement d'unités structurales permet la mise en évidence d'anions complexes. Une extension de notre nomenclature sous la forme TeO_{m+n}^{p+q} rend compte du caractère pontant ou non des atomes d'oxygène. Etablir des règles précises de formation d'anions complexes s'avère difficile tant que la notion de force du cation modificateur n'est pas définie de façon complète. On sait que cette dernière est liée à la charge et à l'électronégativité du cation modificateur. Pourtant, cette règle n'est pas respectée dans toutes les structures. Le moyen le plus sûr à l'heure actuelle reste la spectroscopie Raman couplée à une étude de dynamique de réseau pour déceler les unités structurales et les anions complexes présents dans chaque composé.

L'intérêt a également été porté sur la localisation et la modélisation de l'effet stérique de la paire libre de l'atome de tellure. Nous avons proposé une méthode de localisation de la paire libre. Nous avons pu déduire sur 160 environnements d'atomes de tellure que quelle que soit la structure, l'atome de tellure possède toujours une paire libre avec un encombrement stérique constant située à environ 1 Å du cœur Te (sauf dans le cas de la structure $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ où la paire libre est centrée sur le cœur Te). Les résultats obtenus par notre méthode géométrique de localisation ont été corroborés par des calculs de chimie quantique avec la fonction de localisation électronique (ELF).

Une notion essentielle lors de l'étude de l'ordre local est la notion de valence de liaison. L'expression actuellement la plus répandue lie uniquement la valence de liaison à la longueur de liaison. Pourtant, dans les phases cristallisées à base de TeO_2 , la paire libre influence l'environnement local. Nous avons cherché à interpréter cette influence dans le but d'améliorer l'expression de la valence de liaison dans le cas de nos structures. Pour cela, nous

nous sommes intéressés aux bases théoriques de ce concept. Il a été montré [206] que la valence de liaison pouvait être assimilée au flux électrostatique de liaison dans le cas de structures non contraintes. Cette analogie n'est plus applicable dans le cas de structures contraintes (de type électronique avec des paires libres par exemple). Le fait de calculer des flux de liaison trop éloignés des valences de liaison expérimentales nous renseigne sur la présence de contraintes dans une structure. Nous avons créé une méthode de calcul de flux. Nous avons pris en compte dans nos modélisations l'effet stérique de la paire libre. Cette considération est suffisante pour expliquer l'analogie entre la valence de liaison et le flux de liaison dans le cas d'environnements d'atomes de tellure dans lesquels les liaisons Te-O sont équivalentes. Par contre, dans les cas où les liaisons Te-O ne sont pas équivalentes, la prise en compte du caractère plus ou moins covalent des liaisons dans le calcul du flux a été nécessaire. Ces résultats ont permis de mieux comprendre les concepts qui se cachent derrière le modèle empirique de la valence de liaison. Nous n'avons pas proposé de nouvelle expression car la relation actuelle semble suffisamment robuste. Ainsi, même si l'expression de la valence de liaison est uniquement dépendante de la longueur de liaison, cette dernière a l'air de rendre compte à elle seule de l'activité ou non des paires libres et du caractère covalent plus ou moins marqué des liaisons.

Finalement, nous nous sommes intéressés à l'étude structurale des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$. Tout d'abord, des verres de composition $\text{Tl}_x\text{Te}_{1-x}\text{O}_{2-1,5x}$ (avec x variant de 0 à 0,67) ont été synthétisés. Les fonctions de distribution de paires (PDF) de ces verres ont été obtenues par diffusion totale des rayons X et des neutrons. Un intérêt particulier a été porté sur le verre pur de TeO_2 . L'analyse des PDF a confirmé les similitudes structurales aux courtes distances avec la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et a également montré des similitudes aux moyennes distances. Nous avons donc pu conclure que la structure du verre de TeO_2 est plus proche de la structure de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ que de celle de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ traditionnellement utilisée. Dans les verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$, la diminution de la coordinence des atomes de tellure avec l'ajout de Tl_2O laisse donc penser qu'elle passe de 4 à 3. Cela s'accompagne d'une dépolymérisation des chaînes dans la structure. Les unités structurales, au départ liées entre elles et formant des chaînes, évoluent donc vers des groupements ortho-tellurite TeO_{3+0} isolés.

L'analyse des PDF devient malheureusement délicate à moyenne distance. C'est pourquoi la méthode de simulation RMC a été employée. Afin d'éviter des solutions structurales aberrantes, deux points importants sont nécessaires : une bonne configuration structurale de départ et des contraintes physiquement et chimiquement pertinentes. Dans ce

travail, l'approfondissement structural a été mené sur le verre TeO_2 . Les configurations initiales adoptées ont été une structure aléatoire et la structure $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Les contraintes généralement utilisées dans ce type de simulation ne peuvent pas toutes être appliquées dans le cas des matériaux à base de TeO_2 , c'est pourquoi nous avons élaboré un modèle structural d'ordre local. Notre modèle est basé sur trois types de contraintes. (i) Nous avons utilisé des contraintes sur les valences de liaison pour corrélérer la coordinence des ions et les liaisons Te-O. La confirmation de la puissance de l'expression de la valence de liaison nous a incités à l'utiliser comme contrainte sans y apporter de modification. (ii) Nous avons considéré des répulsions inter-espèces pour contraindre les distances Te-O et O-O. (iii) En nous servant de notre méthode de localisation, nous avons considéré l'effet stérique de la paire libre qui n'avait jamais été pris en compte pour décrire les interactions (cœur Te)-O et O-E et ainsi contraindre l'orientation des liaisons Te-O ainsi que les angles O-Te-O à la paire libre.

L'analyse des premières simulations RMC réalisées sur les données de diffusion totale des neutrons a montré que la structure du verre de TeO_2 possède bien un réseau d'atomes de tellure ordonné à moyenne distance ainsi que des unités structurales proches de celles trouvées dans la structure $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ avec néanmoins un désordre plus marqué au niveau des angles que des distances Te-O. Il a également été constaté que l'enchaînement de ces unités est aléatoire et diffère donc de celui de la structure $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ dans laquelle les chaînes sont orientées le long d'un axe mais nous supposons que ces fragments de chaîne tendent à se rétracter ou à s'entrecroiser dans la structure du verre.

Grâce à l'élaboration d'un modèle structural d'ordre local pertinent, les premiers résultats obtenus par simulation RMC semblent prometteurs. Une observation structurale plus approfondie serait à effectuer notamment *via* l'analyse des enchaînements des unités. Des simulations structurales avec davantage de données expérimentales (*e.g.* données de diffusion totale des rayons X, EXAFS, RMN...) seraient également à entreprendre. De plus, le développement et l'application de notre modèle structural d'ordre local aux verres du système $\text{TeO}_2\text{-Ti}_2\text{O}$ (et à d'autres systèmes) permettraient de mieux comprendre l'organisation structurale de ces matériaux afin de mieux comprendre l'origine de leurs propriétés.

Références bibliographiques

1. C.V. Raman & K.S. Krishnan, A new type of secondary radiation. *Nature*, **1928**, 121, 501-502.
2. C.V. Raman & K.S. Krishnan, The production of new radiations by light scattering. Part I. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **1929**, 122(789), 23-35.
3. C.V. Raman, The molecular scattering of light. *Nobel Lectures*, **1930**, Physics 1922-1941, 267-275.
4. M.B. Smirnov & V.Y. Kazimirov, LADY: Software for Lattice Dynamics simulations.
5. M.B. Smirnov et al., CRYME: a program for simulating structural, vibrational, elastic, piezoelectric and dielectric properties of materials within a phenomenological model of their potential functions. *Journal of Molecular Structure*, **1995**, 348, 159-162.
6. A.P. Mirgorodsky et al., Dynamics and structure of TeO₂ polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new γ - and δ -phases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2000**, 61(4), 501-509.
7. A.P. Mirgorodsky et al., Dynamics and crystal chemistry of tellurites: 1. Raman spectra of thallium tellurites: Tl₂TeO₃, Tl₂Te₂O₅ and Tl₂Te₃O₇. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2002**, 63(4), 545-554.
8. M. Soulis, Structure et propriétés optiques non linéaires des verres à base d'oxyde de tellure : approche cristalochimique et calculs ab-initio. Thèse d'Université, Université de Limoges, France, **2007**.
9. M. Soulis et al., The role of modifier's cation valence in structural properties of TeO₂-based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2008**, 354(2-9), 143-149.
10. I.D. Brown & D. Altermatt, Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallographica*, **1985**, B41(4), 244-247.
11. D. Altermatt & I.D. Brown, The automatic searching for chemical bonds in inorganic crystal structures. *Acta Crystallographica*, **1985**, B41(4), 240-244.
12. P. Umari et al., Raman scattering intensities in α -quartz: A first-principles investigation. *Physical Review B*, **2001**, 63(9), 094305.
13. I.D. Brown, Bond valence as an aid to understanding the stereochemistry of O and F complexes of Sn(II), Sb(III), Te(IV), I(V) and Xe(VI). *Journal of Solid State Chemistry*, **1974**, 11(3), 214-233.
14. T. Higashi, NUMABS, program for absorption correction, suite de programmes Nonius.
15. SHELXS. <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX>
16. P.W. Betteridge et al., CRYSTALS version 12: software for guided crystal structure analysis. *Journal of Applied Crystallography*, **2003**, 36(6), 1487.
17. J.C. Champarnaud-Mesjard et al., Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ -TeO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2000**, 61(9), 1499-1507.
18. S. Neov et al., A model for structural recombination in tellurite glasses. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **1979**, 13, 2475.

19. T. Sekiya et al., Raman spectra of $MO_{1/2}TeO_2$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$ and Tl) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1992**, 144, 128-144.
20. Y. Himei et al., Coordination change of Te atoms in binary tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1994**, 177, 164-169.
21. C.R. Becker et al., Crystal structures of potassium tetratellurite, $K_2Te_4O_9$, and potassium ditellurite, $K_2Te_2O_5$, and structural trends in solid alkali tellurites. *Inorganic Chemistry*, **1997**, 36(24), 5559-5564.
22. J.C. McLaughlin & J.W. Zwanziger, Modeling glasses using the reverse Monte Carlo algorithm: addition of nuclear magnetic resonance and expanded coordination number constraints. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **1999**, 17(5-6), 275-284.
23. E. Lippmaa et al., Structural studies of silicates by solid-state high-resolution ^{29}Si NMR. *Journal of the American Chemical Society*, **1980**, 102(15), 4889-4893.
24. J.C. McLaughlin et al., The structure of alkali tellurite glasses. *Journal of Physical Chemistry*, **2001**, B105(1), 67-75.
25. B. Stehlik & B. Balakn, Crystal structure of tellurium dioxide. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **1949**, 14, 595-607.
26. O. Lindqvist, Refinement of the structure of α - TeO_2 . *Acta Chemica Scandinavica*, **1968**, 22, 977-982.
27. I.P. Kondratyuk et al., Precision x-ray structural investigation of acoustooptical α -tellurium dioxide crystals. *Kristallografiya*, **1987**, 32(3), 609-617.
28. P.A. Thomas, The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α - TeO_2 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **1988**, 21(25), 4611-4627.
29. H. Beyer, Refinement of the crystal structure of tellurite, the orthorhombic TeO_2 . *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, **1967**, 124(3), 228-237.
30. S. Blanchandin et al., New investigations within the TeO_2 - WO_3 system: phase equilibrium diagram and glass crystallization. *Journal of Materials Science*, **1999**, 34, 4285-4292.
31. T.G. Worlton & R.A. Beyerlein, Structure and order parameters in the pressure-induced continuous transition in TeO_2 . *Physical Review B*, **1975**, 12(5), 1899-1907.
32. O. Durand, Propriétés structurales et vibrationnelles des phases désordonnées dans le système TeO_2 - Bi_2O_3 . Thèse d'Université, N°30-2006, Université de Limoges, France, **2006**.
33. M. Trömel, Kristalle, Glas und Anti-Glas. *Zeitschrift für Kristallographie*, **1988**, 183, 15-26.
34. V. Lemos et al., Atomic motions corresponding to zone center phonons in paratellurite. *Physica Status Solidi (b)*, **1978**, 88(1), 199-206.
35. D. Yakovlev et al., Nonempirical calculation of linear and nonlinear polarizability of TeO_2 -based molecular clusters and piezoelectric properties of crystalline tellurium oxide. *Optics and Spectroscopy*, **2002**, 92(3), 449-454.
36. O. Noguera, Propriétés structurales, vibrationnelles et diélectriques de matériaux à base d'oxyde de tellure. Thèse d'Université, N°38-2003, Université de Limoges, France, **2003**.
37. A. Anderson & S. R., Raman spectrum of crystalline and liquid SO_2 . *Canadian Journal of Chemistry*, **1965**, 43, 2271-2278.
38. S. Blanchandin et al., Equilibrium and non-equilibrium phase diagram within the TeO_2 -rich part of the TeO_2 - Nb_2O_5 system. *Journal of Materials Chemistry*, **1999**, 9(8), 1785-1788.

-
39. S. Blanchandin, *Etude cristallographique de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ et $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$* . Thèse d'Université, Université de Limoges, France, **2000**.
 40. O. Noguera et al., *Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO_2* . *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2003**, 330(1-3), 50-60.
 41. *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*. <http://icsd.fiz-karlsruhe.de/>
 42. W. Klein et al., *Neue Silber(I)-oxotellurate(IV/VI)*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2005**, 631(13-14), 2893-2899.
 43. M. Koçak et al., *Barium hexaoxiditellurate(IV,VI): oxygen coordination number 5 at tetravalent tellurium*. *Acta Crystallographica*, **1979**, B35(6), 1439-1441.
 44. F. Daniel et al., *Crystal structure of a mixed oxotellurate, tellurium(IV) and tellurium(VI): $\text{K}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}_3\text{O}_{12}$. Tellurium(IV) pentacoordination by oxygen atoms*. *Acta Crystallographica*, **1978**, B34(6), 1782-1786.
 45. S.L. Tagg et al., *Crystal structure and sodium environments in sodium tetratellurite, $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$, and sodium tellurite, Na_2TeO_3 , by X-ray crystallography and sodium-23 NMR*. *Chemistry of Materials*, **1994**, 6(10), 1884-1889.
 46. C.T. Platte, Martin, *Nickelditellurate(IV): Sauerstoffkoordinationszahl Fünf am vierwertigen Tellur*. *Acta Crystallographica*, **1981**, B37(6), 1276-1278.
 47. N. Barrier et al., *The mixed valent tellurate SrTe_3O_8 : electronic lone pair effect of Te^{4+}* . *Journal of Solid State Chemistry*, **2006**, 179(11), 3484-3488.
 48. C. Delage et al., *The TeO_2 - SeO_2 system. Crystal structure of $\text{Te}_2\text{Se}_2\text{O}_8$* . *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques (1966-)*, **1982**, 295, 981-983.
 49. C. Pico et al., *Synthesis, crystal structure, and some physico-chemical properties of Te_3SeO_8* . *Journal of Solid State Chemistry*, **1986**, 63(2), 172-178.
 50. H. Mayer & M. Weil, *Synthese und Kristallstruktur von $\text{Te}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$, einer Verbindung mit fünffach koordiniertem Tellur(IV)*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2003**, 629(6), 1068-1072.
 51. B.O. Loopstra & K. Goubitz, *The structures of four cesium tellurates*. *Acta Crystallographica*, **1986**, C42(5), 520-523.
 52. G. Meunier & J. Galy, *Sur une déformation inédite du réseau de type fluorine. Structure cristalline des phases MTe_3O_8 ($M = \text{Ti, Sn, Hf, Zr}$)*. *Acta Crystallographica*, **1971**, B27(3), 602-608.
 53. L. Bindi & C. Cipriani, *The crystal structure of winstanleyite, TiTe_3O_8 , from the Grand Central mine, Tombstone, Arizona*. *The Canadian Mineralogist*, **2003**, 41(6), 1469-1473.
 54. O. Noguera et al., *Refinement of the crystal structure of zirconium tritellurate(IV), ZrTe_3O_8* . *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, **2003**, 218(3), 293-294.
 55. H. Mayer & G. Pupp, *Synthese und Kristallstruktur von $\text{Te}_8\text{O}_{10}(\text{PO}_4)_4$* . *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, **1977**, 145, 321-333.
 56. B. Jeansannetas et al., *Crystal structure of $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$* . *Materials Research Bulletin*, **1997**, 32(1), 51-58.
 57. R. Masse et al., *Préparation chimique et structure cristalline des tellurites de sodium et d'argent : Na_2TeO_3 , Ag_2TeO_3* . *Materials Research Bulletin*, **1980**, 15(4), 431-436.
 58. D. Hottentot & B.O. Loopstra, *The structure of Tribarium Undeca-oxotetratellurate(IV), $\text{Ba}_3\text{Te}_4\text{O}_{11}$* . *Acta Crystallographica*, **1983**, C39(3), 320-322.
-

59. M. Koçak et al., Über Verschiedene Formen von BaTeO_3 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1979**, 453(1), 93-97.
60. H.J. Rossell et al., On the crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. *Australian Journal of Chemistry*, **1992**, 45(9), 1415-1425.
61. K.M. Ok et al., Bi_2TeO_5 : synthesis, structure, and powder second harmonic generation properties. *Inorganic Chemistry*, **2001**, 40(8), 1978-1980.
62. M. Weil, New phases in the systems Ca-Te-O and Cd-Te-O: the calcium tellurite(IV) $\text{Ca}_4\text{Te}_5\text{O}_{14}$, and the cadmium compounds $\text{Cd}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ and $\text{Cd}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ with mixed-valent oxotellurium(IV/VI) anions. *Solid State Sciences*, **2004**, 6(1), 29-37.
63. H. Effenberger et al., Carlfriesite: crystal structure, revision of chemical formula, and synthesis. *American Mineralogist*, **1978**, 63(9-10), 847-852.
64. V. Krämer & G. Brandt, Structure of cadmium tellurate(IV), CdTeO_3 . *Acta Crystallographica Section C*, **1985**, 41(8), 1152-1154.
65. S.F. Meier & T. Schleid, Oxotellurate(IV) der Lanthanide: I. Die isotype Reihe $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($M = \text{La-Nd, Sm-Yb}$). *Zeitschrift für Naturforschung B*, **2004**, 59b, 881-888.
66. S.F. Meier et al., Einkristalle des Cer(IV)-Oxotellurats(IV) CeTe_2O_6 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2001**, 627(11), 2448-2450.
67. C.R. Feger et al., Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ ($M = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$): a series of compounds with the Spiroffite structure. *Journal of Solid State Chemistry*, **1999**, 143(2), 246-253.
68. M. Trömel & T. Scheller, Die Kristallstruktur von $\text{CO}_6\text{Te}_5\text{O}_{16}$. *Naturwissenschaften*, **1973**, 60(2), 103.
69. K. Kohn et al., Crystal chemistry of MSeO_3 and MTeO_3 ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu, and Zn}$). *Journal of Solid State Chemistry*, **1976**, 18(1), 27-37.
70. K. Hanke et al., The crystal structure of CuTe_2O_5 . *Acta Crystallographica Section B*, **1973**, 29(5), 963-970.
71. F. Pertlik, Dimorphism of hydrothermal synthesized copper tellurite, CuTeO_3 : the structure of a monoclinic representative. *Journal of Solid State Chemistry*, **1987**, 71(2), 291-295.
72. S.F. Meier & T. Schleid, Oxotellurate(IV) der Lanthanide: II. Die isotype Reihe $\text{M}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ($M = \text{Dy - Lu}$). *Zeitschrift für Naturforschung B*, **2005**, 60b, 720-726.
73. Y.-L. Shen & J.-G. Mao, Synthesis, crystal structure and luminescent properties of $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. *Journal of Alloys and Compounds*, **2004**, 385(1-2), 86-89.
74. R. Astier et al., Evolution de la coordination des atomes de tellure(IV) et de fer(III) dans les composés du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$. *Revue de Chimie Minérale*, **1976**, 13(4), 359-372.
75. M. Dutreilh et al., Crystal structure of a new gallium tellurite: $\text{Ga}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. *Solid State Sciences*, **2001**, 3(4), 423-431.
76. M. Weil, Dimorphism in mercury(II) tellurite(IV) tellurate(VI): preparation and crystal structures of α - and β - $\text{Hg}_2\text{Te}_2\text{O}_7$. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, **2003**, 218(10), 691-698.
77. V. Krämer & G. Brandt, Structure of mercury tellurate(IV). *Acta Crystallographica Section C*, **1986**, 42(7), 917-918.
78. F.A. Weber et al., $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ und $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$: Zwei tellurdioxidreiche Oxotellurate(IV) des dreiwertigen Holmiums. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2001**, 627(9), 2225-2231.
79. E. Philippot et al., Etude cristallographique d'un tellurate(IV) d'indium $\text{In}_2\text{Te}_3\text{O}_9$. *Revue de Chimie Minérale*, **1978**, 15, 283-291.

-
80. D. Cachau-Herreillat et al., *Etude cristallographique comparée et conductivité ionique des deux variétés $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ α et β* . *Journal of Solid State Chemistry*, **1981**, 37(3), 352-361.
 81. R.-J. Kuban, *OD interpretation of the crystal structure of lithium tellurite, Li_2TeO_3* . *Crystal Research and Technology*, **1983**, 18(1), 85-90.
 82. F. Folger, *Die Kristallstruktur von Li_2TeO_3* . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1975**, 411(2), 103-110.
 83. P. Höss et al., *Lutetium(III) oxotellurate(IV), $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$* . *Acta Crystallographica*, **2005**, E61(6), i113-i115.
 84. M. Weil, *Redetermination of MgTe_2O_5* . *Acta Crystallographica Section E*, **2005**, 61(11), i237-i239.
 85. M.A. Cooper & F.C. Hawthorne, *The crystal structure of spiroffite*. *The Canadian Mineralogist*, **1996**, 34(4), 821-826.
 86. R. Miletich, *Copper-substituted manganese-denningites, $\text{Mn}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x)(\text{Te}_2\text{O}_5)_2$ ($0 \leq x \leq 1$): Synthesis and crystal chemistry*. *Mineralogy and Petrology*, **1993**, 48(2), 129-145.
 87. M.G. Johnston & W.T.A. Harrison, *Manganese tellurite, $\beta\text{-MnTe}_2\text{O}_5$* . *Acta Crystallographica Section E*, **2002**, 58(7), i59-i61.
 88. J.C.J. Bart & N. Giordano, *The crystal structure of a tellurium-molybdenum oxide, $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$, and the systematics of related structures*. *Gazzetta Chimica Italiana*, **1979**, 109(73-92).
 89. Y. Arnaud et al., *Crystal structure of the mixed molybdenum-tellurium oxide: molybdenum tellurite (MoTe_2O_7)*. *Acta Crystallographica*, **1976**, B32(5), 1417-1420.
 90. S.L. Tagg et al., *Crystal structure of sodium ditellurite, $\text{Na}_4\text{Te}_4\text{O}_{10}$* . *Acta Chemica Scandinavica*, **1997**, 51, 118-121.
 91. S. Blanchandin et al., *Crystal structure of $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$* . *Journal of Alloys and Compounds*, **2000**, 306(1-2), 175-185.
 92. A. Castro et al., *Crystal structure of $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$: An example of a rare earth tellurium oxide*. *Journal of Solid State Chemistry*, **1990**, 85(1), 100-107.
 93. J.-C. Champarnaud-Mesjard et al., *Crystal structure of dilead tritellurate (IV), $\text{Pb}_2\text{Te}_3\text{O}_8$* . *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, **2001**, 216(2).
 94. A. Oufkir et al., *The crystal structure of $\text{PbTe}_5\text{O}_{11}$* . *Materials Research Bulletin*, **2001**, 36(3-4), 693-703.
 95. P. Sciau et al., *Structure de la phase quadratique de PbTeO_3* . *Acta Crystallographica Section C*, **1986**, 42(12), 1688-1690.
 96. I. Ijjaali et al., *Synthesis and characterization of the wide band-gap compound $\text{Pr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$* . *Journal of Alloys and Compounds*, **2003**, 354(1-2), 115-119.
 97. K. Krishnan et al., *Structural and thermal studies on PuTe_2O_6* . *Journal of Alloys and Compounds*, **2000**, 307(1-2), 114-118.
 98. F.W. Einstein & A.C. Willis, *Structure of tellurium(IV) pyrosulfate*. *Acta Crystallographica*, **1981**, B37(1), 218-220.
 99. M.A.K. Ahmed et al., *Synthesis, structure and thermal stability of tellurium oxides and oxide sulfate formed from reactions in refluxing sulfuric acid*. *Journal of the Chemical Society. Dalton transactions*, **2000**, (24), 4542-4549.
 100. P. Höss & T. Schleid, *$\text{Sc}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ und Sc_2TeO_6 : Die ersten Oxotellurate des Scandiums*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2007**, 633(9), 1391-1396.
 101. K. Sugiyama et al., *Crystal structure of disamarium undeca-oxotetratellurate(IV), $\text{Sm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$* . *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, **2005**, 220(2), 131-132.
-

102. M.A.K. Ahmed et al., Synthesis, structure and thermal stability of tellurium oxides and oxide sulfate formed from reactions in refluxing sulfuric acid. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2000**,(24), 4542-4549.
103. S. Martínez-Carrera et al., Mixed oxides of the system M^V - Te^{IV} - O_2 ($M = Nb, Ta, Sb$); II. crystal structure of $Ta_2Te_2O_9$. *Materials Research Bulletin*, **1987**, 22(10), 1405-1412.
104. J.A. Alonso et al., Alternation of Ta---O and Te---O layers in a three-dimensional array: Crystal structure of $Ta_2Te_2O_9$. *Journal of Solid State Chemistry*, **1987**, 69(1), 36-42.
105. O. Lindqvist & J. Moret, The crystal structure of ditellurium pentoxide, Te_2O_5 . *Acta Crystallographica*, **1973**, B29(4), 643-650.
106. O. Lindqvist et al., Crystal structure of tellurium oxide (Te_4O_9). *Acta Crystallographica*, **1975**, B31(5), 1255-1259.
107. B. Jeansannetas et al., Crystal structure of α - $Tl_2Te_2O_5$. *Materials Research Bulletin*, **1998**, 33(11), 1709-1716.
108. B. Frit et al., Refinement of the crystal structure of dithallium(I) trioxotellurate(IV), Tl_2TeO_3 . *Zeitschrift fuer Kristallographie*, **1999**, 214, 439-440.
109. F. Rieger & A.-V. Mudring, Phase transition in Tl_2TeO_3 : influence and origin of the thallium lone pair distortion. *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46(2), 446-452.
110. B.O. Loopstra & N.P. Brandenburg, Uranyl selenite and uranyl tellurite. *Acta Crystallographica Section B*, **1978**, 34(4), 1335-1337.
111. G. Meunier & J. Galy, Structure cristalline de la schmitterite synthétique $UTeO_5$. *Acta Crystallographica Section B*, **1973**, 29(6), 1251-1255.
112. J. Darriet & J. Galy, Tellurium(IV) vanadium(V) oxide, $Te_2V_2O_9$. *Crystal Structure Communications*, **1973**, 2, 237-238.
113. D. Xiao et al., Hydrothermal synthesis and crystal structure of a three-dimensional vanadium tellurite $V_4Te_4O_{18}$. *Journal of Solid State Chemistry*, **2003**, 176(1), 159-164.
114. G. Meunier et al., L'oxyde double $TeVO_4$ II. Structure cristalline de $TeVO_4$ - β -Relations structurales. *Journal of Solid State Chemistry*, **1973**, 6(1), 67-73.
115. K. Hanke, Zinktellurit: Kristallstruktur und Beziehungen zu einigen Seleniten. *Naturwissenschaften*, **1967**, 54(8), 199.
116. L. Andersen & J. Moret, Dipotassium ditellurium(IV) pentaoxide trihydrate, $K_2Te_2O_5 \cdot 3H_2O$. *Acta Crystallographica Section C*, **1983**, 39(2), 143-145.
117. M. Trömel & H. Zieten-Reichnach, Magnesium tellurites. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1970**, 378(3), 238-244.
118. M. Trömel, Crystal structure of magnesium tellurate (IV). *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1975**, 418(2), 141-144.
119. J. Wroblewska et al., Etude cristallographique des tellurates d'éléments bivalents Ca, Ba, Zn et Cd. *Revue de Chimie Minérale*, **1979**, 16(2), 112-123.
120. M. Trömel & D. Schmidt, Manganese (II), cobalt (II) and nickel (II) tellurites. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1972**, 387(2), 230-240.
121. A.P. Mirgorodsky et al., Phonon spectra evolution and soft-mode instabilities of zirconia during the c-t-m transformation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1999**, 60(7), 985-992.
122. B. Jeansannetas, Synthèse et caractérisation de quelques phases cristallisées et vitreuses du ternaire thallium-tellure-oxygène : vers de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire. Thèse d'Université, Université de Limoges, France, **1998**.
123. G.B. Johansson & O. Lindqvist, The crystal structure of dipotassium tellurate(IV) trihydrate, $K_2TeO_3 \cdot 3H_2O$. *Acta Crystallographica Section B*, **1978**, 34(10), 2959-2962.

-
124. H.J. Thuemmel & R. Hoppe, Alkali metal tellurites of type M_2TeO_3 ($M =$ lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium). *Zeitschrift für Naturforschung B*, **1974**, 29(1-2), 28-31.
125. L. Andersen et al., The structures of magnesium tellurate(IV) hexahydrate, $MgTeO_3 \cdot 6H_2O$, and magnesium selenate(IV) hexahydrate, $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$. *Acta Crystallographica Section C*, **1984**, 40(4), 586-589.
126. Y. Elerman, Crystal structure of two polymorphs of strontium tellurate ($SrTeO_3$). *Doga : Turkish Journal of Physics*, **1993**, 17(7), 465-473.
127. O. Lindqvist, Crystal structure of $CuTeO_3$. *Acta Chemica Scandinavica*, **1972**, 26(4), 1423-1430.
128. A.C. Roberts et al., A restudy of magnolite, $Hg^{1+}_2Te^{4+}O_3$, from Colorado. *The Canadian Mineralogist*, **1989**, 27(1), 129-131.
129. M.L. Lopez et al., Crystal and X-ray powder diffraction data for mixed oxides MTe_2O_6 ($M = Ce, Th$). *Powder Diffraction*, **1992**, 7(1), 32-33.
130. J. Cornette et al., Vibrational spectra of rhombohedral TeO_3 compared to those of ReO_3 -like proto-phase and α - TeO_2 (paratellurite): lattice-dynamic and crystal chemistry aspects. *Journal of Raman Spectroscopy*, **2010**.
131. E. Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, **1926**, 28(6), 1049 LP - 1070.
132. M. Born & R. Oppenheimerr, Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, **1927**, 84, 457-484.
133. L.H. Thomas, The calculation of atomic fields. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **1927**, 23(5), 542-548.
134. E. Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **1927**, 6, 602-607.
135. P. Hohenberg & W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, **1964**, 136(3B), 864-871.
136. W. Kohn & L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, **1965**, 140(4A), A1133 LP - A1138.
137. W. Pauli. Exclusion principle and quantum mechanics. in *Nobel Lecture*. **1946**.
138. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
139. S. Andersson & A. Astrom, Stereochemistry of the inert pair in some solid oxides or oxide fluorides of antimony(III), bismuth(III), and lead(II). *National Bureau of Standards*, **1972**, 364, 3-14.
140. J. Galy et al., Stéréochimie des éléments comportant des paires non liées: Ge (II), As (III), Se (IV), Br (V), Sn (II), Sb (III), Te (IV), I (V), Xe (VI), Tl (I), Pb (II), et Bi (III) (oxydes, fluorures et oxyfluorures). *Journal of Solid State Chemistry*, **1975**, 13(1-2), 142-159.
141. L.C. Pauling, The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. An introduction to modern structural chemistry. 3rd ed. Ithaca, NY: Cornell University Press ed, 644, **1960**.
142. A. Verbaere et al., Localisation du doublet solitaire dans les composés oxygénés cristallisés du thallium I. *Journal of Solid State Chemistry*, **1978**, 23(3-4), 383-390.
143. G. Wallez, HYBRIDE: a program for the research of lone pairs positions in crystalline solids. *Universite Pierre et Marie Curie, France*, **1999**.
144. R.D. Shannon, Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *Journal of Applied Physics*, **1993**, 73(1), 348-366.
145. E. Morin et al., Structure of $Pb^{II}Sn^{IV}(PO_4)_2$: stereochemical activity of the lead II lone pair. *Journal of Solid State Chemistry*, **1998**, 137(2), 283-288.
-

146. A.L. Allred & E.G. Rochow, A scale of electronegativity based on electrostatic force. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1958**, 5(4), 264-268.
147. S. Suehara et al., Localized hyperpolarizability approach to the origin of nonlinear optical properties in TeO₂-based materials. *Physical Review B*, **2004**, 70(20), 205121.
148. M. Born & J.E. Mayer, Zur Gittertheorie der Ionenkristalle. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, **1932**, 75(1), 1-18.
149. A.D. Becke & K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *Journal of Chemical Physics*, **1990**, 92(9), 5397-5403.
150. A. Savin et al., Electron localization in solid-state structures of the elements: the diamond structure. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1992**, 31(2), 187-188.
151. VASP Data Viewer. <http://vaspview.sourceforge.net/>
152. L. Pauling, The principles determining the structure of complex ionic crystals. *Journal of the American Chemical Society*, **1929**, 51, 1010-1026.
153. L. Pauling, The nature of the interatomic forces in metals. II. Atomic radii and interatomic distances. *Journal of the American Chemical Society*, **1947**, 69, 542-553.
154. A. Byström & K.-A. Wilhelmi, The crystal structure of (NH₄)₂Cr₂O₇. With a discussion of the relation between bond number and interatomic distances. *Acta Chemica Scandinavica*, **1951**, 5, 1003-1010.
155. W.H. Zachariasen, Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XXIII. On the crystal chemistry of uranyl compounds and of related compounds of transuranic elements. *Acta Crystallographica*, **1954**, 7, 795-799.
156. W.H. Zachariasen & H.A. Plettinger, *Acta Crystallographica*, **1959**, 12, 526-530.
157. W.H. Zachariasen, The crystal structure of monoclinic metaboric acid. *Acta Crystallographica*, **1963**, 16(385-389).
158. J.R. Clark et al., Crystal chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements. *Mineralogical Society of America Special Paper*, **1969**, 2, 31-50.
159. W.H. Baur, *Transactions of the American Crystallographic Association*, **1970**, 6, 129-155.
160. G. Donnay & R. Allmann, How to recognize O²⁻, OH, and H₂O in crystal structures determined by x-rays. *American Mineralogist*, **1970**, 55(5-6), 1003-1015.
161. A. Perloff, Crystal structure of sodium hexamolybdochromate(III) octahydrate, Na₃(CrMo₆O₂₄H₆).8H₂O. *Inorganic Chemistry*, **1970**, 9(10), 2228-2239.
162. I.D. Brown & R.D. Shannon, Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides. *Acta Crystallographica*, **1973**, A29(3), 266-282.
163. J. Ziolkowski, New relation between ionic radii, bond length, and bond strength. *Journal of Solid State Chemistry*, **1985**, 57(3), 269-290.
164. X. Wang & F. Liebau, Studies on bond and atomic valences. I. Correlation between bond valence and bond angles in Sb^{III} chalcogen compounds: the influence of lone-electron pairs. *Acta Crystallographica*, **1996**, B52(1), 7-15.
165. X. Wang & F. Liebau, Influence of lone-pair electrons of cations on bond-valence parameters. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, **1996**, 211(7), 437-439.
166. F. Valach, A bond-valence approach to the semicoordination of copper-oxygen and copper-nitrogen complexes. *Polyhedron*, **1999**, 18(5), 699-706.
167. F. Mohri, A new relation between bond valence and bond distance. *Acta Crystallographica*, **2000**, B56(4), 626-638.
168. R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, **1976**, A32(5), 751-767.

-
169. I.D. Brown & R. Faggiani, *The structure of thallium(I) tetraacetatohallate(III): when is the lone pair of electrons on thallium(I) stereoactive?* *Acta Crystallographica*, **1980**, B36(8), 1802-1806.
170. I.D. Brown, *What factors determine cation coordination numbers?* *Acta Crystallographica*, **1988**, B44(6), 545-553.
171. M.W. Lufaso & P.M. Woodward, *Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS.* *Acta Crystallographica Section B*, **2001**, 57(6), 725-738.
172. P. Müller *et al.*, *Is the bond-valence method able to identify metal atoms in protein structures?* *Acta Crystallographica Section D*, **2003**, 59(1), 32-37.
173. R.C. Palenik *et al.*, *Syntheses, crystal structures, and bond valence sum analyses of lanthanide complexes with a planar pentadentate ligand.* *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, 359(14), 4645-4650.
174. J. Zachara, *Novel approach to the concept of bond-valence vectors.* *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46(23), 9760-9767.
175. M.A. Harvey *et al.*, *A new simplifying approach to molecular geometry description: the vectorial bond-valence model.* *Acta Crystallographica*, **2006**, B62(6), 1038-1042.
176. W.P. Jensen *et al.*, *Bond valence sums in coordination chemistry. Sn(II), Sn(III), and Sn(IV) complexes containing Sn---S and/or Sn---N bonds.* *Polyhedron*, **2001**, 20(17), 2137-2143.
177. S.V. Krivovichev & I.D. Brown, *Are the compressive effects of encapsulation an artifact of the bond valence parameters?* *Zeitschrift fuer Kristallographie*, **2001**, 216(5), 245-247.
178. V. Sidey, *On the correlations between the polyhedron eccentricity parameters and the bond-valence sums for the cations with one lone electron pair.* *Acta Crystallographica*, **2008**, B64(4), 515-518.
179. *Cambridge Structural Database (CSD).* <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/>
180. A.J. Locock & P.C. Burns, *Revised Tl(I)-O bond valence parameters and the structures of thallos dichromate and thallos uranyl phosphate hydrate.* *Zeitschrift fuer Kristallographie*, **2004**, 219(5), 259-266.
181. V. Sidey, *Accurate bond-valence parameters for the Bi³⁺/Br⁻ ion pair.* *Acta Crystallographica*, **2006**, B62(5), 949-951.
182. S.-Z. Hu, *A new approach to bond valence parameters for Pb(II)—halide bonds.* *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2007**, 23(05), 786-789.
183. S. Adams, *Relationship between bond valence and bond softness of alkali halides and chalcogenides.* *Acta Crystallographica*, **2001**, B57(3), 278-287.
184. S. Adams & J. Swenson, *Bond valence analysis of transport pathways in RMC models of fast ion conducting glasses.* *Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP)*, **2002**, 4(14), 3179-3184.
185. R.G. Parr & R.G. Pearson, *Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity.* *Journal of the American Chemical Society*, **1983**, 105(26), 7512-7516.
186. S. Adams, <http://www.softBV.net>, **2008**.
187. F. Mohri, *Molecular orbital study of the bond-valence sum rule using Lewis-electron pair theory.* *Acta Crystallographica*, **2003**, B59(2), 190-208.
188. T. Okada & T. Fueno, *Electron pair concept and an extension of the Penny-Dirac bond order.* *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1975**, 48(7), 2025-2032.
189. T. Okada & T. Fueno, *Electronic population analysis based on the electron pair concept.* *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1976**, 49(6), 1524-1530.
-

190. I.D. Brown, *The prediction of the stereochemistry of polysulfate and hydrogen sulfate ions*. *Acta Crystallographica*, **1973**, B29(9), 1979-1983.
191. I.D. Brown, *Hydrogen bonding in perchloric acid hydrates*. *Acta Crystallographica*, **1976**, A32(5), 786-792.
192. I.D. Brown, *Geometry of O-H...O hydrogen bonds*. *Acta Crystallographica*, **1976**, A32(1), 24-31.
193. I.D. Brown & K.K. Wu, *Empirical parameters for calculating cation-oxygen bond valences*. *Acta Crystallographica*, **1976**, B32(7), 1957-1959.
194. I.D. Brown, *Predicting bond lengths in inorganic crystals*. *Acta Crystallographica*, **1977**, B33(5), 1305-1310.
195. I.D. Brown, *Bond valences. A simple structural model for inorganic chemistry*. *Chemical Society Reviews*, **1978**, 7(3), 359-376.
196. I.D. Brown, *The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding*. In M. O'Keeffe and A. Nawotksy, Eds., *Structure and bonding in crystals*, vol. II, p. 1-30. Academic, New York. ed. *Struct. Bonding Cryst. Vol. 2*, 1-30, **1981**.
197. O. Slupecki & I.D. Brown, *Bond-valence-bond-length parameters for bonds between cations and sulfur*. *Acta Crystallographica*, **1982**, B38(4), 1078-1079.
198. I.D. Brown, *Recent developments in the bond valence model of inorganic bonding*. *Physics and Chemistry of Minerals*, **1987**, 15(1), 30-34.
199. U.D. Altermatt & I.D. Brown, *A real-space computer-based symmetry algebra*. *Acta Crystallographica*, **1987**, A43(1), 125-130.
200. I.D. Brown, *Chemical and steric constraints in inorganic solids*. *Acta Crystallographica*, **1992**, B48(5), 553-572.
201. I.D. Brown, *Anion-anion repulsion, coordination number, and the asymmetry of hydrogen bonds*. *Canadian Journal of Physics*, **1995**, 73(11-12), 676-682.
202. I.D. Brown, *VALENCE: a program for calculating bond valences*. *Journal of Applied Crystallography*, **1996**, 29(4), 479-480.
203. I.D. Brown, *Influence of chemical and spatial constraints on the structures of inorganic compounds*. *Acta Crystallographica*, **1997**, B53(3), 381-393.
204. I.D. Brown et al., *Thermal expansion of chemical bonds*. *Acta Crystallographica*, **1997**, B53(5), 750-761.
205. G.H. Rao & I.D. Brown, *Determination of the bonding and valence distribution in inorganic solids by the maximum entropy method*. *Acta Crystallographica*, **1998**, B54(3), 221-230.
206. C. Preiser et al., *Long-range coulomb forces and localized bonds*. *Acta Crystallographica*, **1999**, B55(5), 698-711.
207. I.D. Brown, *The chemical bond in inorganic chemistry: the bond valence model*, Oxford University Press: Oxford, 288, **2002**.
208. I.D. Brown, *On measuring the size of distortions in coordination polyhedra*. *Acta Crystallographica*, **2006**, B62(4), 692-694.
209. I.D. Brown, *Recent developments in the methods and applications of the bond valence model*. *Chemical Reviews*, **2009**, 109(12), 6858-6919.
210. W.L. Bragg, *The structure of silicates*. *Zeitschrift für Kristallographie*, **1930**, 74, 207-305.
211. H.A. Jahn & E. Teller, *Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **1937**, 161(220-235).
212. *General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS)*. <http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>

-
213. M.E. Straumanis & E.Z. Aka, Precision determination of lattice parameter, coefficient of thermal expansion and atomic weight of carbon in diamond. *Journal of the American Chemical Society*, **1951**, 73(12), 5643-5646.
214. D. Walker et al., Halite-sylvite thermoelasticity. *American Mineralogist*, **2004**, 89, 204-210.
215. B. Jeansannetas et al., Glass structure and optical nonlinearities in thallium(I) tellurium(IV) oxide glasses. *Journal of Solid State Chemistry*, **1999**, 146(2), 329-335.
216. M. Dutreilh-Colas et al., New TeO₂ based glasses for nonlinear optical applications: study of the Tl₂O-TeO₂-Bi₂O₃, Tl₂O-TeO₂-PbO and Tl₂O-TeO₂-Ga₂O₃ systems. *Physics and Chemistry of Glasses*, **2003**, 44, 349-352.
217. R. Mayet, Propriétés structurales de nanocristaux d'oxydes métalliques : utilisation de la diffusion totale des rayons X et des calculs quantiques. Thèse d'Université, Université de Limoges, France, **2008**.
218. H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, **1969**, 2(2), 65-71.
219. B.E. Warren, X-ray diffraction, Dover Publications, **1990**.
220. T. Egami & S.J.L. Billinge, Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials, Pergamon, **2003**.
221. S.J.L. Billinge & M.G. Kanatzidis, Beyond crystallography: the study of disorder, nanocrystallinity and crystallographically challenged materials with pair distribution functions. *Chemical Communications*, **2004**, 2004(7), 749-760.
222. F. Frey, Diffuse scattering from disordered crystals. *Acta Crystallographica Section B*, **1995**, 51(4), 592-603.
223. M.T. Dove & D.A. Keen, Atomic structure of disordered materials. *NATO Sciences Series C : Mathematical and Physical Sciences*, **1999**, 543, 371-387.
224. J.L. Yarnell et al., Structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85 °K. *Physical Review A*, **1973**, 7(6), 2130 LP - 2144.
225. T.E. Faber & J.M. Ziman, A theory of the electrical properties of liquid metals. *Philosophical Magazine*, **1965**, 11(109), 153-173.
226. T. Proffen & S.J.L. Billinge, PDFFIT, a program for full profile structural refinement of the atomic pair distribution function. *Journal of Applied Crystallography*, **1999**, 32(3), 572-575.
227. M.T. Dove et al., Neutron total scattering method: simultaneous determination of long-range and short-range order in disordered materials. *European Journal of Mineralogy*, **2002**, 14, 331-348.
228. *International tables for X-ray crystallography*, Kynoch Press, Birmingham.
229. R.L. McGreevy & L. Pusztai, Reverse Monte Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures. *Molecular Simulation*, **1988**, 1(6), 359-367.
230. R.L. McGreevy, Reverse Monte-Carlo modelling. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **2001**, 13, R877-R913.
231. R.L. McGreevy, RMC: progress, problems and prospects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **1995**, 354(1), 1-16.
232. N. Metropolis & J.R. Reitz, Solutions of the Fermi-Thomas-Dirac equation. *The Journal of Chemical Physics*, **1951**, 19(5), 555-573.
233. R.L. McGreevy, Reverse Monte Carlo modelling. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2001**,(46), R877-R913.
234. R.L. McGreevy & M.A. Howe, RMC: modeling disordered structures. *Annual Review of Materials Science*, **1992**, 22(1), 217-242.
-

235. M. Dutreilh-Colas, *Nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire : synthèse et étude structurale de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$ et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-PbO}$. Thèse d'Université, N°62-2001, Université de Limoges, France, 2001.*
236. C.L. Farrow et al., *PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, 19(33), 335219.*
237. O. Noguera et al., *Dynamics and crystal chemistry of tellurites. II. Composition- and temperature-dependence of the Raman spectra of $x(\text{Tl}_2\text{O})+(1-x) \text{Te}_2\text{O}$ glasses: evidence for a phase separation? Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004, 65(5), 981-993.*
238. G. Evrard & L. Pusztai, *Reverse Monte Carlo modelling of the structure of disordered materials with RMC++ : a new implementation of the algorithm in C++. Journal of Physics: Condensed Matter, 2005, 17(5), S1.*
239. R.L. McGreevy & A. Mellergård, *RMCA program. <ftp://studsvik.uu.se/pub>*
240. S.T. Norberg et al., *Bond valence sum: a new soft chemical constraint for RMCProfile. Journal of Applied Crystallography, 2009, 42(2), 179-184.*
241. R.L. McGreevy & A. Mellergård, *RMCPow program. <ftp://studsvik.uu.se/pub>*

Cristallochimie de matériaux à base de dioxyde de tellure : vers un modèle structural pour l'étude des composés vitreux

Résumé

Ce travail consiste à améliorer la description structurale à courte distance des matériaux tellurite en vue de mieux comprendre l'organisation structurale des verres à base de TeO_2 .

Nous avons montré que la structure locale de nombreux composés cristallisés peut être reproduite en tenant compte (i) de la modélisation de la paire libre de l'atome Te^{IV} par une sphère de rayon égal à 1,15 Å positionnée à environ 1 Å du cœur de l'atome et (ii) du concept de la valence de liaison. Une étude théorique de ce concept a permis de montrer que l'expression habituelle est valable dans le cas d'éléments à paire libre.

L'étude structurale du verre de TeO_2 et son évolution avec l'ajout de Ti_2O ont été entreprises à l'aide de la technique de diffusion totale et de la modélisation Monte-Carlo inverse (RMC). Elle révèle notamment de fortes similitudes avec $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ non seulement à courte mais aussi à moyenne distance.

Mots-clés

tellurites, verres à base de TeO_2 , paire libre : localisation et encombrement stérique, valence de liaison, théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), fonction de localisation électronique (ELF), diffusion Raman, fonction de distribution de paires (PDF), modélisation Monte-Carlo inverse (RMC)

Crystal chemistry of tellurium dioxide based materials: towards a structural model for the study of vitreous compounds

Abstract

This work aims at improving the short range structural description of tellurite materials in order to better understand the structural organization of TeO_2 -based glasses.

We have shown that the local structure of numerous crystallized compounds can be reproduced by considering (i) the modelling of the Te^{IV} atom lone pair with a sphere of 1,15 Å in radius localized at about 1 Å from the atom core and (ii) the bond valence concept. Through a theoretical study about this concept, we have shown that the usual expression is valid in the case of lone pair elements.

The structural study of the TeO_2 glass and its evolution with the Ti_2O addition have been carried out with the use of the total scattering technique and the Reverse Monte Carlo (RMC) modelling. Important similarities are revealed with $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ not only at short range but also at medium range order.

Keywords

tellurites, TeO_2 -based glasses, lone pair: localization and steric effect, bond valence, density functional theory (DFT), electron localization function (ELF), Raman scattering, pair distribution function (PDF), Reverse Monte Carlo (RMC) modelling