



Office de la Propriété

Intellectuelle  
du CanadaUn organisme  
d'Industrie CanadaCanadian  
Intellectual Property  
OfficeAn agency of  
Industry Canada

CA 2349699 A1 2001/12/09

(21) 2 349 699

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN  
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

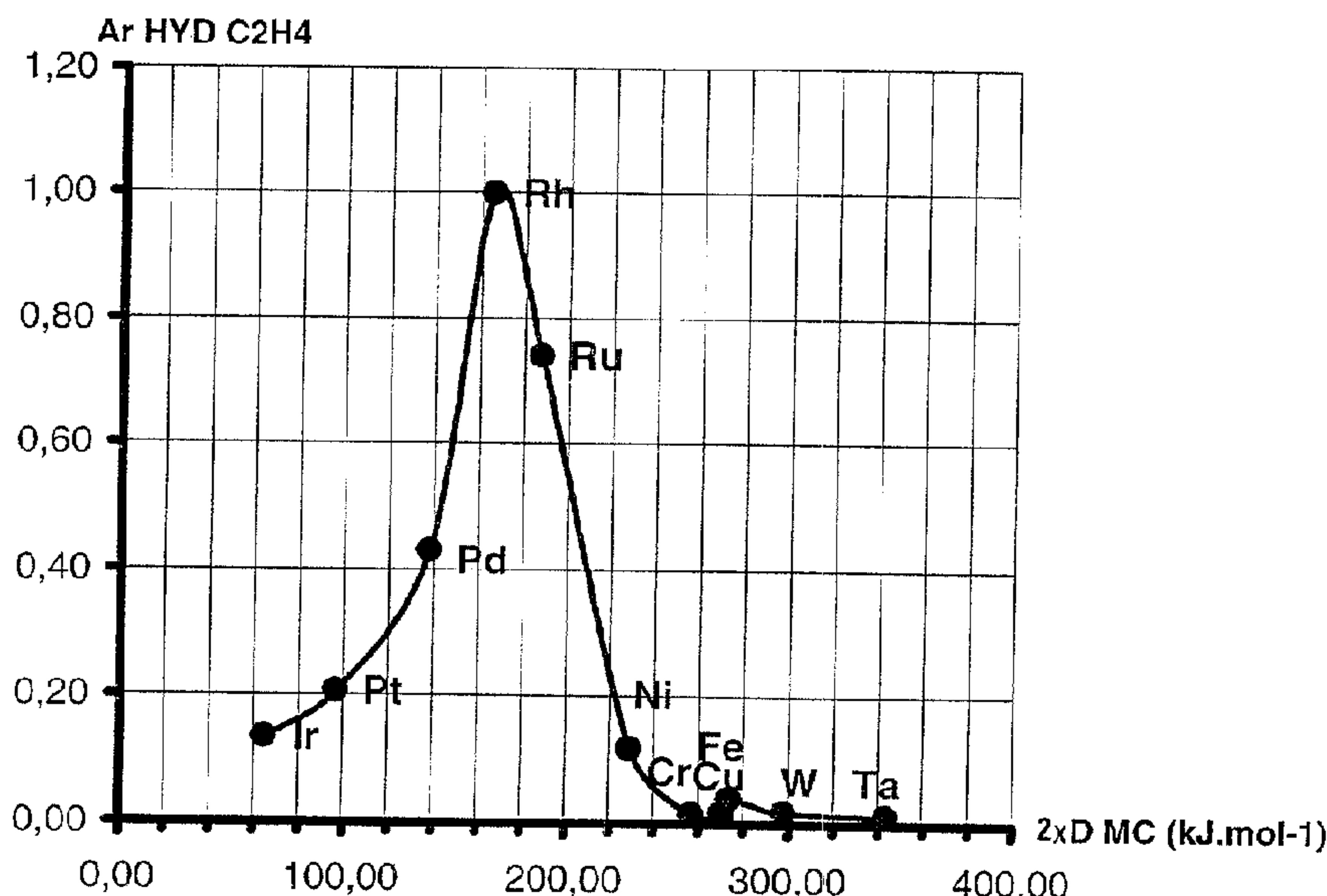
(22) Date de dépôt/Filing Date: 2001/06/06

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2001/12/09

(30) Priorité/Priority: 2000/06/09 (00 07 473) FR

(51) Cl.Int.<sup>7</sup>/Int.Cl.<sup>7</sup> G01N 33/00, G09B 23/26, G09B 23/24,  
G01N 17/00(71) Demandeur/Applicant:  
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR(72) Inventeur/Inventor:  
TOULHOAT, HERVE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : CONCEPTION DE NOUVEAUX MATERIAUX DONT L'USAGE FAIT INTERVENIR UNE LIAISON CHIMIQUE  
AU MOYEN D'UN DESCRIPTEUR DE LADITE LIAISON(54) Title: DESIGN OF NEW MATERIALS, THE USE OF WHICH INVOLVES A CHEMICAL BOND, BY MEANS OF A  
DESCRIPTOR OF THE SAID BOND

## (57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne un procédé d'estimation d'une propriété d'usage, par exemple l'activité d'un catalyseur ou la capacité de confinement d'un radioélément dans une matrice minérale solide, d'un matériau  $M_{AB}$  dont l'élément actif est AB. Ce procédé comprend l'utilisation d'un descripteur  $D_{AG}$  de la liaison chimique entre A et B, qui a la dimension d'une énergie, et d'un indice  $R_{AB}$  mesurant la propriété d'usage dudit matériau. L'invention concerne également un procédé de détermination de l'affinité chimique d'un élément ou ensemble d'éléments B envers une matrice A à l'aide du descripteur  $D_{AB}$ . Les procédés selon l'invention peuvent être avantageusement utilisés pour la conception de nouveaux matériaux dont l'usage fait intervenir la formation ou la modification d'au moins une liaison chimique ou impose d'éviter la formation de ladite liaison.

PRECIS DE DIVULGATION

L'invention concerne un procédé d'estimation d'une propriété d'usage, par exemple l'activité d'un catalyseur ou la capacité de confinement d'un radioélément dans une matrice minérale solide, d'un matériau  $M_{AB}$  dont l'élément actif est AB. Ce procédé comprend l'utilisation d'un descripteur  $D_{AB}$  de la liaison chimique entre A et B, qui a la dimension d'une énergie, et d'un indice  $R_{AB}$  mesurant la propriété d'usage dudit matériau. L'invention concerne également un procédé de détermination de l'affinité chimique d'un élément ou ensemble d'éléments B envers une matrice A à l'aide du descripteur  $D_{AB}$ . Les procédés selon l'invention peuvent être avantageusement utilisés pour la conception de nouveaux matériaux dont l'usage fait intervenir la formation ou la modification d'au moins une liaison chimique ou impose d'éviter la formation de ladite liaison.

CONCEPTION DE NOUVEAUX MATERIAUX DONT L'USAGE FAIT  
INTERVENIR UNE LIAISON CHIMIQUE AU MOYEN D'UN DESCRIPTEUR  
DE LADITE LIAISON

L'invention concerne un procédé d'estimation d'une propriété d'usage, par exemple l'activité d'un catalyseur ou la capacité de confinement d'un radioélément dans une matrice minérale solide, d'un matériau  $M_{AB}$  dont l'élément actif est AB. L'invention concerne également un procédé de détermination de l'affinité chimique d'un élément ou ensemble d'éléments B envers une matrice A, par exemple l'affinité d'un matériau envers l'oxygène ou des composés soufrés ou halogénés. Cette affinité plus ou moins importante permet par exemple de caractériser la résistance de ce matériau à la corrosion par les composés soufrés ou halogénés ou par oxydation. De nombreuses autres applications de ces procédés peuvent être envisagées, dont certaines sont explicitées ci-après. Plus globalement, les procédés selon l'invention permettent donc de sélectionner ou de concevoir de nouveaux matériaux dont l'usage fait intervenir la formation ou la modification d'au moins une liaison chimique caractérisée par un descripteur  $D_{AB}$ , ou impose d'éviter la formation de ladite liaison.

#### **ART ANTERIEUR**

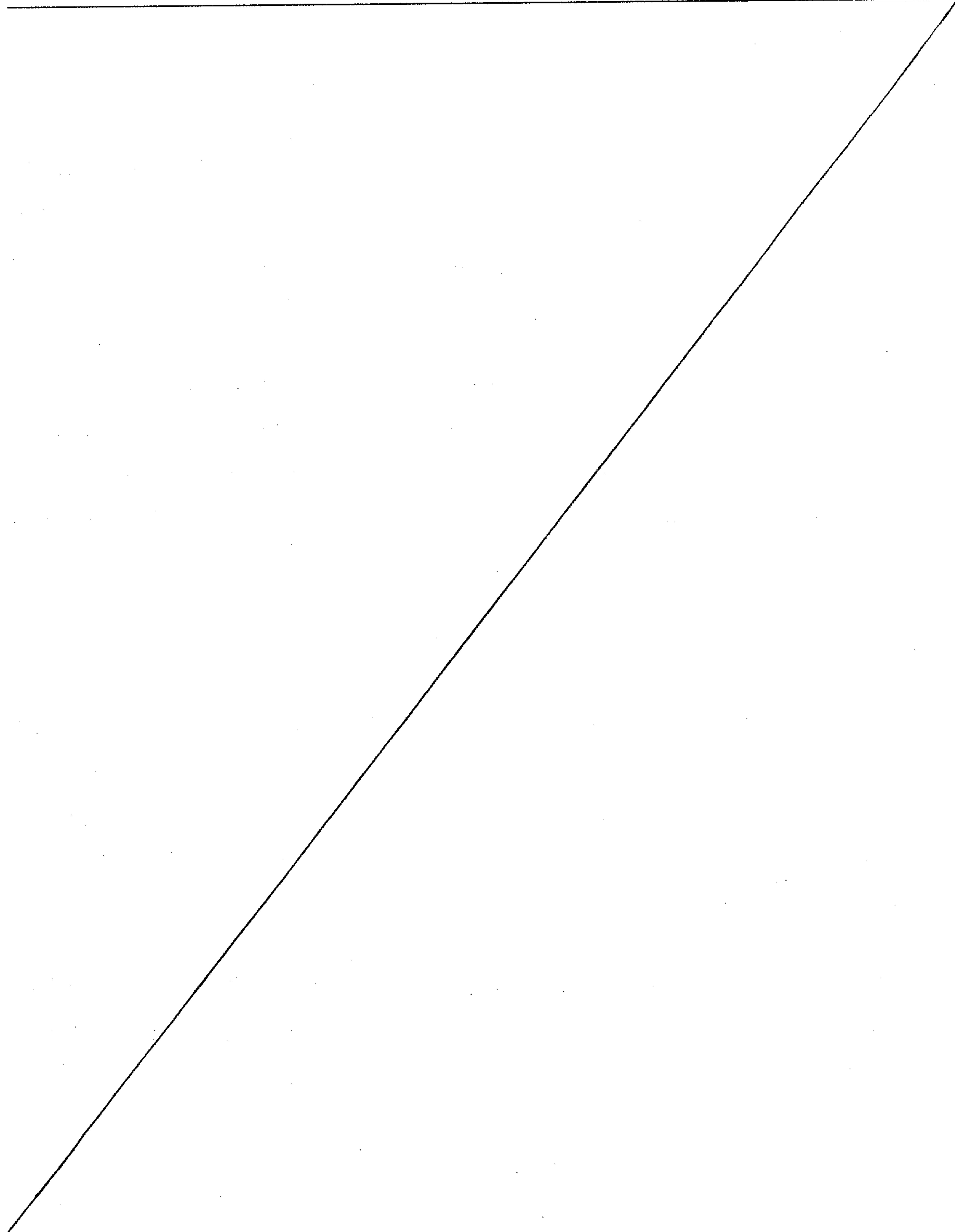
20 Dans l'état présent de la technique, la sélection ou la conception de matériaux en vue d'une application déterminée n'est envisagée que sur une base expérimentale, selon la méthode des essais et erreurs. Cette pratique est évidemment longue et coûteuse, et tout procédé autorisant un allègement significatif de cette phase de recherche présenterait un avantage technique et économique.

De très nombreuses propriétés d'usage des matériaux sont dans une large mesure directement déterminées par les forces de cohésion chimique inhérentes à leur composition: c'est par exemple le cas des propriétés mécaniques (module élastique, résistance à la rupture, dureté...) des métaux et de leurs alliages, des céramiques, des matériaux de construction, ou encore le cas des solubilités d'éléments hôtes, mises à profit par exemple pour la capture d'éléments radioactifs dans des structures minérales à des fins de stockage. Ces forces de cohésion chimique détermineront aussi toutes

1a

les propriétés de surface des matériaux, dont l'homme du métier connaît l'importance technologique: coefficient de friction, résistance à l'usure, comportement à la corrosion, résistance à l'oxydation, adhésivité, mouillabilité, activité catalytique...

---



Les forces de cohésion chimique gouvernent encore la structure atomique locale d'un matériau, et par là sa structure électronique et toutes les propriétés physiques (électroniques, optiques, magnétiques...) qui en découlent. C'est ainsi que la recherche de nouvelles phases supra-conductrices du courant électrique à haute température, ou 5 encore la recherche de nouveaux électrolytes solides à conductivité ionique améliorée pour la fabrication de piles à combustibles plus efficaces se ramènent à la recherche de composés chimiques présentant une organisation locale particulière (voir par exemple: J. B. Goodenough, Nature, vol. 404, 20/04/2000, p. 821-822 , et références citées).

10

Le praticien à la recherche de matériaux nouveaux pour une application donnée s'appuie aujourd'hui autant qu'il est possible sur les connaissances et les méthodes élaborées par la discipline scientifique qu'est la chimie du solide: cette dernière quantifie les stabilités relatives des structures dans des conditions de température et de 15 pression données sur la base du concept d'enthalpie de formation standard.

Les enthalpies de formation standard de très nombreux composés ont été mesurées expérimentalement et tabulées; elles permettent par exemple de construire d'utiles diagrammes dits de "phases", dans le but de situer les domaines de conditions d'expérience, à l'intérieur desquels les structures d'intérêt restent stables. Pour autant, 20 ces données et diagrammes ont une valeur limitée pour l'invention de nouvelles phases stables dans un domaine d'utilisation prescrit: tout au plus l'homme du métier pourra donc extrapoler par analogie et intuition chimique à partir des phases de structure et composition connues.

25

En vue de guider logiquement son action, le chimiste pratiquant la synthèse de composés organiques ou inorganiques a très tôt élaboré la notion d'affinité chimique, puis lorsque la structure atomique de la matière fût bien établie, la notion de force de liaison inter atomique. La chimie théorique moderne a pour objet central la construction 30 d'une théorie quantitative et prédictive de la liaison chimique au sein des édifices atomiques moléculaires ou cristallins.

La physique quantique a fourni la base d'une théorie mathématique dont l'extrême précision se vérifie d'autant mieux et dans un domaine plus large, à mesure que

l'accroissement de puissance des ordinateurs électroniques autorise la résolution numérique des équations constitutives pour des compositions chimiques toujours plus complexes. Ces techniques de calcul dites "ab initio", car libérées de la connaissance préalable de données empiriques, se sont tant développées en moins de deux 5 décennies, qu'il est devenu envisageable de les mettre à profit pour prédire la stabilité, la géométrie, et les propriétés physiques et chimiques d'un édifice chimique de composition donnée, préalablement à toute expérience de synthèse en laboratoire.

Cette "conception de matériaux assistée par ordinateur" est un domaine de recherche 10 méthodologique très actif, mais dont on connaît encore un nombre très limité de succès pratiques. Ces succès sont confinés à des cas particuliers, par exemple la mise au point d'un catalyseur de reformage d'hydrocarbures à la vapeur à base de nickel métallique, de stabilité améliorée par dépôt sélectif d'atomes d'or en surface (F. Besenbacher et al. Science, Vol 279, 1913-1915, 20 Mars 1998) ou encore la mise en 15 évidence d'une composition de cathode améliorant significativement le voltage et diminuant le poids et le coût d'une batterie au lithium (G. Ceder et al. Nature, Vol 392, 694-696, 16 Avril 1998). Ces cas de succès récents exemplifient plutôt une démarche de vérification par le calcul d'une conception d'origine intuitive, confirmée a posteriori par la mesure expérimentale.

20

L'avantage économique de tels cheminements n'est pas clairement démontré à l'heure actuelle, mais tout homme du métier leur confèrera une supériorité de principe sur l'expérimentation exploratoire par essais et erreurs, dont l'actualisation dépendra de la rapidité et du coût des calculs à mettre en œuvre.

25

A cet égard, la croissance très rapide avec le temps de la puissance de calcul à coût constant, du fait des progrès dans les technologies d'intégration des circuits électroniques, laisse augurer des percées décisives dans un avenir proche. Le procédé selon l'invention anticipe de manière inattendue dans cette direction, en tant que 30 procédé de calcul ab initio rapide de descripteurs quantitatifs de la liaison chimique dans les solides cristallins, permettant de classer ces derniers par ordre d'efficacité pour un grand nombre d'applications de première importance technologique.

Une stratégie de recherche exploratoire de nouveaux matériaux que l'on peut considérer comme diamétralement opposée à la "conception de matériaux assistée par ordinateur" définie plus haut, consiste en la "chimie combinatoire" apparue depuis quelques années (voir par exemple les Brevets US-A-5,959,297 et US-A-5,985,356), et qui ne prend un sens qu'associée à des techniques dites « d'expérimentation à haut débit ». Il s'agit dans ce cas d'explorer systématiquement par l'expérience un espace de compositions et de conditions de synthèse prédéfini. Les matériaux résultant de ces combinaisons systématiques sont préparés en très petites quantités, juste suffisantes pour des essais permettant un tri selon la ou les propriétés désirées. Les combinaisons passant les tests permettent de redéfinir un espace d'exploration plus restreint, au sein duquel peut être réitérée la procédure de synthèse combinatoire et d'essai en vue d'affiner l'identification des combinaisons conformes à la cible initiale. La ou les combinaisons découvertes sont alors synthétisées en plus grandes quantités en vue de mesurer leurs propriétés d'usage avec précision.

L'approche "chimie combinatoire" a fait récemment l'objet de considérables investissements financiers ayant conduit à d'importants développements technologiques. Dans ce contexte, les technologies informatiques facilitent la gestion et le traçage des propriétés des très nombreux échantillons synthétisés et essayés à haute cadence. Elles permettent en outre de piloter le processus généralement robotisé de synthèse et essai à haute cadence. Les cibles de la "chimie combinatoire" ont été jusqu'à présent par exemple de nouveaux médicaments moléculaires, de nouveaux matériaux photophores (US-A-6,013,199), de nouveaux catalyseurs de polymérisation (US-A-6,034,240, US-A-6,043,363), de nouveaux matériaux à magnéto-résistance géante (US-A-5,776,359) , ou encore de nouveaux catalyseurs hétérogènes (S. M. Senkan dans Nature, Vol 394, p 350-353, 23 Juillet 1998).

Les praticiens de la "chimie combinatoire" ont assez vite reconnu que l'exploration en aveugle d'un domaine de combinaisons présente en général un taux de succès extrêmement faible, qui risque de n'être pas suffisamment compensé par le très grand nombre d'expériences. Des voies d'amélioration ont été donc proposées, qui reviennent à guider l'exploration par des éléments de connaissance a priori. Un cycle de tri peut en outre être considéré comme un apport de connaissance susceptible de mieux guider le cycle de tri suivant. C'est ainsi que Baerns et al. ont par exemple démontré à cet effet

l'intérêt d'une procédure dite d'évolution artificielle (Baerns et al., conférence sur les approches combinatoires pour la découverte de nouveaux matériaux (« Combinatorial approaches for new materials discovery »), organisée par « The Knowledge Foundation » (Fondation du Savoir), San Diego, CA, USA, 23-25 Janvier 2000).

5

Une autre voie consiste à développer des relations quantitatives structure-propriétés (RQSP) en corrélant un indice de performance selon la propriété visée avec un ensemble de paramètres numériques caractérisant chaque composé chimique et appelés descripteurs. Les descripteurs sont généralement issus de calcul théoriques: masse moléculaire, volume moléculaire, facteurs de forme géométrique, moments de la distribution moyenne de charge, indices topologiques, voir par exemple J.M. Newsam, dans « Catalyse combinatoire et haut débit de conception et d'évaluation de catalyseurs » (Combinatorial catalysis and high throughput catalyst design and testing), Séries de publication NATO ASI, Rédacteur en chef E.G. Derouane, Editeur Kluwer Academic, Dordrecht, 1999. Les méthodes de régression linéaire ou non-linéaires modernes permettent souvent d'établir de bonnes corrélations entre indice de performance et une fonction mathématique multivariée d'un jeu limité de descripteurs. De telles corrélations permettent d'orienter la recherche combinatoire vers les structures chimiques dont les descripteurs théoriques maximisent la fonction modélisant l'indice de performance. Cependant, la méthode des descripteurs théoriques est actuellement appliquée quasi exclusivement pour des composés moléculaires, et on ne connaît pas d'exemple de descripteur pour des matériaux cristallins.

25 L'auteur de la présente invention a déjà publié des travaux décrivant un concept primitif de descripteur de l'énergie de liaison métal-soufre dans les sulfures des métaux de transition et son utilisation pour caractériser l'activité catalytique de tels sulfures (voir H. Toulhoat et al., dans « Catalysis today » (La Catalyse Aujourd'hui), V50, p 629-636, 1999 et brevet FR-2.758.278). Cependant ce descripteur primitif y est défini comme le rapport de l'énergie de cohésion du solide par cellule unitaire au nombre de liaisons du type considéré identifiables par cellules unitaires. Cette définition est différente de la définition donnée pour le descripteur selon la présente invention, et n'en découle pas.

## RESUME DE L'INVENTION

La présente invention décrit comment une famille de descripteurs théoriques de la liaison chimique entre paires atomiques dans un solide cristallin quelconque, peut être utilisée pour trouver de nouveaux solides à usage déterminé. De manière inattendue, ces nouveaux descripteurs possèdent une capacité prédictive pour de multiples propriétés d'usage technologique des solides cristallins, telles que par exemple l'activité catalytique ou encore l'aptitude au stockage de radioéléments.

La présente invention s'applique à toute forme de recherche exploratoire de nouveaux matériaux dont les propriétés souhaitées sont corrélables aux descripteurs dont le mode de calcul est précisé. Elle présente un avantage tout particulier lorsque l'on met en œuvre les nouvelles techniques de synthèse et de tri à haut débit, notamment en vue de trouver des matériaux actifs sous forme de solides cristallins ou partiellement cristallins.

L'invention concerne un procédé d'estimation d'une propriété d'usage donnée d'un matériau  $M_{AB}$  dont l'élément actif est AB, à partir d'un descripteur. Ce descripteur est une quantité calculée, rattachée à chaque matériau, et corrélable à la propriété d'usage dudit matériau. Cette propriété d'usage est estimée au moyen d'un indice  $R_{AB}$  qui peut être déterminé au moyen du procédé selon l'invention. Ainsi, lorsque l'usage du matériau est la catalyse, sa propriété d'usage (activité catalytique) peut être quantifiée grâce à la mesure de la vitesse de la réaction catalysée ou de la conversion. Lorsque la propriété d'usage étudiée est la résistance à la corrosion d'un matériau, cette propriété est quantifiable au moyen par exemple de la vitesse d'oxydation dudit matériau. L'édit descripteur a la dimension d'une énergie et est considéré comme représentatif de l'énergie de liaison chimique entre un élément ou ensemble d'éléments B et l'élément ou l'ensemble d'éléments A, dans un matériau de formule générale AB.

Le procédé selon l'invention est donc un procédé d'estimation d'une propriété d'usage d'un matériau  $M_{AB}$  dont l'élément actif est AB. Il est ainsi possible grâce au procédé selon l'invention de déterminer un indice  $R_{AB}$  qui constitue une estimation de la propriété d'usage du matériau  $M_{AB}$ .

L'édit procédé comprend les étapes suivantes :

- a) détermination de la valeur des descripteurs  $D_{XY}$  pour un ensemble de matériaux  $M_{XY}$  dont l'élément actif est XY et dont l'indice  $R_{XY}$  mesurant la propriété d'usage dudit matériau est connu,
- 5 b) tracé ou expression mathématique de la corrélation  $R_{XY}=f(D_{XY})$ ,
- c) calcul du descripteur  $D_{AB}$  pour le matériau  $M_{AB}$ ,
- d) détermination de l'indice  $R_{AB}$  qui constitue une estimation de la propriété d'usage pour le matériau  $M_{AB}$  en reportant la valeur  $D_{AB}$  sur la corrélation  $R_{XY}=f(D_{XY})$ , ou en 10 utilisant l'expression mathématique de ladite corrélation.

L'invention permet également de déterminer l'affinité chimique d'un élément ou ensemble d'éléments B envers un autre élément ou une matrice A constituée d'un ensemble d'éléments, par exemple l'affinité du carbone envers un métal pour former un carbure, ou l'affinité de l'oxygène vis-à-vis d'un métal pour former un oxyde.

## **DESCRIPTION DE L'INVENTION**

La présente invention décrit un procédé de conception et/ou sélection de matériaux pour un usage prédéfini. Le procédé selon l'invention permet en effet l'estimation de la propriété d'usage, donc du niveau de performance d'un matériau dans cet usage, par exemple pour des applications en catalyse hétérogène. Il permet également de déterminer l'affinité chimique d'une entité A constituée d'au moins un élément chimique, envers une matrice B constituée d'au moins un élément chimique.

25 Le procédé selon l'invention est fondé sur le calcul de quantités mesurant l'affinité du matériau pour un élément chimique donné, et par là prédictives d'une propriété d'usage donnée. Cet usage peut être par exemple la catalyse hétérogène selon le principe de Sabatier bien connu de l'homme du métier, le stockage d'éléments radioactifs par insertion dans une matrice minérale, la promotion de l'adhésion ou du mouillage, la cohésion et les propriétés mécaniques associées, la résistance à la corrosion, cette liste n'étant pas limitative.

D'une manière générale, tout usage faisant intervenir l'affinité chimique d'un élément ou d'un ensemble d'éléments présents envers un autre élément ou ensemble

d'éléments peut être étudié au moyen du procédé selon l'invention, afin de sélectionner de nouveaux matériaux pour cet usage ou de déterminer le degré d'affinité chimique d'un élément ou ensemble d'éléments.

- 5 Le procédé selon l'invention utilise un algorithme ou procédé de calcul, des quantités de type  $D_{XY}$  (ou  $D_{AB}$ ) qui ont la dimension d'un énergie. Chacune de ces quantités appelées descripteur de l'énergie de liaison chimique dans un matériau de formule générale XY (ou AB) entre un élément Y (B) et son complément X (A). X, Y, A ou B peuvent être constitué d'un nombre quelconque d'atomes et présenter des stœchiométries variables. Ainsi, par exemple, il est possible d'appliquer le procédé selon l'invention au cas de la mesure de l'affinité entre un atome de carbone C (élément B) et un ensemble comprenant 3 atomes métalliques  $M_3$  (ensemble d'éléments appelés A) pour former un carbure  $M_3C$  (AB). Il est également possible d'appliquer le procédé selon l'invention au cas de la mesure de l'affinité d'un ensemble 15 constitué de trois atomes d'oxygène  $O_3$  (ensemble d'éléments appelés B) envers un ensemble constitué de deux atomes métalliques  $M_2$  (appelé ensemble A), pour former l'oxyde  $M_2O_3$  (AB). D'autres illustrations seront données ci-après, notamment dans les exemples.
- 20 Lorsque les caractéristiques cristallines du matériau XY sont disponibles dans une base de données cristallographiques, les descripteurs  $D_{XY}$  et/ou  $D_{AB}$  peuvent être calculés au moyen du procédé P1 comprenant les étapes suivantes :

  - a1) identification des caractéristiques cristallines du matériau XY (ou AB) dans une 25 base de données cristallographiques expérimentales,
  - a2) calcul de l'énergie totale par maille unitaire du réseau de Bravais de XY (ou AB),
  - a3) construction de la sous-maille X (ou A) obtenue en éliminant les atomes de type B de la maille optimale XY (ou AB),
  - a4) calcul de l'énergie totale  $E_X$  (ou  $E_A$ ) par maille unitaire du réseau de Bravais de X 30 (ou A),
  - a5) construction de la sous-maille Y (ou B) obtenue en éliminant tous les atomes appartenant au complément X (ou A) dans la maille optimale XY (ou AB),
  - a6) calcul de l'énergie totale  $E_Y$  (ou  $E_B$ ) par maille unitaire Y (ou B) du réseau de Bravais de B,

- a7) détermination du nombre n d'atomes de X (ou A) présents dans la première sphère de coordination d'un atome Y (ou B) dans la maille optimale XY (ou AB),  
 a8) détermination du nombre b d'atomes Y (ou B) par maille optimale XY (ou AB),  
 a9) calcul du descripteur  $D_{XY}$  (ou  $D_{AB}$ ) en appliquant la formule suivante:  $D_{xy} = [E_{XY} - (E_X + E_Y)]/nb$  (ou  $D_{AB} = [E_{AB} - (E_A + E_B)]/nb$ )

Les descripteurs  $D_{XY}$  et/ou  $D_{AB}$  peuvent également être calculés au moyen du procédé P2, par exemple mais pas exclusivement lorsque les caractéristiques cristallines du matériau XY ne sont pas disponibles dans une base de données cristallographiques.

- 10 Le procédé P2 comprend les étapes suivantes :
- a1) identification des caractéristiques cristallines du matériau XY (ou AB) par analogie avec des structures existantes, ou dans une base de données cristallographiques expérimentales.
- a2) calcul de l'énergie totale par maille unitaire du réseau de Bravais de XY (ou AB),
- 15 a3) recherche itérative des valeurs des paramètres de maille de la structure minimisant l'énergie totale selon la méthode de calcul adoptée, et définissant la maille optimale XY (ou AB) d'énergie totale  $E_{XY}$  (ou  $E_{AB}$ ),
- a4) construction de la sous-maille X (ou A) obtenue en éliminant les atomes de type B de la maille optimale XY (ou AB),
- 20 a5) calcul de l'énergie totale  $E_X$  (ou  $E_A$ ) par maille unitaire du réseau de Bravais de A,
- a6) construction de la sous-maille y (ou B) obtenue en éliminant tous les atomes appartenant au complément X (ou A) dans la maille optimale XY (ou AB),
- a7) calcul de l'énergie totale  $E_Y$  (ou  $E_B$ ) par maille unitaire Y (ou B) du réseau de Bravais de Y (ou B),
- 25 a8) détermination du nombre n d'atomes de X (ou A) présents dans la première sphère de coordination d'un atome Y (ou B) dans la maille optimale XY (ou AB),
- a9) détermination du nombre b d'atomes Y (ou B) par maille optimale XY (ou AB),
- a10) calcul du descripteur  $D_{XY}$  (ou  $D_{AB}$ ) en appliquant la formule suivante:  $D_{xy} = [E_{XY} - (E_X + E_Y)]/nb$  (ou  $D_{AB} = [E_{AB} - (E_A + E_B)]/nb$ ).

30

Pour la réalisation du procédé d'estimation de la propriété d'usage selon l'invention qui comprend les étapes a) à d), on utilisera donc pour le calcul des différents descripteurs, soit uniquement le procédé P1, soit uniquement le procédé P2, soit encore tantôt le procédé P1 et tantôt le procédé P2.

La méthode d'identification des caractéristiques cristallines est bien connue de l'homme du métier : elle consiste à déterminer la maille élémentaire du réseau de Bravais du cristal par les coordonnées de ses trois vecteurs unitaires **a**, **b**, et **c**, dans l'espace tridimensionnel de la géométrie euclidienne, puis l'ensemble des atomes constituant la maille asymétrique et leurs coordonnées dans le repère constitué par les trois vecteurs **a**, **b** et **c** et enfin l'ensemble des opérations de symétrie à appliquer aux positions des atomes de la maille asymétrique pour reconstruire l'ensemble des positions atomiques de la maille unitaire. La structure du cristal parfait infini est entièrement déterminée par les opérations de translation de la maille unitaire dans l'espace selon les trois vecteurs **a**, **b** et **c**. L'ensemble des opérations de symétrie hormis les trois translations forme un groupe au sens de la théorie mathématique des groupes, dit groupe d'espace. Le nombre de ces groupes est fini, et il en existe une nomenclature bien répertoriée.

Les techniques expérimentales permettant de déterminer les caractéristiques cristallines d'un composé cristallin (également appelé matériau cristallin) font appel aux phénomènes de diffraction des ondes électromagnétiques telles que les rayons X ou encore des particules telles que les neutrons. L'ouvrage « Structure et analyse chimique des matériaux » (Structural and chemical analysis of materials) du professeur J.P. Eberhart, édité par John Wiley and Sons, à Chichester en 1991, fait référence pour la description des bases théoriques et techniques de la détermination des caractéristiques cristallines de solides. Les caractéristiques cristallines d'un très grand nombre de matériaux ont été déterminées expérimentalement et se trouvent répertoriées dans des bases de données publiquement accessibles, telles que par exemple la « Base de donnée des Structures Cristallines Minérales » (Inorganic Crystal Structure Database ou ICSD) produite par l'Institut de Chimie Minérale Gmelin et le Centre d'Informations Factuelles (Gmelin-Institut fuer Anorganische Chemie und Fachinformationszentrum) de Karlsruhe en Allemagne, ou encore la base « Crystmet » produite par le groupe du Professeur John R. Rodgers à Ottawa, Canada. Ces deux bases de données sont distribuées sous forme électronique notamment par les sociétés SciCo Inc. 5031 Palermo Drive, Oceanside, CA 92057, USA, et Materials Design S.A.R.L. 44 avenue F.A. Bartholdi, 72000, Le Mans, France.

La détermination de structures par analogie avec des structures existantes consiste simplement en la construction d'une structure hypothétique par substitution d'atomes d'une structure connue, sur la base de similitudes chimiques connues de l'homme du métier. Pour un matériau cristallin de formule générale XY (ou AB), le nombre b 5 d'atomes de type Y (ou B) par maille se déduit de manière évidente de la connaissance de l'ensemble des positions atomiques de la maille unitaire selon la méthode expliquée ci-dessus.

La méthode de calcul de l'énergie totale est de préférence une méthode de résolution 10 de l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement des électrons du matériau XY (ou AB) dans le champ coulombien périodique déterminé par le réseau des noyaux atomiques localisés dans une maille, et de manière plus préférée une méthode de résolution déduite de la théorie de la fonctionnelle de la densité (voir par exemple l'article de E. Wimmer dans « Nouvelles Tendances dans la Chimie des Matériaux » 15 (New trends in materials chemistry ), C.R.A. Catlow et A.K. Cheetham Rédacteurs en chef, Publié par Kluwer Scientific, Dordrecht, p 195-238, 1997).

La méthode de détermination du nombre n d'atomes de X (ou A) présents dans la première sphère de coordination d'un atome Y (ou B) dans la maille optimale de XY (ou 20 AB) est définie comme suit: elle nécessite la donnée de l'ensemble des positions atomiques des atomes constituant la maille unitaire du matériau cristallin de XY (ou AB), selon la méthode décrite précédemment. Un atome Y (ou B) est sélectionné, et la position de son centre de masse est choisi comme centre d'une sphère, dite « première sphère de coordination », dont le rayon est fixé à une valeur correspondant aux 25 longueurs de liaisons chimiques usuelles, soit de 0,05 à 0,4 nanomètres environ, de préférence 0,1 à 0,3 nanomètres, de façon à englober dans cette sphère les atomes premiers voisins de Y (ou B), situés à des distances égales ou comparables de Y (ou B).

30 L'invention concerne notamment un procédé  $E_P$  d'estimation d'une propriété d'usage d'un matériau  $M_{AB}$  dont l'élément actif est AB. Il est en effet possible grâce au procédé selon l'invention de déterminer un indice  $R_{AB}$  qui constitue une estimation de la propriété d'usage du matériau  $M_{AB}$ .

Ledit procédé E<sub>P</sub> comprend les étapes suivantes :

- a) détermination de la valeur des descripteurs D<sub>XY</sub> pour un ensemble de matériaux M<sub>XY</sub> dont l'élément actif est XY et dont l'indice R<sub>XY</sub> mesurant la propriété d'usage dudit matériau est connu,
- b) tracé ou expression mathématique de la corrélation R<sub>XY</sub>=f(D<sub>XY</sub>),
- c) calcul du descripteur D<sub>AB</sub> pour le matériau M<sub>AB</sub>,
- d) détermination de l'indice R<sub>AB</sub> qui constitue une estimation de la propriété d'usage pour le matériau M<sub>AB</sub> en reportant la valeur D<sub>AB</sub> sur la corrélation R<sub>XY</sub>=f(D<sub>XY</sub>), ou en utilisant l'expression mathématique de ladite corrélation.

De manière surprenante, le descripteur D<sub>AB</sub> permet d'estimer la valeur de la propriété d'usage pour le matériau M<sub>AB</sub> dont l'élément actif est un matériau chimique AB cristallin ou semi-cristallin auquel ledit descripteur se rapporte.

Des valeurs expérimentales d'indices R<sub>XY</sub> mesurant des propriétés d'usage, telles que par exemple des vitesses de réaction intrinsèques, qui permettent de comparer valablement les activités de métaux de transition purs, sont disponibles dans la littérature pour de nombreuses réactions d'intérêt industriel comme par exemple l'hydrogénéation de l'éthylène ou d'autres oléfines, l'hydrogénéation du benzène, l'hydrogénéation du monoxyde de carbone, la désalkylation à la vapeur du toluène, les réactions d'alkylation de paraffines ou d'aromatiques, d'hydrotraitements, d'hydrocraquage isomérisant, d'hydrogénéation sélective de dioléfines et d'acétyléniques ou de reforming, cette liste n'étant pas limitative.

De nombreuses tentatives ont été effectuées pour corrélérer ces jeux de données de vitesse à divers paramètres descriptifs des métaux, ou à diverses quantités mesurant des propriétés physico-chimiques de ces métaux, sans qu'aucune n'ait pu jusqu'à présent fournir un guide convaincant à l'homme du métier pour identifier une composition catalytique nouvelle qui présenterait une vitesse de réaction plus élevée que celles déjà observées.

De manière très surprenante, on a constaté qu'en portant les valeurs d'activité dans différents réactions chimiques (indice R<sub>XY</sub>), en fonction des descripteurs D<sub>XY</sub> selon l'invention, on obtient des courbes en volcan dont le maximum d'activité R<sub>max</sub> se situe à

des endroits différents selon la réaction chimique. A chaque réaction chimique correspond une courbe maîtresse à maximum de forme caractéristique et l'abscisse de ce maximum est elle-même caractéristique. Il est maintenant possible de calculer le descripteur  $D_{AB}$  correspondant à un nouveau matériau catalytique  $M_{AB}$ , et par report sur la courbe maîtresse, ou calcul en utilisant l'expression mathématique de la corrélation  $R_{XY} = f(D_{XY})$ , de prévoir la vitesse de réaction  $R_{AB}$  de ce matériau catalytique dans la réaction chimique souhaitée.

Ainsi il a par exemple été trouvé que pour de nombreuses réactions de transformation de molécules contenant du carbone, la propriété d'usage d'indice  $R_{XY}$  qui est alors le niveau d'activité catalytique des métaux et alliages de métaux de transition (par exemple mesuré par la vitesse de la réaction chimique) est corrélée au descripteur  $D_{MC}$  relatif aux carbures des métaux M considérés. Par exemple, lorsque  $M\alpha C$  est un carbure d'un métal de transition,  $D_{MC}$  décrit l'énergie de liaison métal-carbone, et l'on a découvert qu'il existe des corrélations entre le descripteur  $D_{MC}$  et l'activité catalytique intrinsèque du métal M mesurée expérimentalement pour un grand nombre de réactions d'intérêt pratique. Il est donc possible de découvrir a priori l'activité d'un autre métal ou d'un composé de métaux en calculant le descripteur correspondant.

Ces corrélations semblent se conformer au principe de Sabatier, bien connu de l'homme du métier selon lequel lorsque l'on considère la vitesse d'une réaction chimique donnée V, toutes choses égales par ailleurs, en présence d'une série de matériaux dont la surface est capable de catalyser cette réaction, cette vitesse est maximale pour une force d'interaction F entre réactif et surface qui soit ni trop forte ni trop faible. Si l'homme du métier est en mesure de rejoindre les points représentatifs de ses expériences dans un plan de coordonnées V et F, il obtient en général une courbe à maximum très prononcé, appelée selon le terme consacré "courbe en volcan" (voir par exemple l'article du Professeur M. Boudart : « Principes de Catalyse Hétérogène » (Principles of heterogeneous catalysis) p 1 à 13, dans le Manuel de Catalyse Hétérogène (Handbook of Heterogeneous Catalysis), Rédacteurs en chef G. Ertl et al., Editeurs Wiley-VCH, Weinheim, 1997).

Dans un autre domaine d'application,  $D_{AB}$  s'avère un excellent descripteur de l'effet d'empoisonnement d'un catalyseur de composition A par un élément B.

Les descripteurs  $D_{AB}$  ont de nombreuses applications en conception de matériaux, tout particulièrement lorsqu'une recherche exploratoire couplant expérimentation à haut débit et exploration combinatoire d'un espace de composition chimique est envisagée: le calcul a priori de descripteurs  $D_{AB}$  corrélés seuls ou en combinaison avec les propriétés d'usage recherchées permet d'éliminer un grand nombre de compositions sans intérêt et de faire une grande économie en réservant la vérification expérimentale aux seules compositions dont l'intérêt est prédit par le ou les descripteurs du procédé selon l'invention.

10 Les différentes étapes de calcul dudit descripteur peuvent être réalisées en utilisant tout moyen connu de l'homme du métier, par exemple au moyen d'un calculateur électronique ou d'un ordinateur. On utilisera de préférence des moyens informatiques permettant d'automatiser tout ou partie des étapes du procédé selon l'invention, ainsi que les différents calculs.

15 Des valeurs expérimentales de vitesses de réaction intrinsèques permettant de comparer valablement les activités de métaux de transition purs sont disponibles dans la littérature pour de nombreuses réactions d'intérêt industriel comme par exemple l'hydrogénéation de l'éthylène, l'hydrogénéation du benzène, l'hydrogénéation du monoxyde de carbone, la désalkylation à la vapeur du toluène, et d'autres, cette liste n'étant pas limitative, toute réaction catalytique pouvant être considérée dans le procédé selon l'invention.

Une autre application très utile de l'invention consiste en la recherche de catalyseurs résistant à l'empoisonnement par des impuretés résiduelles des réactifs, par exemple les composés hétéro-atomiques soufrés ou azotés qu'il est difficile de séparer complètement des hydrocarbures obtenus par distillation du pétrole brut. L'homme du métier connaît la forte toxicité des atomes de soufre ou d'azote (S ou N) pour les catalyseurs à base de métaux de transition utilisés par exemple en hydrogénéation, isomérisation, ou hydrogénolyse dans les opérations de raffinage. De nombreux travaux sont consacrés à la recherche d'alliages ou composés conservant une activité suffisante en présence de tels poisons. Les descripteurs  $D_{MP}$  où P est l'élément poison, et M la composition catalytique permettent de réaliser un classement proportionnel de la toxicité de P pour M. L'homme du métier trouvera donc un avantage

considérable à préparer et tester les seules compositions pour lesquelles le calcul préalable au moyen du procédé selon l'invention conduit une toxicité du poison P plus faible que pour les compositions connues.

- 5 Ces résultats illustrés par les exemples ci-après démontrent la portée générale de l'invention dans le domaine de la recherche de nouveaux catalyseurs, mais l'invention n'est pas limitée à ce seul domaine.

Les éléments radioactifs artificiels à longue durée de vie produits par certaines réactions nucléaires constituent des dangers biologiques et doivent impérativement être confinés. Parmi les voies de confinement à très long terme préférées par l'homme du métier, la mise en solution solide de ces éléments dans un minéral de grande inertie chimique fait l'objet d'actives recherches expérimentales et théoriques (voir par exemple « L'élimination des armes au plutonium » (Disposal of weapons plutonium), 10 Rédacteurs en chef E.R. Merz et al, Publications Kluwer Academic, Dordrecht, 1996) : la solubilité d'un radio-élément  $R_e$  dans un minéral Z est évidemment directement liée à l'énergie de liaison entre  $R_e$  et les atomes constituant ses plus proches voisins dans la structure Z: le descripteur  $D_{ZRe}$  calculé au moyen du procédé selon l'invention permet 15 d'accéder à une estimation de cette solubilité.

20

La nature théorique du calcul permet l'évaluation de la solubilité de  $R_e$  dans un minéral existant et de structure cristallographique connue dans la composition duquel entrerait un isotope de  $R_e$ . Il permet également d'évaluer cette solubilité lorsque  $R_e$  entre en position d'insertion ou de substitution dans un minéral dont les éléments majeurs sont 25 différents de  $R_e$ . Le procédé selon l'invention est donc un outil très efficace en vue de la détermination plus rapide des structures cristallines ou présentant au moins un ordre atomique local, qui sont capables d'assurer une séquestration efficace des radioéléments dangereux pour notre biosphère.

- 30 L'invention concerne également un procédé  $A_F$  de détermination de l'affinité chimique d'un l'élément ou ensemble d'éléments B, envers une matrice A constituée d'au moins un élément. Ledit procédé comprend les étapes suivantes:

a) identification des caractéristiques cristallines du matériau AB calcul de l'énergie totale par maille unitaire de AB ou recherche itérative des valeurs des paramètres de la maille optimale AB d'énergie totale  $E_{AB}$ ,

5 b) construction de la sous-maille A en éliminant les atomes de type B de la maille optimale,

c) calcul de l'énergie totale  $E_A$  par maille unitaire de A,

d) construction de la sous-maille B éliminant tous les atomes appartenant au complément A dans la maille optimale,

e) calcul de l'énergie totale  $E_B$  par maille unitaire de B,

10 f) détermination du nombre n d'atomes de A présents dans la première sphère de coordination d'un atome B dans la maille optimale,

g) détermination du nombre b d'atomes B dans la maille optimale,

h) calcul du descripteur  $D_{AB}$  selon la formule  $D_{AB} = [E_{AB} - (E_A + E_B)]/nb$ .

15 Le procédé  $A_F$  pourra, de préférence mais pas exclusivement, être utilisé pour les applications citées ci-dessous. Toutefois, dans les cas où suffisamment de données expérimentales (données cristallographiques pour des matériaux XY et indices  $R_{XY}$  mesurant la propriété d'usage) existent dans la littérature ou ont été mesurées antérieurement, le procédé  $E_P$  peut également avantageusement être appliqué à ces  
20 différents cas.

Le procédé selon l'invention peut s'appliquer à la recherche de matériaux plus résistants aux différentes formes de corrosion chimique. Pour le cas de la corrosion par oxydation on étudie l'affinité de matériaux envers l'oxygène. On cherche ainsi des  
25 composés A tels que les descripteurs  $D_{AO}$  de la liaison entre l'oxygène et le composé A dans un matériau AO soit minimale. A pourra être par exemple un alliage de métaux.

Il est possible de procéder de manière analogue pour rechercher des matériaux plus résistants à la corrosion par les composés du soufre (tri selon la valeur du descripteur  
30  $D_{AS}$ ), ou des halogènes X (X=Cl, F, Br ou I) (tri selon la valeur du descripteur  $D_{AX}$ ).

Il est également possible de rechercher des alliages métalliques A moins susceptibles d'être fragilisés par l'hydrogène, en les triant selon le critère de valeur minimale du descripteur  $D_{AH}$  dans l'hydrure AH. A l'inverse, la recherche d'éléments P promoteurs

de durcissement superficiel et de résistance à l'usure par frottement de matériaux A pourra être efficacement guidée par un critère de valeur maximale du descripteur  $D_{AP}$  dans les matériaux AP.

- 5 La recherche d'éléments C ou de composés multi-éléments D, promoteurs d'adhésion entre les matériaux A et B pourra être guidée par un tri selon les critères de valeurs maximales conjointes des descripteurs  $D_{AC}$  et  $D_{BC}$ , ou encore  $D_{DA}$  et  $D_{DB}$ . De même la recherche d'éléments ou composés promoteurs de mouillage d'un solide A par un liquide B sera guidée par une sélection conduisant à des valeurs plus élevées des 10 descripteurs  $D_{AB}$  correspondants. De telles procédures peuvent être transposées à la recherche d'éléments ou composés promoteurs de démouillage ou d'incompatibilité, en triant selon le critère de valeurs minimales conjointes des descripteurs pertinents.

La présente invention peut encore s'appliquer à la recherche de matériaux présentant 15 des propriétés optiques, électroniques ou magnétiques particulières, propriétés dont il est connu qu'elles sont déterminées par la composition chimique locale.

C'est ainsi que M. Jansen et H.P. Letschert (Nature, V404, p 980-982, 27 avril 2000) ont trouvé de nouveaux pigments inorganiques dans la gamme du rouge au jaune, 20 exempts d'éléments chimiques toxiques pour l'environnement comme le cadmium et le sélénium. A cette fin, ces auteurs ont appliqué un concept pour la préparation de matériaux semi-conducteurs dont la structure électronique présente une bande interdite de largeur choisie, concept bien connu de l'homme du métier (J.A. van Vetchen et al., Revue de Physique (Phys. Rev. B) 2, p 2160-2167, 1970).

25

Selon ce concept, la largeur de bande interdite des solides cristallins semi-conducteurs est déterminée par le degré de recouvrement des orbitales de valence d'une part et la différence d'électronégativité entre cations et anions présents dans le solide d'autre part. Or, il est également bien connu que ces quantités sont directement liées à 30 l'énergie des liaisons chimiques entre cations et anions.

La conductivité ionique des oxydes utilisés comme électrolytes solides dans les piles à combustible est essentiellement déterminée par la mobilité des anions oxygène dans le réseau cristallin. Cette mobilité est directement liée à l'énergie des liaisons chimiques entre ces anions et la matrice, telle que quantifiables par les descripteurs selon

l'invention. La présente invention pourra donc s'appliquer à la recherche de nouvelles familles d'oxydes de conductivité très élevée, par exemple en envisageant des substitutions cationiques systématiques dans les oxydes de structure fluorite, présentant des lacunes d'oxygène, comme suggéré dans « Conception de conducteurs ioniques oxydes » ("Oxide-ion conductors by design" Nature, vol. 404, 20/04/2000, p. 821-822), par le Pr. J. B. Goodenough.

Dans une recherche selon ce principe, si les structures hypothétiques envisagées sont représentées par la formule générique AO, le calcul selon l'invention de la différence  $\Delta D_{AO}$  entre les descripteurs  $D_{AO}$  pour O en position cristallographique normale, et  $D'_{AO}$ , pour O en position intermédiaire maximisant  $D'_{AO}$  entre une position normale et une lacune voisine, donnera une mesure corrélée à la mobilité sous champ électrique de l'élément O dans sa matrice cristalline, propriété d'usage recherchée. Les structures les plus intéressantes correspondront aux valeurs minimales de  $\Delta D_{AO}$ .

15

D'autres applications de l'invention à la recherche de matériaux pour des propriétés optiques, électroniques ou magnétiques sont possibles, et la liste indiquée n'est pas limitative.

20 En résumé, l'invention concerne donc un procédé d'estimation d'une propriété d'usage d'un matériau  $M_{AB}$  dont l'élément actif est AB comprenant les étapes suivantes :

- a) détermination de la valeur des descripteurs  $D_{XY}$  pour un ensemble de matériaux  $M_{XY}$  dont l'élément actif est XY et dont l'indice  $R_{XY}$  mesurant la propriété d'usage dudit matériau est connu,
- b) tracé ou expression mathématique de la corrélation  $R_{XY}=f(D_{XY})$ ,
- c) calcul du descripteur  $D_{AB}$  pour le matériau  $M_{AB}$ ,
- d) détermination de l'indice  $R_{AB}$  qui constitue une estimation de la propriété d'usage pour le matériau  $M_{AB}$  en reportant la valeur  $D_{AB}$  sur la corrélation  $R_{XY}=f(D_{XY})$ , ou en utilisant l'expression mathématique de ladite corrélation.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque les caractéristiques cristallines des matériaux sont disponibles, les descripteurs  $D_{XY}$  et/ou  $D_{AB}$  peuvent éventuellement être calculés au moyen du procédé P1 comprenant étapes suivantes:

- 5    a1) identification des caractéristiques cristallines du matériau XY (ou AB) dans une base de données cristallographiques expérimentales,
- a2) calcul de l'énergie totale  $E_{XY}$  (ou  $E_{AB}$ ) par maille unitaire du réseau de Bravais de XY (ou AB),
- a3) construction de la sous-maille X (ou A) obtenue en éliminant les atomes de type B de la maille optimale XY (ou AB),
- a4) calcul de l'énergie totale  $E_X$  (ou  $E_A$ ) par maille unitaire du réseau de Bravais de X (ou A),
- a5) construction de la sous-maille Y (ou B) obtenue en éliminant tous les atomes appartenant au complément X (ou A) dans la maille optimale XY (ou AB),
- a6) calcul de l'énergie totale  $E_Y$  (ou  $E_B$ ) par maille unitaire Y (ou B) du réseau de Bravais de B,
- a7) détermination du nombre n d'atomes de X (ou A) présents dans la première sphère de coordination d'un atome Y (ou B) dans la maille optimale XY (ou AB),
- a8) détermination du nombre b d'atomes Y (ou B) par maille optimale XY (ou AB),
- a9) calcul du descripteur  $D_{XY}$  (ou  $D_{AB}$ ) en appliquant la formule suivante:  $D_{XY} = [E_{XY} - (E_X + E_Y)]/nb$  (ou  $D_{AB} = [E_{AB} - (E_A + E_B)]/nb$ ).

Dans le procédé selon l'invention, les descripteurs  $D_{XY}$  et  $D_{AB}$  peuvent également éventuellement être calculés au moyen du procédé P2 comprenant les étapes suivantes :

- a1) identification des caractéristiques cristallines du matériau XY (ou AB) par analogie avec des structures existantes,
- a2) calcul de l'énergie totale  $E_{XY}$  (ou  $E_{AB}$ ) par maille unitaire du réseau de Bravais de XY (ou AB),
- a3) recherche itérative des valeurs des paramètres de maille de la structure minimisant l'énergie totale selon la méthode de calcul adoptée, et définissant la maille optimale XY (ou AB) d'énergie totale  $E_{XY}$  (ou  $E_{AB}$ ),

- a4) construction de la sous-maille X (ou A) obtenue en éliminant les atomes de type B de la maille optimale XY (ou AB),
- a5) calcul de l'énergie totale  $E_X$  (ou  $E_A$ ) par maille unitaire du réseau de Bravais de A,
- a6) construction de la sous-maille Y (ou B) obtenue en éliminant tous les atomes appartenant au complément X (ou A) dans la maille optimale XY (ou AB),
- 5 a7) calcul de l'énergie totale  $E_Y$  (ou  $E_B$ ) par maille unitaire Y (ou B) du réseau de Bravais de Y (ou B),
- a8) détermination du nombre n d'atomes de X (ou A) présents dans la première sphère de coordination d'un atome Y (ou B) dans la maille optimale XY (ou AB),
- 10 a9) détermination du nombre b d'atomes Y (ou B) par maille optimale XY (ou AB),
- a10) calcul du descripteur  $D_{XY}$  (ou  $D_{AB}$ ) en appliquant la formule suivante:  $D_{XY} = [E_{XY} - (E_X + E_Y)]/nb$  (ou  $D_{AB} = [E_{AB} - (E_A + E_B)]/nb$ ).

Il est également possible de mettre en œuvre le procédé selon l'invention en calculant certains descripteurs au moyen du procédé P1 et d'autres au moyen du procédé P2.

L'invention concerne également un procédé de détermination de l'affinité chimique d'un élément ou ensemble d'éléments B envers une matrice A, comprenant les étapes suivantes:

- 20 a) identification des caractéristiques cristallines du matériau AB et calcul de l'énergie totale par maille unitaire de AB ou recherche itérative des valeurs des paramètres de la maille optimale AB d'énergie totale  $E_{AB}$ ,
- b) construction de la sous-maille A en éliminant les atomes de type B de la maille optimale,
- 25 c) calcul de l'énergie totale  $E_A$  par maille unitaire de A,
- d) construction de la sous-maille B éliminant tous les atomes appartenant au complément A dans la maille optimale,
- e) calcul de l'énergie totale  $E_B$  par maille unitaire de B,
- 30 f) détermination du nombre n d'atomes de A présents dans la première sphère de coordination d'un atome B dans la maille optimale,
- g) détermination du nombre b d'atomes B dans la maille optimale,
- h) calcul du descripteur  $D_{AB}$  selon la formule  $D_{AB} = [E_{AB} - (E_A + E_B)]/nb$ .

Lorsque des données cristallographiques concernant le matériau AB sont disponibles, l'étape a) comprend l'identification des caractéristiques cristallines du matériau AB et le calcul de l'énergie totale par maille unitaire de AB. Lorsque ces données cristallographiques ne sont pas disponibles, l'étape a) comprend la recherche itérative 5 des valeurs des paramètres de la maille optimale AB d'énergie totale  $E_{AB}$ . Il est toutefois possible et même parfois préféré, d'effectuer ladite recherche itérative même lorsque les données cristallographiques correspondantes sont disponibles.

Dans les procédés selon l'invention, le matériau AB peut être par exemple un 10 catalyseur et la propriété d'usage peut être par exemple l'activité catalytique du dudit catalyseur dans une réaction chimique ou sa résistance à l'empoisonnement par des impuretés. La propriété d'usage peut également éventuellement être la capacité de confinement d'un radioélément dans une matrice minérale solide.

15 Beaucoup d'autres propriétés d'usage peuvent être envisagées. Dans les procédés selon l'invention la propriété d'usage peut ainsi être par exemple choisie dans le groupe constitué par : la résistance du matériau à la corrosion, la fragilisation du matériau par l'hydrogène, l'adhésion à un autre matériau, la résistance du matériau à un effet mécanique affectant son intégrité tel que la déformation la rupture ou l'usure, la 20 mouillabilité ou non-mouillabilité par un liquide. Elle peut également être choisie dans le groupe constitué par : les propriétés optiques, les propriétés magnétiques ou les propriétés électroniques.

25 L'invention concerne donc de manière générale l'utilisation d'un des procédés selon l'invention pour la conception de nouveaux matériaux dont l'usage fait intervenir la formation ou la modification d'au moins une liaison chimique ou impose d'éviter la formation de ladite liaison. Ce nouveau matériau présente alors le plus généralement une propriété d'usage améliorée.

### 30 EXEMPLES

Application à la recherche de nouvelles compositions de matériaux catalytiques : cette première série d'exemples illustre l'intérêt du procédé selon l'invention, pour identifier des compositions de matériaux catalytiques (catalyseurs) dont le composant actif est

un alliage de deux métaux de transition, lorsque les activités relatives des catalyseurs dont le composant actif est chacun des métaux de transition pur sont connues. Les réactions catalytiques étudiées sont l'hydrogénéation de l'éthylène, l'hydrogénéation du benzène et la réaction d'hydrogénéation du monoxyde de carbone en méthane.

5

#### Exemple 1 : Calcul des descripteurs

- Dans le cas de carbures métalliques, le procédé selon l'invention permet de calculer les descripteurs  $D_{MC}$  de la liaison métal-carbone pour l'ensemble des éléments de transition à partir des caractéristiques cristallines des carbures correspondants. Ces caractéristiques ont été pour la plupart relevées dans la base de donnée « Crystmet », dans la version distribuée par la société Materials Design s.a.r.l. sous l'interface MedeA version 1.1.1.4. Pour les carbures dont les caractéristiques étaient absentes de la base Crystmet, on a procédé par analogie en retenant la structure pérovskite  $M_4C$ , de type  $BaTiO_3$ , qui correspond au composé d'insertion du carbone au centre du cube dans le réseau cubique à face centrée du métal, et en recherchant au cas par cas la maille cubique optimale, c'est à dire la valeur de l'arête  $a$  du réseau cubique correspondant au minimum de l'énergie électronique totale.
- Le calcul des énergies électroniques totales a été effectué en mettant en œuvre le programme ElectrA, distribué par la société Materials Design s.a.r.l. sous l'interface MedeA version 1.1.1.4.. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

Métal	Carbure	Ref. Carbure	nxb	$E_{MC} \times 2$	$E_M \times 2$	$E_c \times 2$	$D_{MC} \times 2$
				(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
Ir	Ir <sub>4</sub> C	Opt (a=0,408nm)	6x1	-374344416	-374147297	-196731	64,6
Os	Os <sub>4</sub> C	Opt (a=0,400nm)	6x1	-362303712	-362106520	-196715	79,4
Pt	Pt <sub>4</sub> C	Opt (a=0,416nm)	6x1	-386641954	-386444654	-196719	96,8
Re	ReC	27291	6x1	-87777536	-87579546	-197304	114,3
Pd	Pd <sub>4</sub> C	Opt (a=0,411nm)	6x1	-106056569	-105859011	-196721	139,5
Rh	Rh <sub>4</sub> C	Opt (a=0,412nm)	6x1	-100565402	-100367684	-196725	165,5
Ru	Ru <sub>4</sub> C	Opt (a=0,410nm)	6x1	-95249682	-95051829	-196727	187,6
Ni	Ni <sub>3</sub> C	86574	6x2	-48220390	-47823840	-393805	228,7
Cr	CrC	62507	6x1	-5704630	-5505845	-197300	247,5
Cu	Cu <sub>4</sub> C	Opt (a=0,405nm)	6x1	-34896080	-34697720	-196735	270,8
Fe	Fe <sub>2</sub> C	81656	6x2	-27076100	-26678772	-394046	273,5
W	WC	34902	6x1	-84893258	-84694296	-197174	297,9
Co	Co <sub>2</sub> C	27080	6x2	-29607825	-29210080	-394058	307,2
Ta	Ta <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	84332	6x3	-328082780	-327485482	-591115	343,5

**Tableau 1 :** Calcul des descripteurs  $D_{MC}$  relatifs à différents métaux de transition.

5 Dans le tableau 1, les références (colonne ref.) renvoient soit au numéro d'ordre dans la base Crystmet, soit au paramètre de maille optimal « a » résultant de l'optimisation (lorsque la maille est la maille optimale selon la méthode de calcul implémentée dans le programme ElectrA, cas signalé par l'abréviation Opt.)

## 10 Exemple 2 : Hydrogénéation de l'éthylène

Les indices  $R_{MC}$  utilisés dans cet exemple sont les activités catalytiques intrinsèques relatives  $A_r^{\text{hydC2H4}}$  en hydrogénéation de l'éthylène d'une série représentative des éléments de transition. Ces activités ont été mesurées par divers auteurs à 273K et 15 0,1MPa, sur des films métalliques (O. Beeck, Modern.Phys., 17, 61, 1945 et Disc. Faraday Soc., 8, 118, 1950) ou à l'état supporté sur silice (G.C.A. Schuit et al., Adv. Catalysis 10, 242, 1958). Les deux auteurs ont trouvé essentiellement les mêmes résultats pour les deux formes de mise en œuvre du métal actif.

Le tableau 2 présente ces résultats expérimentaux disponibles, et les associe aux valeurs des descripteurs  $D_{MC}$ , calculés au moyen du procédé selon l'invention et extraits du tableau 1. Les activités sont rapportées à l'activité par atome de rhodium, le métal le plus actif que l'on connaisse pour cette réaction, de telle sorte que  
 5  $A_r^{\text{hydC2H4}}(\text{Rh}) = 1.$

Métal M	$A_r^{\text{hydC2H4}}$	$D_{MC} \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Ir	0,135	64,6
Pt	0,207	96,8
Pd	0,43	139,5
Rh	1,0	165,5
Ru	0,74	187,6
Ni	0,12	228,7
Cr	0,015	247,5
Cu	0,017	270,8
Fe	0,041	273,5
W	0,018	297,9
Ta	0,0123	343,5

**Tableau 2 :** Activités relatives des métaux de transition pour la réaction d'hydrogénéation de l'éthylène et valeurs des descripteurs  $D_{MC}$  correspondants. (Les métaux de transition sont classés par valeurs croissantes de  $D_{MC}$ ).

La figure 1 est une représentation graphique des résultats du tableau 2 dans laquelle sont portés en abscisses  $D_{MC}$  et en ordonnées  $A_r^{\text{hydC2H4}}$ . Chaque point de coordonnées ( $D_{MC}, A_r^{\text{hydC2H4}}(M)$ ) caractérise le comportement catalytique intrinsèque d'un métal M pour la réaction considérée indépendamment de son mode de mise en œuvre. En reliant l'ensemble de ces points, on constate que de manière très surprenante on obtient une courbe maîtresse « en volcan ».

### Exemple 3 : Hydrogénéation du benzène

- Les indices  $R_{MC}$  utilisés dans cet exemple sont les activités catalytiques intrinsèques relatives  $A_r^{\text{hydC}_6\text{H}_6}$  en hydrogénéation du benzène. Ces activités ont été mesurées à 373 K et 0,1 MPa par différents auteurs pour une série représentative des éléments de transition (Voir par exemple le brevet Français FR 2 072 586, et le livre « Catalyse de Contact », Edition remise à jour en anglais (« Applied Heterogeneous Catalysis ») par J.F. Le Page et al., p 294, Technip, Paris, 1987).
- Le tableau 3 présente ces résultats expérimentaux disponibles, et les associe aux valeurs des descripteurs  $D_{MC}$ , calculés au moyen du procédé selon l'invention et extraits du tableau 1. Les activités sont rapportées à l'activité par atome de platine, le métal le plus actif que l'on connaisse pour cette réaction, de telle sorte que  $A_r^{\text{hydC}_6\text{H}_6}(\text{Pt}) = 1$ .

15

Métal M	$A_r^{\text{hydC}_6\text{H}_6}$	$D_{MC} \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Ir	0,0067	64,6
Os	0,075	79,4
Pt	1	96,8
Re	0,059	114,3
Pd	0,055	139,5

**Tableau 3 :** Activités relatives des métaux de transition pour la réaction d'hydrogénéation du benzène et valeurs des descripteurs  $D_{MC}$  correspondants (les métaux de transition sont classés par valeurs croissantes de  $D_{MC}$ ).

20

Sur la figure 2, sont portés en abscisses  $D_{MC}$  et en ordonnées  $A_r^{\text{hydC}_6\text{H}_6}$ , afin de représenter graphiquement les résultats du tableau 3, chaque point de coordonnées ( $D_{MC}$ ,  $A_r^{\text{hydC}_6\text{H}_6}(M)$ ) représente le comportement catalytique intrinsèque d'un métal M pour la réaction considérée indépendamment de son mode de mise en œuvre. En reliant l'ensemble de ces points, on constate à nouveau que l'on obtient une courbe maîtresse « en volcan ».

### Exemple 4 : Hydrogénéation du monoxyde de carbone

Les indices  $R_{MC}$  utilisés dans cet exemple sont les activités catalytiques intrinsèques relatives  $A_r^{\text{hydCO}}$  pour la réaction d'hydrogénéation du monoxyde de carbone en méthane. Ces activités ont été mesurées à 548 K et 0,1 MPa avec un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO=3, par différents auteurs pour une série représentative des éléments de transition. Les valeurs retenues découlent de l'analyse critique publiée Par M. A. Vannice (Catal Rev. Sci. Eng. 14,2, p.153-191,1976).

- Le tableau 4 présente ces résultats expérimentaux, et les associe aux valeurs des descripteurs  $D_{MC}$ , calculés selon l'invention et extraits du tableau 1. Les activités sont rapportées à l'activité par atome de ruthénium, métal le plus actif que l'on connaisse pour cette réaction, de telle sorte que  $A_r^{\text{hydCO}}(\text{Ru}) = 1$ .

Métal M	$A_r^{\text{hydCO}}$	$D_{MC} \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Ir	0,127	64,6
Pt	0,156	96,8
Pd	0,304	139,5
Rh	0,313	165,5
Ru	1,000	187,6
Ni	0,600	228,7
Fe	0,589	273,5
Co	0,387	307,2

- Tableau 4 : Activités relatives des métaux de transition pour la réaction de méthanation du monoxyde de carbone et valeurs des descripteurs  $D_{MC}$  correspondants (les métaux de transition sont classés par valeurs croissantes de  $D_{MC}$ ).

La figure 3 est une représentation graphique des résultats du tableau 4, avec en abscisses  $D_{MC}$  et en ordonnées  $A_r^{\text{hydCO}}$ . Chaque point de coordonnées ( $D_{MC}$ ,  $A_r^{\text{hydCO}}(M)$ ) représente le comportement catalytique intrinsèque d'un métal M pour la réaction considérée indépendamment de son mode de mise en œuvre. En reliant l'ensemble de ces points, on constate à nouveau que l'on obtient une courbe maîtresse « en volcan ».

**Exemple 5 : Comparaison entre les activités prédites et mesurées expérimentalement.**

- 5 Les niveaux de performance (activités) d'une série d'alliages de deux métaux de transition, vis à vis des réactions considérées ont été déterminées expérimentalement. Par ailleurs, les descripteurs  $D_{MC}$  de chaque l'alliage ont été déterminés, en tenant compte bien entendu de la composition et de la structure cristalline retenue pour l'alliage. Le tableau 5 présente les couples bimétalliques sélectionnés, ainsi que les 10 résultats intermédiaires nécessaires pour le calcul des descripteurs  $D_{MC}$ .

Couple	Carbure	Ref. Carbure	nxb	$E_{MC} \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E_M \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E_C \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$D_{MC} \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Au	<i>Au<sub>4</sub>C</i>	<i>Opt (a=0,417nm)</i>	6x1	-399199021	-399002251	-196716	9,0
Ir	<i>Ir<sub>4</sub>C</i>	<i>Opt (a=0,408nm)</i>	6x1	-374344416	-374147297	-196731	64,6
Os	<i>Os<sub>4</sub>C</i>	<i>Opt (a=0,400nm)</i>	6x1	-362303712	-362106520	-196715	79,4
IrOs	<i>Os<sub>3</sub>IrC</i>	<i>Opt(a=0,404nm)</i> 1	6x1	-365313907	-365116667	-196739	83,4
Pt	<i>Pt<sub>4</sub>C</i>	<i>Opt (a=0,416nm)</i>	6x1	-386641954	-386444654	-196719	96,8
IrRe	<i>Re<sub>3</sub>IrC</i>	<i>Opt(a=0,406nm)</i>	6x1	-356472810	-356275504	-196740	94,4
Re	<i>ReC</i>	27291	6x1	-87777536	-87579546	-197304	114,3
PtAu	<i>Pt<sub>3</sub>AuC</i>	<i>Opt(a=0,417nm)</i>	6x1	-389781487	-389584010	-196716	126,8
PtPd	<i>Pd<sub>3</sub>PtC</i>	<i>Opt(a=0,414 nm)</i>	6x1	-176202917	-176005434	-196721	127,1
Pd	<i>Pd<sub>4</sub>C</i>	<i>Opt (a=0,411nm)</i>	6x1	-106056569	-105859011	-196721	139,5
PdAu	<i>Pd<sub>3</sub>AuC</i>	<i>Opt(a=0,415nm)</i>	6x1	-179342450	-179144864	-196719	144,4
PdAg	<i>Pd<sub>3</sub>AgC</i>	<i>Opt(a=0,412nm)</i>	6x1	-107473939	-107276290	-196696	158,8
Ni	<i>Ni<sub>3</sub>C</i>	86574	6x2	-48220390	-47823840	-393805	228,7
FeCo	<i>FeCoC</i>	<i>Dérivé de 81656</i>	6x2	-28341529	-27944516	-394033	248,2
FeNi	<i>FeNiC</i>	<i>Dérivé de 81656</i>	6x2	-29677722	-29280498	-394033	265,9
Fe	<i>Fe<sub>2</sub>C</i>	81656	6x2	-27076100	-26678772	-394046	273,5
Co	<i>Co<sub>2</sub>C</i>	27080	6x2	-29607825	-29210080	-394058	307,2

**Tableau 5 : Couples métalliques retenus.**

(Les matériaux sont classés par valeurs croissantes du descripteur  $D_{MC}$ . Les données 15 afférentes aux métaux purs intervenant dans les couples sont rappelées en caractères italiques maigres. Les autres notations sont les mêmes qu'explicitées au tableau 1).

En reportant les valeurs de  $D_{MC}$  obtenues pour les alliages sur les axes des abscisses des graphiques correspondant aux courbes maîtresses montrées dans les figures 1 à 3, il est possible de lire en ordonnées sur les courbes maîtresses des valeurs d'activité catalytiques relatives qui sont les valeurs d'activité prédictes pour les alliages vis à vis des réactions correspondantes.

Le tableau 6 présente les valeurs des descripteurs  $D_{MC}$ , les activités prédictes et les activités mesurées expérimentalement pour chaque alliage considéré. Ce tableau démontre que l'invention permet d'obtenir une concordance satisfaisante entre activités prédictes et activités expérimentales, compte tenu des incertitudes de mesure expérimentale, d'une part, et de l'approximation qui est faite sur la nature de la combinaison bimétallique active, d'autre part.

Couple	$D_{MC} \times 2$	Réaction	Activité Exp.	Ref.	Activité prédictive
Ir <sub>3</sub> Os	83,4	Hyd B	12,7 (Os=1)	(a)	3,8 (Os=1)
Re <sub>3</sub> Ir	94,4	Hyd B	4,6 (Re=1)	(b)	14,9(Re=1)
Pt <sub>3</sub> Au	126,8	Hyd X	0,7 (Pt=1)	(c)	0,33 (Pt=1)
Pd <sub>3</sub> Pt	127,1	Hyd X	0,26 (Pt=1)	(c)	0,32 (Pt=1)
Pd <sub>3</sub> Au	144,4	Hyd E	1,6 (Pd=1)	(d)	1,24 (Pd=1)
Pd <sub>3</sub> Ag	158,8	Hyd E	1,3 (Pd=1)	(e)	1,98 (Pd=1)
FeCo	248,2	Méth.	1,15 (Fe=1)	(f)	1,19 (Fe=1)
FeNi	265,9	Méth.	0,7 (Fe=1)	(f)	1,02 (Fe=1)

(a) G. Leclerc et al., Bull. soc. Chim. Belg. ,88, 7-8, p 577, 1979.

(b) J.P. Brunelle et al., CRAS Série C, T282, p 879-882, 1976.

(c) E. Guillon, Thèse Université Paris VI, Chap II, p112, 1999.

(d) S.H. Inami, H. Wise, J. Catal., 46, p 204, 1977.

(e) M. Kowaka, J. Jap. Inst. Metals, 23, p 655, 1959.

(f) J.A. Amelse et al. , J. Catal. 72, p 95, 1981.

**Tableau 6 :** Comparaison des activités catalytiques prédictes selon l'invention et des activités expérimentales pour les couples métalliques retenus à l'exemple 1.

Les valeurs de  $D_{MC}$  sont en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les réactions considérées sont l'hydrogénéation du benzène (HYD B, ref. a et b) ou du xylène (HYD X, ref. c), l'hydrogénéation de l'éthylène (HYD E, ref. d et e) et l'hydrogénéation du monoxyde de carbone en méthane (Méth., ref. f). Les activités expérimentales ou prédites sont exprimées en valeurs relatives par rapport à celle d'un métal pur. Les activités prédites sont obtenues par interpolation linéaire sur les courbes maîtresses des figures 1 à 3.

Le procédé selon l'invention permet de prévoir les effets expérimentalement observés tels que :

- l'effet promoteur sensible de l'iridium sur l'osmium et le rhénium en hydrogénéation du benzène,
- l'effet négatif de l'or et du palladium sur le platine en hydrogénéation d'un monoaromatique ,
- les effets promoteurs de l'or et de l'argent sur le palladium en hydrogénéation de l'éthylène,
- l'effet légèrement promoteur du cobalt sur le fer en méthanation,
- la quasi-absence d'effet significatif du nickel sur le fer en méthanation.

Le procédé selon l'invention s'applique donc à des combinaisons d'éléments en nombre et en proportions quelconques et permet l'évaluation à des fins de tri préliminaire de la propriété d'usage (activité catalytique) de cette combinaison pour les réactions catalytiques dont les courbes maîtresses (Activité/ $D_{MC}$ ) relatives aux éléments purs ont été déterminées au préalable.

**Exemple 6 : Application à la recherche de matériaux de stockage de radio-éléments.**

La fluoroapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  est connue comme l'un des matériaux les plus résistants aux dégâts consécutifs à une irradiation, c'est pourquoi des analogues structuraux de ce minéral ont été proposés pour le stockage d'isotopes de radioéléments dangereux pour l'environnement. Il existe en outre des exemples naturels de tels analogues structuraux, les britholites d'Oklo, site d'un réacteur nucléaire fossile (R. Bros et al. Radiochim. Acta 74, 277, 1996). Ces britholites, ont pour formule générale  $\text{Ca}_{10}$ .

$yE_y(SiO_4)_y(PO_4)_{6-y}(F,OH)_2$ , où E représente une terre rare ou un actinide au degré d'oxydation 3 et y un nombre réel compris entre 0 et 6, et la même structure cristallographique dérivée de celle de la fluoroapatite, avec notamment une maille unitaire hexagonale et une symétrie inférieure ou égale à celle du groupe d'espace P63/m. Les cations occupent deux sites cristallographiquement non équivalents, le type (1) ayant dans sa première sphère de coordination 9 premiers voisins oxygène O, et le type (2) ayant dans sa première sphère de coordination 6 premiers voisins O et un premier voisin F, ou O d'un groupe hydroxyle OH. Il est connu expérimentalement (J. Lin et al. Materials Chemistry and Physics, 38, p 98-101, 1994) que les cations de rayon ionique plus élevé et charge faible ont une affinité plus grande pour les sites (1), tandis que les cations de rayon ionique plus faible et charge élevée ont une affinité plus grande pour les sites (2).

Le procédé selon l'invention a été appliqué pour évaluer les descripteurs  $D_{AB}$  dans les cas définis au tableau 7:

15

Structure	Élément B	Matrice A	Cas
$Ca_4^{(1)}Ca_6^{(2)}(PO_4)_6F_2$	Ca (site 1)	$Ca_6^{(2)}(PO_4)_6F_2$	1
$Ca_4^{(1)}Ca_6^{(2)}(PO_4)_6F_2$	Ca (site 2)	$Ca_4^{(1)}(PO_4)_6F_2$	2
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	Ca (site quelconque)	$(PO_4)_6F_2$	2bis
$Sr_4^{(1)}Sr_6^{(2)}(PO_4)_6F_2$	Sr (site 1)	$Sr_6^{(2)}(PO_4)_6F_2$	3
$Sr_4^{(1)}Sr_6^{(2)}(PO_4)_6F_2$	Sr (site 2)	$Sr_4^{(1)}(PO_4)_6F_2$	4
$Sr_{10}(PO_4)_6F_2$	Sr (site quelconque)	$(PO_4)_6F_2$	4bis
$Ca_{10}(PO_4)_6I_2$	I	$Ca_{10}(PO_4)_6$	5
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	F	$Ca_{10}(PO_4)_6$	6
$Ca_4^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(SiO_4)(PO_4)_5F_2$	U (site 2)	$Ca_4^{(1)}Ca_5^{(2)}(SiO_4)(PO_4)_5F_2$	7
$Ca_4^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(SiO_4)(PO_4)_5F_2$	Ca (site 2)	$Ca_4^{(1)}U^{(2)}(SiO_4)(PO_4)_5F_2$	8
$Ca_3^{(1)}Cs^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(PO_4)_6F_2$	Cs (site 1)	$Ca_3^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(PO_4)_6F_2$	9
$Ca_3^{(1)}Cs^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(PO_4)_6F_2$	Ca (site 1)	$Cs^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(PO_4)_6F_2$	10
$Ca_3^{(1)}Cs^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(PO_4)_6F_2$	U (site 2)	$Ca_3^{(1)}Cs^{(1)}Ca_5^{(2)}(PO_4)_6F_2$	11
$Ca_3^{(1)}Cs^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(PO_4)_6F_2$	Ca (site 2)	$Ca_3^{(1)}Cs^{(1)}U^{(2)}(PO_4)_6F_2$	12

**Tableau 7:** Définition des cas d'étude de l'exemple 6 (en exposant, entre parenthèses, est indiquée la localisation de l'élément concerné en site (1) ou site (2).)

Dans la suite de l'exemple les descripteurs calculés sont notés par exemple  $D_{mU6}$  pour descripteur de l'énergie de liaison U-matrice dans le cas 6.

- 5 Les caractéristiques cristallographiques des structures fluoroapatite et britholith ont été trouvées dans la base de données ICSD (référence 9444 de la base ICSD). La détermination ab initio des énergies totales par maille des différentes structures complètes ou partielles intervenant dans le calcul des différents descripteurs a été obtenue en mettant en œuvre le logiciel "CASTEP", distribué par la société Molecular  
10 Simulations Inc., 6985 Scranton road, CA 92121-3752, USA. Les mailles complètes n'ont pas été optimisées, la maille initiale de la fluoroapatite ayant été conservée. Les différentes quantités intervenant dans le calcul des descripteurs selon l'invention et obtenues pour cet exemple sont rassemblées dans le tableau 8.

Cas	Descr.	nxb	E[AB] (kJ.mol-1)	E[AB-B] x 2 (kJ.mol-1)	E[AB-A] x 2 (kJ.mol-1)	D[AB] x 2 (kJ.mol1)
1	$D_{mCa1}$	9x4	-2224947,555	-1832982,568	-386969,842	<b>138,7</b>
2	$D_{mCa2}$	7x6	-2224947,555	-1636683,288	-580826,534	<b>177,1</b>
2bis	$D_{mCa2bis}$	7,8x10	-2224947,555	-1244786,335	-968522,4154	<b>149,2</b>
3	$D_{mSr3}$	9x4	-2066270,622	-1737771,771	-323791,119	<b>130,8</b>
4	$D_{mSr4}$	7x6	-2066270,622	-1573285,003	-486176,910	<b>162,1</b>
4bis	$D_{mSr4bis}$	7,8x10	-2066270,622	-1244786,335	-810478,644	<b>141,1</b>
5	$D_{mI5}$	3x2	-2155822,089	-2052644,693	-96484,504	<b>1115,5</b>
6	$D_{mF6}$	3x2	-2224947,555	-2096062,721	-127306,756	<b>263,0</b>
7	$D_{mU7}$	7x1	-2256817,771	-2119698,721	-135204,7331	<b>273,5</b>
8	$D_{mCa8}$	7x5	-2256817,771	-1767347,797	-483937,02	<b>31,6</b>
9	$D_{mCs9}$	9x1	-2219511,52	-2166370,398	-53339,046	<b>-22,0</b>
10	$D_{mCa10}$	9x3	-2219505,785	-1926116,524	-290174,559	<b>39,7</b>
11	$D_{mU11}$	7x1	-2219505,785	-2082594,463	-135204,733	<b>243,8</b>
12	$D_{mCa12}$	7x5	-2219505,785	-1730197,794	-483937,02	<b>30,7</b>

**Tableau 8:** Calcul des descripteurs selon l'invention (la numérotation des cas renvoie au tableau 7).

Des rapports de solubilités sont présentés au tableau 9. Ils sont évalués à partir des descripteurs dont les valeurs sont présentées au tableau 8, selon la formule générale dérivée de la loi de Boltzmann:

$$5 \quad RS[Ai/Bj] = \text{Exp} ((D_{mAi} - D_{mBj})/kT)$$

ramenés à la température de référence de 1700K, température à laquelle la synthèse des britholites à partir de minéraux sources des constituants est effective (L. Boyer, thèse INP Toulouse, Juillet 1998). Dans cette formule générale, k est la constante de Boltzmann et vaut 0,00831156 kJ.mol-1.K-1, et T est la température absolue en Kelvin.

La comparaison de  $D_{mCa1}$  et  $D_{mSr3}$  permet d'évaluer le rapport des solubilités de Ca et Sr en site (1) dans la fluoroapatite d'une part, la comparaison de  $D_{Ca2}$  et  $D_{Sr4}$  permet d'évaluer le rapport des solubilités de Ca et Sr en site (2) dans la fluoroapatite d'autre part, et par là le potentiel de la fluoroapatite pour le stockage des isotopes radioactifs du strontium par substitution au calcium. Une comparaison complémentaire implique  $D_{mCa2bis}$  et  $D_{mSr4bis}$  : elle permet d'évaluer le rapport global des solubilités de Ca et Sr en site quelconque dans la fluoroapatite.

20 La comparaison de  $D_{mI5}$  et  $D_{mF6}$  permet d'évaluer le rapport des solubilités de I et F dans la fluoroapatite et par là le potentiel de la fluoroapatite pour le stockage des isotopes radioactifs de l'iode par substitution au fluor.

25 La comparaison de  $D_{mU7}$  et  $D_{mCa8}$  permet d'évaluer le rapport des solubilités de U et Ca en site (2) dans la britholithe et par là le potentiel de la britholithe pour le stockage des isotopes radioactifs de l'Uranium par substitution au calcium en sites (2).

30 La comparaison de  $D_{mCs9}$  et  $D_{mCa10}$  d'une part, de  $D_{mU11}$  et  $D_{mCa12}$  d'autre part, permettent d'évaluer le rapport des solubilités de Cs et Ca en sites (1) dans la fluoroapatite d'une part, et de U et Ca en sites (2) d'autre part, et par là le potentiel de la fluoroapatite pour le stockage simultané des isotopes radioactifs du césium et de l'uranium par substitution au calcium.

Ai/Bj	RS[Ai/Bj]	Minéral de stockage	Elément à stocker
Sr4bis/Ca2bis	0,56	Fluoroapatite	Sr
Sr3/Ca1	0,57	Fluoroapatite	Sr
Sr4/Ca2	0,348	Fluoroapatite	Sr
I5/F6	$1,7 \cdot 10^{-6}$	Fluoroapatite	I
U7/Ca8	$2,8 \cdot 10^{-7}$	Britholite	U
Cs9/Ca10	0,013	Fluoroapatite	Cs
U11/Ca12	$0,32 \cdot 10^{-7}$	Fluoroapatite	U

**Tableau 9 :** Calcul des rapports de solubilité à 1700K à partir des descripteurs selon l'invention (la numérotation associée aux éléments chimiques renvoie aux cas décrits au tableau 7)

Le tableau 9 démontre que le procédé selon l'invention permet de trier selon un critère quantitatif les différents matériaux cristallins envisagés, en fonction de leur aptitude à solubiliser les isotopes radioactifs des éléments strontium, césium et uranium d'une part et iode d'autre part, par substitution ionique aux éléments calcium d'une part et fluor d'autre part. On constate en particulier que l'invention permet de prévoir une très grande affinité de la fluoroapatite pour l'iode et ses isotopes radioactifs, en substitution au fluor.

La fluoroapatite permet également de substituer partiellement le strontium et ses isotopes radioactifs au calcium, le strontium restant toutefois moins soluble que le calcium dans la fluoroapatite. Le rapport Sr3/Ca1 obtenu est plus élevé que le rapport Sr4/Ca2. Le procédé selon l'invention permet donc de prévoir, conformément à l'expérience de LIN et al. évoquée précédemment, que le site cristallographique (1) est préféré au site (2), le strontium au degré d'oxydation +2 ayant un rayon ionique plus élevé (0,126 nm) que celui du calcium (0,100 nm) pour un même degré d'oxydation +2.

Le procédé selon l'invention permet de prévoir une très grande solubilité de l'uranium en site (2) de la britholite, ce que confirme l'existence des britholites riches en uranium

du réacteur nucléaire fossile du site d'Oklo au Congo. En revanche, la substitution simultanée d'un ion  $\text{Ca}^{+2}$  par un ion  $\text{Cs}^{+1}$  en site (1) et d'un ion  $\text{Ca}^{+2}$  par un ion  $\text{U}^{+3}$  en site (2) de la fluoroapatite est d'après le procédé selon l'invention un processus défavorable, du fait de la valeur négative du descripteur  $D_{\text{mCs9}}$  (tableau 8). L'invention permet donc d'éliminer a priori la fluoroapatite en tant que telle pour le stockage d'actinides, et permet de comprendre pourquoi l'homme du métier lui préfère les britholites.

**Les réalisations de l'invention au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme il suit :**

1. Procédé utilisable pour la conception ou la sélection d'un nouveau matériau  $M_{AB}$  dont l'élément actif est AB par estimation d'une propriété d'usage de ce matériau, comprenant les étapes suivantes :
  - a) détermination de la valeur des descripteurs  $D_{XY}$  pour un ensemble de matériaux  $M_{XY}$  dont l'élément actif est XY et dont l'indice  $R_{XY}$  mesurant la propriété d'usage dudit matériau est connu,
  - b) détermination de la corrélation entre les descripteurs  $D_{XY}$  et l'indice  $R_{XY}$  ( $R_{XY}=f(D_{XY})$ ),
  - c) détermination du descripteur  $D_{AB}$  pour le matériau  $M_{AB}$ ,
  - d) estimation de la propriété d'usage pour le matériau  $M_{AB}$  via la détermination de l'indice  $R_{AB}$  à partir de la corrélation  $R_{XY}=f(D_{XY})$  entre les descripteurs et les indices, et dans lequel les descripteurs  $D_{XY}$  et  $D_{AB}$  sont déterminés au moyen d'un procédé comprenant les étapes suivantes :
- 1) identification des caractéristiques cristallines du matériau XY (ou AB),
- 2) calcul de l'énergie totale par maille unitaire du réseau de Bravais de XY (ou AB),
- 3) éventuellement, recherche itérative des valeurs des paramètres de maille de la structure minimisant l'énergie totale selon la méthode de calcul adoptée, et définissant la maille optimale XY (ou AB) d'énergie totale  $E_{XY}$  (ou  $E_{AB}$ ),
- 4) construction de la sous-maille X (ou A) obtenue en éliminant les atomes de type B de la maille optimale XY (ou AB),
- 5) calcul de l'énergie totale  $E_X$  (ou  $E_A$ ) par maille unitaire du réseau de Bravais de A,
- 6) construction de la sous-maille Y (ou B) obtenue en éliminant tous les atomes appartenant au complément X (ou A) dans la maille optimale XY (ou AB),
- 7) calcul de l'énergie totale  $E_Y$  (ou  $E_B$ ) par maille unitaire Y (ou B) du réseau de Bravais de Y (ou B),
- 8) détermination du nombre n d'atomes de X (ou A) présents dans la première sphère de coordination d'un atome Y (ou B) dans la maille optimale XY (ou AB),
- 9) détermination du nombre b d'atomes Y (ou B) par maille optimale XY (ou AB),
- 10) calcul du descripteur  $D_{xy} = [E_{XY} - (E_X + E_Y)]/nb$  ou  $D_{AB} = [E_{AB} - (E_A + E_B)]/nb$ .

2. Procédé utilisable pour la conception ou la sélection d'un nouveau matériau via la détermination de l'affinité chimique d'un élément ou ensemble d'éléments B envers une matrice A comprenant les étapes suivantes :
  - a) identification des caractéristiques cristallines du matériau AB calcul de l'énergie totale par maille unitaire de AB ou recherche itérative des valeurs des paramètres de la maille optimale AB d'énergie totale  $E_{AB}$ ,
  - b) construction de la sous-maille A en éliminant les atomes de type B de la maille optimale,
  - c) calcul de l'énergie totale  $E_A$  par maille unitaire de A,
  - d) construction de la sous-maille B éliminant tous les atomes appartenant au complément A dans la maille optimale,
  - e) calcul de l'énergie totale  $E_B$  par maille unitaire de B,
  - f) détermination du nombre n d'atomes de A présents dans la première sphère de coordination d'un atome B dans la maille optimale,
  - g) détermination du nombre b d'atomes B dans la maille optimale,
  - h) calcul du descripteur  $D_{AB} = [E_{AB} - (E_A + E_B)]/nb.$
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel le matériau AB est un catalyseur et la propriété d'usage est l'activité catalytique du dudit catalyseur dans une réaction chimique ou sa résistance à l'empoisonnement par des impuretés.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel la propriété d'usage est la capacité de confinement d'un radioélément dans une matrice minérale solide.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel la propriété d'usage est choisie dans le groupe constitué par : la résistance du matériau à la corrosion, la fragilisation du matériau par l'hydrogène, l'adhésion à un autre matériau, la résistance du matériau à un effet mécanique affectant son intégrité tel que la déformation la rupture ou l'usure, la mouillabilité ou non-mouillabilité par un liquide.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel la propriété d'usage est choisie dans le groupe constitué par : les propriétés optiques, les propriétés magnétiques ou les propriétés électroniques.

7. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 6 pour la sélection ou la conception d'un nouveau matériau dont l'usage fait intervenir la formation ou la modification d'au moins une liaison chimique ou impose d'éviter la formation de ladite liaison.

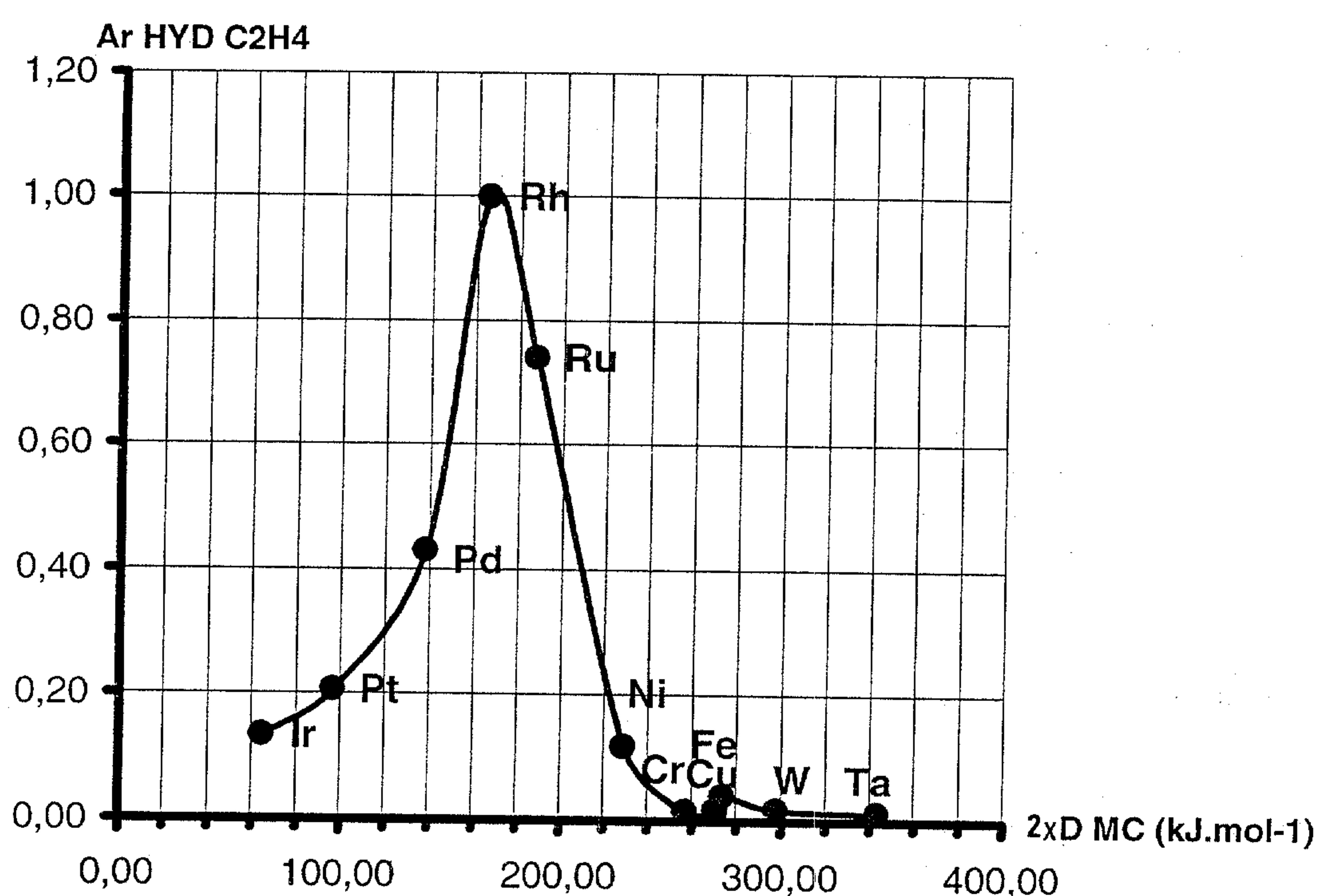
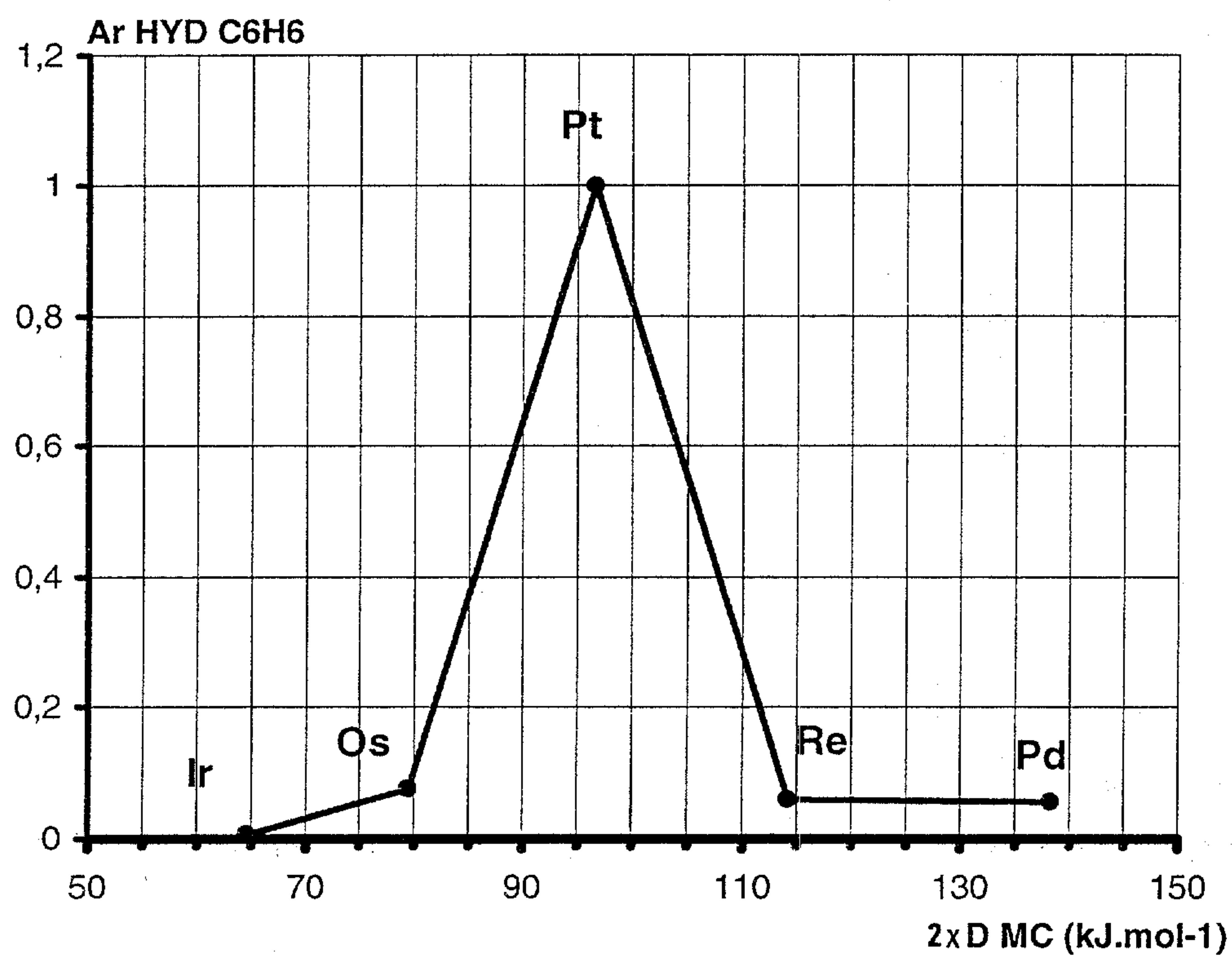


FIGURE 1



**FIGURE 2**

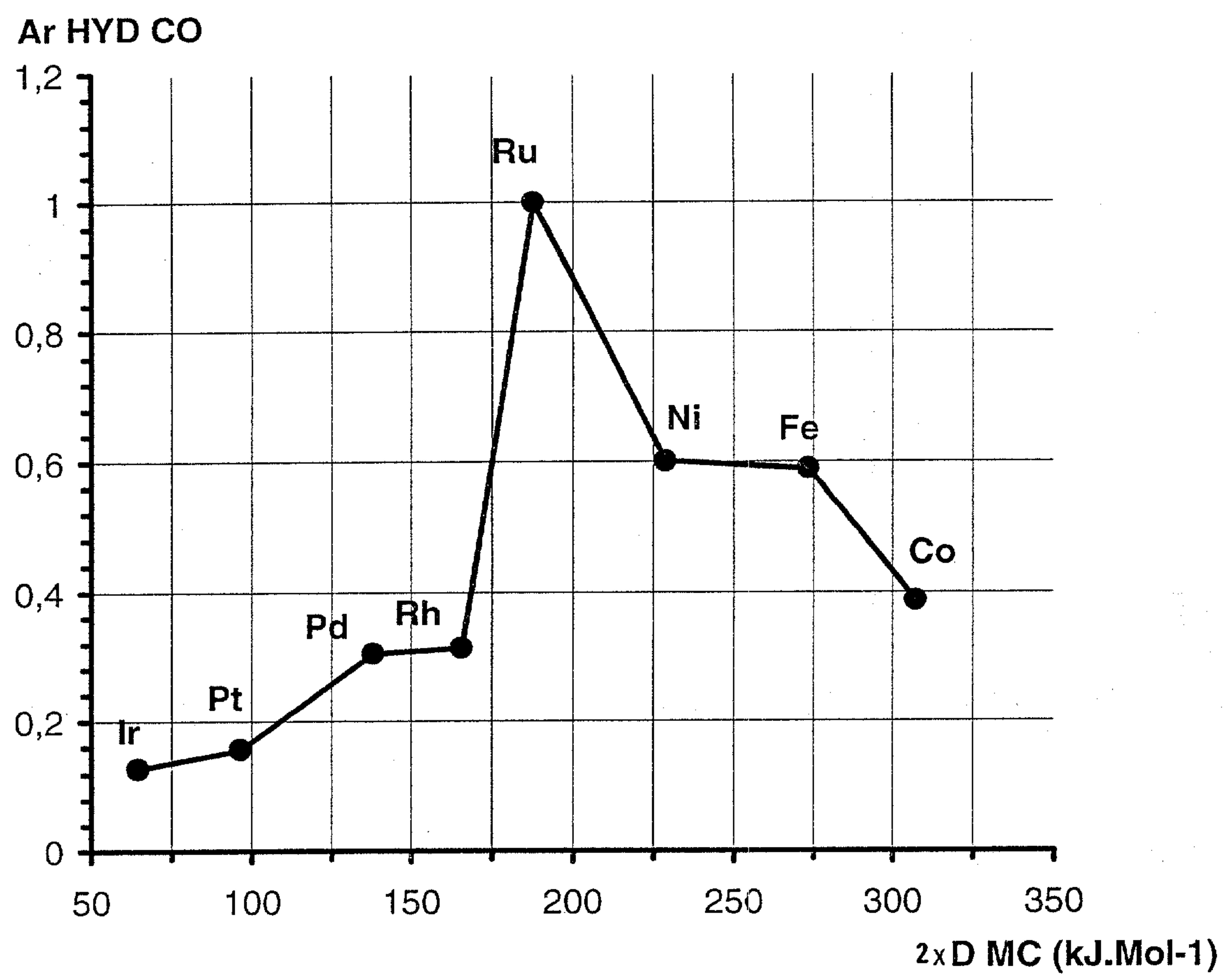


FIGURE 3

