

RMN premiers principes de l' ^{17}O
appliqués à l'étude des phosphates
cristallins et amorphes

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 1er décembre 2009

pour l'obtention du

Doctorat de l'université de Lille 1

(Spécialité Science des Matériaux)

par

Filipe Vasconcelos

Composition du jury

Rapporteurs : Dominique Massiot (CNRS, Orléans)
Mark E. Smith (University of Warwick)

Examineurs : Marc Descamps, (Université de Lille 1)
Thibault Charpentier (CEA, Saclay)
Laurent Le Pollès (ENSCR, Rennes)

Directeurs de thèse : Lionel Montagne (Université de Lille 1)
Jean-François Paul (Université de Lille 1)

Mis en page avec la classe thloria.

*à Elodie
aos meus pais*

Table des matières

Introduction Générale	1
1 État de l'art de la détermination structurale des solides par RMN . . .	1
2 Systèmes cristallins et amorphes modèles : les phosphates	5
3 Généralités sur les verres et la structure des amorphes	8
4 Contenu du manuscrit	9
Partie I <i>RMN premiers principes</i>	11
Chapitre 1 Résonance Magnétique Nucléaire des solides	13
1.1 Principes de bases de la RMN des solides	14
1.1.1 Introduction	14
1.1.2 Moment magnétique, spin et effet Zeeman	14
1.1.3 Différence de population et RMN impulsionnelle	15
1.2 Les différentes interactions en RMN du solide	18
1.2.1 L'interaction de déplacement chimique	18
1.2.1.1 Origines électroniques du déplacement chimique . . .	18
1.2.1.2 Définitions des paramètres de l'interaction	19
1.2.2 Interaction quadrupolaire	21
1.2.2.1 Origine de l'interaction quadrupolaire	21
1.2.2.2 Définitions des paramètres de l'interaction	22
1.2.2.3 Niveaux d'énergies d'un spin quadrupolaire.	23
1.2.3 Interaction de couplage dipolaire	24
1.2.4 Interaction de couplage spin-spin indirect (couplage J)	25
1.3 RMN haute résolution	25
1.3.1 Quelques aspects du formalisme	26
1.3.2 Rotation à l'angle Magique - MAS	28

1.3.3	Haute résolution des noyaux quadrupolaires	31
1.3.3.1	Manipulation des termes d'espaces - DOR et DAS . . .	32
1.3.3.2	Manipulation des termes de spins - MQMAS	34
1.3.3.3	DAS, MQMAS et distributions de paramètres	36
1.4	Conclusion	38
Chapitre 2 De la structure électronique aux paramètres RMN		39
2.1	Introduction au problème électronique	40
2.2	Méthodes de calculs électroniques	42
2.2.1	Hartre-Fock et post-Hartree-Fock	42
2.2.2	Théorie de la fonctionnelle de densité	44
2.2.3	Conclusion sur les méthodes de calculs électroniques	47
2.3	La DFT dans la pratique	48
2.3.1	Orbitales atomiques - Système isolé	48
2.3.2	Ondes planes - Système Périodique	50
2.3.3	Approche pseudo-potentiel	51
2.4	Calculs des paramètres RMN	54
2.4.1	Calculs du tenseur d'écrantage magnétique	55
2.4.2	Calcul du tenseur de gradient de champ électrique (EFG)	58
2.4.3	Calcul du couplage scalaire spin-spin	58
2.5	Conclusion	58
Chapitre 3 Méthodologie de la <i>RMN premiers principes</i> des solides		61
3.1	Introduction	62
3.2	Modélisation d'un solide cristallin ou amorphe	62
3.2.1	Comparaison des approches <i>cluster</i> et périodique	62
3.2.2	L'approche périodique et la technique <i>supercell</i>	65
3.2.3	Introduction à la modélisation des systèmes amorphes par Dy- namique Moléculaire	66
3.3	Détails du calcul des paramètres RMN par DFT-PAW/GIPAW	69
3.3.1	Convergence des paramètres RMN	69
3.3.2	Choix de la référence de déplacement chimique et du moment quadrupolaire.	70
3.4	Divers résultats méthodologiques de l'approche périodique DFT-PAW/GIPAW	74
3.4.1	Influence de l'optimisation	74

3.4.2	Influence de la densité (volume)	80
3.4.3	Influence de la température par dynamique moléculaire (vibration-rotation)	82
3.5	Conclusion	85

Partie II Applications de la RMN premiers principes à l'¹⁷O des phosphates 87

Chapitre 4 Systèmes cristallins 89

4.1	Introduction	89
4.2	Phosphates de sodium cristallins	90
4.2.1	Résumé de l'article (<i>Inorganic Chemistry</i> 47 7327)	90
4.2.2	Résultats complémentaires à cette étude	94
4.3	Phosphates de sodium hydratés	96
4.3.1	Introduction	96
4.3.2	Caractérisation des phases de phosphates de sodium protonnés aux cours de l'hydratation	97
4.4	Conclusion	105

Chapitre 5 Systèmes amorphes 107

5.1	Introduction	108
5.2	Génération des configurations de NaPO ₃ par Dynamique Moléculaire	110
5.2.1	Contraintes de l'approche RMN premiers principes pour l'étude des systèmes amorphes	110
5.2.2	Procédure utilisée pour générer les configurations de NaPO ₃	111
5.2.2.1	Champ de force	112
5.2.2.2	Paramètres du modèle du verre NaPO ₃	112
5.2.2.3	Trempe thermique théorique	112
5.2.2.4	Méthode utilisée pour répondre à la contrainte structurale des groupements Q ⁿ	113
5.3	Comparaison des résultats DFT-PAW/GIPAW avec les données expérimentales	117
5.3.1	Résultats RMN MAS ³¹ P	117
5.3.2	Résultats RMN MAS, MQMAS ²³ Na	118

5.3.3	Résultats RMN MAS, MQMAS ^{17}O	119
5.4	Corrélations entre les paramètres RMN et les propriétés structurales du verre de NaPO_3	121
5.4.1	Remarques sur le caractère local des paramètres RMN : l'exemple des paramètres CSA du ^{31}P	121
5.4.2	Corrélation des paramètres RMN avec la structure	123
5.4.2.1	Corrélation de la RMN du ^{31}P avec la structure	123
5.4.2.2	Corrélation de la RMN du ^{23}Na avec la structure	124
5.4.2.3	Corrélation de la RMN de l' ^{17}O avec la structure	125
5.4.3	Conclusion sur la corrélation des paramètres RMN des phos- phates de sodiums	129
5.5	Conclusion	129
Chapitre 6 Modèle de Czjzek étendu		133
6.1	Introduction	134
6.2	Modèle de Czjzek	134
6.2.1	Rappel sur la notation associé à l'étude du tenseur EFG	134
6.2.2	Présentation du modèle	135
6.2.3	Discussion sur le modèle de Czjzek (GIM)	136
6.3	Modèle de Czjzek étendu	140
6.3.1	Description du modèle	140
6.3.2	Conséquences du modèle étendu sur les distributions de η_Q et V_{zz}	140
6.3.3	Conséquences sur les formes de raies RMN (MQMAS et DAS)	142
6.3.3.1	Modèle GIM	142
6.3.3.2	Modèle étendu	145
6.4	Étude du verre de metaphosphate de sodium NaPO_3 par le modèle de Czjzek étendu	150
6.4.1	Rappel sur les observations expérimentales de la RMN de l' ^{17}O de NaPO_3	150
6.4.2	Détermination des valeurs de $\epsilon, \eta_Q(0)$ pour $^{23}\text{Na}, ^{17}\text{O}$ et ^{31}P	150
6.5	Analyse structurale de l'approche Czjzek étendue	156
6.5.1	Discussion sur la contribution anisotrope	156
6.5.2	Propriétés structurales sous-jacentes au modèle étendu	157
6.5.2.1	Modèle à une charge (NBO)	158
6.5.2.2	Modèle à deux charges (BO)	158

6.5.2.3	Le cas du sodium	159
6.5.3	Perspectives : modèle étendu pour l'étude du tenseur CSA	161
6.6	Conclusion	164
Conclusion générale et perspectives		165
Annexe A Principaux outils de la RMN		169
A.1	Opérateur densité	169
A.1.1	Définition et propriétés de l'opérateur densité	169
A.1.2	Populations et cohérences des niveaux	170
A.2	Expérience 2D, multi-impulsionnelles	171
Annexe B Simulation des spectres 2D		175
Annexe C Verre de phosphate de sodium de composition $(\text{Na}_2\text{O})_x - (\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}$		177
C.1	Concentration en Q^n des verres de phosphates de sodium	177
Annexe D Données Cristallographiques des phosphates de sodium an-		
hydre		179
Annexe E Données cristallographiques des phosphates de sodium hy-		
dratés		183
Bibliographie		187

Introduction Générale

1 État de l'art de la détermination structurale des solides par RMN

La RMN comme technique de caractérisation de l'état solide La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est un outil utilisé dans de nombreux domaines pour la caractérisation structurale et dynamique de la matière. Que ce soit en physique, en chimie, en biologie, ou en médecine (imagerie médicale), la RMN présente des qualités de caractérisation structurale extrêmement fines comparativement à d'autres techniques. On notera également que les temps de relaxation accessibles font de la RMN une technique de mesure des phénomènes dynamiques totalement originale.

La découverte du déplacement chimique [1, 2], en 1950, a fait entrer la RMN dans le domaine de la détermination structurale. Le déplacement chimique permet d'obtenir une information sur l'environnement chimique d'un noyau donné par l'intermédiaire de l'environnement électronique. La RMN des solides est également sensible à d'autres interactions noyau-noyau et/ou noyau-électron (**Chapitre 1**). Ces interactions ont, dans le cas général, un caractère anisotrope. C'est la raison pour laquelle les premiers développements méthodologiques en RMN étaient menés en phase liquide, où seul le caractère isotrope des interactions était observé du fait du mouvement Brownien incessant. C'est la technique MAS (*Magic Angle Spinning* ou rotation à l'angle magique) [3, 4], qui a fait entrer la RMN dans le domaine de la caractérisation des solides. En effet, cette technique permet de moyennner à zéro les contributions anisotropes de certaines interactions. Le déplacement chimique est alors déterminé uniquement par sa contribution isotrope (δ_{iso}). L'utilisation systématique du MAS est essentielle pour permettre de dégager le maximum d'informations d'un spectre RMN même si le lien entre les paramètres RMN et la structure microscopique n'est pas direct.

Dans les premiers temps, l'interprétation des spectres se faisait par comparaison avec des systèmes de référence pour attribuer les signaux à un environnement chimique. La comparaison d'environnements très différents a permis de construire des bases de données pour différents noyaux sur une large gamme de déplacement chimique. Toutefois, l'incomplétude de ces bases de données se fait de plus en plus ressentir avec les développements continus de la RMN haute résolution, et la précision des paramètres mesurés,

notamment lorsque l'on s'intéresse à des variations d'environnements très fins. Tout ceci est principalement dû au caractère indirect du processus d'attribution d'une « réponse RMN » à une propriété structurale¹. D'ailleurs, on le constate lorsqu'on examine les outils numériques pour le développement méthodologique. Ces outils de grande précision, qui permettent l'élaboration d'expériences de plus en plus sophistiquées, ne considèrent que l'évolution d'un Hamiltonien de spin effectif dans lequel intervient les paramètres définissant les interactions, sans aucun lien avec la structure².

Au-delà des avancées méthodologiques, il existe des noyaux qui sont intrinsèquement difficiles à observer par RMN. Ces noyaux exotiques peuvent combiner plusieurs propriétés qui peuvent contrarier leur observation par RMN. Au cours de cette thèse, on s'intéressera plus particulièrement à l'un d'entre eux : l'oxygène. L'oxygène est l'élément le plus important de la matière inorganique³. Les isotopes naturels et stables de l'oxygène sont les isotopes, seul l'¹⁷O est actif par RMN, mais c'est également le moins abondant dans la nature (0.037%). De plus, il est un peu plus de 7 fois moins sensible que le proton (noyau le plus sensible). D'autre part, l'oxygène-17 fait partie de la famille des noyaux quadripolaires (i.e. spin nucléaire > 1/2). Même sous l'effet du MAS, ces noyaux présentent un élargissement caractérisé par deux paramètres (C_Q : constante de couplage quadripolaire et η_Q : paramètre d'asymétrie). Néanmoins, au milieu des années 90, le développement du MQMAS (*Multi-Quantum Magic Angle Spinning*), introduit par le groupe de Lucio Frydman [5,6], a rendu possible et accessible la RMN haute-résolution des noyaux quadripolaires. Pour une revue récente des derniers développements méthodologiques appliqués à l'oxygène-17, on se reportera à la référence [7].

Que ce soient les limites méthodologiques, les problèmes liés à l'attribution d'un environnement à une réponse RMN, ou ceux provenant de l'étude de noyaux peu sensibles, la RMN des solides présente encore un grand nombre de difficultés. Dans ce contexte, la détermination des paramètres RMN à partir de calculs « *premiers principes* » (**Chapitre 2**), c'est-à-dire en considérant la structure électronique de la matière à l'échelle microscopique, s'est imposée en permettant une corrélation directe entre RMN et structure. Le développement des calculs des paramètres RMN à partir de la structure électronique a connu plusieurs étapes. Les premiers temps étaient limités par le calcul électronique en lui-même. De ce fait, seuls de petits systèmes isolés (*clusters*) étaient étudiés. L'étude de systèmes isolés pose évidemment problème dans le cas de la modélisation des phases

¹Contrairement à la Diffraction des Rayons X (DRX), qui est une technique qui permet de remonter directement à la structure cristallographique en mesurant dans l'espace (à travers l'angle de diffraction) les interférences constructives des rayons X sur les différents plans qui caractérisent le cristal. L'information obtenue peut être directement traduite en terme d'arrangement géométrique des atomes dans la maille.

²On notera cependant, que dans le cas de l'interaction dipolaire, le paramètre se trouve être la distance entre les spins.

³C'est sans nul doute un des éléments les plus abondants sur Terre : 87% de la masse des océans (H₂O) et 49.2% de la croûte terrestre sous forme d'oxyde.

solides où le *bulk* présente une structure électronique et en conséquence une réponse magnétique totalement différente. L'approche *cluster* ne permet pas de décrire les interactions inter-moléculaires ou encore les champs électrostatiques à longue portée ($\propto 1/r$) créés par les ions dans un solide. Cette approche permet cependant, plus facilement de calculer et d'interpréter les évolutions des différents paramètres RMN en fonction de paramètres géométriques simples (longueur de liaison, angle de liaison, coordination . . .). Le développement récent des méthodes de calcul des paramètres RMN DFT-PAW/GIPAW [8–10], prenant en compte le caractère périodique et/ou infini à l'aide de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), autorise l'étude de systèmes de plus grande taille dans leur environnement *bulk*. La prise en compte de l'ensemble de la structure permet de mieux reproduire les paramètres RMN mesurés expérimentalement. Cette approche surpasse largement les méthodes du type *cluster* dans la précision des résultats. Ces cinq dernières années, son utilisation s'est généralisée pour l'attribution directe des paramètres RMN par le calcul théorique, comme en témoigne le nombre important de publications [11–31] (non exhaustif).

Corrélation des paramètres RMN avec la structure Comme nous venons de le discuter, la construction de relations entre RMN et structure se fait par des méthodes indirectes : (i) par comparaison avec des systèmes modèles, dont la structure est déjà connue par d'autres techniques de caractérisation structurale ; (ii) par le calcul théorique des paramètres RMN d'un modèle structural à partir de sa structure électronique.

Pour cette dernière, il est plus simple d'établir des corrélations entre les paramètres RMN et les paramètres géométriques. Nous allons ici présenter un exemple d'une telle contribution qui combine à la fois RMN haute-résolution et calculs *ab-initio* de systèmes isolés. Cet exemple permettra de mettre en évidence l'importance de cette méthodologie en RMN.

Clark et al. ont développé une corrélation entre les paramètres quadrupolaires des oxygènes pontants (X–O–X) et des paramètres géométriques simples. Elle a été obtenue par une étude préliminaire sur un *cluster* du type $(\text{OH})_3\text{Si}-^{17}\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$ [32], et confirmée par des études prenant en compte des sphères de coordination plus importantes [33, 34]. Les auteurs ont déterminé des relations entre les paramètres quadrupolaires C_Q et η_Q et l'angle Si–O–Si (Ω). Les relations ont par la suite été affinées [35] pour prendre en compte la distance Si–O (d) :

$$C_Q(d, \Omega) = a \left(\frac{1}{2} + \frac{\cos \Omega}{\cos \Omega - 1} \right)^\alpha + m_d(d - \bar{d}) \quad (1)$$

$$\eta_Q(\Omega) = b \left(\frac{1}{2} - \frac{\cos \Omega}{\cos \Omega - 1} \right)^\beta \quad (2)$$

Ces relations phénoménologiques sont simples et contiennent peu de paramètres ajustables. Elles permettent avec un bon accord la détermination de la distribution des angles

Si–O–Si de SiO₂ amorphe à partir d'un spectre RMN ¹⁷O haute résolution (DAS) [36]. Elles sont régulièrement utilisées et confrontées à l'expérience pour de nombreux oxydes [12, 31, 35, 37–41]. La principale remarque que l'on peut faire sur ces relations, établies à partir de calculs *ab-initio* sur des systèmes isolés, est qu'elles démontrent le caractère local des paramètres quadrupolaires

Ce type de corrélation est très recherché car elle conforte l'idée que tous les paramètres RMN peuvent avoir une explication en terme de paramètres géométriques simples et locaux. Cependant, les relations de Clark-Grandinetti sont limitées aux paramètres quadrupolaires des oxygènes pontants. De telles relations, pour le déplacement chimique en oxygène n'ont pas pu être établies [35, 36]. Comme le font remarquer plusieurs auteurs [11, 31, 42], le déplacement chimique semble être influencé par des contributions à plus longue distance. Pourtant, il existe des exemples où de telles corrélations peuvent être mises en évidence, c'est le cas entre le déplacement chimique isotrope du silicium-29 et l'angle Si–O–Si des silicates [43–45]. Des calculs du type *clusters* suffisent d'ailleurs pour déterminer les déplacements chimiques avec une bonne précision [41, 46], confirmés plus récemment par des calculs périodiques DFT-GIPAW [12, 31, 47]. Ce bon accord peut s'expliquer intuitivement par le fait que la structure électronique des silicates est essentiellement covalente, et est très peu influencée par les interactions ioniques à longue distance. De la même manière, on peut s'attendre à ce que les paires d'électrons qui ne participent pas aux liaisons de l'oxygène soient influencées par des charges à plus longue distance. Cependant, la généralisation de ce genre d'interprétation est très délicate, les interactions mises en jeu en RMN des solides ne pouvant se contenter d'une description moléculaire de sa structure électronique. Le peu d'exemples de corrélation simple entre des propriétés structurales et les paramètres RMN en est une preuve. L'apport des calculs périodiques est donc primordial et cette approche se révèle aujourd'hui comme l'une des principales voies pour faire de la RMN des solides une technique de résolution structurale à part entière.

Contexte de la thèse Cette thèse s'inscrit, de manière générale, dans la résolution du problème de détermination d'une structure à partir de ses propriétés RMN à l'aide de calculs « premiers principes »⁴. Ceci afin de mieux comprendre le lien entre les paramètres géométriques d'une structure et sa réponse RMN. Cette approche, couplée avec différentes expériences de corrélations homo et/ou hétéronucléaires par l'espace et par les liaisons, s'apprête à devenir une méthode incontournable pour la résolution de ce problème (cf. des exemples récents de couplage entre résolution de structure par RMN et affinement de structure par le calcul DFT-GIPAW [49–51]). La but général de la démarche est le développement de méthodes permettant d'aboutir à une RMN cristallographique en complément de la DRX sur poudre [52, 53]. Dans le cas des systèmes désordonnés, on peut

⁴L'expression *RMN premiers principes*, emprunté de [48], réunit l'ensemble des méthodes permettant la détermination des paramètres RMN à partir de calculs électroniques de structures atomiques obtenues soit par DRX, soit par dynamique moléculaire (DM classique et/ou *ab-initio*).

également envisager le développement de méthodes du type Reverse Monte-Carlo utilisant les données d'expériences RMN [54, 55]. La méthodologie de cette approche n'en est cependant encore qu'au début de son développement. Dans ce contexte, l'étude de systèmes simples est indispensable.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes principalement intéressés à l'étude des phosphates comme système modèle simple, notamment les phosphates de sodium (cf. prochaine section). En s'intéressant à une unique famille de composés, on peut s'attendre à étudier une gamme de paramètres RMN très fins, sensibles uniquement à de faibles changements structuraux. L'influence sur la RMN de changements d'environnement chimique par substitution de l'un de ces éléments devient au premier ordre difficile à distinguer par rapport à de faibles variations des paramètres géométriques.

Dans le cas des systèmes cristallins, la RMN premiers principes est d'une aide importante pour l'attribution des résonances RMN de phases pures, ou de mélanges de phases (**Chapitre 4**). Le déroulement de la thèse nous a amené à nous intéresser de plus près à l'étude des phosphates amorphes. Une des principales raisons est que la RMN, contrairement aux techniques de diffraction, est une technique qui ne nécessite pas d'ordre à longue distance. Elle est donc particulièrement adaptée à l'étude des phases amorphes. De plus, le grand nombre d'environnements chimiques présents dans les systèmes amorphes peut potentiellement être d'une grande aide pour l'établissement de corrélation entre RMN et structure (**Chapitre 5**). Les systèmes amorphes présentent des distributions de paramètres RMN. L'approche *RMN premiers principes* peut également aider à interpréter ces distributions en terme de structure (**Chapitre 6**).

2 Systèmes cristallins et amorphes modèles : les phosphates

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux phosphates cristallins et amorphes en tant que systèmes modèles. Outre les nombreuses propriétés et applications (traitement de l'eau, engrais, stockage de déchets radioactifs, utilisation des propriétés biocompatibles, électronique, optique), les phosphates ont la particularité de présenter une chimie riche au niveau structural. Dans ce paragraphe, nous reviendrons sur la nomenclature des phosphates et la notation utilisée dans ce manuscrit concernant ces matériaux.

Nomenclature et notation Q^n des phosphates Au sens large, les sels de phosphate sont définis comme des composés contenant des liaisons P–O. Plus précisément, le constituant de base des phosphates est l'anion : PO_4^{3-} , le phosphore étant en position tétraédrique. Les différents phosphates stables sont classés selon leur degré de polymérisation que permet l'assemblage de cette unité de base [56]. Dans le cas des structures amorphes, elle a un rôle de formateur de réseau.

Contrairement, à la silice (SiO_2), qui peut présenter quatre oxygènes pontants⁵, le degré d'oxydation du phosphore (+5) impose au moins un oxygène non-pontant (NBO) par unité PO_4^{3-} . Pour rendre compte du degré de polymérisation des silicates, Lippma et al. [57] ont proposé une notation (Q^n) où n correspond au nombre d'oxygènes pontants par unité tétraédrique SiO_4 (Figure ??). Appliquées aux phosphates, les différentes coordinations s'écrivent :

- Q^0 : phosphates isolés. Ils sont appelés monophosphates ou orthophosphates.
- Q^1 : phosphates connectés à un seul tétraèdre. On peut distinguer les phosphates en bout de chaîne et les pyrophosphates unités de deux groupes PO_4 .
- Q^2 : phosphates connectés à deux autres tétraèdres. On peut distinguer les phosphates impliqués dans une chaîne (polyphosphate) de ceux impliqués dans un cycle (metaphosphate).
- Q^3 : phosphates reliés à trois autres groupes phosphates. P_2O_5 est constitué uniquement de groupements Q^3 agencés en molécule P_4O_{10} . Les ultraphosphates sont composés d'entités Q^3 et Q^2 de rapport oxygène sur phosphore compris entre 2.5 et 3.

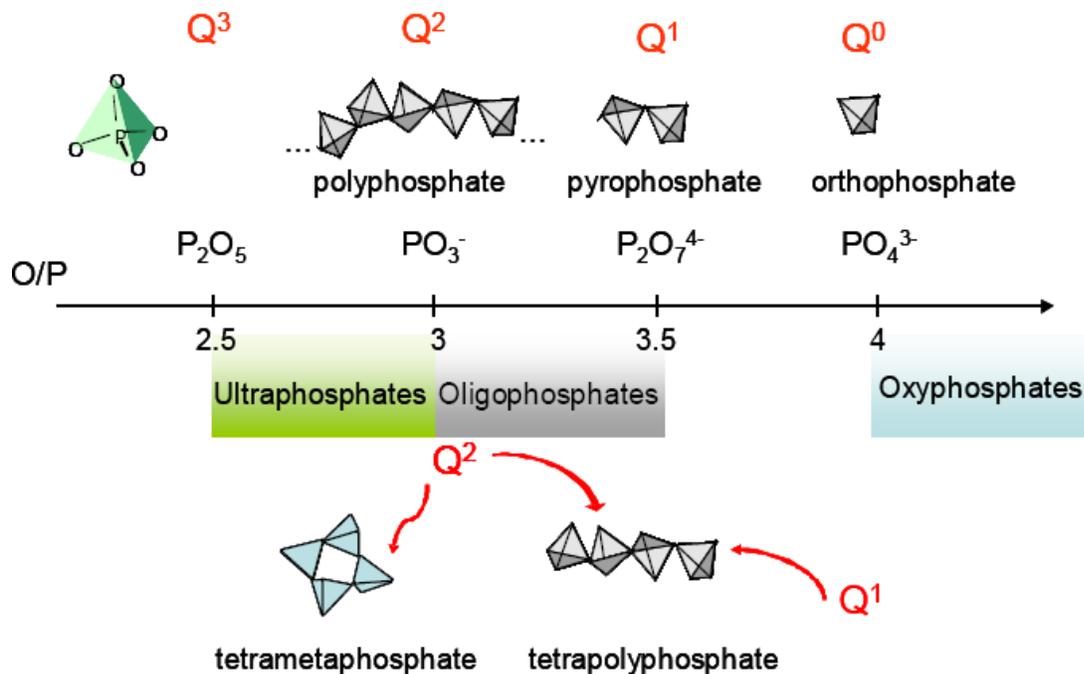


FIG. 1 – Différents degrés de polymérisation pour les composés $M_xO_y-P_2O_5$, le rapport O/P et leur notation respective en Q^n (extrait de [58])

Caractérisation structurale des phosphates par RMN ^{31}P La RMN du ^{31}P s'impose comme une évidence pour la caractérisation des phosphates cristallins et amorphes.

⁵On parlera d'oxygène pontant (qu'on notera BO), dans le cas où un oxygène est impliqué dans une liaison avec deux phosphores (P–O–P).

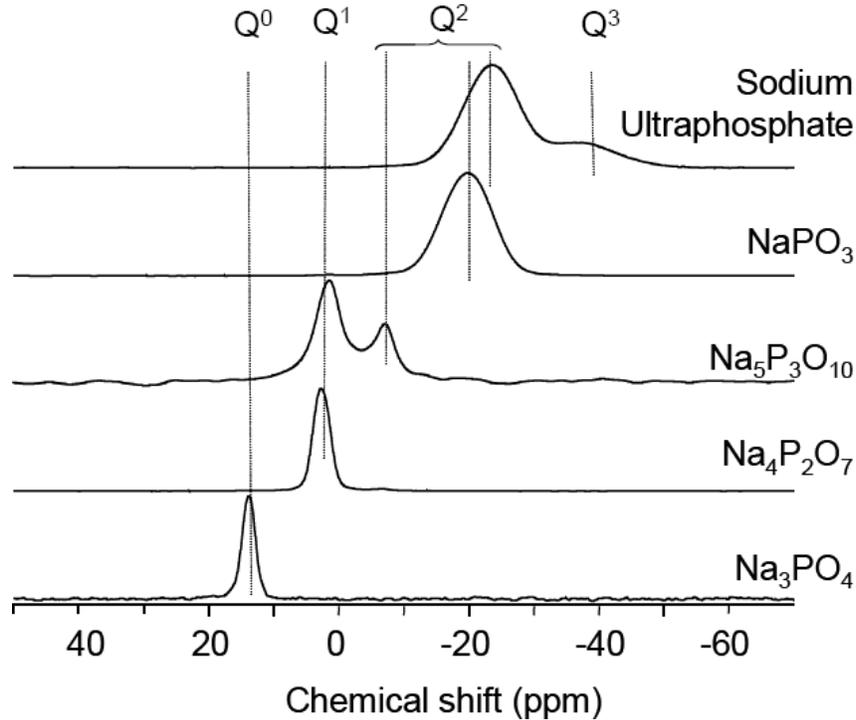


FIG. 2 – RMN-MAS du ^{31}P des phosphates de sodium. Les composés NaPO_3 et ultraphosphate de sodium sont amorphes, caractérisés par une distribution du déplacement chimique isotrope.

En effet, cet élément est 100% abondant, de spin 1/2, et possède un rapport gyromagnétique (γ) élevé. Toutes ces propriétés font du phosphore un candidat idéal à l'étude par RMN. De plus, le degré d'oxydation (+5) du phosphore et la délocalisation de la double liaison (π) sur les différents oxygènes non-pontants, permettent une bonne différenciation des coordinations Q^n (Figure 2), ainsi que la nature du contre-cation sur une large gamme de déplacement chimique.

L'apport de la RMN des solides, pour l'étude des phosphates, est le développement des méthodes de corrélations (2D) homonucléaires et hétéronucléaires par l'espace (couplage dipolaire) et par les liaisons (couplage scalaire J). Ces développements appliqués aux systèmes vitreux permettent de remonter à la connectivité des réseaux vitreux. On peut citer par exemple la méthode double quanta, développée par Feike et al. [59] dans le cas des phosphates cristallins. Cette méthode, appliquée aux verres de phosphates de sodium [60] permet de corréler les résonances Q^n plus finement que des méthodes faisant intervenir l'échange d'aimantation par le dipolaire (RFDR, BABA). Notamment, les maxima d'intensité des différentes tâches de corrélation (auto-corrélation ou hors diagonale) peuvent avoir des déplacements chimiques différents et permettre de distinguer des environnements différents au sein d'une même entité Q^n . La littérature présente peu d'études RMN de l'oxygène-17 dans les phosphates. Pourtant, la position qu'il occupe dans ces structures

fait potentiellement de l'oxygène une importante source d'information structurale, notamment en considérant la complémentarité que peut apporter l'information de l'interaction quadrupolaire.

3 Généralités sur les verres et la structure des amorphes

Les verres sont des solides désordonnés présentant une transition vitreuse. On définit donc un verre pour ses propriétés dynamiques (transition vitreuse) et ses propriétés structurales (système désordonné). La RMN des solides est donc une technique de premier choix pour l'étude des verres [61]. Au cours de cette thèse, on s'intéressera principalement aux propriétés structurales des verres.

Par définition, les verres présentent un désordre structural : on dit qu'ils sont amorphes⁶. Un verre parfait est isotrope quelque soit l'échelle spatiale d'observation, qu'elle soit macroscopique ou microscopique. En d'autres mots, toutes les directions qui émanent d'un point quelconque du système sont équivalentes. Heureusement, nos verres bien réels, présente toujours une structure « ordonné » localement. La caractérisation de la structure d'un amorphe consiste à décrire son « ordre » et non son « désordre ».

Les verres d'oxydes sont historiquement les premiers dont les structures ont été étudiées, essentiellement à cause des avancées obtenues sur les matériaux cristallins de même famille. Dans sa description historique, Zachariassen [62] définit les verres d'oxydes comme dépourvus d'ordre à longue distance, mais conservant localement un arrangement que l'on retrouve dans le cristal de même composition (Figure 3). En conséquence, si l'on considère la structure à longue distance, tous les noyaux sont sur des sites inéquivalents (dans la terminologie de la cristallographie). Il existe donc, en théorie, une infinité d'environnements chimiques, alors que si l'on considère la structure local, plusieurs sites peuvent être considérés comme équivalents.

La distorsion du réseau et la présence de défauts déforment localement l'arrangement (distance et angle de liaisons) des atomes, bien plus que dans le cas des cristaux. On s'attend donc à retrouver une distribution de ces paramètres géométriques locaux et par conséquent une distribution des paramètres RMN. on peut s'attendre à ce que ces deux distributions soient corrélées. Si c'est le cas, l'étude des systèmes amorphes peut être d'une grande aide pour l'établissement de corrélations entre RMN et structure.

⁶Historiquement, on disait d'eux qu'ils étaient amorphes aux rayons X : ils ne les diffractaient pas.

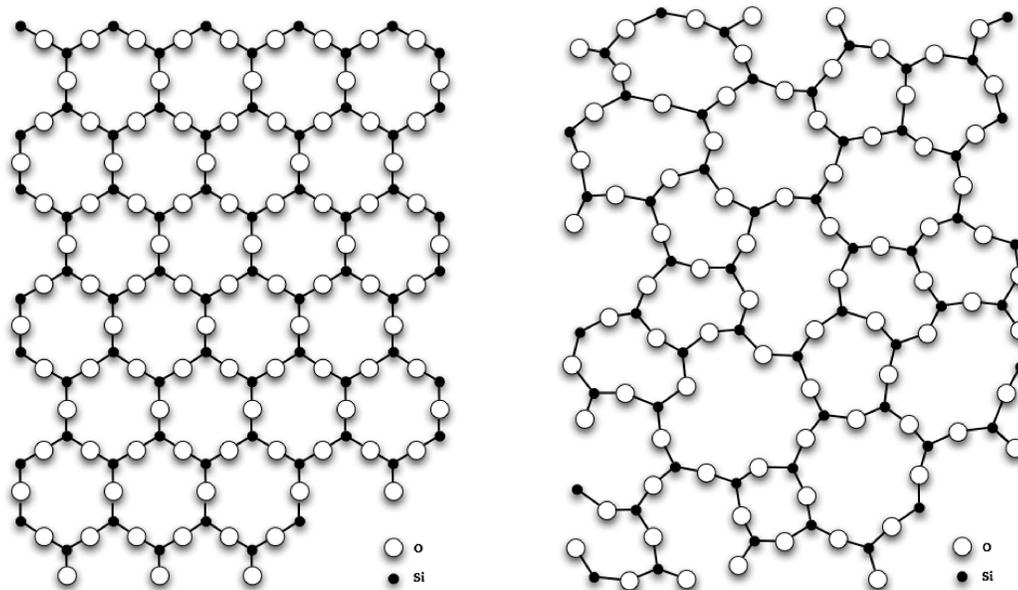


FIG. 3 – Représentation schématique à 2 dimensions de (à gauche) la structure cristalline (Quartz) et (à droite) la structure amorphe de SiO_2 . La structure désordonnée ne présente pas d'ordre à longue distance, cependant l'ordre est généralement conservé à courte distance. (extrait de Wikimedia sous licence GNU [63])

4 Contenu du manuscrit

Ce manuscrit est découpé en deux parties :

Partie I Partie théorique présentant les différentes méthodes utilisées aux cours de cette thèse : **Chapitres 1,2,3.**

Au **Chapitre 1**, nous introduirons les principaux outils de la RMN des solides, les différentes interactions, ainsi que les principales méthodes haute-résolution pour les noyaux quadrupolaires.

Au **Chapitre 2**, nous introduirons les outils du calcul des structures électroniques de systèmes moléculaires et périodiques, ainsi que le principe du calcul des paramètres RMN à partir de celle-ci.

Au **Chapitre 3**, nous présenterons différents résultats méthodologiques de la RMN *premiers principes* des solides. Notamment, nous présenterons les principaux paramètres du calcul électronique et leur influence sur le calcul des paramètres RMN.

Partie II Partie présentant l'essentiel des résultats de l'application de la RMN *premiers principes* de l' ^{17}O des phosphates cristallins et amorphes : **Chapitres 4,5,6.**

Au **Chapitre 4**, nous étudierons différentes phases cristallines de phosphates de sodium. Cette étude permettra, entre autres, de valider la méthodologie employée. Ensuite,

nous utiliserons cette méthodologie pour suivre la cinétique d'hydratation et de cristallisation d'un verre de phosphate de sodium. L'intérêt de la RMN est ici de suivre quantitativement un mélange de phases cristallines quelque soit la quantité, même très faible, des différentes phases présentes.

Au **Chapitre 5**, nous verrons l'application aux systèmes amorphes de la RMN premiers principes et d'expériences haute-résolution couplées à des résultats de Dynamique Moléculaire. Cette approche nous permettra d'étudier plus finement les distributions des paramètres RMN observés.

Au **Chapitre 6**, nous présenterons une approche prometteuse pour extraire les données structurales des distributions des paramètres RMN observées dans les systèmes amorphes. Cette approche est basée sur le modèle de Czjzek.

Première partie

RMN premiers principes

Chapitre 1

Résonance Magnétique Nucléaire des solides

Sommaire

1.1	Principes de bases de la RMN des solides	14
1.1.1	Introduction	14
1.1.2	Moment magnétique, spin et effet Zeeman	14
1.1.3	Différence de population et RMN impulsionnelle	15
1.2	Les différentes interactions en RMN du solide	18
1.2.1	L'interaction de déplacement chimique	18
1.2.2	Interaction quadrupolaire	21
1.2.3	Interaction de couplage dipolaire	24
1.2.4	Interaction de couplage spin-spin indirect (couplage J)	25
1.3	RMN haute résolution	25
1.3.1	Quelques aspects du formalisme	26
1.3.2	Rotation à l'angle Magique - MAS	28
1.3.3	Haute résolution des noyaux quadrupolaires	31
1.4	Conclusion	38

1.1 Principes de bases de la RMN des solides

1.1.1 Introduction

La Résonance Magnétique Nucléaire est une technique spectroscopique étudiant les transitions induites des niveaux d'énergie du « magnétisme nucléaire » par absorption ou émission d'ondes électromagnétiques [64]. La résonance intervient lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique correspond à l'écart entre les niveaux d'énergie ($\Delta E = h\nu$). Les niveaux d'énergies qui intéressent la RMN proviennent des moments magnétiques (spin) des noyaux atomiques. L'ordre de grandeur de ces énergies est très faible. Dans le spectre électromagnétique, il correspond à la région des fréquences radios (RF), soit de 10 MHz à 1 GHz. Dans la pratique, une expérience RMN consiste à placer un matériau dans un champ magnétique intense et à mesurer son aimantation macroscopique sous l'influence d'un champ RF.

La RMN fut découverte dans la matière condensée par les groupes de Purcell [65] et de Bloch [66], ces deux groupes décrivant, à l'époque, le même phénomène avec deux approches qui paraissaient opposées. Le groupe de Purcell considérait l'absorption résonnante d'énergie due à la transition entre niveaux quantifiés d'énergie Zeeman des noyaux. Le groupe de Bloch parlait de la composante tournante de l'aimantation nucléaire macroscopique [67]. Le traitement classique de Bloch est possible en RMN du fait que les rayonnements utilisés sont cohérents (i.e, la phase est parfaitement déterminée), mais se heurte cependant à des difficultés d'interprétation dans le cas des interactions.

Dans la suite du chapitre, nous utiliserons indifféremment ces deux approches. Cependant, pour alléger le propos, les principaux concepts du formalisme théorique de la RMN (opérateur de densité, évolution de cohérence, expériences 2D) sont rappelés en annexe (Annexe A).

1.1.2 Moment magnétique, spin et effet Zeeman

La résonance magnétique nucléaire est liée aux propriétés magnétiques des matériaux. Celles-ci découlent principalement de la présence du moment magnétique porté par les noyaux. Si classiquement les moments magnétiques ($\boldsymbol{\mu}$) sont reliés à des moments cinétiques (\boldsymbol{J}), les célèbres expériences de Stern et Gerlach [68] ont permis de révéler l'existence d'un moment cinétique intrinsèque aux noyaux⁷ : le spin. Le moment magnétique de spin nucléaire ($\boldsymbol{\mu}$) est proportionnel au moment cinétique de spin (\boldsymbol{I}) par l'intermédiaire du facteur gyromagnétique (γ) différent pour chaque noyau :

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \boldsymbol{I} \quad (1.1)$$

⁷À proprement parler, c'est le spin électronique qui fut révélé par cette expérience historique, cependant les noyaux sont également pourvu d'un moment cinétique de spin.

où $\hbar = h/2\pi$ est la constante de Planck réduite. \mathbf{I} est l'opérateur quantique de spin, totalement décrit par l'action des opérateurs I^2 de valeurs propres $I(I+1)$ et par l'opérateur projection I_z sur un axe arbitraire O_z de valeurs propres m (m pouvant prendre les $2I+1$ valeurs de $-I, -I+1, \dots$ à I). La valeur du spin nucléaire (I) découle de l'arrangement des nucléons d'un noyau donné A_ZX de charge Z . Les noyaux pour lesquels A et Z sont pairs sont dépourvus de spin et sont insensibles aux expériences RMN.

Un système de spins, non nuls, en dehors de tout champ magnétique présente une dégénérescence des niveaux d'énergie liés au spin. En présence d'un champ statique \mathbf{B}_0 , l'interaction du moment magnétique ($\boldsymbol{\mu}$) et du champ magnétique lève cette dégénérescence. Cette levée de dégénérescence s'interprète classiquement comme la précession du moment cinétique autour du champ magnétique. (Figure 1.1(b)).

Cette interaction, appelée interaction Zeeman, est décrite par l'Hamiltonien $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0$. La projection de cette opérateur sur l'axe du champ statique (l'axe O_z) est donnée par :

$$H_z = -\gamma\hbar B_0 I_z \quad (1.2)$$

les valeurs propres sont données par l'action de l'opérateur I_z et par ses valeurs propres m

$$E_m = m\gamma\hbar B_0 \quad (1.3)$$

L'écart entre deux niveaux d'énergie consécutifs permet de définir la fréquence caractéristique, $\omega_0 = \gamma B_0$, dite de Larmor.

Dans le cas d'un spin $I = 3/2$, le système présente quatre niveaux d'énergie ($m = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$) également espacés (Figure 1.1 (a)). Les transitions observables sont celles pour lesquels $\Delta m = \pm 1$. La transition $\langle -1/2, 1/2 \rangle$ est appelé transition centrale, les autres ($\langle -3/2, -1/2 \rangle$ et $\langle 1/2, 3/2 \rangle$) sont appelés transitions satellites.

Cette description correspond au cas simple d'un seul et unique moment magnétique plongé dans un champ magnétique statique \mathbf{B}_0 . Dans le prochain paragraphe, nous verrons, sans entrer dans le détail, la généralisation du problème dans le cas d'un ensemble de spins et ses conséquences pratiques sur une expérience RMN.

1.1.3 Différence de population et RMN impulsionnelle

Lorsque l'on considère un grand nombre N de spins, « l'orientation » individuelle de chacun des spins dans un champ magnétique extérieur est décrite par la mécanique statistique appliqué aux niveaux d'énergie E_m (équation (1.3)) (cf. Annexe A). En conséquence, l'aimantation totale d'un tel système provient d'une différence de population entre les niveaux d'énergie. L'aimantation résultante totale $\mathbf{M}_0 = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i$ peut être relié au champ extérieur par la susceptibilité paramagnétique (χ) :

$$\mathbf{M}_0 = \chi \mathbf{B}_0 \quad (1.4)$$

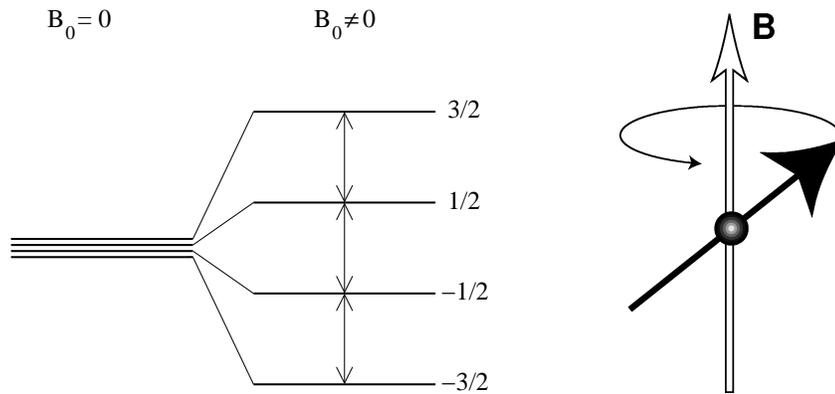


FIG. 1.1 – Effet d’un champ magnétique sur un moment magnétique de spin par l’approche quantique et classique. (a) Levée de dégénérescence d’un spin $I = 3/2$ en présence d’un champ statique \mathbf{B}_0 . Les niveaux sont ordonnées pour un facteur gyromagnétique positif ($\gamma > 0$). Les niveaux consécutifs sont également espacés. (b) Représentation vectorielle (« classique ») : précession du moment magnétique autour du champ statique \mathbf{B}_0 à la fréquence de Larmor (extrait de [69])

avec

$$\chi = \frac{N\hbar^2\gamma^2 I(I+1)}{3k_B T} \quad (1.5)$$

La susceptibilité χ définit qualitativement la différence entre les niveaux d’énergies. On peut remarquer qu’elle vérifie la loi de Curie en $1/T$ des matériaux paramagnétiques. On observe également que l’intensité du signal dépend fortement du facteur gyromagnétique, et qu’elle est proportionnelle au nombre de spins N . La RMN est donc une méthode quantitative. Pour les valeurs de température et de champ B_0 usuelles, la différence de population donnée par χ est de l’ordre de 10^{-5} . Un champ RF permet d’observer la différence de population entre les différents niveaux d’énergie et le signal maximum est obtenu à la fréquence de résonance [70]. Dans les premiers temps, on recherchait cette fréquence, soit en fixant le champ RF et en variant le champ magnétique, soit au contraire en fixant le champ magnétique et en faisant varier la fréquence du champ RF : méthodes d’ondes continues.

La RMN impulsionnelle [71] permet d’exciter tous les noyaux sur une large fenêtre spectrale, qui dépend de la longueur l’impulsion, pourvu quelle soit brève et intense ⁸. Cette méthode permet également d’augmenter statistiquement le rapport signal sur bruit en accumulant plusieurs expériences successives. Le principe de base est de placer le système de spins brutalement dans un état hors équilibre par l’application du champ RF et d’observer son retour à l’équilibre [72]. Le retour à l’équilibre est dû aux différentes interactions subies par le système de spin. C’est cette relaxation, c’est-à-dire l’évolution de

⁸Par analogie, les méthodes d’ondes continues sont aussi efficaces que de rechercher le #La d’un diapason en cherchant à le faire résonner avec un instrument de musique, alors qu’un choc intense et court du diapason sur le coin d’une table, nous donnera instantanément la solution.

l'aimantation après l'application du champ RF, qui est la source de l'information RMN.

On peut étudier qualitativement cette relaxation, par une approche vectorielle classique. En effet, l'évolution de l'aimantation \mathbf{M} est décrite par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{B}_0 \quad (1.6)$$

Pour une condition initiale donnée $\mathbf{M}(0)$, l'évolution de l'aimantation est donc parfaitement connue. Le champ statique \mathbf{B}_0 introduit une direction privilégiée (selon Oz). Par conséquent, les différentes composantes de l'aimantation n'évoluent pas de la même façon. C'est dans cette optique que Bloch [73] introduisit les équations qui portent aujourd'hui son nom ainsi que les temps de relaxations longitudinaux (T_1) et transversaux (T_2).

Pour observer ces deux types d'évolutions, considérons l'aimantation placée dans le plan perpendiculaire à l'axe Oz , après l'application du champ RF (i.e. impulsion $\pi/2$). L'évolution des différentes composantes de l'aimantation, décrite par la relation (1.6) est donnée par les équations de Bloch :

$$M_z(t) = M_0(1 - \exp^{-t/T_1}) \quad (1.7)$$

$$M_{x,y}(t) = M_0 \exp^{-t/T_2} \cos \Delta\omega t \quad (1.8)$$

La relation (1.7) donne l'évolution de la composante selon Oz . Le temps de relaxation T_1 , étant toujours supérieur à T_2 dans les solides, conditionne le délai nécessaire à appliquer entre deux impulsions identiques pour s'assurer d'accumuler un spectre quantitatif (délai $\sim 5T_1$).

La relation (1.8) donne qualitativement l'évolution de la composante transverse, appelé FID pour *Free Induction Decay*. Toute l'information sur le système de spins est contenue dans la partie oscillante de la FID (ici la fréquence $\Delta\omega = \omega - \omega_0$) et sa transformée de Fourier (TF) donne le spectre RMN (Figure 1.2). À noter que l'observation de la FID impose l'existence même d'interactions autre que l'effet Zeeman ($\omega \neq \omega_0$). Ceux sont ces interactions que nous allons maintenant présenter.

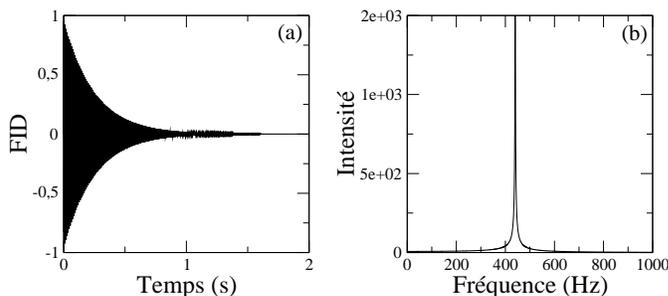


FIG. 1.2 – Illustration d'un signal de FID et sa TF (a) signal de la note LA avec un temps de relaxation (T_2) de 1/4 s et (b) sa transformée de Fourier présentant la composante à 440 Hz.

1.2 Les différentes interactions en RMN du solide

Dans la matière condensée, l'effet Zeeman d'un noyau donné, est perturbé par la proximité spatiale des électrons et des autres noyaux qui l'entoure. Ces interactions, qui permettent d'accéder à une information structurale, présentent des formes mathématiques et des origines très différentes.

Les interactions présentes en RMN des solides sont l'interaction quadrupolaire, dipolaire, scalaire et de déplacement chimique. Ces interactions peuvent être classées selon leur ordre de grandeur (Tableau 1.2). Comparativement à l'effet Zeeman dominant, ces interactions sont traitées comme des perturbations. Le couplage scalaire (ou couplage J) est généralement trop faible pour être observé en solide, alors que l'interaction quadrupolaire est elle trop importante pour ne considérer que le premier ordre du développement perturbatif.

Il existe d'autres types d'interactions que nous ne discuterons pas : les interactions dues à la présence de « centres paramagnétiques », et l'interaction *Knight shift* créée par les électrons de conduction dans les métaux.

Interaction	Zeeman	Quadrupolaire	Dipolaire	Déplacement chimique	Couplage J
Ordre (Hz)	10^8	10^6	$10^3 - 10^4$	10^5	$< 10^3$

TAB. 1.1 – Ordre de grandeur des interactions rencontrées en RMN des solides.

Nous allons maintenant présenter en détail ces différentes interactions en insistant sur leurs origines électroniques. Nous présenterons l'expression de leur Hamiltonien de spin, et leur effet sur un spectre RMN.

1.2.1 L'interaction de déplacement chimique

1.2.1.1 Origines électroniques du déplacement chimique

La densité électronique autour des noyaux est polarisée par l'application d'un champ statique \mathbf{B}_0 et crée localement une densité de courant qui induit à son tour un champ inhomogène \mathbf{B}_{ind} proportionnel au champ extérieur.

$$\mathbf{B}_{ind} = -\sigma \mathbf{B}_0 \quad (1.9)$$

où σ est un tenseur symétrique de rang 2, appelé tenseur d'écrantage magnétique⁹. La représentation tensorielle est liée à l'anisotropie de l'espace créée par la distribution électronique inhomogène autour des noyaux. Ce terme contient toute l'information structurale de l'interaction de déplacement chimique.

⁹On considérera uniquement la partie symétrique du tenseur, qui est la seule à affecter le spectre RMN [74].

Le tenseur d'écrantage est constitué de deux contributions aux origines électroniques différentes : le *diamagnétisme électronique* et le *paramagnétisme électronique*¹⁰ [75].

$$\sigma = \sigma^{dia} + \sigma^{para} \quad (1.10)$$

Le *diamagnétisme électronique*, qui résulte du mouvement des électrons induit par le champ extérieur, crée localement un champ qui s'oppose au champ extérieur : on parle alors de blindage. Le diamagnétisme électronique est lié à une résultante nulle du spin électronique. C'est le cas pour les atomes ou molécules qui ont tous leurs électrons appariés. On peut voir cette contribution comme le magnétisme orbitalaire, c'est-à-dire le mouvement des électrons à l'intérieur d'une même orbitale. C'est une propriété de l'état fondamental de la structure électronique.

Le *paramagnétisme électronique* peut intervenir même si le matériau ne possède pas de *centre paramagnétique* (i.e atome ou molécule présentant des électrons célibataires). En effet, la structure électronique résultant de l'application d'un champ statique est décrite par la superposition d'états excités et de l'état fondamental. Ces états excités peuvent avoir des propriétés paramagnétiques qui viennent déblinder les noyaux.

Ces deux contributions sont de signes opposés. La contribution diamagnétique est peu influencée par l'environnement chimique contrairement à la contribution paramagnétique.

1.2.1.2 Définitions des paramètres de l'interaction

L'Hamiltonien de l'interaction est de la forme,

$$H_{CS} = \frac{\gamma}{\hbar} \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (1.11)$$

La représentation cartésienne de $\boldsymbol{\sigma}$ dépend de la base dans laquelle il est défini. Son orientation par rapport au référentiel du laboratoire, est déterminée par trois angles d'Euler (α, β, γ). Dans sa base propre, il est défini par 3 composantes

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

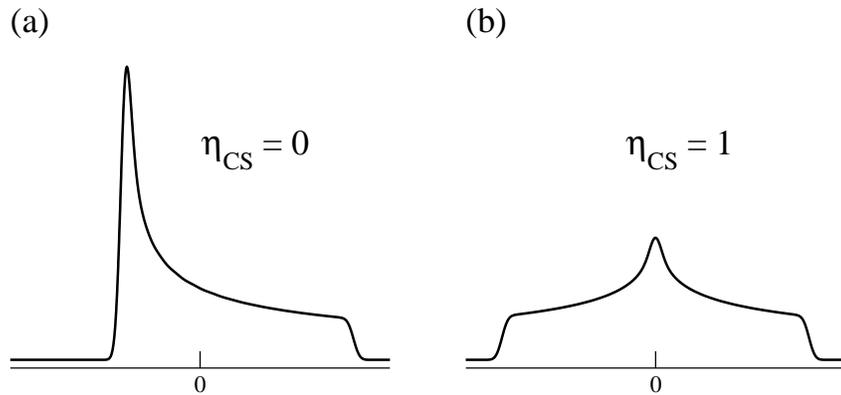
Ces trois composantes sont généralement redéfinies selon la convention de Haeberlen :

- (i) on définit d'abord la constante d'écrantage isotrope σ_{iso} , qui correspond à la trace du tenseur :

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (1.12)$$

¹⁰À ne pas confondre avec les propriétés dia- et paramagnétiques des matériaux, qui sont essentiellement portés par les moments magnétiques nucléaires. Les matériaux qui sont généralement étudiés en RMN des solides sont des matériaux paramagnétiques « nucléaires » ($\chi > 0$), mais ne présente pas pour autant de centres paramagnétiques *électroniques*.

FIG. 1.3 – Forme théorique de l'interaction de déplacement chimique anisotrope $\Delta_{CS} \neq 0$ pour une distribution uniforme des orientations du tenseur (i.e. spectre de poudre) avec (a) $\eta_{CS} = 0$ et (b) $\eta_{CS} = 1$



- (ii) on ordonne ensuite les trois composantes selon la condition suivante :

$$|\sigma_{22} - \sigma_{iso}| \leq |\sigma_{11} - \sigma_{iso}| \leq |\sigma_{33} - \sigma_{iso}| \quad (1.13)$$

- (iii) on définit, de manière univoque, le paramètre d'anisotropie Δ_{CS} , et d'asymétrie η_{CS} .

$$\Delta_{CS} = \sigma_{33} - \sigma_{iso} \quad (1.14)$$

$$\eta_{CS} = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\Delta_{CS}} \quad (1.15)$$

Localement, le champ induit par la présence des charges autour des noyaux, s'ajoute au champ statique.

$$\mathbf{B}_{loc} = (\mathbb{1} - \boldsymbol{\sigma})\mathbf{B}_0 \quad (1.16)$$

La fréquence de résonance d'un noyau donné est alors « déplacée », la fréquence effective devenant $\omega = \omega_0(1 - \sigma_{iso})$ pour la partie isotrope de l'interaction. Dans le cas général, la contribution du déplacement chimique dépend de l'orientation du tenseur : soit $\omega = \omega_0 + \omega_\sigma(\alpha, \beta)$. Dans le cas où le système présente une distribution uniforme des orientations du tenseur de déplacement chimique par rapport au champ, (c'est la cas d'un échantillon sous forme de poudre) le spectre présente un élargissement caractérisé par les paramètres du tenseur $\boldsymbol{\sigma}$ (Figure 1.3).

La fréquence déplacée, issue de l'interaction de déplacement chimique, dépend de la valeur du champ extérieur B_0 . Pour supprimer cette dépendance, on utilise une échelle relative à une fréquence de référence, donnée en ppm (partie par million) :

$$\delta = 10^6 \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} = 10^6 \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \simeq 10^6 (\sigma_{ref} - \sigma) \quad \text{pour } \sigma_{ref} \ll 1 \quad (1.17)$$

on remarquera que les deux échelles sont opposées.

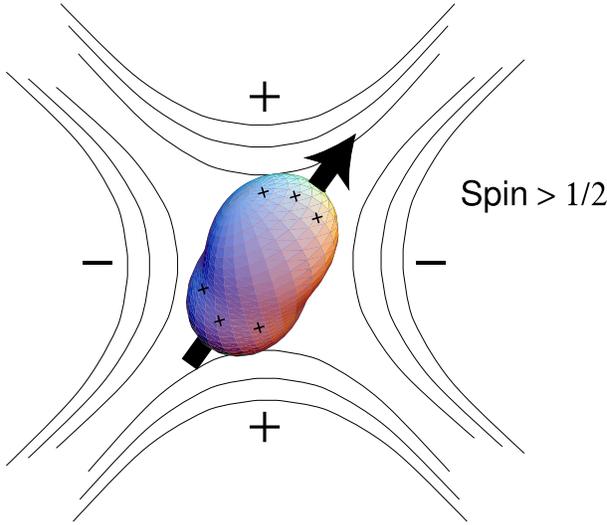


FIG. 1.4 – Représentation schématique de la distribution ellipsoïdale de la charge d'un noyau et de son moment quadrupolaire (extrait de [69]).

On notera que la résolution d'un spectre RMN, d'un système de spins soumis à l'interaction de déplacement chimique, augmente avec le champ extérieur, d'où le développement incessant pour augmenter le champ des spectromètres RMN¹¹.

1.2.2 Interaction quadrupolaire

1.2.2.1 Origine de l'interaction quadrupolaire

L'interaction quadrupolaire est due à l'interaction entre le moment quadrupolaire électrique des noyaux et le gradient du champ électrique. Cette interaction étant très intense comparativement aux autres interactions (c.f Tableau 1.2), elle joue un rôle majeur en RMN des solides. Elle peut même être étudiée sans l'aide d'un champ extérieur, dans le contexte de la *Résonance Quadrupole Nucléaire* ou zero-field NMR [76].

Le moment quadrupolaire, noté Q , provient du développement multipolaire nécessaire pour pouvoir décrire la distribution ellipsoïdale de la charge des noyaux [77] (cf. Figure 1.4). Classiquement, l'ordre quadrupolaire du développement est donné par :

$$Q_{class} = \int_V \rho(\mathbf{r})(3z^2 - r^2)dV \quad (1.18)$$

et sa projection quantique (Bohr-Mottelson [78]) prenant en compte le spin nucléaire I et sa projection sur l'axe Oz K :

$$Q_{quant} = \frac{3K^2 - I(I+1)}{(I+1)(2I+3)} Q_{class} \quad (1.19)$$

¹¹La partie anisotrope de l'interaction étant elle aussi proportionnelle à B_0 , l'augmentation du champ statique s'accompagne d'une course aux hautes vitesses de rotation de l'échantillon (MAS) (cf. paragraphe 1.3.2).

on constate que pour $I = 1/2$ et donc $K = 1/2$ ou $-1/2$ le moment quadrupolaire s'annule. C'est pourquoi on parle de noyaux quadrupolaires pour les noyaux de spin $I \neq 1/2$, qui représentent 74% des noyaux actifs par RMN. La valeur de Q est généralement donnée en unité de charge (i.e. $e = 1$) en barn 10^{-24}m^2 et peut être de signe négatif.

1.2.2.2 Définitions des paramètres de l'interaction

L'interaction avec le gradient du champ électrique du moment quadrupolaire est exprimé par l'Hamiltonien de spin

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \mathbf{I} \cdot \mathbf{V} \cdot \mathbf{I} \quad (1.20)$$

où le gradient de champ électrique (EFG : *Electric Field Gradient*) est représenté par un tenseur \mathbf{V} d'ordre 2.

Dans sa base propre, le tenseur EFG est défini par ses trois valeurs propres V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} avec $|V_{yy}| \leq |V_{xx}| \leq |V_{zz}|$. L'équation de Laplace impose une trace nulle au tenseur EFG. Il est alors défini que par deux paramètres indépendants. Par convention la composante V_{zz} et le paramètre d'asymétrie η_Q , défini par :

$$\eta_Q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad \text{avec} \quad 0 \leq \eta_Q \leq 1 \quad (1.21)$$

dans sa base diagonale, le tenseur EFG s'écrit alors

$$\mathbf{V} = V_{zz} \begin{pmatrix} \frac{\eta_Q-1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\eta_Q-1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

En RMN, on utilise plus facilement le paramètre C_Q , appelé constante de couplage quadrupolaire, ayant la dimension d'une fréquence :

$$C_Q = \frac{e|QV_{zz}|}{h} \quad (1.23)$$

ou la fréquence quadrupolaire ν_Q , ou encore le produit quadrupolaire P_Q

$$\nu_Q = \frac{C_Q}{2I(2I-1)} \quad (1.24)$$

$$P_Q = C_Q \sqrt{1 + \frac{\eta_Q^2}{3}} \quad (1.25)$$

L'interaction quadrupolaire est une source d'information structurale par l'intermédiaire du tenseur EFG. Ce tenseur est une mesure de la variation du champ électrique au noyau. Il provient autant du champ électrique créé par des ions que de la distribution électronique autour du noyau. C'est donc une grandeur qui ne pose pas de difficulté de

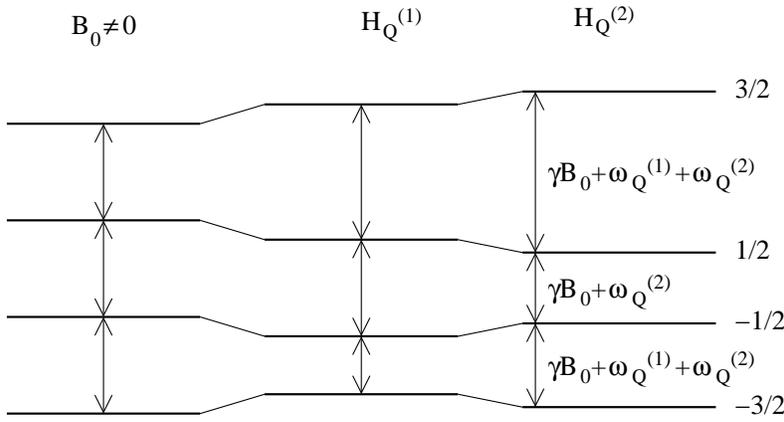


FIG. 1.5 – Représentation schématique des niveaux d'énergie d'un spin quadrupolaire $I = 3/2$ soumis à l'interaction quadrupolaire. L'interaction quadrupolaire du premier ordre n'affecte pas les transitions symétriques, notamment la transition centrale.

calcul si on connaît *a priori* la densité de charge électronique. Le tenseur est une grandeur caractérisant parfaitement la symétrie locale d'un noyau. Par exemple, dans le cas d'une symétrie cubique $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$, du fait que $\sum_i V_{ii} = 0$, l'interaction quadrupolaire est annulée.

1.2.2.3 Niveaux d'énergies d'un spin quadrupolaire.

Un noyau quadrupolaire de spin I forme un système de $2I + 1$ niveaux d'énergie (ou cohérences 0-quanta), $2I$ transitions ($m - 1 \leftrightarrow m$) observables (cohérences 1-quantum)¹². L'interaction quadrupolaire, comme perturbation de l'effet Zeeman, nécessite un développement jusqu'au second ordre. La fréquence d'une transition ($m - 1 \leftrightarrow m$) est alors donnée par :

$$\omega_{(m,m-1)} = \delta_{iso} + \omega_{Q,(m,m-1)}^{(1)} + \omega_{Q,(m,m-1)}^{(2)} \quad (1.26)$$

où δ_{iso} , $\omega_Q^{(1)}$ et $\omega_Q^{(2)}$ sont respectivement les contributions de déplacement chimique isotrope (Zeeman), de l'interaction quadrupolaire du premier et du second ordre. Ces dernières n'affectent pas de la même manière les différentes transitions (Figure 1.5). En effet, les transitions symétriques ($-m \leftrightarrow m$), dont la transition centrale ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$), ne sont pas affectées par l'interaction quadrupolaire au premier ordre. Les transitions satellites, qui sont elles affectées par le premier ordre, sont souvent trop large pour être observées dans les conditions d'un échantillon de poudre statique. Elles sont généralement cachées dans la ligne de base.

Dans l'hypothèse d'un champ RF fort ($\omega_{RF} \gg \omega_Q$), il est possible de manipuler la transition centrale comme un spin 1/2. Le spectre statique d'un noyau quadrupolaire est alors uniquement composé de l'élargissement du second ordre. À partir de la forme de raie statique, il est théoriquement possible de déterminer les paramètres de l'interaction quadrupolaire (Figure 1.6). Dans la pratique, d'autres élargissements anisotropes viennent complexifier le spectre, notamment l'interaction dipolaire.

¹²De façon générale, il existe $2I + 1 - p$ cohérences p-quanta (cf. Annexe A).

1.2.3 Interaction de couplage dipolaire

Un système de spins interagit à travers l'espace par l'intermédiaire du couplage magnétique dipole-dipole : c'est *l'interaction dipolaire*.

Classiquement, l'énergie d'interaction entre deux dipôles magnétiques $\boldsymbol{\mu}_1$ et $\boldsymbol{\mu}_2$ distants de r est donnée par

$$U = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right) \quad (1.27)$$

Dans une représentation tensorielle, l'Hamiltonien de spin de l'interaction s'écrit,

$$H_D = \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{I}_2 \quad (1.28)$$

avec

$$\mathbf{D} = \frac{1}{r^3} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

Le tenseur \mathbf{D} est symétrique et de trace nulle. L'interaction n'a pas de caractère isotrope et l'anisotropie est caractérisé par le seul angle défini par le vecteur reliant les deux spins et le champ magnétique extérieur \mathbf{B}_0 . Le seul paramètre structural qui caractérise cette interaction est le paramètre r , c'est-à-dire la distance inter-nucléaire. L'intensité de l'interaction est inversement proportionnelle au cube de cette distance. Cette interaction permet donc d'accéder à la proximité entre différents noyaux.

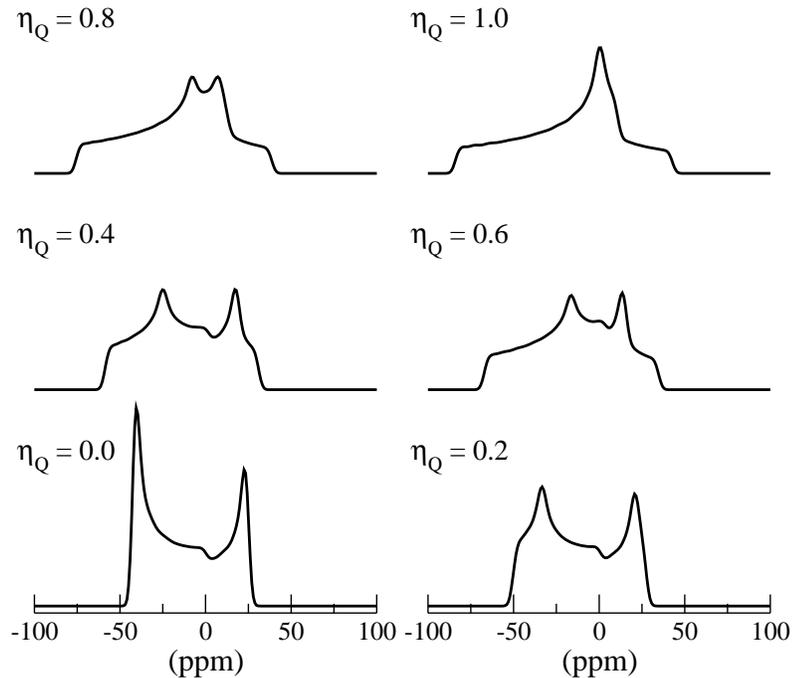


FIG. 1.6 – Forme de raie théorique de la transition centrale, soumis à l'élargissement quadrupolaire, pour différentes valeurs de η_Q . $C_Q = 5$ MHz.

En liquide, cette interaction est en moyenne nulle du fait du mouvement Brownien incessant. En solide, elle est responsable de l'élargissement des spectres (Figure 1.7).

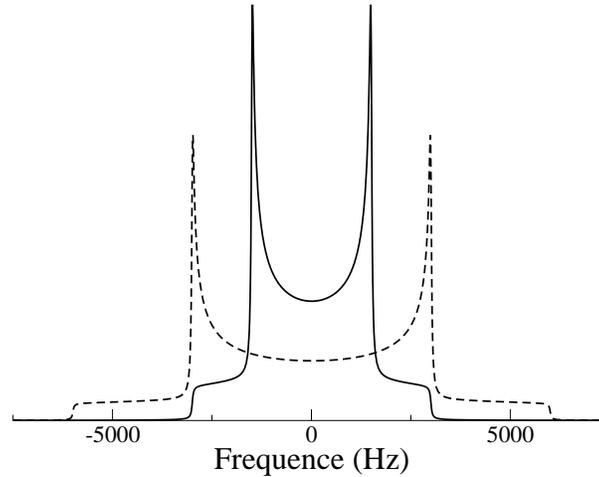


FIG. 1.7 – Forme théorique de l'interaction dipolaire entre deux spins 1/2 (doublet de Pake). Pour des spins distants de r et $r\sqrt{2}$, l'intensité de l'interaction est inversement proportionnel au cube de la distance inter-nucléaire.

1.2.4 Interaction de couplage spin-spin indirect (couplage J)

L'interaction de couplage J est un couplage spin-spin indirect par l'intermédiaire de la structure électronique. L'Hamiltonien de spin est de la forme

$$H_J = \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{J} \cdot \mathbf{I}_2 \quad (1.30)$$

Le couplage indirect est une interaction anisotrope, cependant expérimentalement seul le terme scalaire J est observable. Cette interaction est responsable de la structure en multiplet des spectres observée en liquide et permet d'accéder à la connectivité des noyaux, à travers les liaisons, en solide.

Malgré sa faible intensité, le couplage J, peut, dans certains cas, être observé directement sur des acquisitions à 1D [29, 79]

1.3 RMN haute résolution

L'ensemble des interactions que nous venons de présenter peuvent bien évidemment intervenir en même temps. D'autre part, les interactions dépendent fortement de l'orientation des tenseurs par rapport au champ statique. En conséquence, les spectres RMN de poudres (i.e. présentant toutes les orientations de tenseurs par rapport au champ statique) peuvent rapidement devenir très complexes. Ces contributions de formes et de largeurs de raies différentes s'additionnent et ne permettent pas leurs caractérisations individuelles.

Dès ses débuts, les développements en RMN des solides ont concerné l'augmentation de la résolution des spectres expérimentaux. On peut distinguer deux phases à ce développement qui se chevauchent chronologiquement : (i) la volonté d'éliminer le caractère anisotrope des interactions (MAS, DOR, DAS, MQMAS, STMAS...); et (ii) la volonté de réintroduire les interactions dans le but d'utiliser leurs propriétés de caractérisation structurale (CP, REDOR, INADEQUATE, HSQC, HMQC, FS-J-RES...). Cependant, une technique est aujourd'hui incontournable, c'est la rotation à l'angle magique (ou MAS : *Magic Angle Spinning*). En effet, elle permet à la fois d'éliminer le caractère anisotrope des interactions, mais elle s'avère également essentielle pour permettre leur réintroduction contrôlée (ou recouplage).

Après une rapide présentation du formalisme nécessaire à leur compréhension, nous allons maintenant présenter différentes expériences et techniques de RMN haute résolution, notamment celles utilisées pour l'étude des noyaux quadrupolaires.

1.3.1 Quelques aspects du formalisme

Comme nous l'avons déjà discuté, les différentes interactions sont des perturbations de l'interaction Zeeman dominante. L'Hamiltonien total d'un système de spins est la somme de l'Hamiltonien Zeeman et des Hamiltoniens perturbatifs pour chaque interaction :

$$H = H_z + \sum_{\lambda=CS,D,Q} H_\lambda \quad (1.31)$$

Sans entrer dans le détail du formalisme, par ailleurs largement discuté [80,81], tous les Hamiltoniens de spin H_λ peuvent s'exprimer sous la forme d'une somme de produits de tenseurs en coordonnées sphériques. Cette représentation facilite les nombreux changements de référentiels. C'est également la base naturelle pour décrire les rotations dans l'espace des spins. Quelque soit l'interaction λ , on l'exprime sous la forme

$$H_\lambda = C^\lambda \sum_{l=0,2} \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l,-m}^\lambda(\Omega) T_{l,m}^\lambda \quad (1.32)$$

où la constante C^λ dépend de l'interaction et des propriétés du noyau. $R_{l,m}^\lambda(\Omega)$ et $T_{l,m}^\lambda$ sont respectivement les tenseurs irréductibles sphériques d'espace d'orientation $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ et les tenseurs irréductibles de « spin », de rang l et d'ordre m . Cette séparation des contributions d'espace et de spins est à la base des principales avancées en RMN du solide.

Dans cette notation, les contributions isotrope et anisotrope sont séparées. Les parties isotropes sont définies par les tenseurs de rang 0 ($l = 0$); les parties anisotropes par des tenseurs de rang 2 ($l = 2$).

Développement du premier ordre Le développement au premier ordre se réduit à la recherche des termes $T_{l,m}^\lambda$ qui commutent avec l'Hamiltonien Zeeman, c'est à dire l'opérateur I_z . D'après les règles de commutations appliqués aux tenseurs sphériques $T_{l,m}^\lambda$, seuls les termes $T_{0,0}$ et $T_{2,0}$ interviennent.

L'équation (1.32) se réduit alors au premier ordre :

$$H_\lambda^{(1)} = C^\lambda \left(R_{0,0}^\lambda T_{0,0}^\lambda + R_{2,0}^\lambda T_{2,0}^\lambda \right) \quad (1.33)$$

Seule l'interaction de déplacement chimique possède une contribution isotrope au premier ordre. La partie anisotrope des interactions, responsable de l'élargissement des spectres, est contenue dans le terme $R_{2,0}^\lambda T_{2,0}^\lambda$. À ce stade, on comprend que l'annulation des termes d'anisotropie du premier ordre passe par une manipulation du terme d'espace $R_{2,0}^\lambda$ ou par une manipulation du terme de spin $T_{2,0}^\lambda$. Pour cette dernière, on peut citer l'élaboration de l'expérience historique WAHUA de Waugh, Huber et Haeberlen [82] pour annuler l'anisotropie de l'interaction dipolaire du premier ordre par manipulation de spins.

Développement du second ordre Du fait de son intensité (de l'ordre du MHz), l'interaction quadrupolaire doit être développée jusqu'au second ordre. De plus, le premier ordre n'affecte pas la transition centrale de l'interaction quadrupolaire. Il ne suffit donc pas à expliquer les élargissements observés expérimentalement.

Le développement au second ordre peut être réalisé par développement perturbatif de Rayleigh-Schrödinger. On arrive alors, à la forme simplifiée [74]

$$H_Q^{(2)} \propto \frac{(C_Q)^2}{\omega_0} \left(A_0(m) R_{0,0}^Q + A_2(m) R_{2,0}^Q + A_4(m) R_{4,0}^Q \right) \quad (1.34)$$

Les termes A_0 , A_2 et A_4 sont des termes de spins, mélangeant des tenseurs de rang 3 et de rang 1. Les tenseurs sphériques $R_{l,0}^Q$ sont des tenseurs d'espace. Le premier terme nous apprend que l'interaction quadrupolaire présente une partie isotrope au second ordre $R_{0,0}^Q$, l'anisotropie du second ordre est elle portée par des tenseurs spatiaux de rang 2 ($R_{2,0}^Q$) et de rang 4 ($R_{4,0}^Q$). Comme dans le cas du développement au premier ordre, il existe deux façons d'annuler la partie anisotrope du second ordre (quadrupolaire) : (i) soit en manipulant les spins (A_i), (ii) soit en agissant sur la partie spatiale ($R_{l,0}$). On remarquera que l'annulation de l'anisotropie quadrupolaire du premier ordre à travers le tenseur d'espace, annule également le deuxième terme de l'équation (1.34). On notera également que l'interaction quadrupolaire du second ordre est inversement proportionnelle à la fréquence de Larmor (i.e. au champ du spectromètre). Une façon d'augmenter la résolution des noyaux quadrupolaires est donc d'utiliser des champs statiques de plus en plus intenses.

Le développement perturbatif des interactions représentées sous forme de tenseur sphérique permet de séparer les termes d'espace des termes de spin. Les différentes méthodes de

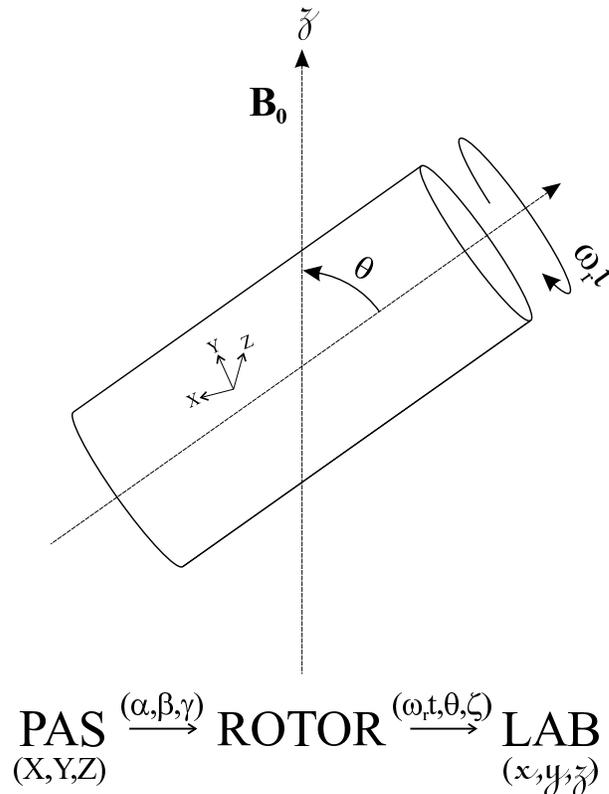


FIG. 1.8 – Représentation schématique de la rotation à l’angle magique. L’échantillon placé dans un rotor, faisant un angle $\theta \sim 54.7^\circ$ par rapport au champ statique, tourne à une fréquence angulaire ω_r .

haute-résolution des noyaux quadrupolaires se réduisent à l’annulation de ces deux types de contributions : par l’espace (MAS, DOR, DAS ...) et/ou par les « spins » (MQMAS, STMAS ...)

1.3.2 Rotation à l’angle Magique - MAS

En 1959, Andrew et al. [3] ont montré que l’élargissement dipolaire anisotrope pouvait être annulé en tournant l’échantillon sur un axe incliné d’un angle particulier par rapport au champ statique, appelé depuis « angle magique ». Cette observation expérimentale est le résultat de la « manipulation » des tenseurs d’espaces $R_{2,0}^\lambda$ du premier ordre et second ordre.

Lorsque l’on fait tourner un échantillon placé à un angle θ par rapport au champ statique (Figure 1.8), les tenseurs d’espaces de rang l , $R_{l,0}$, des interactions (au premier et second ordre) sont proportionnelles aux polynômes de Legendre $P_l(\cos \theta)$ d’ordre l (Figure 1.9). Pour une valeur particulière de $\theta \sim 54.7^\circ$ (i.e. la racine du polynôme de Legendre de rang 2), les interactions du premier ordre (relation (1.33)) se réduisent à leurs contributions isotropes dans le cas du déplacement chimique ou sont complètement

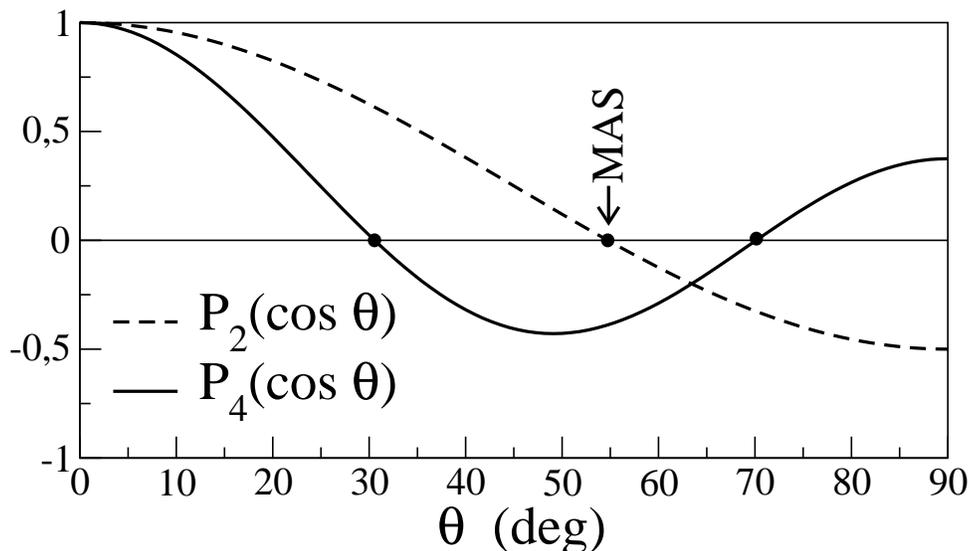


FIG. 1.9 – Représentation des polynômes de Legendre d’ordre 2 et 4. La racine du polynôme d’ordre 2 est appelée : « angle magique » (MAS).

annulées dans le cas de l’interaction dipolaire et quadrupolaire.

$$H_{\lambda}^{(1)} = C^{\lambda} R_{0,0}^{\lambda} T_{0,0}^{\lambda} \quad (1.35)$$

En théorie, les termes anisotropes sont totalement annulés pour des vitesses de rotation infinies. Dans la pratique, la fréquence de rotation (ω_r) doit être de l’ordre de grandeur de l’anisotropie qu’elle doit annuler. Pour des valeurs intermédiaires de vitesse de rotation, les différentes composantes sont modulées par le MAS, et on observe alors des bandes de rotation, autour de la composante isotrope, espacées par la fréquence de rotation (Figure 1.10). Les développements technologiques permettent actuellement d’atteindre de très hautes vitesses de rotation. (vitesse maximale en 2009 ~ 70 kHz).

Malgré cela, le MAS ne permet pas d’annuler complètement l’anisotropie de l’interaction quadrupolaire du second ordre. En effet, parce que les polynômes de Legendre d’ordre de 2 et 4 n’ont pas de racines en commun (Figure 1.9), l’interaction quadrupolaire du second ordre possède toujours une contribution anisotrope sous l’effet du MAS :

$$H_Q^{(2)} \propto \frac{(C_Q)^2}{\omega_0} \left(A_0 R_{0,0}^Q + A_4 R_{4,0}^Q \right) \quad (1.36)$$

Cependant, l’interaction quadrupolaire du second ordre est largement réduite (environ 60%) sous l’effet du MAS et la symétrie du tenseur EFG peut être déterminée par une forme de raie caractéristique (Figure 1.11(a)). Il faut noter que le MAS n’est pas la valeur qui compense de façon optimale les termes anisotropes du second ordre. Il est possible de séparer les différentes contributions anisotropes de la transition centrale de l’interaction quadrupolaire, en faisant varier l’angle de rotation θ (VAS : *Variable Angle Spinning*) [83].

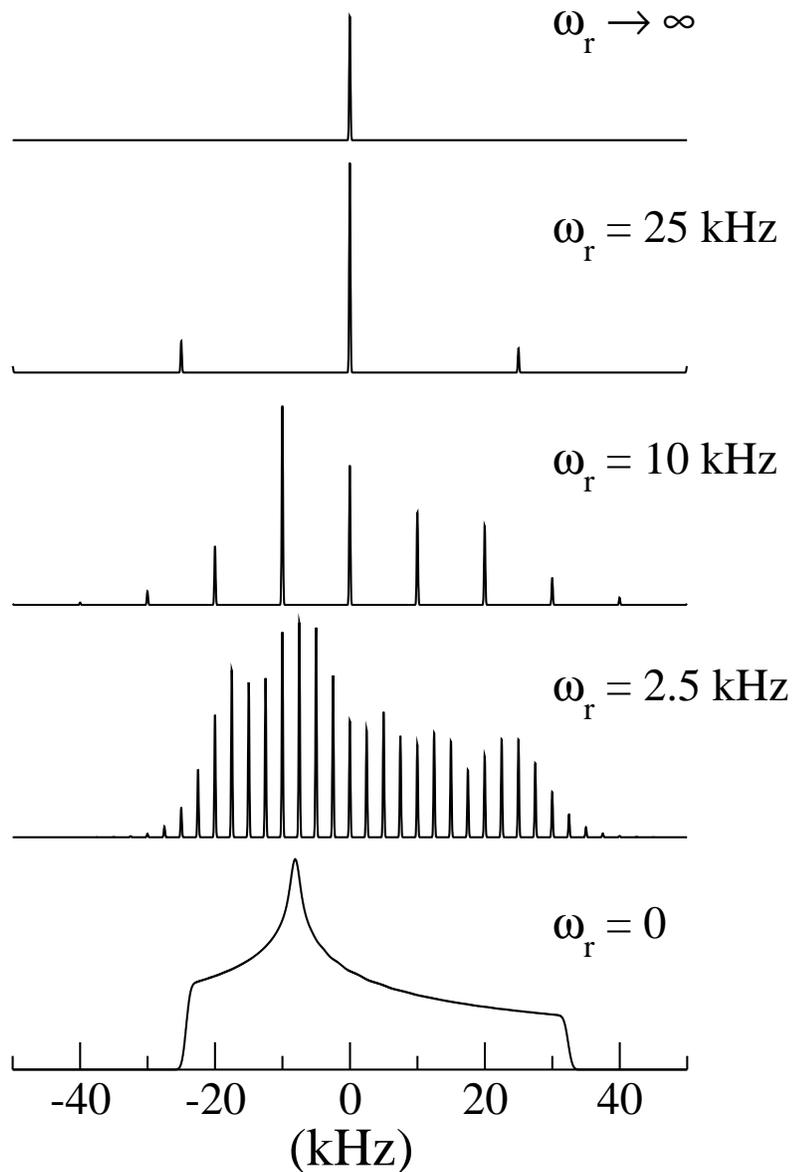
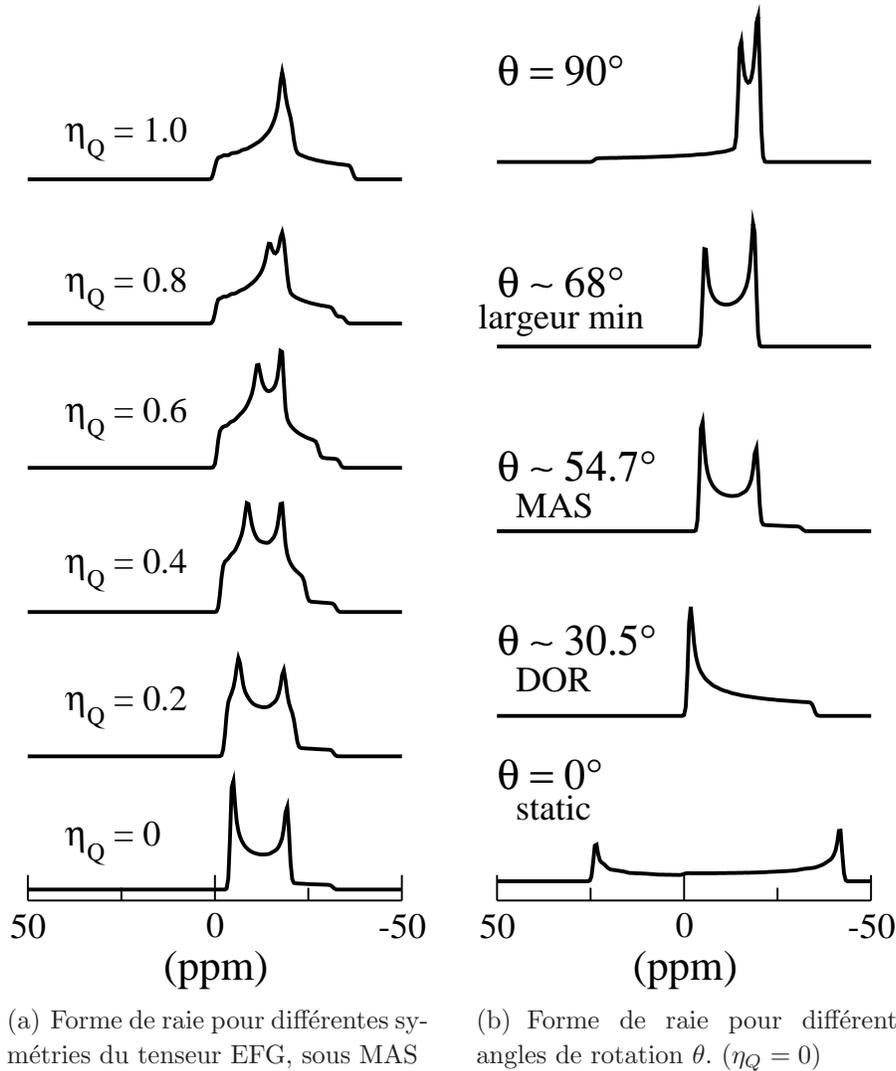


FIG. 1.10 – Effet de la rotation à l’angle magique sur l’interaction de déplacement chimique anisotrope, pour différentes fréquences de rotation comprises entre $\omega_r = 0$ (spectre statique) et $\omega_r = \infty$ (spectre totalement isotrope). Paramètres $\sigma_{iso} = 0$, $\Delta_{CS} = 100 \text{ ppm}$, $\eta_{CS} = 0.5$, $B_0 = 18.8 \text{ T}$.

Dans le cas où θ correspond à l’angle magique, l’anisotropie de la transition centrale provient du terme d’ordre 4. Pour $\theta \sim 30.5^\circ$ ou 70.1° , elle ne dépend uniquement que du terme d’ordre 2. Pour une symétrie donnée du tenseur EFG (i.e. η_Q), il existe une valeur de l’angle qui compense ces différentes contributions de façon optimale [84] (Figure 1.11(b)).

En conclusion, il est impossible d’annuler en même temps l’anisotropie du premier et du second ordre avec la manipulation spatiale d’un seul angle de rotation. Une généralisation de la rotation à l’angle magique est nécessaire pour obtenir un spectre haute-résolution dans le cas des noyaux quadrupolaires.



(a) Forme de raie pour différentes symétries du tenseur EFG, sous MAS

(b) Forme de raie pour différents angles de rotation θ . ($\eta_Q = 0$)

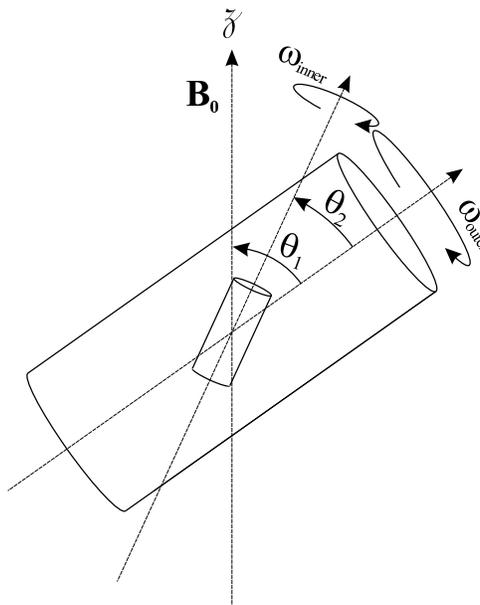
FIG. 1.11 – Forme de raie théorique de l'interaction du second ordre quadrupolaire en rotation. ($C_Q = 5\text{MHz}$)

1.3.3 Haute résolution des noyaux quadrupolaires

Nous venons de voir que la rotation à l'angle magique autour d'un seul angle ne permet pas d'éliminer complètement l'anisotropie de l'interaction quadrupolaire au second ordre. Si les différents paramètres de l'interaction quadrupolaire peuvent être facilement déterminés à partir d'une expérience MAS, celle-ci reste insuffisante dans le cas où l'échantillon présente plusieurs sites dont les résonances se superposent (nous verrons quelques exemples au chapitre 4 sur des composés cristallins - cf. Figure 4.1).

Les développements en RMN haute résolution des noyaux quadrupolaires ont abouti à la conception de plusieurs expériences, que ce soit à travers les développements technologiques pour la manipulation spatiale généralisant la technique MAS (DOR, DAS), ou bien les développements méthodologiques pour la manipulation de spins (MQMAS, ST-

FIG. 1.12 – Représentation schématique de la méthode DOR. Cette méthode combine la rotation d'un rotor externe, tournant à un angle θ_1 (tel que $P_2(\cos \theta_1) = 0$), contenant un rotor interne qui tourne autour d'un angle θ_2 (tel que $P_4(\cos \theta_2) = 0$).



MAS). Dans cette partie, nous présenterons rapidement ces principales techniques ainsi que les avantages et inconvénients de leur utilisation. Nous insisterons principalement sur les aspects complémentaires des techniques DAS et MQMAS, notamment pour l'étude des distributions de paramètres RMN.

1.3.3.1 Manipulation des termes d'espaces - DOR et DAS

Intuitivement, une façon de généraliser la méthode MAS est d'utiliser deux angles de rotation. C'est la méthode de double rotation ou DOR (*DOuble Rotation*) [85]. Cette méthode consiste à utiliser deux angles de rotation autour de deux axes θ_1 et θ_2 tels que $P_2(\cos \theta_1) = P_4(\cos \theta_2) = 0$. Le résultat de l'expérience est donné sur une seule dimension totalement isotrope et à l'instar de la méthode MAS, les spectres sont quantitatifs [86]. Cette méthode est cependant difficile à mettre en place. La difficulté technique provient du fait que l'échantillon est mis en rotation dans un rotor contenu lui-même dans un rotor externe lui aussi en rotation (Figure 1.12). Ceci ne permet pas d'atteindre de grande vitesse de rotation ($\sim 2\text{kHz}$ pour le rotor externe). À bas champ, les bandes de rotation peuvent masquer les résonances isotropes.

Il existe une deuxième méthode qui combine la rotation autour de deux angles ainsi que les propriétés des expériences à deux dimensions (cf. Annexe A). C'est la méthode DAS (*Dynamic-Angle Spinning*) [87–89]. Cette fois, les deux angles sont utilisés successivement de telle sorte que les effets de P_2 et P_4 se compensent. L'échantillon tourne durant une durée t_1 autour d'un axe de rotation d'angle θ_1 . L'aimantation est alors « stockée » le long de l'axe O_z (i.e. les cohérences 0-quanta) durant le basculement de l'orientation vers un angle θ_2 . À cet angle de rotation, le signal est ensuite détecté. L'expérience est schématisée par la séquence et le chemin de cohérence représentés par la figure 1.13(a). Les deux angles sont choisis pour respecter le système d'équations suivant :

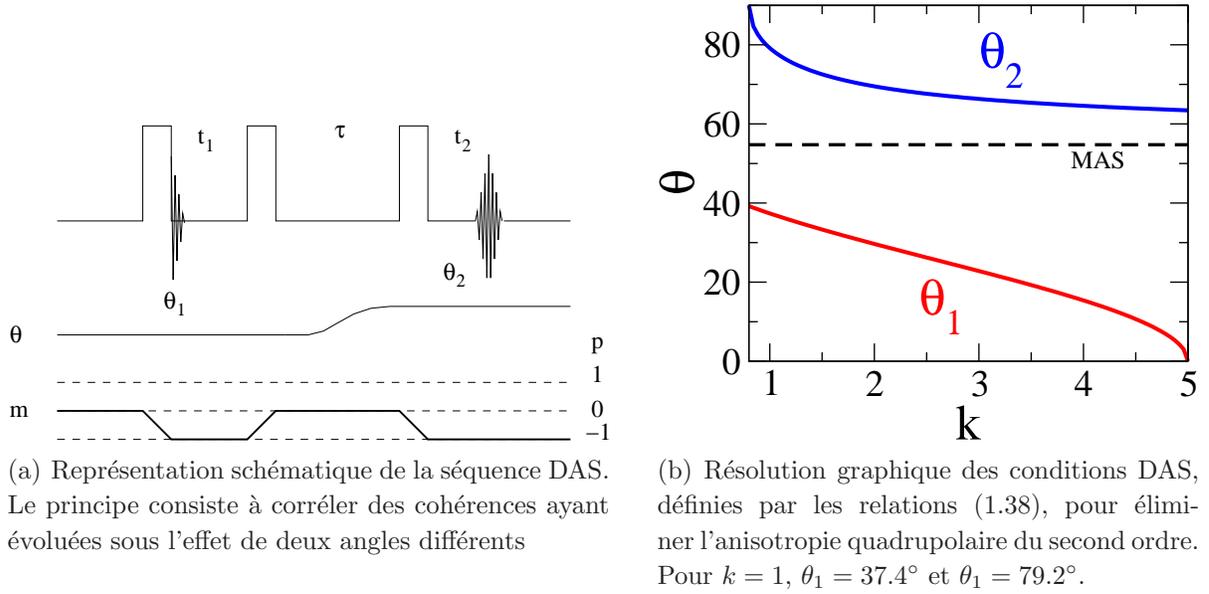


FIG. 1.13 – Représentation schématique de la séquence DAS. Le principe consiste à corrélérer des cohérences ayant évoluées sous l'effet de deux angles différents

$$\begin{aligned} P_2(\cos \theta_1)t_1 + P_2(\cos \theta_2)t_2 &= 0 \\ P_4(\cos \theta_1)t_1 + P_4(\cos \theta_2)t_2 &= 0 \end{aligned} \quad (1.37)$$

avec $t_1, t_2 \geq 0$. Le couple (θ_1, θ_2) doit respecter les conditions suivantes :

$$\frac{P_2(\cos \theta_1)}{P_2(\cos \theta_2)} = \frac{P_4(\cos \theta_1)}{P_4(\cos \theta_2)} = -\frac{t_2}{t_1} = -k \quad \text{avec } k > 0 \quad (1.38)$$

Une valeur de k détermine le couple d'angle θ_1, θ_2 (Figure 1.13(b)). C'est au temps $t_2 = kt_1$ que les effets anisotropes de rang 2 et de rang 4 se compensent au sommet de l'écho. On représente le résultat de l'expérience sur un spectre 2D corrélant la dimension anisotrope et la dimension isotrope. L'avantage principal de la séquence DAS est qu'elle est quantitative et qu'elle peut être utilisée pour de grandes valeurs de ν_Q [90].

On trouvera une description plus détaillée de cette technique dans l'article de revue bibliographique de Grandinetti [90]. L'auteur y présente les différentes séquences et cyclage de phases des variantes de la séquence DAS. Il discute notamment du choix des valeurs des angles θ_1 et θ_2 , ainsi que de l'augmentation de résolution apportée par l'utilisation d'un troisième angle de rotation à l'angle magique pour annuler totalement les anisotropies de déplacement chimique et dipolaire introduites pendant les évolutions aux angles θ_1 et θ_2 .

Dans la pratique, la vitesse de réorientation de l'angle de rotation pendant le temps τ est le facteur le plus limitant. Actuellement, il ne peut être inférieur à quelques dizaines de millisecondes, ce qui limite la technique aux noyaux ayant des temps de relaxation en T_1 long, les cohérences 0-quanta devant être conservées pendant le temps de stockage. Les

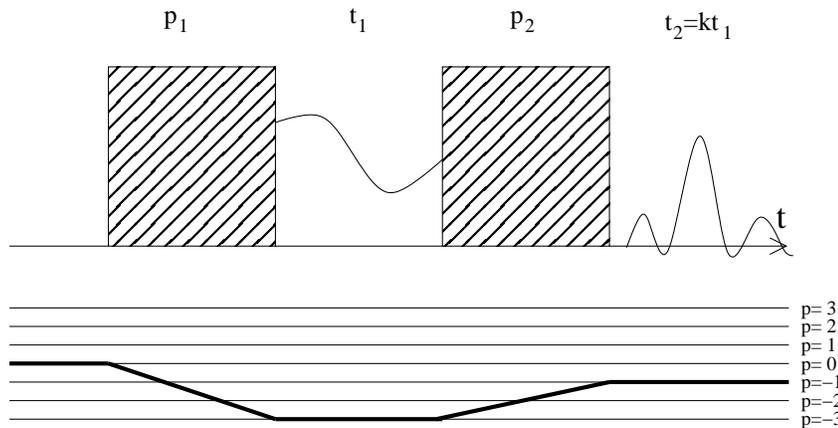


FIG. 1.14 – Représentation schématique de l'expérience MQMAS. Le principe consiste à corréler une cohérence multiquanta MQ avec une cohérence -1.

noyaux ^{27}Al ou ^{23}Na sont par exemple mal adaptés à l'utilisation du DAS, contrairement à l'oxygène-17 [36, 91].

Ces facteurs limitants sont la raison pour laquelle peu d'équipes de recherche utilisent la technique DAS pour l'étude des noyaux quadrupolaires et par conséquent les exemples dans la littérature sont rares.

1.3.3.2 Manipulation des termes de spins - MQMAS

Depuis son introduction en 1995 par Frydman et al. [5, 6], la séquence MQMAS (*Multiple-Quantum Magic Angle Spinning*) est devenue incontournable pour l'étude des noyaux quadrupolaires. Ceci est essentiellement dû à la simplicité de sa mise en oeuvre comparativement aux méthodes DOR, DAS présentées précédemment.

Tout d'abord, elle n'utilise que le seul angle de rotation MAS qui annule l'ensemble des anisotropies de rang deux (du premier et du second ordre). Ensuite, l'annulation de l'anisotropie du second ordre se fait, à l'image de la séquence DAS, par la corrélation d'une cohérence Multi-Quanta (MQ) avec une cohérence 1Q. Ces cohérences évoluent à deux temps d'évolutions différents pour que les termes de spins de rang 4, $A_4(m)$ de l'équation (1.36), respectent la condition :

$$A_4(p)t_1 + A_4(-1)t_2 = 0 \quad (1.39)$$

Comme $t_1, t_2 > 0$, la cohérence p est sélectionnée de telle sorte que $A_4(p)$ et $A_4(-1)$ soient de signes opposés. Le sommet de l'écho se forme au temps $t_2 = kt_1$ avec $k = |A_4(p)/A_4(-1)|$. La dimension isotrope est alors le long de la direction $t_2 = kt_1$ sur le signal 2D de la séquence MQMAS (Figure 1.14).

Généralement, on représente le spectre 2D avec une dimension anisotrope (MAS) corrélée à une dimension totalement isotrope. Cependant, le spectre brut d'une expérience MQMAS présente une dimension MQ. Pour obtenir la dimension isotrope, on applique

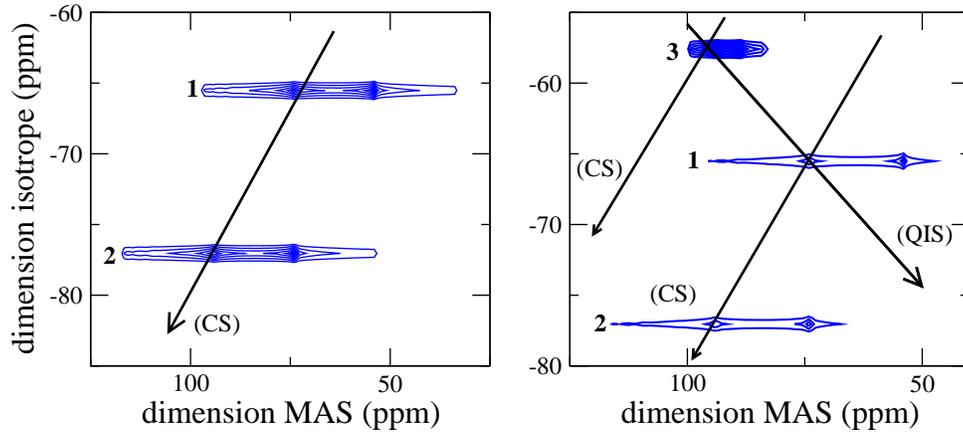


FIG. 1.15 – Direction de l'évolution du déplacement chimique (CS) et de déplacement quadrupolaire isotrope (QIS) sur un spectre 2D 3QMAS, $I = 5/2$ $B_0 = 18.8T$. $k_1 = -17/31$ et $k_2 = -10/31$ (équation (1.40)). Paramètres du site 1 : $\delta_{iso} = 100$ ppm, $C_Q = 8$ MHz. site 2 : $\delta_{iso} = 120$ ppm, $C_Q = 8$ MHz. site 3 : $\delta_{iso} = 100$ ppm, $C_Q = 4$ MHz. Pour tous $\eta_Q = 0.5$

un post-traitement, appelé méthode de cisaillement (« *shearing* »), pour considérer la direction $\omega_2 = k\omega_1$ comme l'axe isotrope d'un nouveau repère. La lecture d'un spectre 2D dépend alors de l'orientation des directions de distribution de déplacements chimiques (CS) et de déplacement quadrupolaire isotrope (QIS) (cf. Figure 1.15). La valeur du déplacement isotrope observée sur la dimension ω_2 est alors donnée par :

$$\delta_{ISO} = k_1\delta_{CS} - k_2\delta_{QIS} \quad (1.40)$$

où k_1 et k_2 dépendent du spin du noyau et de l'ordre de la cohérence excitée. δ_{QIS} est le déplacement quadrupolaire isotrope¹³, et δ_{CS} est le déplacement chimique isotrope (également noté δ_{iso}). On trouvera plus de détails dans la littérature, notamment le travail de P. Man qui compare les différentes conventions pour la méthode de cisaillement [92].

Des différentes améliorations de l'expérience originelle, la plus utilisée est la méthode Z-filter [93]. Cette expérience consiste à enregistrer deux chemins de cohérences symétriques en les transférant vers les cohérences 0-quanta avant de les observer.

Le principal inconvénient de l'expérience MQMAS est qu'elle n'est pas quantitative. En effet, l'excitation et le transfert de la cohérence multiquanta, qui nécessitent un champ RF intense, dépend de l'interaction quadrupolaire par l'intermédiaire de ν_Q ($\propto C_Q$). Pour illustrer ceci, nous avons représenté sur la figure 1.16, le profil d'excitation théorique de la séquence Z-filter pour un noyau de spin 5/2. On se rapportera à l'étude complète de ces profils d'excitation au chapitre 4 de [94], pour obtenir les valeurs optimales des différentes impulsions. La prise en compte des effets d'impulsion est alors nécessaire pour quantitativement simuler un spectre MQMAS. Dans la pratique, on considère que l'intensité

¹³ δ_{QIS} est proportionnel à $(P_Q/B_0)^2$.

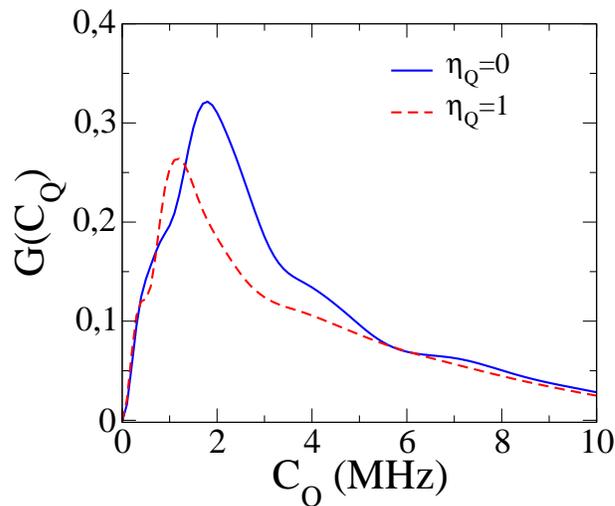


FIG. 1.16 – Exemple de profil d'excitation de la séquence 3QMAS z-filter en fonction de C_Q pour un spin $5/2$ (ex : ^{17}O)

des sites de C_Q proches peuvent être comparés. Dans le cas de distributions des paramètres RMN, les effets d'impulsions peuvent être plus facilement introduits en prenant en compte explicitement une fonction $G(\nu_Q)$ pondérant les différents signaux individuelles (cf. Annexe B).

On notera également, que l'efficacité d'excitation des cohérences multi-quanta diminue avec son ordre. C'est pourquoi, les noyaux quadrupolaires de spin $I > 3/2$ sont généralement étudiés par des séquences 3QMAS.

Dans la même famille d'expériences, on notera le développement plus récent de la séquence STMAS [95], pour laquelle ceux sont les transitions satellites qui sont utilisées de la même manière que les cohérences MQ en MQMAS. Cependant, la sensibilité de l'expérience à la valeur de l'angle magique ($\sim 0.008^\circ$) nécessite de nouveaux développements technologiques pour contrôler précisément la valeur de l'angle de rotation [96].

1.3.3.3 DAS, MQMAS et distributions de paramètres

Comme nous l'avons vu, le DAS est une technique limitée à quelques noyaux. Dans le cas de l'oxygène-17, elle est une technique de premier choix, notamment dans le cas des phases amorphes [31,36]. Les résultats importants obtenus pour ce système simple (SiO_2), nous ont amenés à nous intéresser à cette expérience.

Les expériences DAS et MQMAS peuvent en effet être complémentaires. De part leurs définitions, les déplacements isotropes observés sont totalement différents et ne dépendent pas uniquement de la valeur des paramètres RMN ($\delta_{CS}, \delta_{QIS}$). La résolution dans la dimension isotrope dépend également de la valeur des paramètres k_1 et k_2 de la relation (1.40). Wang et al. [97] établissent que pour un spin quelconque I , la résolution de la dimension isotrope de l'expérience MQMAS est meilleur que celle du DAS uniquement lorsque

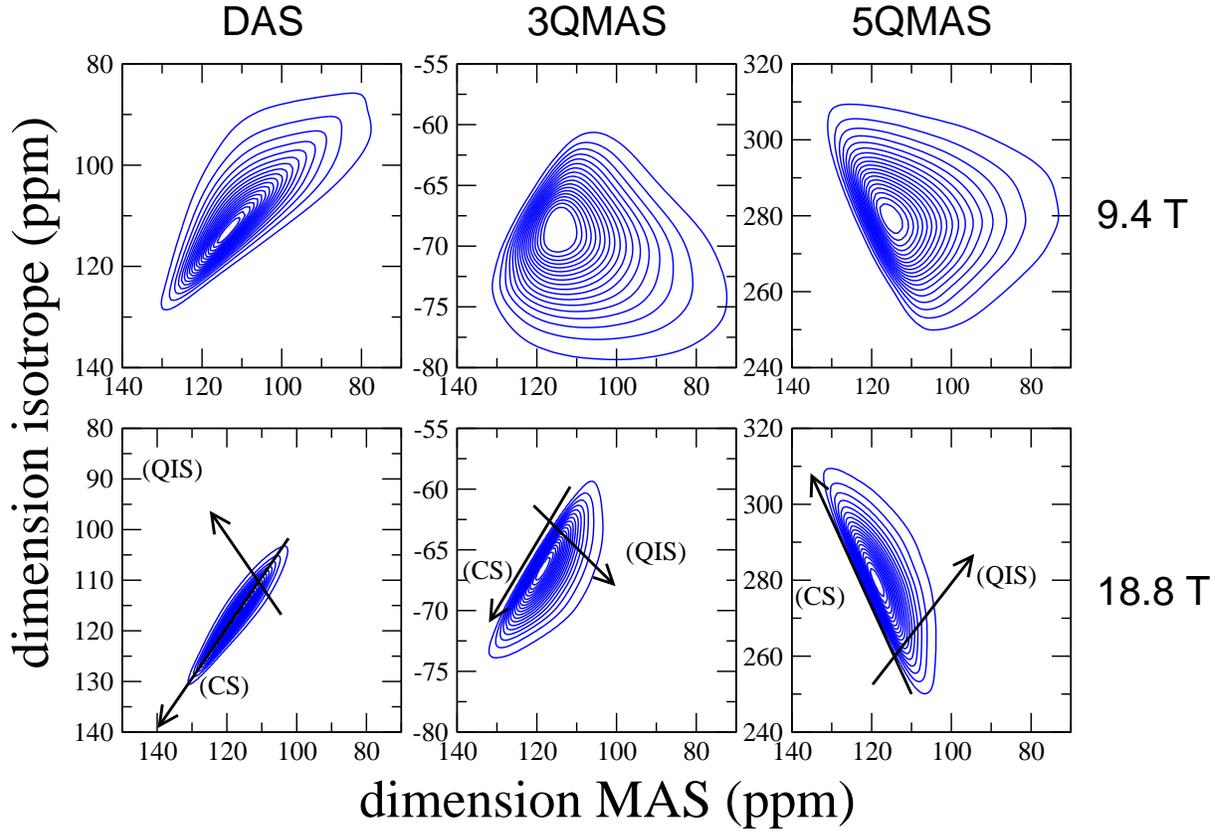


FIG. 1.17 – Simulations comparant les expériences DAS, 3QMAS et 5QMAS pour une distribution de paramètres RMN (10^4 sites) $I = 5/2$ pour deux champs statiques. Distribution gaussienne en déplacement chimique (variance : $\sigma=5$ ppm). GIM modèle pour les paramètres quadrupolaires ($\sigma_{GIM}^2=0.04$ u.a. unité de $[V_{zz}^2]$) (voir texte). On notera les différentes échelles pour la dimension isotrope.

l'on excite la cohérence $2I$ -quanta. Dans le cas de l' ^{17}O , les expériences 5QMAS étant difficilement envisageables, le DAS présentera toujours une meilleure résolution dans la dimension isotrope.

Nous allons ici observer ces différences sur des spectres théoriques de distributions de paramètres RMN ($\delta_{iso}, C_Q, \eta_Q$). La figure 1.17 présente des spectres DAS et MQMAS à deux champs différents (9.4 T et 18.8 T), pour une distribution gaussienne en déplacement chimique et une distribution GIM [98] (*Gaussian Isotropic Model*) pour les paramètres quadrupolaires d'un noyau de spin $5/2$. Cette forme de distribution, qui sera étudiée en détail au chapitre 6, est très utilisée pour la description des paramètres quadrupolaires dans des systèmes désordonnés, notamment en ^{27}Al dans le cas des aluminosilicates [99–101]. Nous l'utilisons ici comme modèle. Tout d'abord et comme attendu, l'augmentation du champ permet de réduire la dispersion dans la dimension quadrupolaire. Ensuite, on constate que les deux expériences donnent des spectres différents pour la même distribution de 10^4 sites. Le DAS donne des spectres plus étalés dans la dimension isotrope

(~ 40 ppm) que le spectre 3QMAS (~ 20 ppm). Il en est de même pour les spectres de l'expérience 5QMAS (~ 60 ppm). Cependant, on n'observe pas de différence significative sur la forme de la carte 2D du spectre 5QMAS, comparativement à l'expérience 3QMAS. On observe par conséquent la complémentarité des expériences de haute-résolution des noyaux quadripolaires, ceci même en utilisant un modèle simple de distribution. Cette complémentarité sera d'autant plus mise en évidence au chapitre 6 lorsque nous introduirons le modèle de Czjzek étendu.

1.4 Conclusion

Nous venons de présenter les principaux concepts de la RMN des solides, ainsi que les différentes interactions et les paramètres qui les définissent. Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons principalement à la RMN des noyaux quadripolaires. Dans le cas de l'oxygène-17, les techniques DAS et MQMAS sont celles qui permettent au mieux de caractériser quantitativement l'interaction quadripolaire, source d'information structurale. La complémentarité des séquences DAS et MQMAS est révélée dans le cas de distributions de paramètres RMN ($\delta_{iso}, C_Q, \eta_Q$).

Chapitre 2

De la structure électronique aux paramètres RMN

Sommaire

2.1	Introduction au problème électronique	40
2.2	Méthodes de calculs électroniques	42
2.2.1	Hartre-Fock et post-Hartree-Fock	42
2.2.2	Théorie de la fonctionnelle de densité	44
2.2.3	Conclusion sur les méthodes de calculs électroniques	47
2.3	La DFT dans la pratique	48
2.3.1	Orbitales atomiques - Système isolé	48
2.3.2	Ondes planes - Système Périodique	50
2.3.3	Approche pseudo-potentiel	51
2.4	Calculs des paramètres RMN	54
2.4.1	Calculs du tenseur d'écrantage magnétique	55
2.4.2	Calcul du tenseur de gradient de champ électrique (EFG)	58
2.4.3	Calcul du couplage scalaire spin-spin	58
2.5	Conclusion	58

Ce chapitre se veut être une introduction au problème électronique et au calcul des paramètres RMN. Seules les idées générales seront détaillées. Leur mise en oeuvre, qui est à l'origine d'un grand nombre de méthodes sophistiquées et de multiples variantes, ne peuvent pas trouver leur place dans un chapitre d'introduction. Nous insisterons essentiellement sur les paramètres importants du calcul électronique, première étape pour le calcul des paramètres RMN.

2.1 Introduction au problème électronique

Les propriétés macroscopiques des matériaux sont intimement liés à leurs propriétés microscopiques. L'échelle microscopique, pour ses propriétés chimiques, est essentiellement régit par la structure électronique de la matière. Le formalisme général, pour la résolution de ce problème, est la mécanique quantique appliqué aux électrons et aux noyaux. L'Hamiltonien du système s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\
 & + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

avec e la charge élémentaire, m la masse de l'électron, M_I la masse du noyau I , et où \mathbf{R}_I ($I = 1, \dots, P$) est l'ensemble des P coordonnées nucléaires, et \mathbf{r}_i ($i = 1, \dots, N$) est l'ensemble des N coordonnées électroniques. Toutes les propriétés sont contenues dans la fonction d'onde totale obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

$$H\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathcal{E}_n \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \tag{2.2}$$

où \mathcal{E}_n et Ψ_n sont respectivement les valeurs propres d'énergie et les vecteurs propres (ou fonctions d'ondes) du système. Dans la pratique, ce problème est presque impossible à traiter complètement. Seuls quelques cas peuvent être traité de façon analytique (l'atome d'hydrogène ou la molécule H_2^+). Les solutions numériques exactes sont mêmes limitées qu'à quelques systèmes de petites tailles. La particularité du problème électronique réside dans l'utilisation des meilleurs approximations pour rendre le calcul possible pour des systèmes de grandes tailles.

Cependant, des approximations générales peuvent d'ors et déjà être rapportées. En effet, comme nous l'avons vu au premier chapitre, la matière à l'échelle microscopique, n'est pas soumise uniquement aux niveaux d'énergies « électroniques ». L'énergie peut être beaucoup plus finement « quantifié » en considérant les noyaux, que ce soit par les niveaux vibrationnelles (E_v), rotationnelles (E_r) ou de spins nucléaires (E_s). Comparativement à l'énergie électronique (E_e), on peut classer ces niveaux par leurs ordres de grandeurs :

$$E_s \ll E_r \ll E_v \ll E_e \tag{2.3}$$

Par exemple pour une molécule de N_2 , la première excitation électronique est à 7.5 eV (rayon X), le premier niveau vibrationnel est à 300 meV (IR proche), le niveau rotationnel est lui à 0.5 meV (micro-onde, THz), alors que le niveau de spin est dans la région

des ondes radio soit de l'ordre du μeV . Cette différence d'ordre de grandeur justifie *l'approximation adiabatique*. Cette approximation consiste à considérer que toutes ces contributions sont découplées et n'ont aucune influence sur la structure électronique [102]¹⁴. Il est alors possible de traiter le problème électronique indépendamment des autres degrés de liberté du problème quantique complet.

Une autre approximation, dite approximation de Born-Oppenheimer [103], consiste à traiter les noyaux comme étant des particules classiques, la position des noyaux devenant un paramètre du calcul électronique. Par la suite, nous considérons également que la structure électronique est non-relativiste. Le caractère relativiste affecte d'avantage les états-électroniques des atomes lourds. Pour le prendre en compte complètement, il faut faire appel à l'équation de Dirac¹⁵.

En conclusion, dans ces approximations générales, le problème électronique se réduit à la résolution de l'équation de Schrödinger avec un Hamiltonien H_e simplifié, en unité atomique (u.a.) ($e = 1$, $m = 1$, $\hbar = 1$)

$$H_e = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

avec

$$h_i = - \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}$$

où le premier terme de l'Hamiltonien de la relation (2.4) est la somme des opérateurs monoélectroniques d'énergie cinétique et d'énergie d'interaction "electron-noyau"; le second est la somme des opérateurs de répulsions électrostatiques entre électrons.

Dans un premier temps, nous décrivons le problème électronique en lui-même. Notamment, nous mettrons l'accent sur les difficultés d'un calcul du type Hartree-Fock (HF et post-HF), pour introduire le formalisme de la DFT. Nous discuterons également des fonctions de bases d'un calcul électronique, particulièrement l'approche en ondes planes pour l'application aux systèmes étendus (i.e. cristaux et amorphes). Enfin, nous présenterons, l'approche du calcul des paramètres RMN : des développements moléculaires à la méthodologie PAW/GIPAW.

¹⁴... et réciproquement les transitions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles n'ont aucune influence sur les transitions entre états de spins nucléaires. L'influence de la structure électronique, sur la RMN, provient uniquement de son état fondamental.

¹⁵Cependant, ces effets peuvent être pris en compte en partie dans la construction des pseudo-potentiels que nous discuterons par ailleurs.

2.2 Méthodes de calculs électroniques

La détermination de l'état fondamental de la structure électronique d'un système passe par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui lui est associé :

$$H_e \Xi = \mathcal{E}_e \Xi \quad (2.5)$$

La complexité du problème vient essentiellement du terme d'interaction inter-électronique, notamment du fait que les coordonnées électronique soient corrélés par le principe de Pauli.

Il existe deux grandes familles de méthodes de calculs approchés de ce problème :

- les méthodes dites *ab-initio*, basées sur la recherche de la fonction d'onde. Elles englobent toutes les méthodes du type Hartree-Fock et post-Hartree-Fock.
- les méthodes DFT (*Density Functional Theory*), basées sur la détermination de la densité électronique du système.

2.2.1 Hartree-Fock et post-Hartree-Fock

Ce paragraphe se veut être une introduction pour dégager les points importants d'un calcul électronique. Nous insisterons essentiellement sur les aspects qui rendent ces techniques difficiles à appliquer à la détermination des paramètres RMN dans les solides. Pour une comparaison exhaustive des différentes méthodes de la famille Hartree-Fock, on s'appuyera sur la riche littérature du domaine, notamment [104].

Les méthodes *ab-initio* sont toutes liées à l'approximation qui consiste à transformer un problème à N corps en N problèmes à un corps. Ainsi la fonction d'onde totale d'un système à N électrons $\Xi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, qui couple les coordonnées d'espace et de spin de chacun des électrons, s'exprime comme le produit de N fonctions d'ondes mono-électroniques $\Psi_j(\mathbf{x}_j)$. Ceci permet de décomposer l'équation (2.5) en N équations mono-électroniques satisfait par chacune des fonctions d'ondes $\Psi_j(\mathbf{x}_j)$. Le terme de répulsions électrostatiques de repulsion entre électrons devenant un terme de type "champ moyen", c'est à dire qu'un électron donné ressent le potentiel crée par tous les autres.

Hartree-Fock Dans cette approximation la fonction d'onde d'un système Ξ est représenté par un déterminant de Slater bâti sur les N fonctions orbitales $\Psi_j(r)$, qui assure l'antisymétrie de Ξ . Ceci permet de prendre en compte un type d'interaction entre électrons, i.e. entre ceux possédant des spins parallèles, appelé terme d'échange (noté X). La résolution du problème utilise une méthode variationnelle du type champ auto-cohérent (SCF : *Self-Consistent Field*), dans lequel on optimise les orbitales mono-électronique, dont les opérateurs dépendent, à l'aide d'un algorithme itératif pour minimiser l'énergie totale.

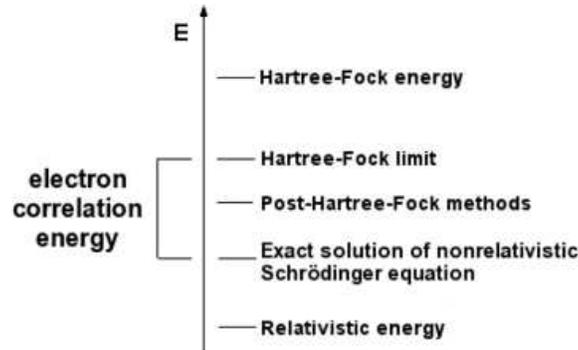


FIG. 2.1 – Limite de la méthode d’Hartree-Fock due à la non prise en compte de l’énergie de corrélation entre électrons (d’après l’encyclopédie wikipédia [63] licence GNU)

Sans entrer dans le détail du formalisme, l’énergie électronique obtenu par cette approximation est composé de trois termes :

$$E_e^{HF} = E_{T-N} + E_{e-e} + E_X \quad (2.6)$$

Le premier terme est la somme des énergies cinétiques et des interactions ion-électron, le terme E_{e-e} évalue l’interaction coulombienne entre électrons et E_X le terme d’échange qui est une conséquence de l’indiscernabilité des électrons.

Du fait de l’approximation de départ, on néglige une partie des corrélations entre électrons, celle entre électrons de spins opposés. Cette erreur sur l’énergie électronique exacte \mathcal{E}_e , appelée énergie de corrélation $E_C = \mathcal{E}_e - E_e^{HF}$, pose une limite à la précision d’un calcul par la méthode HF (Figure 2.1).

Ce terme de corrélation, qui a une faible contribution à l’énergie totale d’un système électronique, est essentiel pour le calcul quantitatif de nombreuses propriétés, dont le déplacement chimique [105, 106]

Post-Hartree-Fock Sous la dénomination post-Hartree-Fock se regroupent toutes les méthodes qui permettent d’introduire les corrélations aux calculs de type HF, en prenant en compte des configurations électroniques excitées. Ceci peut se faire en introduisant explicitement les états excités ou par des méthodes perturbatives.

On peut citer comme exemple, la méthode *d’interaction de configuration* (CI). Elle est basée sur l’idée que la méthode HF n’offre pas assez de degré de liberté au système : la fonction d’onde étant construite sur un unique déterminant de Slater où seules les orbitales moléculaires de plus basses énergies sont occupées. Pour un système de N électrons et une base d’orbitales de taille K il existe C_N^K façon de construire ce déterminant. Bien évidemment, à part pour de petites molécules, ce nombre devient rapidement astronomique. Chacun de ces déterminants constitue un état excité de la fonction d’onde totale HF, qu’il soit simplement, doublement, triplement . . . excités. La méthode CI consiste à construire la fonction d’onde totale sur un développement pondéré de chacun de ces déterminants, la résolution étant du type variationnelle en énergie. Cette méthode est exacte si

l'on détermine la pondération des C_N^K états excités (*full CI*). Cependant, tous n'ont pas de contributions significatives à l'énergie de corrélation, et un tel calcul serait à la fois impossible et inutile. La difficulté de cette méthode réside dans la non connaissance *a priori* des états qui contribuerait indirectement à l'énergie de corrélation. Cette méthode est généralisée par les méthodes dites *multi-configurationnelles* (MCSCF), où les orbitales ainsi que les configurations excités sont optimisés au cours du calcul. [104]. On peut également citer les méthodes perturbatives du type Møller-Plesset (MP) qui permettent d'obtenir des structures électroniques d'une grande précision. Cependant, ces méthodes n'étant pas variationnelles, le développement perturbatif n'entraîne pas toujours une amélioration de la précision.

C'est dans cette famille de méthodes que l'on trouve les outils les plus performants pour le calcul de structures électroniques, mais cette précision a un coût en terme de puissance de calcul (les méthodes sont généralement en N^{5-8}). C'est pourquoi les méthodes post-HF sont limitées à des systèmes de petites tailles (\sim dizaines d'atomes). Pour le problème qui nous intéresse, elles ne sont pas (encore ?) adaptées.

2.2.2 Théorie de la fonctionnelle de densité

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn La théorie de la fonctionnelle de densité est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [107]. La première partie démontre, que pour l'état fondamental, il existe une correspondance unique entre le potentiel représentant et la densité électronique $n(\vec{r})$ du système. La seconde partie montre que la recherche de la densité exacte peut se faire par des méthodes variationnelles. Toutes les contributions à l'énergie totale électronique sont alors des fonctionnelles ¹⁶ de la densité :

$$E_e^{HK}[n] = T[n] + E_{e-N}[n] + E_{e-e}[n] + E_X[n] \quad (2.7)$$

où le premier terme est la fonctionnelle d'énergie cinétique, le second représente la fonctionnelle d'interaction entre les électrons et les noyaux, le troisième terme est la fonctionnelle d'interaction coulombienne et le dernier est la fonctionnelle d'échange.

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn permettent, en pratique, de simplifier considérablement le problème électronique. On comprend que la recherche de la densité (1 paramètre) qui minimise l'énergie totale est plus simple que de rechercher une fonction d'onde de $3N$ paramètres. Cependant, la difficulté provient de la non connaissance *a priori* de la forme de ces fonctionnelles. Elles ne sont connues exactement que pour les termes $E_{e-N}[n]$ et $E_{e-e}[n]$. Seul, le théorème HK n'est pas exploitable, il permet juste d'ouvrir la voie aux méthodes basées sur la densité électronique. C'est le cas de la méthode de Kohn et Sham.

¹⁶Une fonctionnelle est une fonction qui en prend d'autres en argument : une fonction de fonction. On pourra trouver une définition plus rigoureuse en algèbre linéaire.

Équation monoélectronique de Kohn et Sham (KS) L'approche de Kohn et Sham [108] permet de simplifier le problème de l'indétermination de la forme des fonctionnelles de l'équation (2.7). Pour cela, et en se basant sur la première partie du théorème HK, ils introduisent l'idée qu'il est toujours possible de concevoir un système électronique sans interaction dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité électronique qu'un système réel. Un tel système sans interaction (SI) est décrit par un hamiltonien de la forme :

$$H_{SI} = \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff} \quad (2.8)$$

où le potentiel V_{eff} correspond au potentiel effectif appliqué à un système d'électrons sans interactions pour que l'état fondamental soit caractérisé en tout point par la même densité que le système réel. Les fonctionnelles d'énergies d'un tel système s'écrit

$$E[n] = T_S[n] + E_{eff}[n] \quad (2.9)$$

L'avantage est que la fonctionnelle $T_S[n]$ est rigoureusement connu lorsque l'on résout l'équation de Schrödinger du système SI. L'énergie totale étant la même pour les deux systèmes, on peut écrire :

$$E[n] = T_S[n] + E_{e-i}[n] + E_{i-i}[n] + E_{XC}[n] \quad (2.10)$$

avec

$$E_{XC}[n] = T[n] - T_S[n] + E_X[n] \quad (2.11)$$

où E_{XC} , appelée énergie d'échange et de corrélation, est constituée de toutes les parties que l'on ne sait pas calculer exactement à partir de la seule densité électronique¹⁷.

En recherchant la densité qui minimise l'énergie totale, en prenant en compte les contraintes sur la densité, on peut réécrire le potentiel effectif du système SI en fonction des fonctionnelles du système réel :

$$V_{eff} = \frac{\delta E_{e-i}[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_H[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n} \quad (2.12)$$

La résolution du problème électronique par la méthode KS revient à la résolution de l'équation de Schrodinger pour N orbitales à une particule :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_i + V_{eff}(r)\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i \quad (2.13)$$

Cette résolution se fait par itération. À chaque pas, on recalcule la densité $n(r) = \sum_i |\Psi_i(r)|^2$, que l'on réintroduit dans chacune des fonctionnelles de la relation (2.12) pour

¹⁷On notera qu'ici la corrélation est définie comme la différence des énergies cinétiques du système réel et celui sans interaction.

Propriétés	LDA	GGA
E_X	5% (pas assez négative)	0.5%
E_C	100% (trop faible)	5%
longueur des liaisons	1% trop courte	1% trop longue
structure	favorise les empilements compacte	
barrière d'énergie	100% trop faible	30% trop faible

TAB. 2.1 – Erreur caractéristique de différentes propriétés obtenues par un calcul DFT Kohn-Sham dans l'approximation LDA et GGA. (extrait en partie de [109])

à nouveau résoudre l'équation aux valeurs propres (2.13). On remarquera que contrairement à la méthode HF où les approximations sur la fonction d'onde sont introduites dès le départ, la méthode de KS est en principe exacte. En effet, l'approximation n'intervient que dans la forme de la fonctionnelle E_{XC} .

La fonctionnelle d'échange et de corrélation Malgré la remarque du paragraphe précédent, il n'existe à ce jour aucune expression analytique exacte du terme d'échange et de corrélation pour un système quelconque. Les développements des 30 dernières années ont aboutit à l'élaboration d'un très grand nombre de fonctionnelles pour approximer le terme d'échange et de corrélation [110].

Il existe essentiellement deux grandes approximations pour la fonctionnelle E_{XC} : l'approximation local de la densité (LDA : *Local Density Approximation*) et l'approximation du gradient généralisé (GGA : *Generalized Gradient Approximation*).

Les approximations LDA et GGA ont la même origine, et découle de la formulation de la DFT par Kohn et Sham [108]. Elle consiste à considérer que les termes d'échange et de corrélation d'un système réel peuvent localement être décrite par la densité d'un gaz d'électron homogène (LDA) et son gradient (GGA).

LDA L'idée générale de l'approximation de densité locale est de considérer un système électronique hétérogène (système réel) comme localement homogène, et d'utiliser par conséquent l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électron correspondant. L'énergie d'échange et de corrélation totale est alors l'intégration sur le volume.

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

Notons que cette approximation, qui peut paraître grossière, donne de très bons résultats. Une des raisons est que les erreurs systématiques sur les différentes contributions à l'énergie d'échange et de corrélation sont fortuitement compensés (Tableau 2.1)

GGA L'approximation GGA généralise la précédente en incorporant des ordres supérieurs au développement de la densité électronique du système homogène. Ainsi, l'inhomogénéité est prise en compte par le gradient de la densité.

	Hartree-Fock	post-Hartree-Fock	DFT
taille N	< 100	< 10	< 1000
échange X	exact	exact	$E_{XC}[n]$
corrélation C	-	inclus	
temps de calcul	N^4	N^{5-8}	N^3
précision	+	+++	++

TAB. 2.2 – Comparaison des principales propriétés des méthodes de calculs électroniques (Hartree-Fock, Post-Hartree-Fock, DFT ...). Les temps de calculs présentés sont théoriques. Selon le code de calcul celles-ci peuvent être fortement réduites.

l'homogénéité du système est mieux prise en compte. Les fonctionnelles $E_{XC}^{GGA}[n]$ ont la forme générale suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int \epsilon_{XC}^{GGA}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

Les considérables développements, au cours des années 80 et 90, ont abouti à une véritable « zoologie » de fonctionnelles GGA. La fonctionnelle la plus utilisée dans la littérature est la fonctionnelle hybride B3LYP [111] pour son application en chimie moléculaire. Elle donne d'excellents résultats. Notamment elle permet de retrouver les valeurs (paramètres géométriques, énergie de liaison) de méthodes du type post-Hartree-Fock (MP2).

En solide, la fonctionnelle la plus précise et la plus utilisée est la fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [112]. Son principal avantage est qu'elle vérifie des propriétés fondamentales que doivent vérifier les fonctions d'échange et de corrélation en utilisant aucun paramètre ajustable [102]. Une version modifiée de cette fonctionnelle (RPBE) a été proposée pour améliorer les énergies d'absorption et la description des liaisons hydrogènes [113].

Le domaine est encore très actif. Récemment Perdew et al. ont introduit une nouvelle correction à la fonctionnelle PBE donnant de meilleurs résultats pour la détermination des propriétés d'équilibre (longueur de liaison, paramètres de maille) [114].

En conclusion, le choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation est primordiale. Cependant, dans les cas de systèmes simples qui nous intéressent (atomes légers, densité volumique faible), les fonctionnelles GGA développées pour la physique des solides (PW91 [115], PBE, RPBE) sont largement satisfaisantes.

2.2.3 Conclusion sur les méthodes de calculs électroniques

De par sa complexité le problème électronique nécessite des approximations. En presque un siècle, de nombreuses méthodes ont été développées (Hartree-Fock, Post-Hartree-Fock, DFT ...). Toutes les variantes de ces méthodes trouvent des applications dans de nom-

breux domaines, aux problèmes spécifiques. Généralement, le choix de la méthode est fait sur un compromis entre précision et temps de calcul. C'est ce qui explique l'attrait des dix dernières années pour les méthodes DFT.

Dans le cas du calcul des paramètres RMN, le terme de corrélation électronique est primordial. Les méthodes HF sont donc proscrites. Les méthodes post-Hartree-Fock, bien que précises, sont abandonnées au profit de la DFT, car elles ne permettent pas d'étudier des systèmes de grandes tailles (~ 200 atomes) dans des temps raisonnables.

Notons enfin que sous la dénomination « DFT », on regroupe aujourd'hui une large famille de méthodes sophistiquées ayant la densité électronique comme paramètre de base. De nombreuses méthodes (GW, TD-DFT...) ont vu le jour depuis l'article historique de Hohenberg et Kohn. Ces méthodes permettent d'étudier des problèmes plus complexes et d'autres types de spectroscopies faisant intervenir des états excités. Par la suite, on fera appel au terme DFT pour parler de la méthode Kohn-Sham.

2.3 La DFT dans la pratique

La DFT nécessite une base de fonctions pour développer les différentes fonctions d'ondes. De façon générale, une fonction d'onde peut être décomposée de la manière suivante :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha}^M c_{i\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

où Ψ_i est la fonction d'onde développée sur la base $\{\phi_{\alpha}(\mathbf{r})\}$ de dimension M , et où les $c_{i\alpha}$ sont les coefficients de ce développement.

Il existe deux formes de fonctions de bases différentes selon le type de problème :

- Les fonctions de bases localisés, essentiellement utilisées pour l'étude de systèmes moléculaires.
- Les fonctions de bases étendues, utilisées dans le cas de systèmes condensés (solide, amorphe, liquide).

Ces deux formes de bases peuvent aussi être utilisées conjointement dans un même calcul. En utilisant une base localisé dans une région sphérique centrée autour des noyaux, et une base étendue ailleurs. Ces méthodes sont dites ondes planes « augmentés » (APW : *Augmented plane-waves*) [116].

2.3.1 Orbitales atomiques - Système isolé

Dans le cas d'un système moléculaire isolé, les fonctions d'ondes sont localisées spatialement. Il est alors plus facile de développer les orbitales moléculaires en terme d'orbitales atomiques centrées sur les noyaux. On notera que seule la partie radiale nécessite le dé-

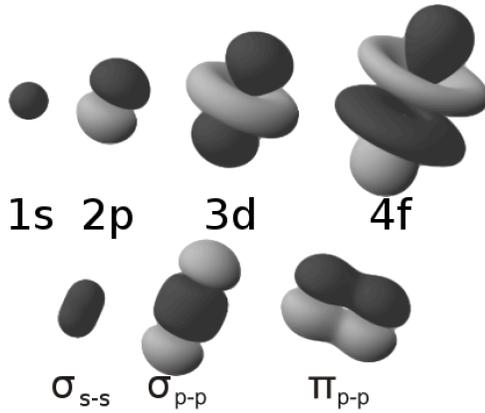


FIG. 2.2 – Représentation schématique de quelques orbitales atomiques (OA) et de leurs combinaison en orbitales moléculaires (OM)

veloppement d'une base de fonctions, la base naturelle pour les termes angulaires étant formée par les harmoniques sphériques.

Certains codes de calcul utilisent des bases de fonctions numériques (ex : Dmol [117]), d'autres comme Gaussian [118] ou ADF [119–121] utilisent des bases analytiques. Le principal problème des méthodes numériques est le coût du calcul des intégrales de Coulomb à plusieurs corps. Les algorithmes de calculs peuvent être optimisés pour améliorer ces performances, mais la complexité du problème ne favorise pas leurs implémentations dans les codes de calculs.

Les deux types de fonctions qui sont le plus utilisées sont des fonctions analytiques simples : les bases de Slater (STO : *Slater-type Orbitals*) et les bases gaussiennes (GTO : *Gaussian-type Orbitals*) :

STO Dans les années 30, Slater introduisit la base STO [122, 123]. Ces fonctions utilisent la décroissance exponentielle ($\propto r^{n-1}e^{-\zeta r}$) des parties radiales des hydrogénoïdes, où n est le nombre quantique principal. Ces fonctions ont l'avantage de bien décrire la fonction d'onde proche du noyau. Cependant, une des difficultés reste la détermination des intégrales tétracentriques.

GTO Les fonctions GTO utilise des gaussiennes ($\propto r^l e^{-\alpha n l r^2}$). Ces fonctions apportent un avantage certain au calcul : le produit de deux gaussiennes étant une gaussienne. Cependant, il faut systématiquement plus de fonctions pour un même niveau de précision pour retrouver la décroissance exponentielle de la base STO.

Une base minimale est une base qui utilise une de ces fonctions par orbitales atomiques. Dans les deux cas, une méthode pour augmenter la précision du calcul est d'augmenter la taille de la base, c'est à dire le nombre de fonctions (du même type) par orbitales que ce soit des fonctions de symétries différentes (polarisées) ou des fonctions étendues (diffusives). Pour plus de détail on se rapportera à une littérature riche sur le sujet [104].

Ces deux méthodes ont souvent été comparées pour leurs capacités à déterminer différentes propriétés. Dans le cas du tenseur d'écrantage, ou le couplage indirect spin-spin,

la base STO est d'une grande précision pour des tailles de bases modérés et peut être compétitive par rapport à une base de fonctions GTO [124].

Une des principales difficultés lié à l'utilisation des bases localisées est que la convergence des propriétés est difficile à observer en fonction de la taille de la base. La précision d'un calcul n'augmente pas linéairement avec la taille de la base.

2.3.2 Ondes planes - Système Périodique

Pour les systèmes étendus, la base naturelle est la base d'ondes planes. En effet, au premier abord, si on considère un système étendue comme un système infini où les électrons sont piégés dans un potentiel constant, la solution de l'équation de Schrödinger appliquée aux électrons a la forme d'une onde plane. Si on considère maintenant la périodicité d'un cristal, de vecteur de maille $\{\mathbf{a}_i\}$, avec $i = 1, 2, 3$, soumis à un potentiel périodique $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$, le théorème de Bloch, établit que la fonction d'ondes d'un tel système est le produit d'une onde plane par une fonction respectant la périodicité du cristal [77].

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

avec $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$. En conséquence, la densité électronique $|\Psi_k(\mathbf{r})|^2$ est identique dans chacune des mailles du système. En effet, en considérant une translation de vecteur de maille \mathbf{a}_i la fonction d'onde s'écrit,

$$\Psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \Psi_k(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

Ces fonctions d'ondes, appelées ondes de Bloch, ont plusieurs conséquences sur un calcul électronique d'un système périodique. On constate tout d'abord qu'il existe une classe de vecteur \mathbf{k} pour lequel $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} = 1$, et les ondes de Bloch sont en phase dans toutes les mailles du système. L'ensemble de ces vecteurs $\{\mathbf{b}_i\}$, avec $i = 1, 2, 3$ tel que $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_i = 2\pi\delta_{ij}$, définissent la base de l'espace réciproque et permettent également de définir la première Zone de Brillouin (ZB).

En remplaçant, la fonction périodique $u_k(\mathbf{r})$ de la relation (2.17) par sa transformée de Fourier

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.19)$$

où la somme se fait sur tout l'espace réciproque, avec $\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3$, on constate que seuls les vecteurs réciproques de la première zone de Brillouin interviennent dans cette somme. En effet, un vecteur quelconque \mathbf{k}' peut toujours s'écrire $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_0$, où \mathbf{k} est un vecteur de la première zone de Brillouin. Dans ce cas, quelque soit \mathbf{k}' , $\Psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

En conclusion, le calcul électronique d'un système infini périodique, se réduit au calcul des fonctions d'ondes d'un nombre fini d'électrons de la maille primitive sur une infinité d'état de Bloch de la première zone de Brillouin.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i^{(k)}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{(k)} \Psi_i^{(k)}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

En pratique, seuls quelques points de la première ZB sont échantillonnés. Le nombre de point de l'échantillonnage dépend de la taille, de la symétrie et des caractéristiques du système. Un métal devra être décrit par une grille de points plus fines qu'un isolant (ou un semi-conducteur à 0°K). L'échantillonnage le plus performant et le plus utilisé en physique du solide, a été proposé par Monkhorst-Pack [125].

Chacune des fonctions d'ondes $\Psi_i^{(k)}$ (ou bandes), en nombre fini, de l'équation de Schrödinger (2.20) est développée en série de Fourier définie par la relation (2.19), la somme portant sur une infinité de vecteur réciproque \mathbf{G} . Cependant, les coefficients de Fourier $C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ deviennent très faibles pour de grandes valeurs de $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$, il est alors possible d'envisager une sommation sur un nombre fini de vecteur \mathbf{G} . Communément, on définit une énergie maximale E_{cut} , appelée énergie de coupure (ou *cutoff*), pour l'énergie cinétique de la bande $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$. Au point Γ (i.e. $\mathbf{k} = \mathbf{0}$), cela revient à définir une sphère dans l'espace réciproque de rayon $|\mathbf{G}|$ tel que :

$$|\mathbf{G}| < G_{cut} = \sqrt{2E_{cut}} \quad (2.21)$$

Ce paramètre est très important pour la qualité d'un calcul. L'avantage est que l'augmentation de ce paramètre s'accompagne toujours d'une augmentation de la précision. Néanmoins, lorsque l'on augmente l'énergie de coupure E_{cut} , on augmente le nombre d'ondes planes, ce qui a pour conséquence d'augmenter le temps de calcul.

En résumé, les deux paramètres les plus importants d'un calcul électronique en ondes planes, sont (i) le nombre de points-k et (ii) l'énergie de coupure E_{cut} . Quelle que soit la propriété étudiée, la convergence des grandeurs la caractérisant doivent être observée en fonction de ces deux paramètres.

Il existe de nombreux codes de calcul DFT périodique en ondes planes : des codes libres (Quantum-ESPRESSO (PWSCF) [126,127], ABINIT [128]) ou sous licence (VASP [129], CASTEP [130], PARATEC [131]). L'ensemble de ces codes utilisent l'approximation des pseudo-potentiels pour l'interaction électron-noyau que nous allons maintenant discuter.

2.3.3 Approche pseudo-potentiel

Si les différentes méthodes de calculs électroniques (HF, post-HF, DFT) se différencient par leur approche du terme d'interaction electron-electron, nous allons voir qu'il existe des moyens de simplifier le calcul électronique en s'intéressant à l'interaction electron-noyau.

La liaison chimique est le produit du partage des électrons entre les atomes. Cependant, tous les états électroniques ne participent pas à cette architecture moléculaire. On peut distinguer deux types d'états : (i) les *états de coeur* qui sont spatialement proches du noyau sont très peu influencés par l'environnement atomique et (ii) *états de valence*

qui participent directement aux liaisons chimiques. On peut encore distinguer un troisième type, les *états demi-coeur* (ou *semi-core*), qui ne participent pas à la liaison mais dont la forme et l'énergie sont influencés par l'environnement chimique. Une méthode qui considère tous ces états électroniques sans distinction est dite « tout-électron ».

Une première approximation consiste à considérer les états de coeurs comme gelés quelque soit l'environnement chimique du noyau. Les états de valence voient alors une charge atomique écrantée par les électrons de coeur. Cette approximation, dite « *frozen core approximation* », facilite le traitement du calcul électronique. Le gain en temps de calcul est non négligeable pour une perte de précision minimale. Dans le cas d'une approche moléculaire, il est facile d'améliorer cette approximation en prenant en compte l'ensemble des électrons mais en fixant les paramètres de la base des états de coeur aux paramètres de l'atome isolé, ou encore en distinguant les états de coeur en leur attribuant une base minimales.

Dans le cas d'une approche périodique en ondes planes, la prise en compte de l'ensemble des électrons est très coûteux en temps de calcul. L'approximation « *frozen core* », reste difficile à traiter, car les états de valences subissent de rapides oscillations dans la région proche du noyau. L'approche pseudo-potentiels généralise la distinction entre les différents types d'états électroniques et permet la faisabilité d'un calcul périodique en ondes planes.

Pseudo-potentiels pour l'approche périodique Si la base d'ondes planes est la base naturelle pour étudier les systèmes périodiques, il faut un grand nombre de fonctions ($\sim 10^5$ par atomes) pour pouvoir décrire à la fois les rapides oscillations de la fonction d'onde à proximité des noyaux et les régions faiblement variable ailleurs. Les oscillations subies par les états de valence proches du noyau sont causées par la discontinuité du champ coulombien en $-1/r$ et la contrainte d'orthogonalité entre les différents états. Comme nous l'avons déjà discuté, l'approximation de coeur gelé (« *frozen core approximation* ») ne résout pas ce problème, même si elle a cependant l'avantage de réduire le nombre d'électrons à manipuler au cours du calcul.

L'approche pseudo-potentiel consiste à remplacer la singularité du potentiel « tout-électron » par un pseudo-potentiel plus « doux » (Figure 2.3), dont les fonctions d'ondes associés ont une forme plus simple à exprimer dans une base d'ondes planes. La première approche pseudopotentiel, formalisé par Philips et Kleinman [132], faisait explicitement référence aux états de coeurs. Elle devait alors considérer la contrainte d'orthogonalité entre les états de coeur et de valence. Hamman, Schlüter et Chiang [133] ont été les premiers à proposer une procédure pour construire des pseudopotentiels sans cette contrainte. Ils sont à l'origine des pseudopotentiels dit *Norm-Conserving* (NC) dont les propriétés sont les suivantes :

- Le pseudo-potentiel est défini pour une distance de coupure r_c donné, au delà de cette valeur le pseudopotentiel correspond au potentiel « tout-électron ».
- Les pseudofonctions d'ondes, solutions de l'équation de Schrödinger comprenant le pseudopotentiel, doit être sans noeud dans la région du coeur et elles doivent être

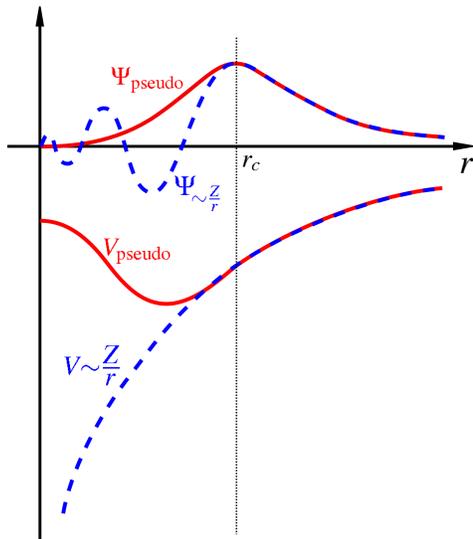


FIG. 2.3 – Représentation schématique de l’approche pseudopotentiels. Le pseudopotentiel V_{pseudo} ressentit par les états de valence est construit de telle sorte que la pseudofonction d’onde Ψ_{pseudo} soit sans noeud dans la région du coeur de rayon r_c

continues au rayon de coupure ainsi que leurs dérivées premières et secondes.

- Le pseudopotentiel et le potentiel « tout-électron » doivent avoir les mêmes valeurs propres pour chacun des états de valences.
- La charge comprise dans la région du coeur obtenue par les pseudofonctions doit être identique à la charge obtenue par les fonctions d’ondes « tout-électron ». Ceci garantit que le pseudo atome ait les mêmes propriétés de diffusion que l’ion. C’est cette propriété de conservation de la charge (i.e. la norme) qui donne le nom à ce type de pseudopotentiel.

La partie radiale des fonctions d’ondes introduite dans la construction d’un pseudopotentiel *Norm-Conserving* peut être de différentes formes : c’est la distinction entre les pseudopotentiels de Trouiller-Martins [134] et ceux de Rappe et al [135]. Les pseudopotentiels NC ont la particularité d’être facilement transférable, c’est-à-dire que les conditions précédentes restent vrai pour des configurations électroniques différentes que celle qui a été utilisée pour construire le pseudo. Un autre type de pseudopotentiels introduit par Vanderbilt [136], permet de relaxer cette contrainte de la norme. Ces pseudopotentiels dit *ultra-soft* permettent de réduire le nombre d’ondes planes, pour un rayon de coupure r_c donnée, par rapport aux pseudopotentiels NC.

La construction de pseudopotentiels est un domaine particulier qui nécessite beaucoup d’attention. La plus grande difficulté est de construire un pseudopotentiel pouvant être utilisé dans des configurations électroniques différentes. Par conséquent ces performances doivent être observés pour la reproduction des propriétés que l’on veut étudier.

Reconstruction de la réponse *tout-électron* : la méthode PAW. L’approche pseudopotentiel présentée précédemment est totalement adaptée pour calculer des propriétés structurales. Les longueurs de liaisons, la cohésion des matériaux proviennent en effet, essentiellement des électrons de valence. Pour les propriétés nécessitant une bonne

description de la structure électronique au noyau (c'est le cas de toutes les interactions rencontrées en RMN des solides), l'approche pseudo-potentiel est insuffisante.

Une méthode permet de reconstruire la réponse « tout-électron » de n'importe quelle propriété à partir d'un calcul pseudo-potentiel. Cette méthode, introduite par Blöchl [8], est appelée *Projector Augmented Wave* (PAW). La méthode consiste à introduire un opérateur linéaire \mathcal{T} qui transforme les fonctions pseudo-potentiels $|\tilde{\Psi}\rangle$ en fonction d'onde « tout-électron » $|\Psi\rangle$.

$$|\Psi\rangle = \mathcal{T} |\tilde{\Psi}\rangle \quad (2.22)$$

avec

$$\mathcal{T} = \mathbf{1} + \sum_{\mathbf{R},n} \left[|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle - |\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle \right] \langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n}| \quad (2.23)$$

où les projecteurs $\langle p_{\mathbf{R},n}|$ et les fonctions d'ondes partielles $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$ et $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$ sont des fonctions radiales de moment angulaire n . On comprend que l'opérateur \mathcal{T} permet de soustraire les contributions dues au pseudo-potentiel pour les remplacer par les fonctions d'ondes radiales « tout-électron »

On notera cependant que la fonction d'onde « tout-électron » est celle qui a permis la construction du pseudo-potentiel. C'est à dire qu'elle correspond à la fonction d'onde de l'atome isolé et non de l'atome dans son environnement chimique. Cette procédure permet de reconstruire la fonction d'onde du coeur, mais reste une technique *frozen-core*. Pour plus de détails, on se référera à l'article original, qui présente la méthodologie de la reconstruction, notamment la définition de l'action d'un opérateur local après la reconstruction « tout-électron » [8]

Cette approche est aujourd'hui très largement utilisée dans de nombreux codes de calculs (VASP, ABINIT, CASTEP).

2.4 Calculs des paramètres RMN

Dans les sections précédentes, nous avons décrit les différentes méthodes pour déterminer et faciliter le calcul de la structure électronique de systèmes moléculaires ou périodiques. À partir de celle-ci, il est possible de calculer de nombreuses propriétés, notamment les paramètres RMN relatifs aux interactions de déplacement chimique, quadrupolaire ou encore de couplage spin-spin indirect (Couplage J).

Dans cette section, nous insisterons principalement sur les méthodes de calcul des paramètres RMN pour l'étude de systèmes infinis périodiques, notamment la méthode DFT-PAW/GIPAW [10,137]. Les méthodes de calcul dans le cas de systèmes isolés seront brièvement présentées. On trouvera plus de détails sur les différentes méthodes développées (GIAO, IGLO...) pour l'approche moléculaire dans la littérature [138,139].

2.4.1 Calculs du tenseur d'écrantage magnétique

Introduction L'origine électronique du tenseur d'écrantage magnétique, décrit au paragraphe 1.2.1.1, est indépendante de l'existence d'un champ statique extérieur. Les courants au sein de la matière créent des courants internes et par conséquent des champs magnétiques de faibles intensités. C'est pourquoi le calcul du tenseur d'écrantage magnétique à partir de la structure électronique est un problème plus ancien que la découverte du déplacement chimique lui-même. Ces effets étaient déjà recherchés par London en 1937 [140] pour décrire les courants au sein des cycles aromatiques. On peut également citer la première formulation de la contribution d'écrantage diamagnétique de Lamb [141] qui date de 1941, généralisée par Ramsey en 1950 [142,143] en prenant en compte les contributions paramagnétiques. Depuis cette époque un grand nombre de méthodes ont été développées pour la résolution de ce problème, notamment pour l'application à la RMN en phase gazeuse et liquide. L'approche périodique pour le calcul des paramètres RMN en phase solide est beaucoup plus récente. Une des principales raisons, outre l'utilisation de l'approche pseudo-potentiel, est liée à la prise en compte du champ magnétique dans l'Hamiltonien électronique et le problème de jauge qu'il introduit.

De façon générale, les méthodes de calcul du tenseur d'écrantage magnétique sont des méthodes de perturbations. Les effets d'écrantage sur l'énergie du système sont en effet très faibles comparativement à la contribution dominante du système en dehors de tout champ (i.e $\mathbf{B}_0 = 0$ et $\mu_K = 0$). Ce développement permet de définir le tenseur d'écrantage d'un atome k comme la dérivée seconde par rapport au champ et au moment magnétique $\mu^{(k)}$ de l'énergie électronique totale :

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(k)} = \left. \frac{d^2 E}{dB_\alpha d\mu_\beta^{(k)}} \right|_{\mathbf{B}, \mu^{(k)}=0} \quad (2.24)$$

Problème de jauge En mécanique classique, la quantité de mouvement d'une particule chargée, plongée dans un champ magnétique uniforme, n'est plus déterminée uniquement par son impulsion. Elle fait intervenir le potentiel vecteur \mathbf{A} relié au champ magnétique \mathbf{B}_0 par un rotationnel ($\mathbf{B}_0 = \nabla \wedge \mathbf{A}(\mathbf{r})$). L'opérateur d'impulsion généralisé en mécanique quantique devient $-i\nabla - 1/c\mathbf{A}(\mathbf{r})$

Le potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ n'est pas défini de manière unique puisque la transformation suivante :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \nabla f \quad (2.25)$$

avec f , une fonction quelconque, ne modifie pas la valeur du champ \mathbf{B}_0 .

Cette indécision sur la définition du potentiel vecteur correspond au *choix de jauge*. Si le champ magnétique est invariant par n'importe quel choix de jauge, il doit en être de même pour n'importe quelles autres observables. Dans le cas du calcul des paramètres RMN (ex : l'écrantage magnétique, ou le couplage scalaire spin-spin), les différentes

méthodes adaptées, au système isolé (GIAO, IGLO, IGAIM, LORG, CSGT) ou périodique (GIPAW), permettent de rendre le calcul indépendant de ce choix de jauge.

Système isolé L'une des méthodes les plus utilisées (GAUSSIAN, ADF), basées sur les orbitales de London [140], a été développée par Ditchfield [144] dans les années 70. Cette méthode, appelé *Gauge Including Atomic Orbitals* (GIAO) introduit une base de fonctions dépendantes du champ. Cette base est modifiée par un facteur complexe multiplicatif qui dépend directement de la jauge du potentiel vecteur :

$$\Psi_\nu = e^{[\frac{-i}{c}\mathbf{A}_\nu \cdot \mathbf{r}]} \phi_\nu \quad (2.26)$$

où $\mathbf{A}_\nu = 1/2\mathbf{B}_0 \times \mathbf{R}_\nu$ est le potentiel vecteur centré sur la position du noyau \mathbf{R}_ν d'orbitale atomique ϕ_ν . Ce type de méthode sous entend que la base doit être complète pour pouvoir décrire parfaitement les susceptibilités magnétiques [144]. Une variante appelée *Individual Gauges for Atoms In Molecule* (IGAIM) [145] modifie les orbitales moléculaires au lieu des orbitales atomiques et centre l'origine en des points particuliers de l'orbitale moléculaire. Cette méthode a l'avantage de réduire les temps de calculs, mais est en général moins précise. Il existe un grand nombre de méthodes dans le cas des systèmes isolés, citons les méthodes CSGT (*Continuous Set of Gauge Transformations*) [146], IGLO (*Individual Gauges for Localized Orbitals*) [147], ou LORG (*Localized Orbitals Local Origin*) [148]. Au cours de cette thèse, nous avons principalement utilisé la méthode GIAO implémentée dans ADF.

Système périodique Dans le cas des systèmes périodiques infinis, le problème est similaire, le problème de jauge intervient cette fois-ci au cours de la reconstruction de la fonction d'onde « tout-électron » de la méthode PAW. Ce n'est pas le seul problème lié à l'approche périodique infini. En effet, les probabilités de courant \mathbf{J} d'un système microscopique contiennent des opérateurs de position \mathbf{r} qui divergent à l'infini. Pour résoudre ce problème Mauri et al. [9, 149], ont proposé une méthode pour calculer les densités de courant dans l'espace réciproque en considérant un champ magnétique de longueur d'onde q finie à la limite $q \rightarrow 0$, pour laquelle le champ \mathbf{B}_0 est uniforme¹⁸. Différentes alternatives à cette méthode ont été développées, on notera par exemple la méthode de Sebastiani [150] (CPMD) basée sur les orbitales de Wannier, ou encore plus récemment la méthode dite *converse approach* [151] (Quantum-espresso, VASP) basée sur les modifications de la magnétisation des orbitales. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé exclusivement la méthode de Mauri et al. implémentée dans PARATEC et Quantum-espresso.

Comme nous l'avons déjà mentionné, cette méthode n'est pas suffisante pour reproduire correctement les propriétés du tenseur d'écrantage d'un solide périodique modélisé

¹⁸On notera que la valeur de q est un paramètre d'un calcul du type DFT-GIPAW. Une valeur de $q = 0.01$ (u.a) est généralement utilisée.

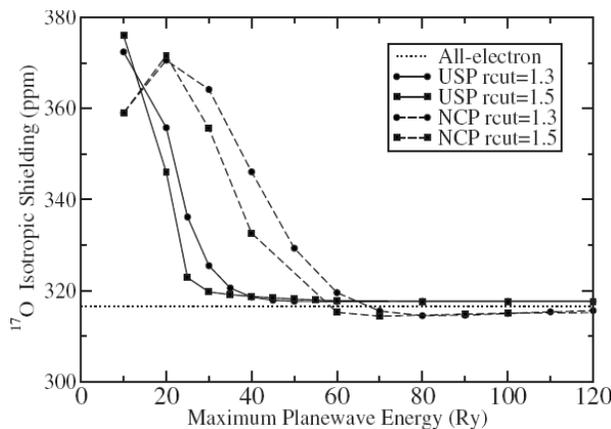


FIG. 2.4 – Convergence en énergie de coupure de la base en ondes planes du déplacement chimique de l'¹⁷O d'un *cluster* construit à partir de la phase α -quartz, pour différents rayons de coupure des pseudos NC et US. (extrait de [137])

par une approche pseudo-potentiels. Un problème très longtemps discuté par la communauté était de savoir si la contribution du coeur était indépendante de l'environnement, en d'autres mots, est-ce que l'approximation *frozen core* pouvait être appliquée aux calculs des paramètres d'écrantage magnétique. Ce problème a été résolu par Gregor, Mauri et Car [152] qui ont montré que la contribution du coeur pouvait être totalement négligée (en relatif). Une méthode du type PAW peut donc être utilisé pour reconstruire la fonction d'onde « tout-electron » au niveau du coeur.

Cependant, la méthode PAW se confronte au même problème rencontré dans le cas des systèmes isolés. En effet, la reconstruction n'est pas invariante par translation (i.e., indépendante du choix de la jauge). En théorie, elle peut l'être pour une infinité de projecteurs $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n} |$ [153]. Pour résoudre ce problème, Pickard et Mauri [154] ont introduit un opérateur de transformation PAW $\mathcal{T}_{\mathbf{B}_0}$ dépendant du champ \mathbf{B}_0 (semblable à l'opérateur \mathcal{T} défini par la relation (2.23)).

$$\mathcal{T}_{\mathbf{B}_0} = \mathbf{1} + \sum_{\mathbf{R},n} e^{[\frac{-i}{2}\mathbf{r} \cdot \mathbf{R} \times \mathbf{B}_0]} \left[|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle - |\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle \right] \langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n} | e^{[\frac{-i}{2}\mathbf{r} \cdot \mathbf{R} \times \mathbf{B}_0]} \quad (2.27)$$

Cette approche appelée *Gauge Including Projector Wave* (GIPAW), est par analogie l'incorporation de la méthode GIAO dans la méthode PAW. La méthode GIPAW est actuellement la plus performante pour reproduire les propriétés d'écrantage magnétique de calculs pseudopotentiels.

A l'origine, cette méthode a été développée dans le cas de pseudo-potentiels *Norm-conserving* (NC), mais a été par la suite étendue pour l'utilisation de pseudo-potentiels *Ultra-Soft* (US) [137]. Sur la figure 2.4 (extraite de [137]), on peut voir l'avantage qu'apporte l'utilisation des pseudo-potentiels US sur la valeur du *cutoff*.

2.4.2 Calcul du tenseur de gradient de champ électrique (EFG)

L'interaction quadropolaire dépend essentiellement de la connaissance du tenseur EFG. Le tenseur EFG (\mathbf{V}) est un tenseur d'ordre de 2, symétrique et sans trace. Classiquement il s'écrit, à partir du champ électrique \mathbf{E} , de la manière suivante :

$$V_{\alpha\beta} = \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial r_{\beta}} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \frac{\partial E_{\gamma}}{\partial r_{\gamma}} \quad (2.28)$$

Le calcul du tenseur de gradient de champ électrique (EFG), est moins demandeur que le calcul du tenseur d'écrantage. Dans le cas des systèmes isolés, il ne pose pas de réel problème si on connaît *a priori* la densité de charge électronique $n(\mathbf{r})$, qui permet de calculer le champ électrique :

$$E_{\alpha}(\mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} (r_{\alpha} - r'_{\alpha}) \quad (2.29)$$

Système périodique Dans le cas des systèmes périodiques, la méthode PAW permet de reconstruire la réponse « tout-électron » de la région du coeur. Par cette approche, le tenseur est alors constitué de trois contributions : (i) une contribution provenant des charges discrètes ioniques (charge nucléaire + coeur); (ii) une contribution provenant des électrons de valence; (iii) une contribution de correction PAW pour prendre en compte les différences entre la densité de charge entre l'approche « pseudo » et « tout-électron ».

2.4.3 Calcul du couplage scalaire spin-spin

Le couplage scalaire spin-spin (ou couplage J) donne une information sur la connectivité des noyaux. Dans ce manuscrit, nous présenterons quelques résultats obtenus par des approches moléculaires. La méthode de calcul utilisée est celle implémentée dans ADF [155].

Dans le cas des systèmes périodiques, une méthode a été développée par Joyce et al. [156] et implémentée dans CASTEP. Au cours de cette thèse, nous n'avons pas eu l'opportunité de tester ces performances. Nous pensons, cependant, que cette méthode pourra être d'une grande aide dans les prochains développements. Elle permettra d'affiner la détermination structurale, en couplant les résultats RMN premiers principes aux différentes expériences RMN 1D, 2D (haute-résolution) et de corrélation.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté différentes méthodes pour déterminer la structure électronique de systèmes moléculaires et périodiques. Le compromis entre précision

et temps de calcul pour les systèmes d'intérêt en RMN des solide, nous ont amené à privilégier la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Après avoir présenté les paramètres essentiels d'un calcul électronique par DFT, nous avons exposé les différentes méthodes de calculs des paramètres RMN utilisés au cours de cette thèse.

Chapitre 3

Méthodologie de la *RMN premiers principes* des solides

Sommaire

3.1	Introduction	62
3.2	Modélisation d'un solide cristallin ou amorphe	62
3.2.1	Comparaison des approches <i>cluster</i> et périodique	62
3.2.2	L'approche périodique et la technique <i>supercell</i>	65
3.2.3	Introduction à la modélisation des systèmes amorphes par Dynamique Moléculaire	66
3.3	Détails du calcul des paramètres RMN par DFT-PAW/GIPAW	69
3.3.1	Convergence des paramètres RMN	69
3.3.2	Choix de la référence de déplacement chimique et du moment quadrupolaire.	70
3.4	Divers résultats méthodologiques de l'approche périodique DFT-PAW/GIPAW	74
3.4.1	Influence de l'optimisation	74
3.4.2	Influence de la densité (volume)	80
3.4.3	Influence de la température par dynamique moléculaire (vibration-rotation)	82
3.5	Conclusion	85

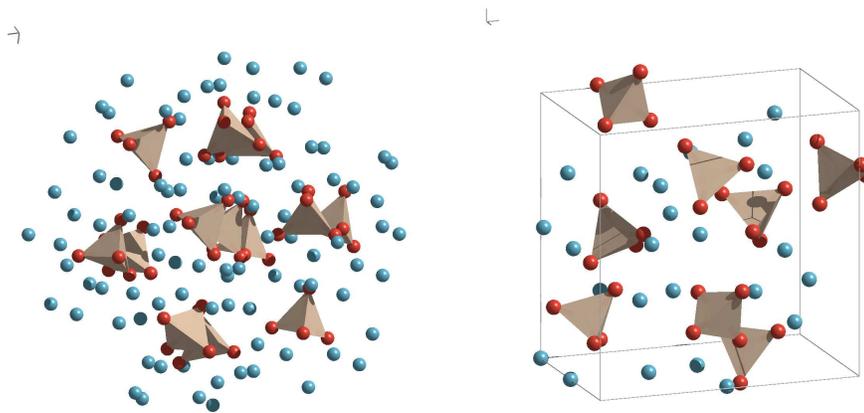


FIG. 3.1 – (à gauche) Représentation d'un *cluster* de Na_3PO_4 avec une sphère de coordination en phosphates. (à droite) Représentation de la maille de Na_3PO_4

3.1 Introduction

Le but de ce chapitre est d'introduire la méthodologie du calcul des paramètres RMN des solides. En prenant des exemples dans les phosphates, nous présenterons les principaux concepts pour mener à bien un tel calcul.

Dans une première section, nous discuterons de la modélisation des solides, à l'échelle atomique, pour le calcul électronique. Nous discuterons notamment de la comparaison des approches moléculaires et périodiques. Pour la modélisation des amorphes, nous introduirons rapidement les méthodes de dynamique moléculaire. Dans une seconde section, nous discuterons explicitement des paramètres du calcul électronique pouvant influencer les résultats RMN. Dans une dernière partie, nous présenterons divers résultats de l'influence de la structure (optimisation de structure, densité, effet de la température).

3.2 Modélisation d'un solide cristallin ou amorphe

3.2.1 Comparaison des approches *cluster* et périodique

Il existe deux moyens de modéliser la structure d'un solide : l'**approche moléculaire** (dite *cluster*) et l'**approche périodique**. (cf. Figure 3.1)

L'approche *cluster* se base sur l'approximation que la structure électronique en un point d'un solide infini peut être obtenue en ne considérant que les premières sphères de coordination autour de ce point. On comprend que la structure électronique, et les propriétés qui en découlent doivent converger avec la taille de cette sphère. Évidemment, la taille du cluster dépend fortement du type de solide à modéliser (métal, semi-conducteur, isolant) et des propriétés observées. Il doit être le plus petit possible pour que le temps

de calcul soit compétitif par rapport à une approche périodique qui prend en compte le caractère étendue des interactions.

La construction du *cluster* est rendue plus difficile par le fait que les différents sites de la structure peuvent converger différemment avec la taille du cluster, ce qui implique que chaque site doit faire l'objet d'une convergence spécifique.

Les effets électrostatiques sont responsables de la faible reproductibilité des propriétés RMN par une approche cluster. En effet, si l'approche périodique permet de garantir la neutralité de la maille cristalline avec les conditions aux limites périodiques, l'approche *cluster* conduit généralement à la construction de systèmes fortement chargés. Un moyen de contourner le problème est de créer un champ électrique extérieur qui permet de rétablir en un point donné le champ électrostatique cristallin. On pourra par exemple se reporter au travail de Di Fiori et al. [157], dans lequel les auteurs comparent deux méthodes différentes pour reproduire le champ cristallin, et par la même occasion révèle l'importance de cet effet sur le déplacement chimique des solides ioniques. Notons que ces effets électrostatiques sont plus importants sur les atomes fortement polarisables comme l'oxygène [154].

En conclusion, la construction de *clusters* pour l'étude de la RMN des solides est une tâche compliquée par rapport à l'approche périodique. Cependant, dans certains cas, elle peut être d'une grande aide pour établir plus facilement des corrélations qualitatives entre les paramètres géométriques locaux et les propriétés qui découlent de la structure électronique (i.e. déplacement chimique, gradient de champ électrique). Par exemple, la figure 3.2 montre une étude simple de l'évolution des paramètres du tenseur d'écrantage magnétique du ^{31}P inscrit dans le tétraèdre PO_4^{3-} en fonction des longueurs des liaisons P–O. On peut voir par exemple que l'écrantage magnétique isotrope diminue lorsque la longueur de la liaison P–O augmente. On observe également la grande sensibilité des paramètres Δ_{CS} et η_{CS} avec la symétrie du tétraèdre PO_4^{3-} .

Plus les paramètres RMN convergent vite avec la taille du cluster, plus le caractère local de ces paramètres peut être mis en évidence. La figure 3.3 représente un exemple de comparaison des paramètres quadrupolaires des oxygènes pontants des phosphates entre des relations empiriques obtenues à partir d'un *cluster* de phosphate $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [37] et des résultats de l'approche périodique pour différents sites d'oxygènes pontants de structures cristallines de phosphates. Les relations empiriques obtenues par Alam et al. sont de la même forme que celle proposées par Clark-Grandinetti dans le cas silicates [40]. On peut remarquer que la corrélation entre les paramètres quadrupolaires avec l'angle P–O–P est qualitativement vérifiée, le caractère local de ces paramètres est donc mis en évidence. Cependant, on constate qu'une description plus précise de la structure électronique du système réel est nécessaire pour faire de ces relations empiriques un outil de prédiction.

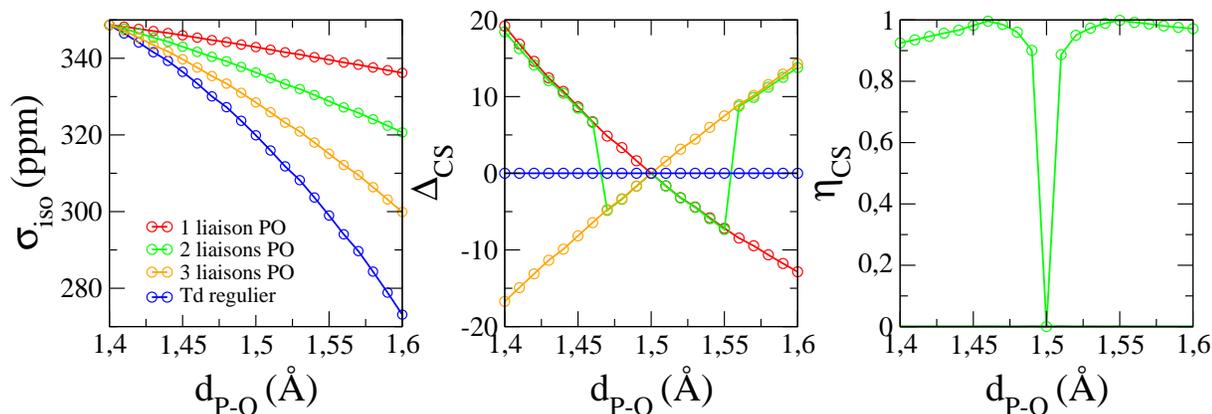


FIG. 3.2 – Exemple d'étude cluster : Calculs des paramètres du tenseur CSA du ^{31}P en fonction de la longueur des liaisons du tétraèdre PO_4^{3-} . Dans les différents cas, on fait varier n liaisons en laissant les autres fixées à 1.5 Å

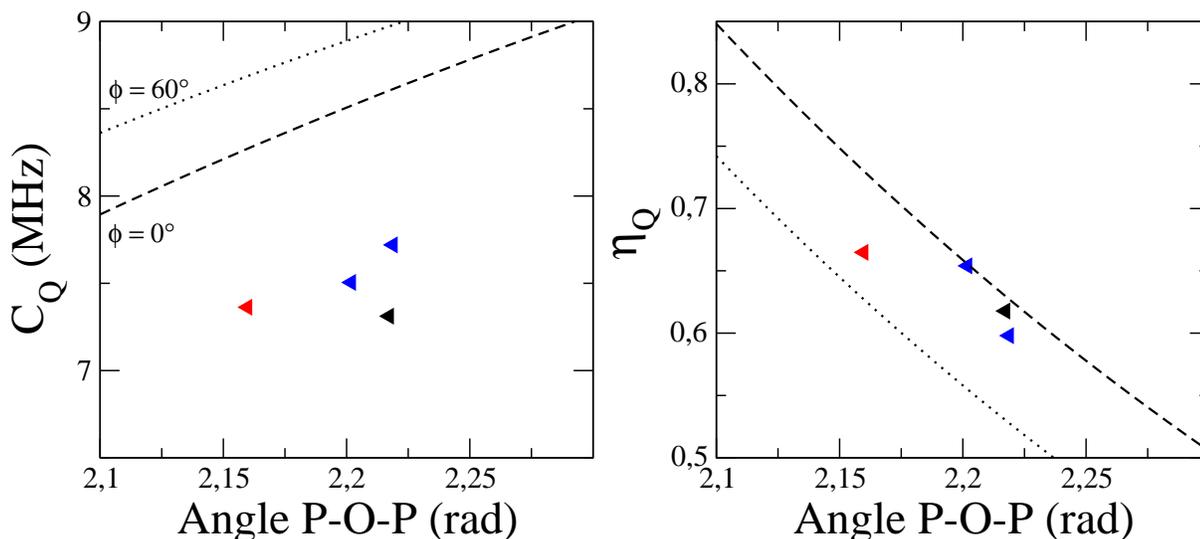


FIG. 3.3 – Comparaison des paramètres quadrupolaires des oxygènes pontants des phosphates par des approches *cluster* et périodique. (lignes) Relations obtenues par Alam et al. [37] par une étude *cluster* de $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ou ϕ est la valeur de l'angle dièdre et (\triangleleft) paramètres obtenus par l'approche périodique des phosphates : (bleu) $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (rouge) $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (noir) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

3.2.2 L'approche périodique et la technique *supercell*

Nous venons de discuter de la difficulté de modéliser les solides par une approche *cluster* pour établir leurs paramètres RMN. Dans de nombreux cas, l'approche périodique DFT-PAW/GIPAW est largement supérieure, car elle permet d'obtenir en un seul calcul tous les paramètres RMN pour tous les sites d'une structure dans leur environnement *bulk* (i.e. en prenant en compte le caractère délocalisé des états électroniques et les effets électrostatiques).

L'utilisation de l'approche périodique pour l'étude des systèmes parfaitement cristallins apparaît évidente. Les groupes de symétrie de la structure cristallographique peuvent même être utilisés pour simplifier le problème électronique. L'approche périodique est également bien adaptée pour étudier n'importe quel type de systèmes condensés autre que le cristal parfait. Avec la technique des super-cellules (*supercells*) (illustrée par Payne et al. [158]), il est possible d'étudier l'influence de l'introduction d'un motif apériodique (défaut, surface, . . .) dans l'environnement *bulk* du solide. Dans cette méthode, l'effet doit être observé en fonction de la taille de la cellule pour éviter que le motif n'interagisse avec les images des cellules voisines.

La définition de la structure d'un verre (cf. section 3 de l'Introduction générale) permet l'utilisation de la technique *supercell* : un verre se réduisant à la répétition à l'infini d'une maille désordonnée (Figure 3.4). On comprend que la taille de la cellule (nombre d'atomes pour une densité donnée) est un paramètre très important. Nous en discuterons après avoir décrit comment obtenir une structure désordonnée pour une taille de cellule donnée par Dynamique Moléculaire (DM). D'autres méthodes peuvent être utilisées pour obtenir des structures désordonnées. Par exemple, les méthodes dites Monte-Carlo¹⁹, peuvent être utilisées pour générer des structures dans n'importe quel ensemble thermodynamique, comme l'algorithme *Bond Switching* utilisé pour la génération des configurations de SiO₂ de l'étude [31]. Nous introduirons dans ce chapitre uniquement la dynamique moléculaire qui est une méthode de moyenne temporelle. À nouveau, on se reportera à une littérature riche pour plus de détails [159, 160].

On notera également que la méthode *supercell* est nécessaire pour le calcul des couplages spin-spin par la méthode proposée par Joyce et al. [156]. En effet, la méthode consiste à perturber un site donné et de mesurer la réponse sur les autres noyaux. Cette perturbation, qui brise les conditions périodiques, doit être étudiée en fonction de la taille du système.

¹⁹Les méthodes de dynamique moléculaire et Monte-Carlo se différencient par la façon dont l'espace des phases (i.e. positions, vitesses) est échantillonné. La dynamique moléculaire échantillonne en suivant la trajectoire en fonction du temps alors que les méthodes Monte-Carlo échantillonnent directement dans l'ensemble statistique donné.

3.2.3 Introduction à la modélisation des systèmes amorphes par Dynamique Moléculaire

La dynamique moléculaire est devenu un outil incontournable pour les sciences des matériaux. En combinaison avec de nombreuses techniques spectroscopiques et de caractérisation structural, elle est maintenant présente dans de nombreux domaines (chimie, biochimie, biophysique). Citons en exemple, les succès obtenus dans la description de la dynamique de repliements des protéines.

Une simulation de dynamique moléculaire consiste à calculer l'évolution d'un système de particules au cours du temps. Dans ces simulations, le temps est discrétisé. Les positions, les vitesses et les forces agissant sur les particules sont évaluées à chaque pas de temps, en intégrant les équations de la dynamique classique de Newton. Le calcul des forces qui agissent sur les atomes peuvent être obtenues par différentes méthodes :

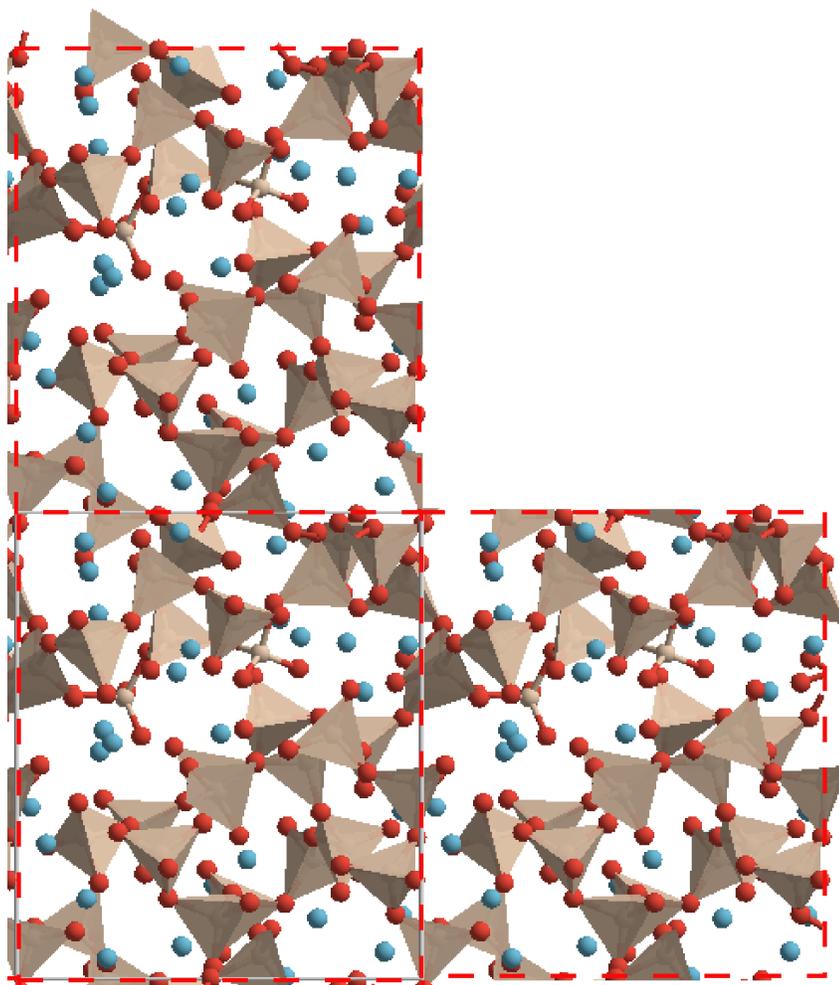


FIG. 3.4 – Projection 2D d'une cellule modélisant un verre de metaphosphate de sodium NaPO_3 et deux de ces images périodiques.

Variables	DM Classique	BOMD
N	10^4 - 10^5	10^2
$dt \sim$	1-100 fs	~ 1 fs
t	~ 1 -100 ns	~ 10 -100 ps

TAB. 3.1 – Ordres de grandeurs des temps accessibles par dynamique moléculaire : classique et BOMD. N : nombre de noyaux, dt : pas d'intégration, t : durée d'une trajectoire

- *Dynamique Moléculaire Classique (DM)* : les forces sont dérivées de potentiels empiriques qui modélisent les interactions entre les atomes.
- *Dynamique Moléculaire Born-Oppenheimer (BOMD)* : la structure électronique intervient dans le calcul des forces. Les forces sont calculées à l'aide du théorème Hellmann-Feynman [161]
- *Dynamique Moléculaire Car-Parinello (CPMD)* : la structure électronique intervient, mais les états électroniques ont explicitement une inertie au cours de la dynamique qui est indépendante de la dynamique des noyaux. On ne détaillera pas plus la méthode CPMD [162], qui n'a pas été utilisée au cours de cette thèse.

Notons que ces méthodes permettent d'obtenir, dans différents ensembles statistiques (NVE, NVT, NPT...), des trajectoires dans l'espace des phases ($\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N$) d'où dérivent toutes les propriétés thermodynamiques. On comprend alors l'importance d'une telle technique. Cette méthode a surtout l'avantage de permettre le calcul d'un grand nombre de fonctions de corrélations dépendantes du temps qui ne sont pas accessibles directement par l'expérience [159, 163]. Ces fonctions de corrélations sont indispensables pour caractériser les phénomènes dynamiques. Plus précisément, les temps accessibles par dynamique moléculaire sont complémentaires avec différentes techniques expérimentales (diffusion inélastique des neutrons, Raman, RMN) et permettent de sonder une gamme de fréquences très large et de nombreux phénomènes dynamiques (tels que l'approche de la transition vitreuse). Les temps accessibles dépendent fortement de la méthode de calcul des forces (Tableau 3.1).

Dynamique Moléculaire Classique La DM est basée sur des champs de forces empiriques. Ces forces découlent toutes de potentiels décrivant classiquement les différentes interactions intra ou inter-moléculaires. Les interactions intra-moléculaires sont des interactions à deux, trois ou quatre corps pour modéliser la vibration de liaisons, d'angles, de dièdre etc. Les interactions inter-moléculaires sont des interactions à courte (Morse, Buckingham, Lennard-Jones (cf. relation (3.1))) ou à longue portée (interaction de Coulomb : électrostatique). Les paramètres de ces potentiels sont généralement tabulés pour de nombreux éléments dans les champs de force des codes de calcul (AMBER, CHARMM, GROMOS). Par exemple, le potentiel de Lennard-Jones [164] modélise les interactions de van der Waals à l'aide de 2 paramètres (σ, ϵ).

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$

Pour une liste exhaustive de ces potentiels, on se retournera vers la documentation du logiciel de DM DL_POLY [165] qui a été utilisé pour produire les trajectoires de dynamique moléculaire classique. On notera cependant que ce code ne propose pas de champ de force : il faut en développer un spécifique pour chaque étude ou se tourner vers la littérature.

L'avantage des méthodes de DM classique est que les temps de calcul sont très courts. Il est aujourd'hui possible de produire des trajectoires d'une durée proche de la microseconde, avec des systèmes de tailles de plusieurs dizaines ou centaines de milliers d'atomes. La DM est alors d'une grande utilité pour étudier la dynamique de systèmes de grandes tailles. Cependant, pour l'étude de la structure fine des matériaux, la qualité des résultats dépend fortement du champ de forces utilisées. Dans notre cas, nous avons utilisé la DM pour générer des structures de verres afin d'étudier leurs réponses RMN. On verra par la suite que les paramètres RMN sont très sensibles à la qualité des structures. Une façon d'améliorer les structures obtenues par DM est de les coupler avec des méthodes électroniques.

Dynamique Moléculaire Born-Oppenheimer La méthode BOMD est basée sur les mêmes concepts que la DM classique excepté que les forces sont calculées à partir de la structure électronique et des charges atomiques. Son principe repose sur un calcul à chaque pas de la structure électronique pour un jeu de positions des noyaux. Les forces sont ensuite calculées pour pouvoir déplacer à nouveau les atomes. C'est pourquoi la méthode du type BOMD est beaucoup plus demandeuse en temps de calculs que la méthode de DM classique (~ 3 ordre de grandeur).

Procédure pour générer un verre par Dynamique moléculaire Expérimentalement, un verre est obtenu en refroidissant rapidement le liquide de même composition. La structure du verre est alors proche de la structure du liquide : on dit que c'est un liquide gelé. Les simulations de Dynamique Moléculaire imitent ces expériences de refroidissement pour obtenir des structures désordonnées. Pour limiter les temps de calcul et augmenter la qualité des structures obtenues, il est possible de coupler les méthodes DM classiques et quantiques au cours du traitement thermique (Figure 3.5). On peut à l'aide de la DM classique refroidir un modèle ayant évolué à haute température, pour ensuite continuer le calcul par une approche quantique. Une attention toute particulière doit être portée sur le transfert de l'énergie cinétique (i.e. les vitesses) entre les deux méthodes, surtout lorsque le calcul est réalisé dans l'ensemble NVE. Dans le cas où la dynamique BOMD ne génère pas de changements significatifs de la structure à basse température, une autre méthode consiste à minimiser l'énergie totale électronique directement après la trajectoire « classique » classique. Ceci permet d'obtenir des structures (longueurs de liaisons, angles

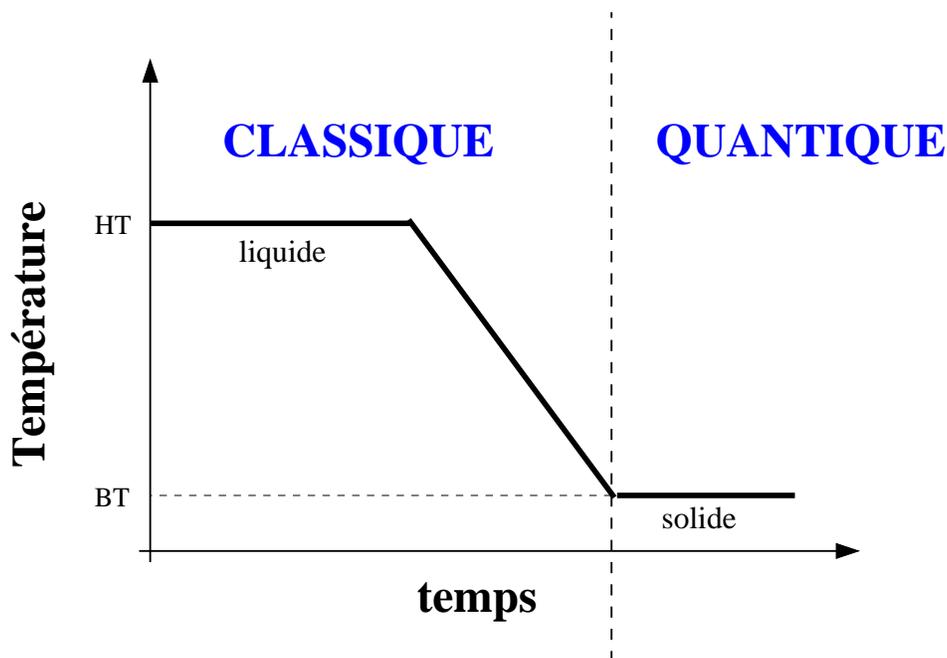


FIG. 3.5 – Représentation schématique de la procédure de refroidissement pour générer des structures désordonnées par Dynamique Moléculaire.

de liaisons) de meilleures qualités.

Dans la pratique, il est préférable de créer une longue trajectoire à haute température parfaitement équilibrée énergiquement et « dynamiquement » (i.e observer le caractère diffusif), et refroidir différentes configurations bien espacés du liquide. Ceci permet de créer une statistique d'ensemble mieux échantillonnée.

Dans l'idéal, les structures obtenues par cette procédure doivent être étudiées en fonction de la taille de la cellule pour éviter les problèmes liés à sa taille finie (*Finite System-Size Effects*). Cependant, la taille du système est une limite du calcul électronique en lui-même.

3.3 Détails du calcul des paramètres RMN par DFT-PAW/GIPAW

3.3.1 Convergence des paramètres RMN

Les paramètres RMN calculés à partir d'une approche périodique (base d'ondes planes) doivent être, comme toute autre propriété, observés en fonction des paramètres du calcul périodique : énergie de coupure (E_{cut}) et la densité de point k . La convergence en fonction du nombre d'ondes planes (E_{cut}) dépend essentiellement de la composition atomique du système étudié et dans une moindre mesure de la densité. Dans cette thèse, nous avons

étudié toute une gamme de phosphates de sodium de densité volumique du même ordre. La convergence en *cutoff* sur un système donné peut être considérée suffisante pour l'ensemble des matériaux de la même famille. La densité des points k respecte également cette règle générale. En effet, la plupart des phosphates étudiés sont des isolants à large *gap*. On considère alors que la densité de points k est identique dans les directions de maille de même longueur.

La figure 3.6 présente l'ensemble des résultats pour la détermination de ces paramètres du calcul pour tous les noyaux et les paramètres RMN (CSA pour ^{31}P et EFG pour ^{17}O et ^{23}Na) du composé d'orthophosphate de sodium Na_3PO_4 [166]. On observe en général une bonne convergence à partir de $E_{cut} = 100$ Ry et $2 \times 2 \times 4$ en points k . Ces résultats permettent également d'observer que les différents paramètres RMN convergent différemment vers leurs valeurs optimales. Notamment, on constate que le déplacement chimique isotrope converge pour une grille de points k plus dense que celle nécessaire pour faire converger les paramètres du tenseur EFG. Les valeurs relatives telles que le CSA (Δ_{CS}, η_{CS}) du phosphore convergent également plus rapidement que le déplacement chimique isotrope. On notera enfin que l'effet sur le déplacement chimique isotrope semble être plus important pour l'oxygène que sur les autres noyaux.

Ces résultats démontrent que la densité électronique doit être bien décrite et doit être parfaitement convergée en points- k pour correctement reproduire le déplacement chimique. Les paramètres quadrupolaires, et dans une moindre mesure les paramètres du CSA (Δ_{CS}, η_{CS}) ne nécessitent pas cette précision sur la densité électronique. Indirectement, cette simple étude permet d'observer que le déplacement chimique isotrope est plus influencé par la structure à longue distance que les paramètres du tenseur EFG qui semble être un paramètre plus local. De façon plus générale, ceci est lié au fait que le déplacement chimique dépend directement de la densité électronique, alors que les autres paramètres sont soit des valeurs relatives (asymétrie), soit dépendent de la dérivée du champ créé par celle-ci (C_Q).

3.3.2 Choix de la référence de déplacement chimique et du moment quadrupolaire.

Référence pour le déplacement chimique Comme nous l'avons déjà discuté au chapitre 1, le déplacement chimique expérimental δ^{exp} est défini par rapport à un système de référence externe. Il en est de même pour les valeurs calculées δ^{calc} reliées aux valeurs d'écrantage absolues σ_{iso} par :

$$\delta^{calc} = \sigma_{ref} - \sigma_{iso} \quad (3.2)$$

La recherche d'une référence absolue est très importante pour pouvoir tester les différentes méthodes de calculs théoriques des déplacements chimiques. Elle fait l'objet d'une recherche intensive (par exemple en ^{17}O [167, 168]). Cependant, dans notre cas, nous nous

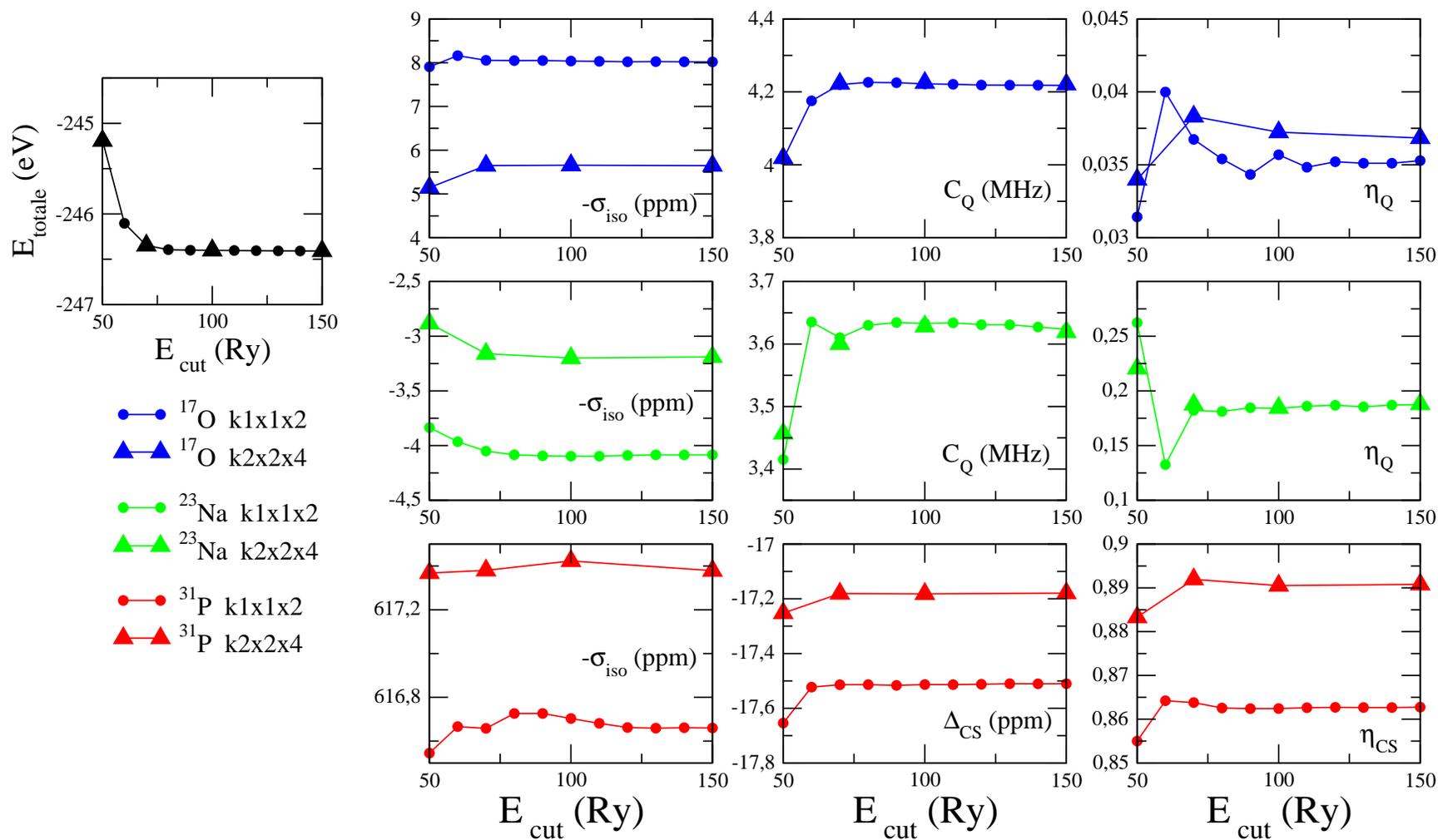


FIG. 3.6 – Convergence en ondes planes E_{cut} et en point k des paramètres RMN (σ_{iso} , C_Q , η_Q) de ^{17}O , ^{23}Na et (σ_{iso} , Δ_{CS} , η_{CS}) de ^{31}P de Na_3PO_4 . Le déplacement chimique isotrope étant une valeur relative, nous avons tracé les différences des valeurs absolues entre deux sites ^{17}O et ^{23}Na de Na_3PO_4 . Dans le cas du phosphore, la structure n'ayant qu'un seul site, on représente la valeur absolue de l'écrantage magnétique. À titre de comparaison, la convergence de l'énergie totale en fonction des paramètres du calcul est montrée.

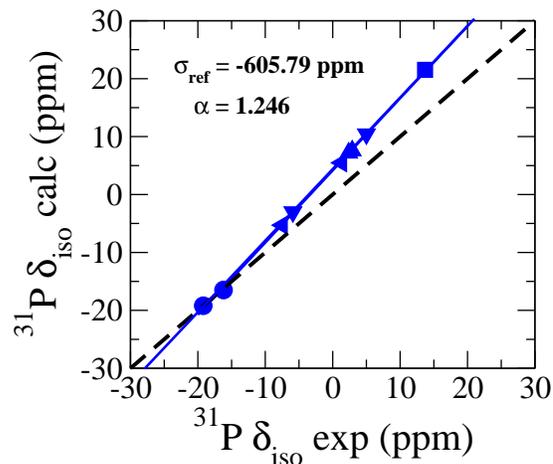


FIG. 3.7 – Corrélation $\text{calc}=\text{f}(\text{exp})$ pour neuf sites ^{31}P de 5 phosphates cristallins. Choix de la référence : un des sites ^{31}P de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ $\sigma_{ref} = -605.79$ ppm.

intéressons à une unique famille de matériaux. La gamme de déplacement chimique étudié est très faible comparativement à la gamme accessible par les différents noyaux. À cette échelle, les écarts relatifs des déplacements chimiques expérimentaux et calculés par DFT-GIPAW sont reliés par un coefficient linéaire :

$$\Delta\delta^{calc} = \alpha\Delta\delta^{exp} \quad (3.3)$$

Ce coefficient (facteur d'échelle) α , généralement supérieur à 1, est essentiel pour faire une prédiction à partir de cette approche. La valeur de α semble être identique pour des composés de même formulation, mais peut sensiblement varier pour des composés présentant des noyaux différents.

Dans ce contexte, le choix de la référence peut être établi de différentes façons sans réelles conséquences. On peut par exemple choisir un site de référence interne aux structures étudiées ou établir la référence à l'origine de la droite $\sigma_{iso}^{calc} = \sigma_{ref} - \alpha\delta^{exp}$ (Figure 3.7). Toute référence est mathématiquement correcte. Il suffit de choisir la plus commode à utiliser.

L'établissement de ces corrélations (i.e. la détermination du coefficient α) et le choix de la référence permettent de prédire des valeurs expérimentales de déplacement chimique, à partir d'un calcul DFT-GIPAW, afin de lever l'indétermination sur une attribution de sites. Par exemple, le composé NaAlP_2O_7 présente deux sites Q^1 à -19.8 ppm et -28.45 ppm qui ne peuvent pas être attribués expérimentalement (Figure 3.8). Le calcul donne pour ces deux sites : $\sigma_{calc}^{P1} = -592.2$ ppm, $\sigma_{calc}^{P2} = -581.6$ ppm. On obtient $\delta_{calc}^{P1} = -19.6$ ppm, $\delta_{calc}^{P2} = -29.7$ ppm avec la référence $\sigma_{ref} = -605.79$ ppm déterminée avec les phosphates de sodiums. Expérimentalement, l'écart entre les deux sites est de 8.6 ppm, le calcul surestime légèrement cette valeur (10.1 ppm). En redimensionnant cet écart par le facteur d'échelle (α) déterminée précédemment, on retrouve une valeur de 8.1 ppm plus proche de la valeur

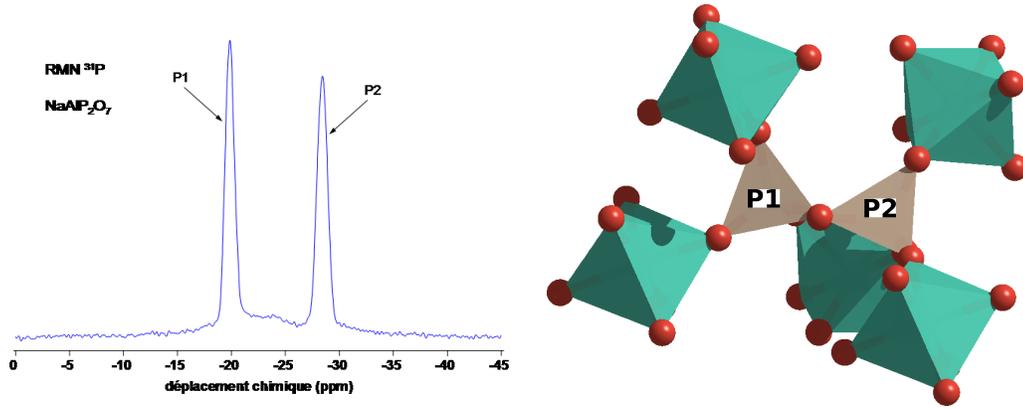


FIG. 3.8 – (à gauche) Spectre phosphore-31 de NaAlP_2O_7 montrant les deux sites à -19.8 ppm et -28.45 ppm (à droite). Structures de NaAlP_2O_7 présentant les deux sites Q^1

expérimentale.

Le moment quadrupolaire Q . Le calcul électronique DFT-PAW ne permet de déterminer que le tenseur EFG. Il est alors essentiel de déterminer le moment quadrupolaire Q par une autre méthode pour calculer l'intensité de l'interaction quadrupolaire définie par les paramètres C_Q , ν_Q , ou P_Q (relations (1.23) et (1.24)).

Les méthodes pour déterminer la valeur de Q pour un noyau donné sont des méthodes indirectes [169] : soit en utilisant des calculs quantiques de grande précision, ou soit expérimentalement par différentes techniques spectroscopiques. La difficulté de certaines de ces expériences ne permet pas d'établir une base de données complète. La précision des valeurs est également fortement dépendante de la méthode utilisée. Pyykkö a recensé les valeurs de Q d'une centaine d'isotopes ainsi que les méthodes utilisés pour les obtenir [169]. Pour les noyaux qui nous intéressent, on utilisera les valeurs en mb ($1 \text{ mb} = 10^{-31} \text{ m}^2$) suivantes :

- $Q(^{17}\text{O}) = -25.58 \text{ mb}$
- $Q(^{23}\text{Na}) = 104 \text{ mb}$

On notera que si l'on corrèle les valeurs calculées de la composante V_{zz} du tenseur EFG aux valeurs C_Q^{exp} expérimentales, il est possible d'estimer une valeur théorique de Q , (valeur théorique associé à la méthode DFT-PAW).

On remarquera enfin, que les composantes principales du tenseur EFG peuvent être de signe négatif. Un calcul théorique rend compte de cette éventualité. Cependant, il est très difficile de déterminer le signe du gradient de champ électrique à partir de l'interaction quadrupolaire par une expérience RMN à température ambiante [64]. Les constantes quadrupolaires théoriques et expérimentales sont donc généralement comparées en valeur absolue. Néanmoins, nous verrons que la connaissance du signe de V_{zz} est très importante pour interpréter les distributions des paramètres quadrupolaires dans les systèmes amorphes.

3.4 Divers résultats méthodologiques de l'approche périodique DFT-PAW/GIPAW

Dans cette dernière section, nous présenterons différents résultats traitant de l'influence de la structure sur les résultats DFT-PAW/GIPAW. Notamment, nous discuterons de l'influence de l'optimisation de géométrie, des effets de température à travers les mouvements de vibration-rotation, ou du volume de la maille. Ces différentes études sont essentiellement des illustrations des effets qui peuvent être étudiés par une approche théorique. Elles ne se veulent en aucun cas être exhaustives.

3.4.1 Influence de l'optimisation

En général, un calcul des paramètres RMN se fait sur une structure optimisée (forces faibles <0.01 eV/Å). Cette procédure est nécessaire lorsque la structure, déterminée par DRX, est de mauvaise qualité ou si la structure présente des noyaux légers (essentiellement des protons). Ces considérations sont discutées dans la référence [170]. Nous allons illustrer l'influence de l'optimisation en prenant un exemple de structure cristalline de phosphate de sodium (le trimetaphosphate de sodium $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$), dont la structure sera élucidée au chapitre 4.

Deux types d'optimisation peuvent être appliqués à une structure cristalline : (i) on peut soit optimiser la structure à volume fixe, (ii) soit relaxer complètement les positions et les paramètres de maille. On considère ici que le réseau de Bravais est correctement défini. Les fonctionnelles GGA utilisées au cours de cette thèse ont la particularité de surestimer les distances inter-atomiques. Les paramètres de maille peuvent donc être surestimés après l'optimisation complète de la structure. Un moyen de contrecarrer ce problème est de recomprimer la maille au volume expérimental (qui est un paramètre bien déterminé expérimentalement). Notons que nous avons également étudié l'influence des fonctionnelles GGA (PW91, PBE et RPBE) utilisées au cours de l'optimisation.

Pour tester l'influence de la procédure d'optimisation, nous comparerons les résultats des paramètres RMN (δ_{iso} , C_Q , η_Q) calculés à partir de différentes procédures d'optimisation. Les différentes procédures étudiées (ainsi que la notation utilisée) sont les suivantes :

- **non-OPT** Structure non-optimisée déterminée par DRX (ref. [171])
- **PW91** Positions et paramètres de maille optimisés avec la fonctionnelle GGA-PW91
- **PW91-Verp** Comme *PW91*, mais les paramètres de maille sont comprimés au volume expérimental de la structure DRX.
- **PW91-OP** Seules les positions sont optimisées.
- **PBE** ou **RPBE** Positions et paramètres de mailles optimisés avec la fonctionnelle GGA-PBE ou GGA-RPBE.

La figure 3.9 illustre les effets de la compression de la maille après optimisation des positions et des paramètres de maille sur le spectre RMN ^{17}O 1D MAS. Outre les effets

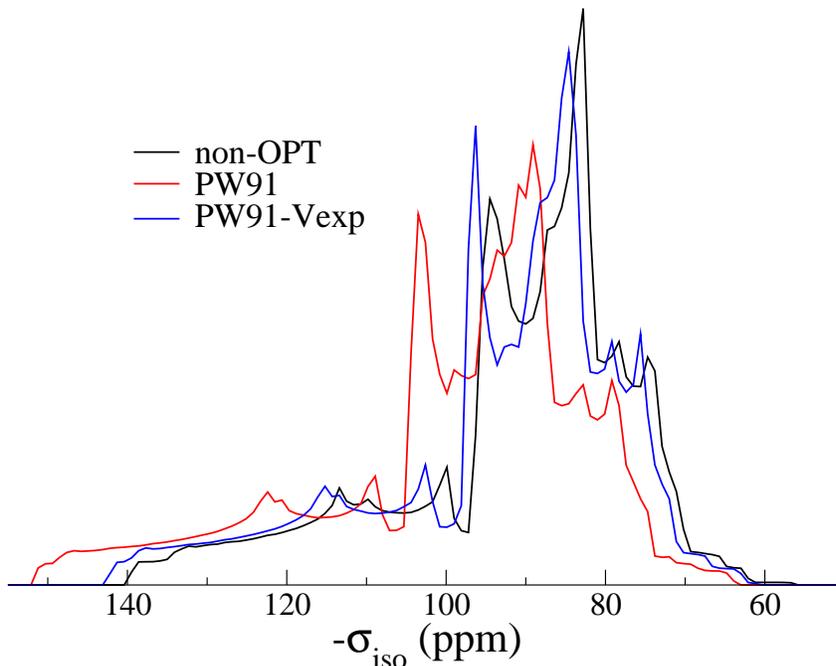


FIG. 3.9 – Comparaison des spectres théoriques RMN 1D en ^{17}O de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ pour 3 configurations : (Non-opt) Structure DRX de la littérature [171], (PW91) structure et maille optimisées, (PW91-Vexp) structure et maille optimisées mais les paramètres de maille sont redimensionnés au volume expérimental. Les trois spectres sont calculés avec la même référence $\sigma_{ref}(^{17}\text{O})$.

fins sur la position individuelle des différentes résonances sur le spectre, la relaxation des paramètres de maille introduit une référence absolue différente. Le redimensionnement de la maille au volume expérimental permet de rétablir une référence proche de celle de la structure non-optimisée. Sur la figure 3.10 ces effets sur les paramètres (σ_{iso} , C_Q , η_Q) sont illustrés plus finement pour les différentes procédures d'optimisation présentées précédemment. En général, et comme nous le verrons au chapitre 4, les paramètres RMN calculés après optimisation permettent de mieux interpréter les spectres expérimentaux. Pour le paramètre σ_{iso} (écranage magnétique absolu), ces résultats confirment le changement de référence absolue entre la structure non-optimisée et les structures optimisées, ainsi que l'effet de la compression de la maille. Dans le cas du paramètre C_Q , on observe une surestimation due à une surestimation des longueurs de liaisons des structures optimisées par des fonctionnelles GGA en DFT. Dans le cas du paramètre η_Q , l'effet de l'optimisation est très faible. Ceci peut être attribué au fait que le paramètre η_Q est sensible à la symétrie locale. En effet, au cours de l'optimisation, la symétrie locale (i.e. le groupe ponctuel) est en général conservée.

Les comparaisons des paramètres expérimentaux et calculés pour les différentes procédures d'optimisation sont présentées sur les figures suivantes pour les différents paramètres : δ_{iso} (Figure 3.11), C_Q (Figure 3.12) et η_Q (Figure 3.13). Ces résultats permettent

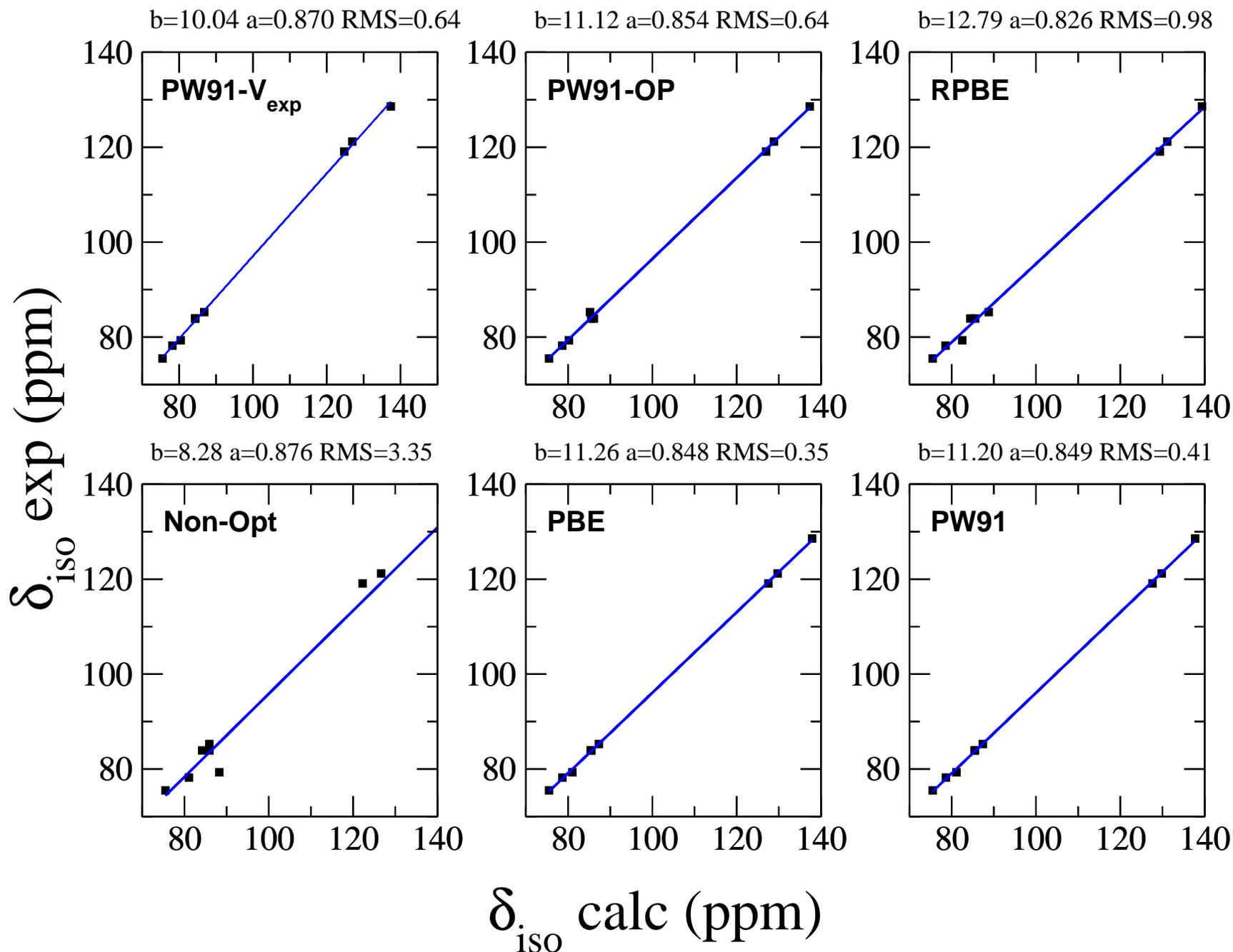


FIG. 3.11 – Corrélations expérience/calcul du déplacement chimique isotrope δ_{iso} des neuf sites ^{17}O du composé $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ obtenues par les différentes procédures d'optimisation. On donne dans chaque cas les valeurs numériques de la régression linéaire ($\delta_{iso}^{exp} = a\delta_{calc} + b$) et du coefficient de régression RMN (*Root Mean Square*).

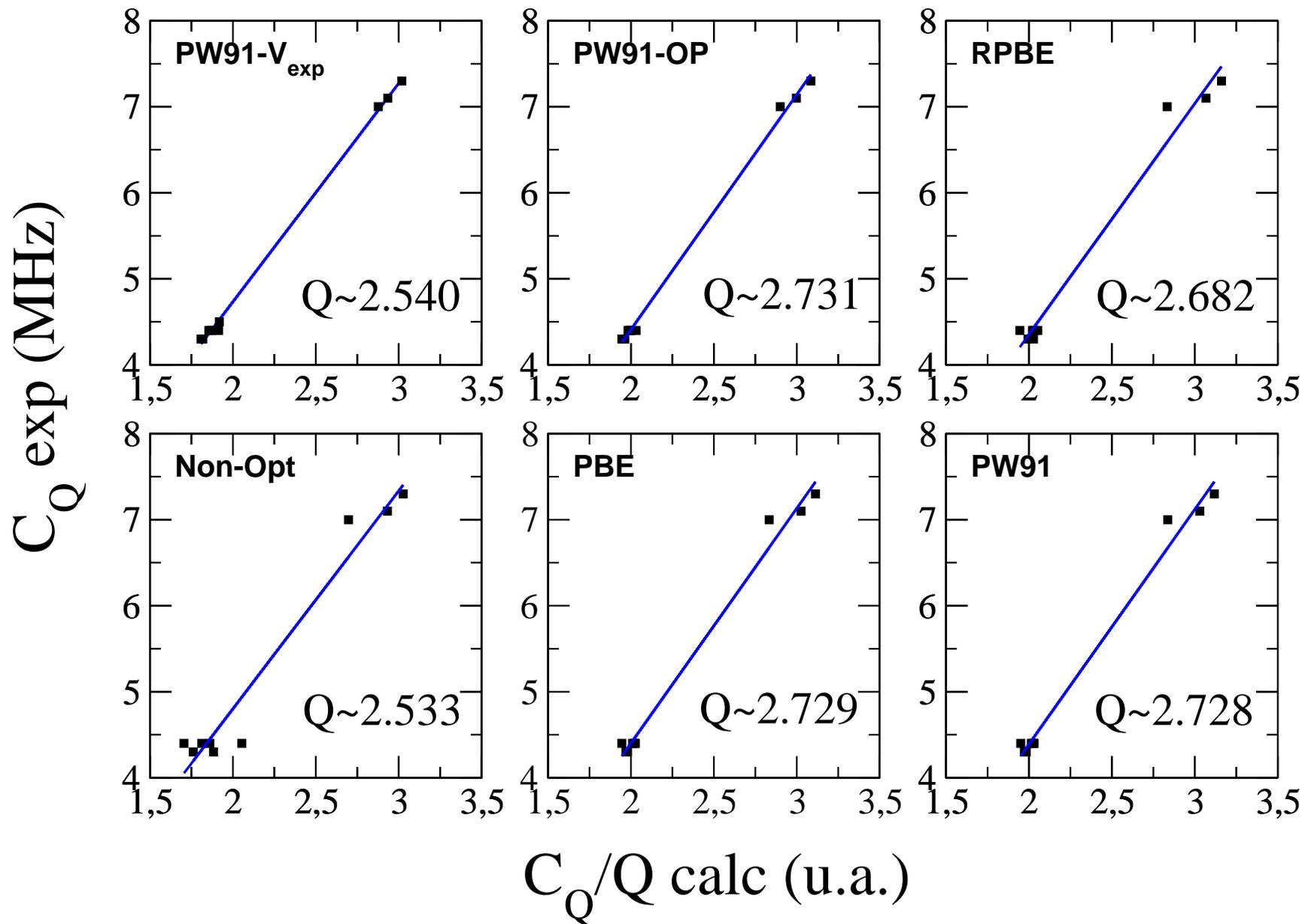


FIG. 3.12 – Corrélations expérience/calcul de la constante quadrupolaire C_Q des neuf sites ^{17}O du composé $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ obtenues par les différentes procédures d'optimisation. La pente de la corrélation donne accès au moment quadrupolaire Q « théorique ». Valeur de référence $Q = -2.558$ [169].

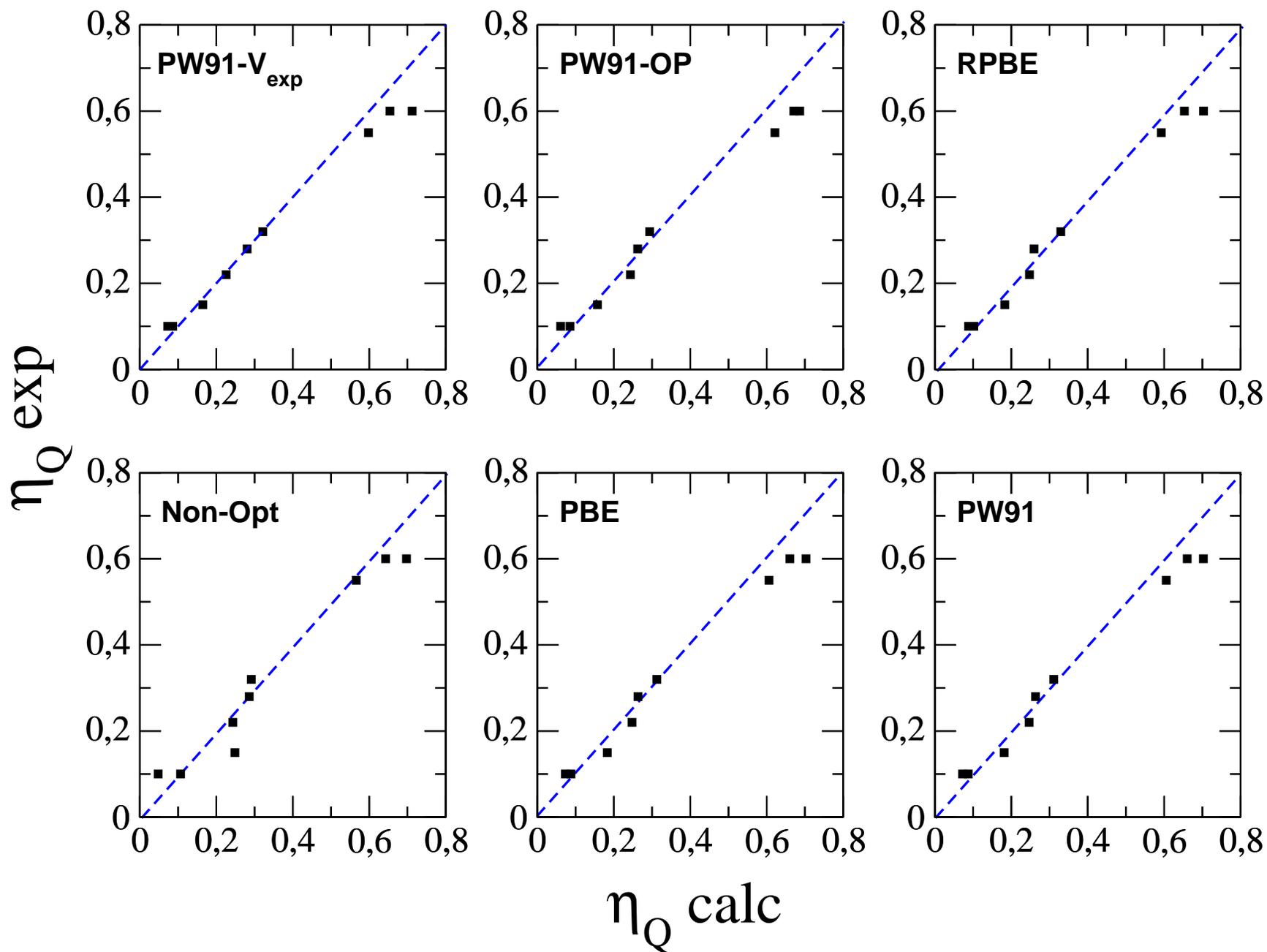


FIG. 3.13 – Corrélations expérience/calcul de la constante d'asymétrie quadrupolaire η_Q des neuf sites ^{17}O du composé $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ obtenues par les différentes procédures d'optimisation. La droite correspond à la corrélation parfaite entre expérience et calcul.

à nouveau que l'optimisation de la structure a peu d'influence sur ces corrélations.

En conclusion, l'optimisation de la structure est nécessaire pour reproduire correctement les paramètres RMN expérimentaux par une approche DFT-GIPAW. Notamment, elle permet de lever les ambiguïtés sur l'attribution des résonances expérimentales (cf. **Chapitre 4**). Il est également possible d'observer une influence de la procédure d'optimisation sur les paramètres RMN. Néanmoins, l'influence observée reste faible. Cette sensibilité est à ce jour impossible à observer expérimentalement. Dans la pratique, on privilégiera les procédures du type *PBE- V_{exp}* ou *PW91- V_{exp}* . Celle-ci permettent une meilleure reproduction de l'ensemble des paramètres RMN, notamment le paramètre C_Q .

3.4.2 Influence de la densité (volume)

L'étude précédente a mis en évidence un effet du volume sur les valeurs absolues des paramètres d'écrantage magnétique (σ_{iso}). Pour étudier plus précisément cette observation, nous avons entrepris l'étude de l'influence du volume sur les différents paramètres RMN (σ_{iso} , Δ_{CS} , η_{CS} , C_Q , η_Q) et des différents noyaux (^{23}Na , ^{31}P , ^{17}O) du composé cristallin de référence $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$. L'étude est réalisée sur une gamme de +10% à -10% du volume de la structure notée *PW91*. Deux procédures sont analysées : (I) la structure est redimensionnée aux volumes donnés (sans optimisation des positions atomiques) et (II) les positions de la structure sont optimisées pour des volumes fixés. La procédure (I) permet d'étudier les effets des distances inter-atomiques sur les paramètres RMN. La procédure (II) permet indirectement d'étudier un type d'effet de température [18].

Une observation globale de l'allure du comportement des paramètres RMN en fonction de la densité, permet de séparer le comportement du réseau phosphate d'une part (^{17}O et ^{31}P) et le ^{23}Na d'autre part (Figures 3.14 et 3.15). On peut également observer que la seconde procédure (en bleu sur les figures), n'influe presque pas sur le réseau phosphate. En effet, la contrainte covalente (i.e. la structure moléculaire de l'anion) masque la variation de densité. On notera que cette variation se fait plus ressentir sur les sodiums. D'autre part, en comparant les effets des deux procédures sur la constante quadrupolaire de ^{17}O de la figure 3.16, on constate que dans un cas l'augmentation des distances s'accompagne d'une large variation du paramètre C_Q , et que dans l'autre le paramètre reste quasiment inchangé.

La figure 3.14 illustre l'évolution de la valeur absolue de l'écrantage magnétique, des différents sites et noyaux, en fonction du volume pour les deux procédures. La procédure (I) permet d'observer que l'augmentation des distances inter-atomiques a des effets contraires entre l'anion phosphate et le sodium. Ceci est certainement dû à la modification des contributions ioniques et covalentes sur les différentes liaisons. Dans le cas de la procédure (II), l'influence de la densité sur les déplacements relatifs (i.e. différence entre sites) sont faibles sur le réseau phosphate, et sont plus importants dans le cas du sodium. On observe d'ailleurs que le comportement du sodium est quasiment identique au cas où l'on augmente les distances inter-atomiques. Dans le cas des paramètres du tenseur CSA

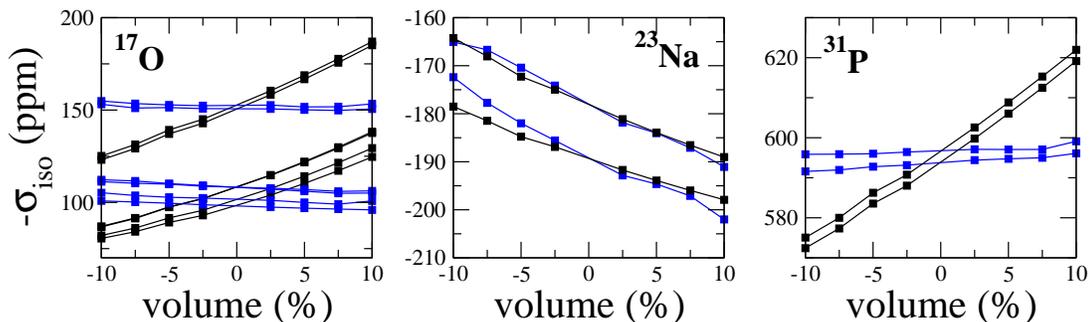


FIG. 3.14 – Déplacement chimique isotrope des différents sites ^{17}O , ^{23}Na et ^{31}P de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ en fonction du volume de la maille. (noir) Evolution en fonction du volume de la maille (bleu) Optimisation de structure à volume constant.

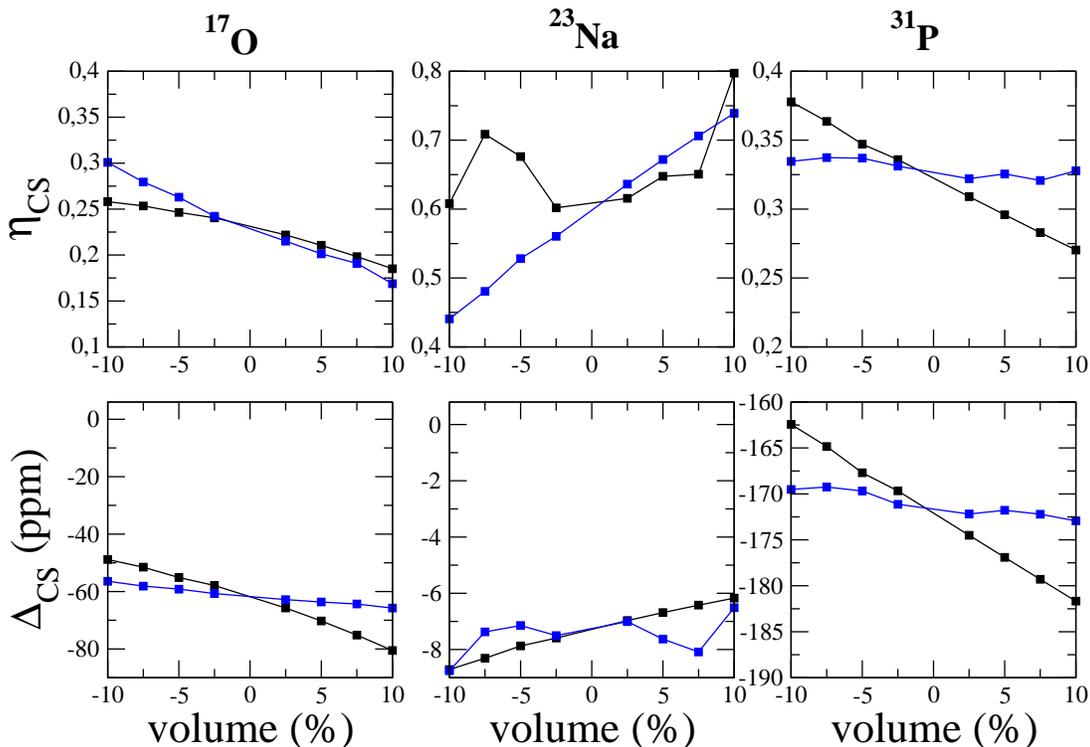


FIG. 3.15 – Paramètres du tenseur CSA (Δ_{CS} , η_{CS}) d'un site ^{17}O (O1), ^{23}Na (Na1) et ^{31}P (P1) de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ en fonction du volume de la maille. (noir) Evolution en fonction du volume de la maille (bleu) Optimisation de structure à volume constant.

(Figure 3.15), on peut observer que ces paramètres sont très sensibles au changement de volume, notamment sur le paramètre d'asymétrie (η_{CS}) du sodium. C'est également le cas du paramètre d'asymétrie du tenseur EFG (Figure 3.16). Encore une fois les effets sont plus faibles sur le phosphate que sur le sodium. Le sodium est donc une bonne sonde de la densité du matériau.

En conclusion, cette étude nous permet d'observer l'influence du volume sur les diffé-

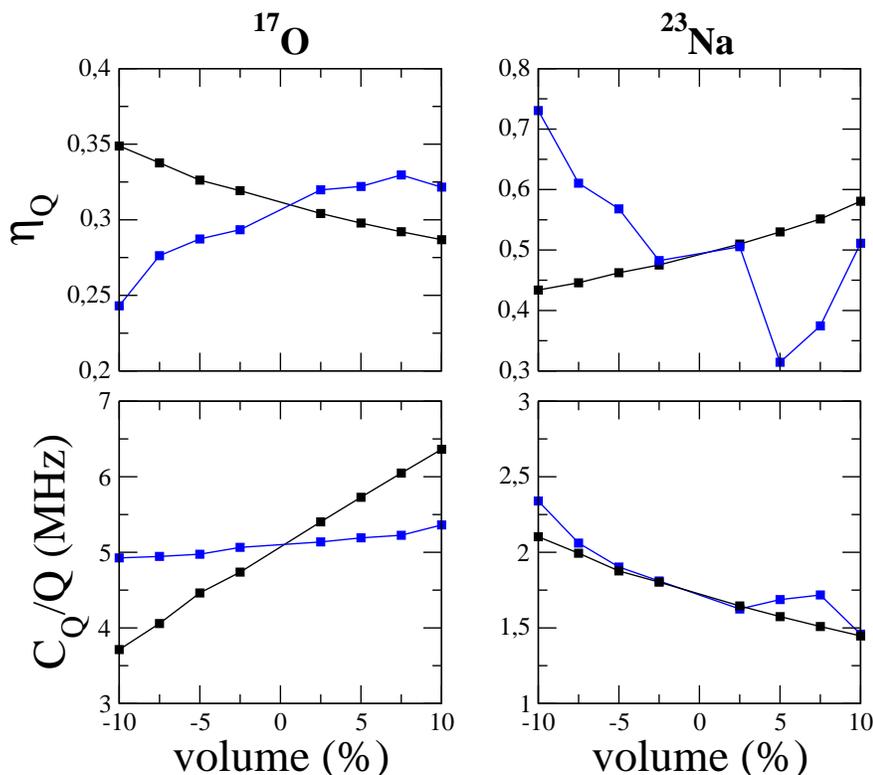


FIG. 3.16 – Paramètres quadrupolaires (C_Q , η_Q) d'un site ^{17}O (O1) et d'un ^{23}Na (Na1) de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ en fonction du volume. (noir) Evolution en fonction du volume de la maille (bleu) Optimisation de structure à volume constant.

rents paramètres RMN. Par l'intermédiaire de celle-ci, il est possible d'étudier l'influence des distances inter-atomiques et un type d'effet de température (dilatation thermique) sur ces paramètres.

3.4.3 Influence de la température par dynamique moléculaire (vibration-rotation)

Lorsque l'on réalise un calcul sur une structure géométriquement optimisée, on ne prend pas en compte l'effet de la température. Sur une structure cristalline, les effets de température peuvent avoir deux origines : (i) la variation des paramètres de maille et des coordonnées internes (pour les atomes en dehors des positions de symétrie, cf. paragraphe précédent) et (ii) la fluctuation des atomes autour de leur position d'équilibre [18]. Dans le paragraphe précédent, nous avons mis en évidence quelques uns des effets du point (i). Ici, nous nous intéresserons aux effets de température du type vibration-rotation.

Lorsque l'on réalise un calcul sur une structure géométriquement optimisée, on ne prend pas en compte les mouvements de vibration et de rotation présents à la température à laquelle on enregistre un spectre RMN. Ces effets peuvent être pris en compte de

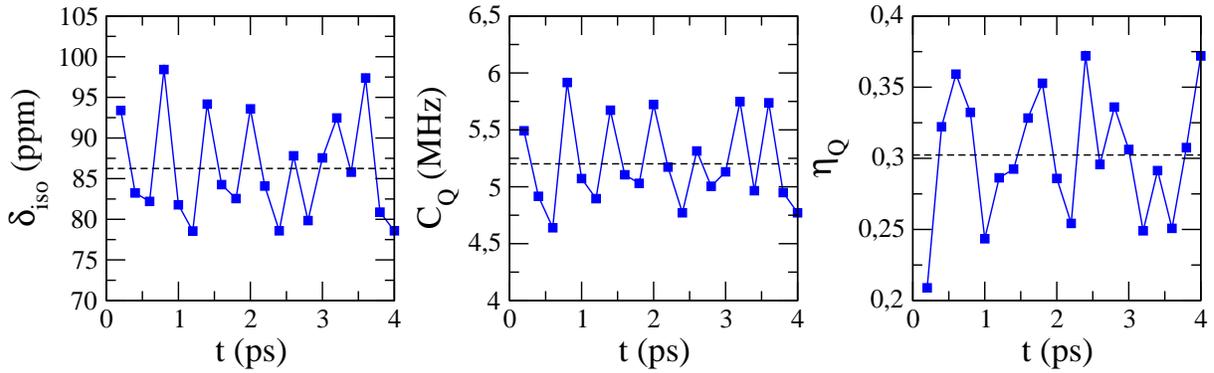


FIG. 3.17 – Évolution des paramètres RMN (δ_{iso} , C_Q , η_Q) au cours de la dynamique du site O1 du composé $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$. La moyenne des paramètres est représentée en pointillé.

sites	δ_{iso} (ppm)		C_Q (MHz)		η_Q	
	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
O1	86.3	6.3	5.20	0.37	0.30	0.04
O2	95.5	8.4	5.30	0.52	0.15	0.03
O3	133.7	5.4	7.82	0.28	0.67	0.08
O4	133.8	2.9	7.74	0.20	0.67	0.06
O5	91.9	5.3	5.13	0.28	0.15	0.03
O6	81.9	5.0	5.27	0.28	0.26	0.04

TAB. 3.2 – Comparaison des distributions des paramètres RMN (δ_{iso} , C_Q , η_Q) de la dynamique à 400K.

sites	NVE à 400K			optimisé à 0K		
	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q
O1	86.3	5.20	0.30	79.2	5.04	0.30
O2	95.5	5.30	0.15	86.9	5.10	0.05
O3	133.7	7.82	0.67	126.4	7.90	0.61
O4	133.9	7.74	0.67	129.3	7.65	0.67
O5	91.9	5.13	0.15	85.2	4.95	0.09
O6	81.9	5.27	0.26	75.6	5.10	0.26

TAB. 3.3 – Comparaison des paramètres RMN (δ_{iso} , C_Q , η_Q) entre la dynamique NVE à 400K (moyenne temporelle), et structure optimisée à 0K.

différentes façons : (i) soit en étudiant le système autour de sa position d'équilibre (*Zero-Point effect*, *Variational averaging*) [18,172] (ii) soit en étudiant différentes configurations d'une trajectoire de Dynamique Moléculaire à température finie.

Pour illustrer ces effets, nous avons étudié notre composé cristallin de référence ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) par Dynamique Moléculaire *ab-initio* (BOMD). Pour cela, nous avons simulé une trajec-

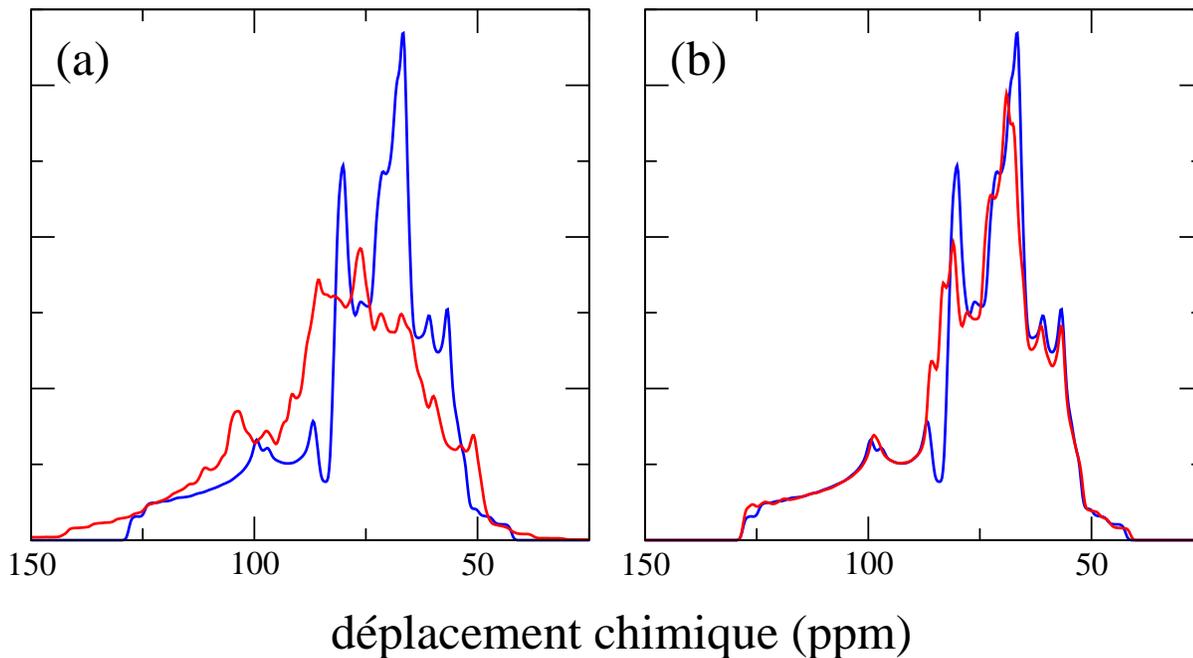


FIG. 3.18 – Comparaison de spectres théoriques 1D en ^{17}O de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$: (bleu) à 0K et (rouge) (a) d’une configuration au cours de la dynamique à 400K et (b) de la moyenne temporelle de la dynamique, déplacée arbitrairement de 5 ppm.

toire d’une durée totale de 4 ps à 400K dans l’ensemble NVE (volume optimisé), avec un pas de temps de 2 fs (soit une trajectoire de 2000 points). Nous avons calculé les paramètres RMN par DFT-PAW/GIPAW pour 20 configurations espacées de 0.1 ps.

La figure 3.17 présente l’évolution des paramètres (δ_{iso} , C_Q , η_Q) du site O1 du composé $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ au cours de la dynamique. On observe que les différents paramètres, à l’exception de l’énergie totale et du volume, fluctuent autour d’une valeur moyenne. Le tableau 3.2 regroupe les données statistiques de la trajectoire de DM des différents sites de la structure. Étant donné la précision des mesures expérimentales, pour chacun de ces paramètres, les amplitudes semblent être plus importantes sur le déplacement chimique isotrope que sur les paramètres quadrupolaires. Les moyennes des paramètres RMN au cours d’une trajectoire d’une durée de 4 ps sont très proches de ceux calculés à partir d’une structure optimisée (0K). On rappellera que les temps caractéristiques d’une acquisition en RMN sont de l’ordre de la milliseconde. Pour illustrer cela, la figure 3.18 présente les spectres RMN ^{17}O 1D MAS d’une configuration particulière au cours de la trajectoire et le spectre obtenu en calculant la moyenne temporelle sur la trajectoire. Le tableau 3.3 compare les deux jeux de paramètres obtenus à 400 et à 0 K (structure optimisée). Notons l’augmentation de la valeur du paramètre C_Q attendu par la prise en compte de l’effet de température.

En conclusion, cette étude démontre le bien fondé d’une approche *RMN premiers principes* sur des structures statiques optimisées à 0K et comparées à des spectres expé-

rimentaux enregistrés à température ambiante.

3.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons introduit la méthodologie de l'approche RMN premiers principes appliquée à l'étude des solides. Nous avons présenté l'ensemble des paramètres à prendre en compte pour mener à bien un calcul des paramètres RMN en phases solides. Dans la dernière partie, nous avons présenté différentes études préliminaires de l'influence de l'optimisation, de la densité et des effets de température sur les paramètres RMN.

Deuxième partie

Applications de la RMN premiers principes à l' ^{17}O des phosphates

Chapitre 4

RMN premiers principes appliqués aux phosphates cristallins

Sommaire

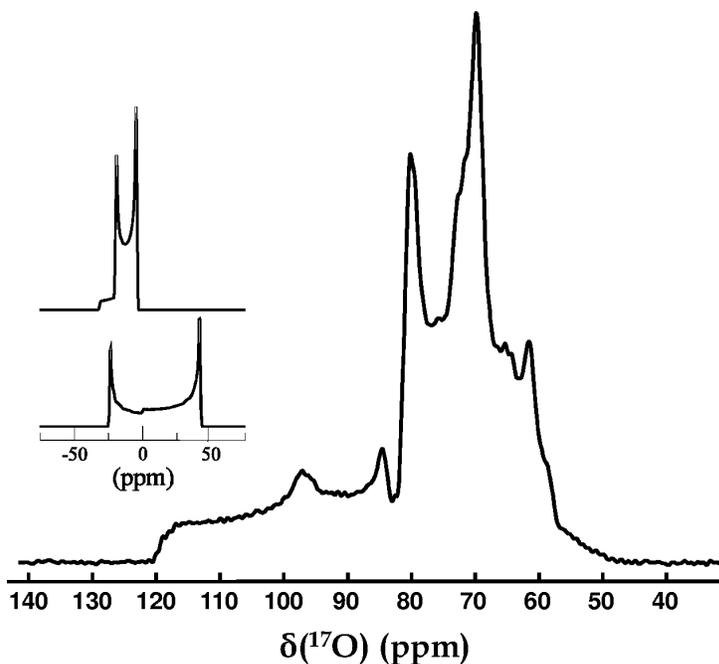
4.1	Introduction	89
4.2	Phosphates de sodium cristallins	90
4.2.1	Résumé de l'article (<i>Inorganic Chemistry</i> 47 7327)	90
4.2.2	Résultats complémentaires à cette étude	94
4.3	Phosphates de sodium hydratés	96
4.3.1	Introduction	96
4.3.2	Caractérisation des phases de phosphates de sodium protonnés aux cours de l'hydratation	97
4.4	Conclusion	105

4.1 Introduction

Ce chapitre présente l'application de la *RMN premiers principes* à l'étude de l' ^{17}O des phosphates de sodium cristallins. La première partie traite des résultats obtenus sur les composés trimetaphosphate $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, tripolyphosphate $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et pyrophosphate $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ de sodium publié dans *Inorganic Chemistry* [29]. Cette étude, outre le fait de démontrer la faisabilité d'une telle approche pour l'étude des phosphates de sodium, ouvre la porte à l'étude des phases amorphes. La seconde partie traite de l'étude d'un processus cinétique de formation d'un mélange de phases de phosphates de sodium protonnés à partir de l'hydratation d'un verre de metaphosphate de sodium NaPO_3 . L'avantage de l'approche théorique est de pouvoir identifier des phases en très faible quantité, qu'il serait très difficile à observer par d'autres techniques de caractérisation structurale.

Pour ces différentes études, nous mettons également l'accent sur la corrélation des paramètres RMN avec les paramètres géométriques des structures.

FIG. 4.1 – Spectre expérimental de l' ^{17}O du trimetaphosphate de sodium ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) en rotation à l'angle magique présentant une superposition de sites. Les discontinuités sont caractéristiques de l'interaction quadrupolaire mais ne permettent pas leur détermination. (Insert) Comparaison des formes de raies théoriques (bas) statique et (haut) en rotation. La largeur du spectre est réduite d'environ 2/3.



4.2 Phosphates de sodium cristallins

4.2.1 Résumé de l'article (*Inorganic Chemistry* 47 7327)

Introduction Cette étude met l'accent sur la complémentarité des techniques DRX, RMN et des calculs électroniques pour l'étude de phases cristallines de phosphates de sodium. L'utilisation de la RMN de l' ^{17}O , devant la RMN du ^{31}P , trouve son intérêt dans la complémentarité des informations structurales provenant à la fois de l'interaction de déplacement chimique et de l'interaction quadrupolaire. Ces sites peuvent être caractérisés par trois paramètres ($\delta_{iso}, C_Q, \eta_Q$). Cependant, peu d'études s'intéressent à l' ^{17}O du fait des difficultés expérimentales inhérentes à l'étude de cet isotope : (i) sa faible abondance naturelle (ii) sa faible sensibilité et (iii) son spin quadrupolaire ($I = 5/2$). L'enrichissement isotopique en ^{17}O [173, 174] permet d'outrepasser les difficultés liés à (i) et (ii). A haut champ, la technique MAS, qui ne permet cependant pas d'éliminer complètement l'interaction quadrupolaire, permet cependant de la réduire significativement et de la caractériser (la forme de raie étant une fonction des paramètres C_Q et η_Q). Les difficultés surviennent lorsqu'un composé présente des paramètres RMN très proches. La superposition des sites peut alors rendre difficile leur caractérisation individuelle (Figure 4.1).

L'introduction des approches 2D MQMAS, STMAS (ou encore DAS) sont d'une grande aide pour l'attribution des sites et la détermination des paramètres RMN. Dans cette étude, l'utilisation du MQMAS se révèle insuffisante pour complètement attribuer les spectres MAS des différents composés. Notamment, le nombre de sites observés sur les projections isotropes ne rend pas compte de l'ensemble des sites des différentes structures. L'utilisation d'une approche théorique pour le calcul des paramètres RMN de ces

différentes structures s'est avérée primordiale pour l'attribution complète des résonances expérimentales des différents composés.

Les différentes structures DRX de la littérature étant très anciennes (la plupart étant obtenue par la technique sur film de Weissenberg), l'optimisation de structure s'est révélée indispensable pour obtenir les paramètres RMN avec une grande précision pour tous les composés. Les structures cristallographiques et les positions atomiques sont données en annexe (Annexe D)

Na₃P₃O₉ La structure de ce composé présente 6 sites oxygènes : trois sites de multiplicité 1 (O1, O2, O3) et trois autres de multiplicité 2 (O4, O5, O6). Ces sites peuvent être regroupés en deux groupes distincts : (O1, O2, O5 et O6) sont des sites non-pontants (NBO) et (O3 et O4) des sites pontants (BO). Les calculs DFT-PAW/GIPAW permettent de séparer ces deux types d'oxygènes et permettent également de complètement attribuer les différentes discontinuités du spectre MAS 1D en ¹⁷O. Notamment, nous avons pu identifier les discontinuités provenant du site O1 dont la position ne pouvait pas être révélée par un affinement au moindre carré du spectre. Dans le cas des sites O2 et O5, le calcul permet de vérifier que ces deux sites sont très proches du point de vue de la RMN comme le présage la résultante sur le spectre 1D de multiplicité 3. Dans le cas des oxygènes pontants, la différence de 2 ppm entre les sites est révélée par le calcul.

Na₅P₃O₁₀ Le spectre 1D du tripolyphosphate de sodium permet l'observation directe du couplage J entre le phosphore et les différents oxygènes NBO. Ceci est montré sur le spectre 1D ³¹P. La complémentarité des expériences ¹⁷O MAS, 3QMAS et ¹⁷O{³¹P}MAS-J-HMQC, ainsi que les calculs permettent de complètement attribuer les discontinuités du spectre 1D. L'expérience HMQC et les intensités du spectre 1D révèlent que les sites NBO en bout de chaîne (O3, O4, O5) ne peuvent pas être séparés par RMN. Cet effet est mis sur le compte d'un désordre dynamique des groupements Q^1 en bout de chaîne. Ceci montre que les effets de température doivent être pris en compte autant par une approche théorique que par une approche expérimentale.

Na₄P₂O₇ Le manque de résolution des spectres 1D MAS et 3QMAS ne permet pas d'observer l'ensemble des sites de Na₄P₂O₇. Le calcul DFT-PAW/GIPAW permet cependant de vérifier que les sites NBO sont concentrés sur une gamme étroite de paramètres ($\Delta\delta_{CS} \sim 6$ ppm, $\Delta C_Q \sim 0.2$ MHz, $\Delta\eta_Q \sim 0.1$) dans la même région que les sites NBO des structures précédentes.

Discussion Les résultats obtenus sur les trois composés cristallins de phosphates de sodium, nous ont permis d'étudier de plus près les corrélations entre l'environnement local de l'¹⁷O et les paramètres RMN. C'est notamment les sites NBO (O1, O2, O5 et O6) de Na₃P₃O₉ qui nous donnent le plus d'information :

- En déplacement chimique, aucune corrélation ne se dégage. De plus, les sites O2 et O5, qui ont une première sphère de coordination totalement différente, présente des déplacements chimiques très proches (à 0.1 ppm près).
- Les couples {O1, O5} et {O2, O6} qui ont des premières sphères de coordination comparable (i.e. nombre de sodium) présentent des constantes quadrupolaires (C_Q) très proches.
- Le paramètre d'asymétrie permet de séparer les sites selon les positions axiales {O2, O5} ou équatoriales {O1, O6} de la liaison P–O par rapport à l'anion $P_3O_9^{3-}$.

La remarque faite sur l'environnement local et le déplacement chimique de O2 et O5, entraîne une conséquence importante. En effet, nous nous trouvons devant un exemple de sites cristallographiquement inéquivalents (donc théoriquement différents à toutes les échelles) présentant des déplacements chimiques très proches. Cette coïncidence démontre que le déplacement chimique peut être influencé par la structure à longue distance. Les effets électrostatiques à courtes et longues distances sont parfaitement compensés. L'influence de la structure à longue portée sur le déplacement chimique se fait ressentir de façon plus importante lorsque l'on compare des sites présentant le même environnement cationique. On comprend en effet, que la substitution des sodiums par un autre cation aurait un effet plus important sur le déplacement chimique. On notera également que cet effet est révélé sur l'oxygène qui est un atome fortement polarisable (cf. paragraphe 3.3.1 sur la convergence des paramètres RMN en fonction des paramètres du calcul DFT).

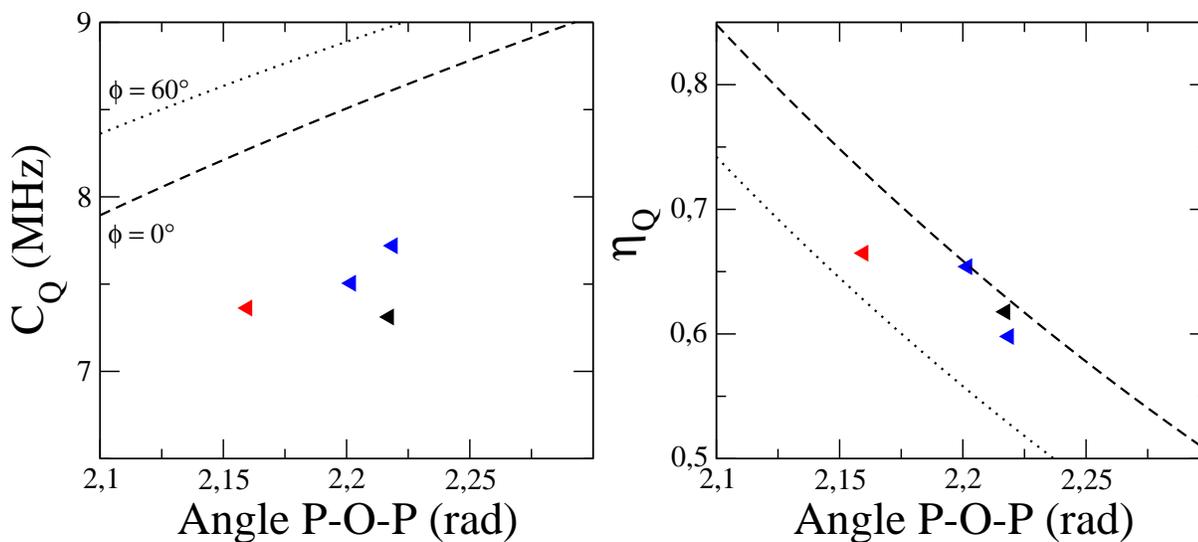


FIG. 4.2 – Comparaison des paramètres quadrupolaires des oxygènes pontants des phosphates par des approches *cluster* et périodique. (lignes) Relations obtenues par Alam et al. [37] par une étude *cluster* de $H_4P_2O_7$ ou ϕ est la valeur de l'angle dièdre et (\triangleleft) paramètres obtenus par l'approche périodique des phosphates : (bleu) $Na_3P_3O_9$ (rouge) $Na_5P_3O_{10}$ (noir) $Na_4P_2O_7$.

Pour les paramètres quadrupolaires, les résultats confirment le caractère local de l'interaction. Dans le cas des oxygènes pontants (BO), elle rend compte des corrélations de Clark-Grandinetti [40] observées dans le cas de silicates (Figure 4.2). Dans le cas des oxygènes non-pontants (NBO), si le caractère local est révélé par ces résultats, il reste difficile d'établir des corrélations avec des paramètres géométriques simples (longueur de liaison, angle. . .)

Enfin, le caractère local des paramètres quadrupolaires et le caractère à longue distance du déplacement chimique est révélé par l'observation des distributions des paramètres RMN sur un spectre 3QMAS, dans la région des NBO, d'un verre de la même famille (verre de metaphosphate de sodium NaPO_3 de composition $(\text{Na}_2\text{O})_{0.5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.5}$). En effet, on peut observer sur ce spectre que le déplacement chimique est fortement distribué alors que les paramètres quadrupolaires le sont bien plus faiblement. Ceci est en accord avec la description classique d'un verre, présentant un caractère désordonné à longue distance et un caractère ordonné localement. Le caractère à longue distance se fait sentir car au premier ordre (la structure locale) est quasiment identique pour les sites oxygènes en question.

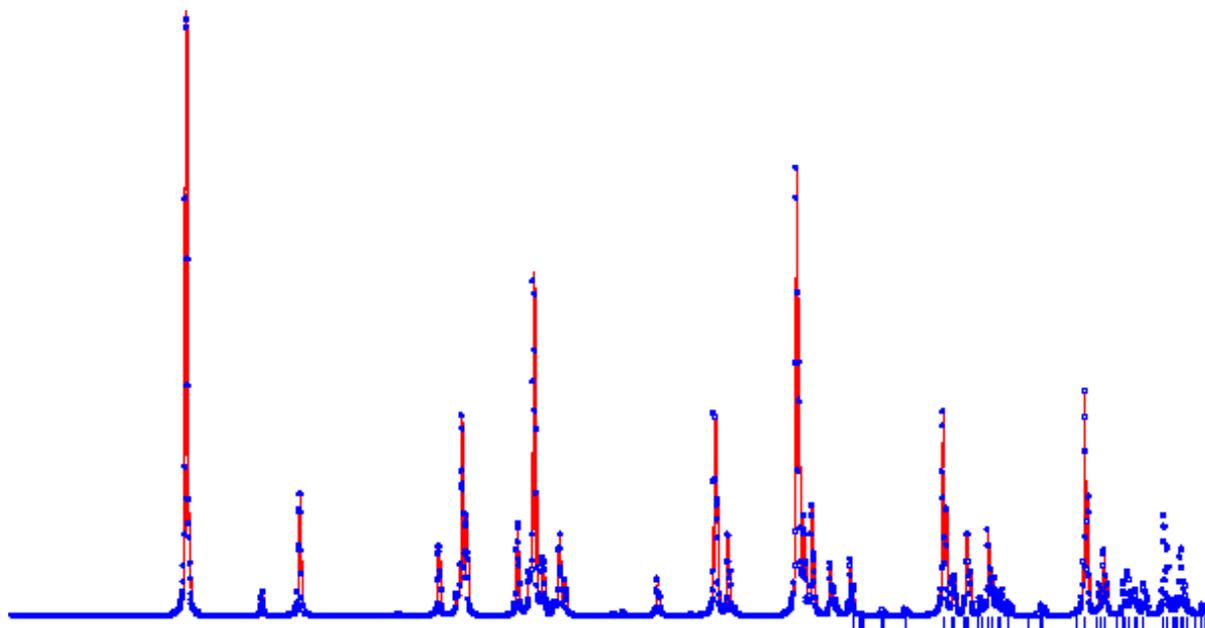


FIG. 4.3 – Comparaison des diffractogrammes DRX théoriques des structures avant (en rouge) et après (en bleu) optimisation de la structure par DFT.

4.2.2 Résultats complémentaires à cette étude

Sensibilité de la RMN à la structure : comparaison à la DRX Les résultats présentés en ^{17}O sont indiscutables sur la nécessité d'utiliser des structures de bonne qualité pour réaliser un calcul des paramètres RMN par la méthode DFT-PAW/GIPAW (voir la figure 9 de l'article précédent).

Ceci peut être également observé sur le déplacement chimique du ^{31}P sur le composé trimetaphosphate $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$. En effet, les deux sites ^{31}P du composé $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ qui sont expérimentalement séparés de 3 ppm, sont séparés de 5.8 ppm et de 2.8 ppm par le calcul des déplacements chimiques réalisé respectivement sur les structures avant et après optimisation de la géométrie. Si l'on observe les changements structuraux résultant de l'optimisation de la structure par DFT, on constate que le déplacement maximum d'un des sites est de l'ordre de 10^{-3}Å (cf. Annexe D). Ce changement de structure est imperceptible par DRX comme l'atteste les diffractogrammes théoriques des deux structures (Figure 4.3). Cependant, de nos jours, la caractérisation de structure par DRX est bien plus précise qu'à l'époque où la structure de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ a été résolue.

Déplacement chimique isotrope (δ_{iso}) et paramètres quadripolaires (C_Q, η_Q) par une approche moléculaire Les conclusions sur la sphère d'influence structurale sur les différents paramètres RMN peuvent être vérifiées par une approche moléculaire. Le tableau 4.1 regroupe les résultats présentés précédemment par une approche périodique et les résultats du calcul des paramètres RMN par une approche *cluster*. Les *clusters* sont

Structures	Sites	DFT-PAW/GIPAW			DFT-GIAO		
		C_Q	η_Q	δ_{iso}	C_Q	η_Q	δ_{iso}
$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	O6	4.8	0.26	75.5	4.6	0.27	75.5
	O1	4.6	0.31	78.2	4.3	0.26	72.5
	O5	4.6	0.09	84.3	4.3	0.16	75
	O2	4.7	0.07	84.4	4.5	0.1	78.4
	O3	7.7	0.61	124.8	7.2	0.60	112.9
	O4	7.5	0.66	126.9	7.1	0.65	114.7
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	O1	4.9	0.15	79.9	5.3	0.06	54.6
	O3	4.9	0.12	89.3	5.3	0.19	72.1
	O4	4.9	0.19	86.0	5.2	0.15	59.9
	O5	4.8	0.25	88.8	5.3	0.26	87.0
	O2	7.4	0.66	136.7	7.5	0.68	114.5

TAB. 4.1 – Paramètres quadrupolaires (C_Q (MHz) et η_Q) et déplacement chimique isotrope (δ_{iso} (ppm)) calculés par une approche moléculaire (DFT-GIAO) et périodique (DFT-PAW/GIPAW). Les résultats et la construction des *clusters* sont obtenus après optimisation de la structure. Les sites sont organisés par ordre croissant en déplacement chimique. Pour les deux types d’approches, la référence en déplacement chimique est prise en interne sur le site O6

construits à partir de la structure optimisée et ne prennent en compte que les anions phosphates : $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ et $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ pour les composés $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ et $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ respectivement.

On constate que les paramètres quadrupolaires sont bien reproduits par une approche cluster. Par exemple, on observe les mêmes couples de sites NBO de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ que ceux discutés précédemment. On constate cependant que dans le cas du composé $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, on surestime la constante quadrupolaire. Dans le cas du déplacement chimique, l’approche *cluster* ne permet pas d’attribuer les signaux expérimentaux. Dans le cas de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, les écarts relatifs entre les différents sites sont complètement surestimés. En conclusion, les paramètres quadrupolaires peuvent être convenablement décrits par une approche moléculaire basée uniquement sur l’anion phosphate alors que le déplacement chimique nécessite une prise en compte des interactions électrostatiques des cations et autres anions environnants.

Couplage scalaire spin-spin (J) par une approche moléculaire Pour compléter l’observation du couplage $J(^{17}\text{O}, ^{31}\text{P})$ sur les spectres 1D du composé $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, nous avons calculé l’interaction spin-spin des différents sites de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ par une approche moléculaire. Le tableau 4.2 présente la gamme des paramètres J pour les deux types de liaisons (NBO et BO) pour ces deux composés. On constate que les résultats sont cohérents avec l’ordre de grandeur de l’intensité de l’interaction mesuré directement

Composés	J (Hz)	
	NBO	BO
Na ₅ P ₃ O ₁₀	154 à 184	107 à 113
Na ₃ P ₃ O ₉	181 à 203	127 à 131

TAB. 4.2 – Paramètres $J(^{17}\text{O}, ^{31}\text{P})$ calculés par une approche moléculaire sur les *clusters* issus des structures optimisés des composés Na₅P₃O₁₀ et Na₃P₃O₉

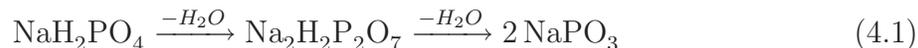
sur le spectre. On observe également que le couplage J est légèrement plus faible dans le cas des oxygènes BO, ce qui pourrait expliquer la difficulté d’observer des multiplets sur ces oxygènes. Cependant, le couplage J de Na₃P₃O₉ est du même ordre de grandeur (voir légèrement plus fort) que dans le cas de Na₅P₃O₁₀, alors qu’aucune trace de structure en multiplet n’est observable sur le spectre 1D en ¹⁷O. La résolution étant sensiblement la même pour les deux spectres, aucune justification ne permet d’expliquer la différence dans l’observation de cette interaction dans un cas et pas dans l’autre.

4.3 Phosphates de sodium hydratés

4.3.1 Introduction

Dans cette étude, l’approche théorique est couplée à la RMN de l’oxygène-17 dans le but d’identifier les phases créées au cours d’un processus cinétique : l’hydratation d’un verre de metaphosphate de sodium NaPO₃ [175]. Au cours de ce processus, le verre est dévitrifié en de nombreuses phases cristallines de phosphates de sodium protonnés. La DRX permet d’identifier certaines de ces phases sans pour autant les attribuer toutes par manque de résolution. L’apport de la RMN est ici de pouvoir étudier ces phases cristallines à des concentrations différentes, même très faibles. La RMN de l’oxygène s’avère ici également une aide de premier choix. En effet, la complémentarité de l’interaction quadripolaire, et sa place dans la structure des phosphates en fait une meilleur sonde structural comparativement au ³¹P.

Depuis les travaux de Graham au XIX^e siècle [56, 176], le comportement thermique des phases cristallines est bien connu. La phase de phosphate de sodium dihydrogène NaH₂PO₄ donne un metaphosphate de sodium NaPO₃ en perdant deux molécules d’eau avec un pyrophosphate Na₂H₂P₂O₇ comme intermédiaire.



Un verre obtenu par la trempe d’un sel de Graham (NaPO₃) est très soluble dans l’eau. On propose ici d’observer le processus cinétique de recristallisation du verre dans une atmosphère saturée d’eau enrichie ¹⁷O. Notons que le verre est lui-même enrichi en

oxygène-17.

Dans le processus qui nous intéresse, c'est le processus inverse de l'équation (4.1) que l'on veut observer. Nous montrerons par cette démarche qualitative qu'une étude quantitative du processus cinétique est possible.

4.3.2 Caractérisation des phases de phosphates de sodium protonnés aux cours de l'hydratation

Observations expérimentales La figure 4.4 présente différents spectres 3QMAS en ^{17}O enregistrés à différents instants du processus cinétique d'hydratation du verre de metaphosphate de sodium NaPO_3 . On constate que la fin du processus présente des sites bien cristallisés. Par DRX, on détermine un mélange de phases de NaH_2PO_4 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. À l'instant 2, la DRX révèle également une phase hydratée ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en plus de la phase orthophosphate (NaH_2PO_4). Cependant, à cette étape, aucune trace d'une phase pyrophosphate n'est révélée par DRX, alors que le spectre ^{31}P montre clairement la présence d'un site Q^1 (Figure 4.5(a)). Remarquons que ce spectre ^{31}P , qui permet d'identifier deux types de phosphores (Q^0 et Q^1), ne permet pas d'attribuer les différentes phases, d'où l'importance d'une approche ^{17}O dans ce cas. L'expérience de corrélation ^{31}P - ^{17}O HMQC (Figure 4.5(b)) permet également d'attribuer un des sites observé sur le spectre 3QMAS ^{17}O à un signal oxygène connecté à un phosphore de type Q^1 .

Approche théorique : RMN premiers principes Pour identifier les différentes phases cristallines présentes au cours de ce processus cinétique, nous avons couplé ces observations en ^{17}O avec le calcul des paramètres RMN des différentes phases cristallines attendues : NaH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et deux phases d'orthophosphate hydratés $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les structures cristallographiques et les positions atomiques sont données en annexe (Annexe E).

Pour cela, deux de ces phases (NaH_2PO_4 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) ont été enrichies en ^{17}O afin d'étudier séparément les différentes phases présentes dans le mélange de phases. Les deux autres phases sont plus difficiles à synthétiser et à enrichir aux températures de formation de ces composés. Pour ces deux derniers composés, nous nous appuyerons uniquement sur les résultats du calcul.

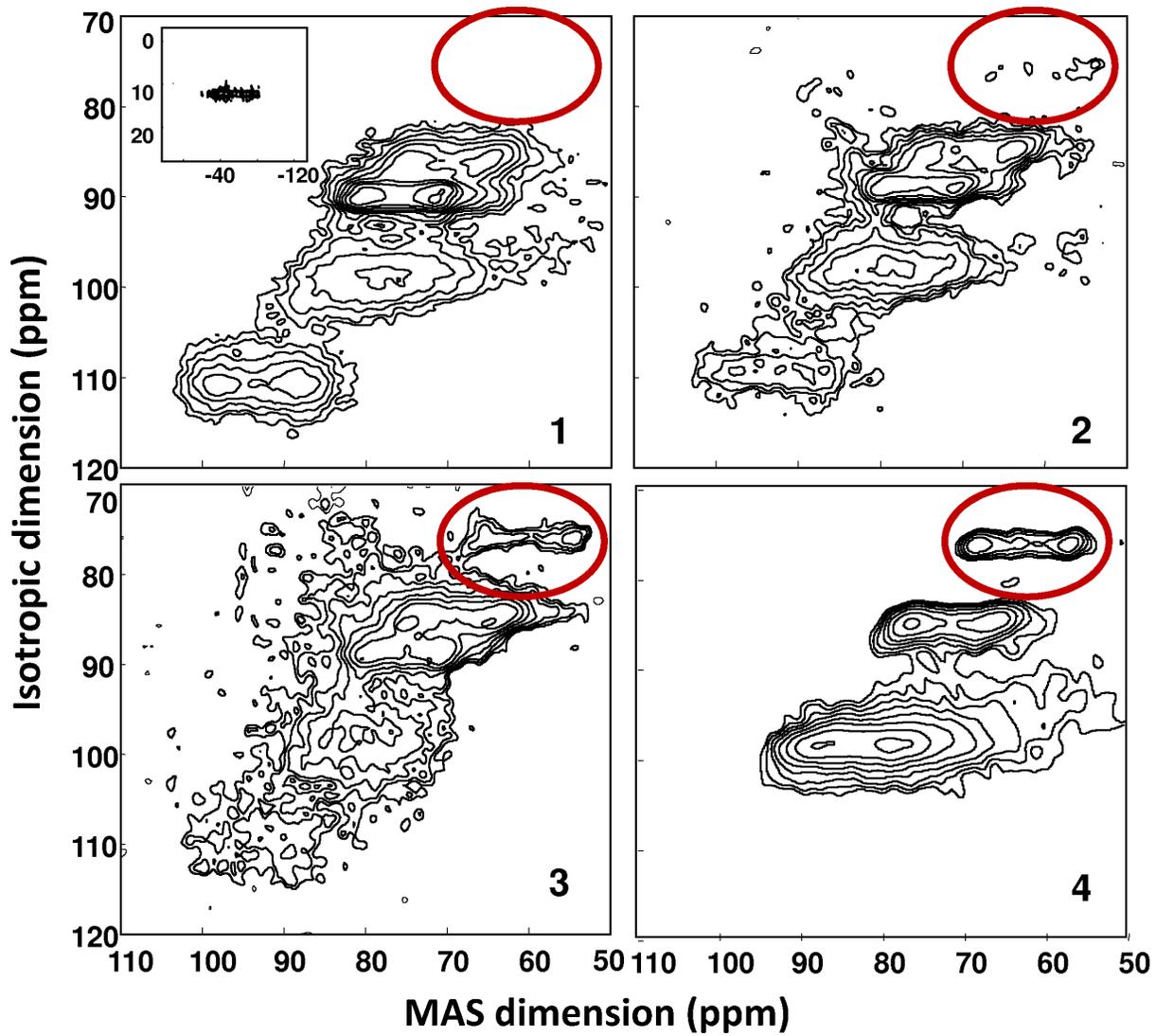
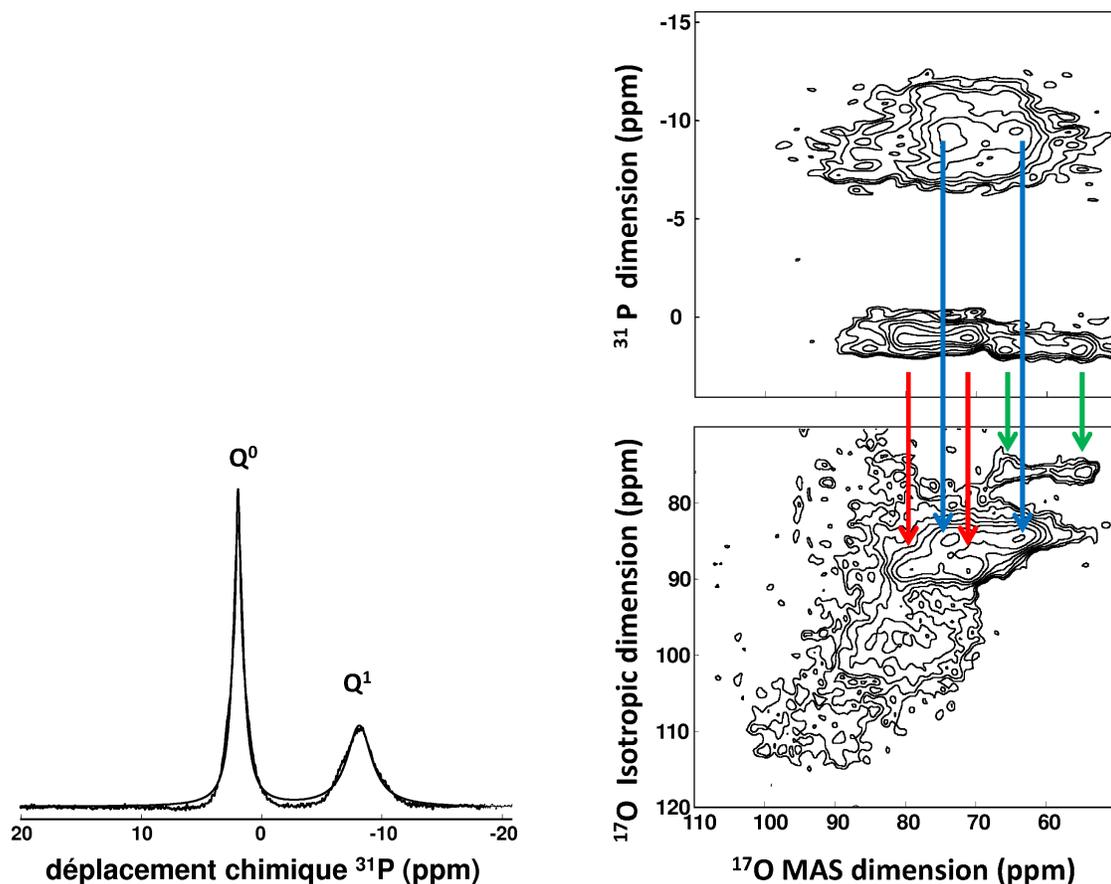


FIG. 4.4 – Spectres 3QMAS en ^{17}O à différents instants (après 1, 10, 12 et 730 jours) du processus cinétique d'hydratation d'un verre de métaphosphate de sodium. Le cercle met en évidence l'une des résonances apparaissant au cours du processus. Elle permettra de quantifier le taux de formation de cette phase. L'insert de l'étape 1 révèle la présence d'une résonance dans la région des déplacements chimiques de l'eau H_2O .



(a) Spectre 1D MAS ^{31}P . Le spectre révèle deux types de phosphates : Q^0 et Q^1 .

(b) (bas) ^{17}O 3QMAS et (haut) ^{31}P - ^{17}O HMQC. Les flèches de couleurs permettent d'identifier les différents oxygènes corrélés à des phosphores Q^0 or Q^1 .

FIG. 4.5 – Expérience RMN mettant en jeu le ^{31}P à l'étape 2 du processus d'hydratation du verre de NaPO_3 .

Le tableau 4.3 regroupe l'ensemble des données RMN (expérimentales et théoriques) des quatre composés étudiés. Certaines des valeurs expérimentales correspondent à une moyenne pour un ensemble de sites, les spectres 1D et 3QMAS ne permettant pas de complètement les différencier (Figure 4.6). En effet, le composé d'orthophosphate NaH_2PO_4 possède 8 sites NBO, or seules quatre résonances, dont deux de très faibles intensités, peuvent être distinguées sur le spectre 3QMAS. De la même manière, le spectre 3QMAS du composé pur de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ne permet de différencier que deux résonances pour trois sites NBO.

Ces résultats confirment les conclusions obtenues sur le caractère local de l'interaction quadrupolaire contrairement au caractère à plus longue distance du déplacement chimique. On remarque par exemple sur la Figure 4.7, que la gamme de déplacement chimique des oxygènes liés à un proton (autour de 80 ppm) se superposent aux oxygènes NBO du

type $\text{PO} \cdots \text{Na}$ de l'étude précédente. Cette superposition ne permet pas d'identifier ces différents oxygènes par le déplacement chimique uniquement. On constate au contraire, que l'interaction quadrupolaire (notamment le paramètre C_Q) permet une meilleure séparation des sites dans cette même région. Sur la figure 4.7 (b), on constate également que les paramètres quadrupolaires (C_Q, η_Q) des sites POH sont corrélés. Cette corrélation est équivalente à celle observée dans le cas des sites POP et révèle par conséquent une corrélation avec la structure à travers l'angle (X–O–X). Nous discuterons davantage de ces points aux chapitres 5 et 6 traitant des systèmes amorphes.

Ces données permettent de simuler les spectres 3QMAS des différents composés, afin de les comparer aux mélanges de phases observées au cours de la cinétique. Sur la figure 4.8, sont représentés les spectres des composés purs obtenus à partir des résultats DFT-GIPAW. Dans le cas des composés NaH_2PO_4 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, les spectres simulés permettent d'expliquer le nombre de résonances observées expérimentalement sur la projection isotrope.

- **NaH_2PO_4** Dans le cas de NaH_2PO_4 , les résonances de faibles intensités sont attribuées à des sites oxygènes POH à large valeur de C_Q d'où la difficulté à les exciter par la séquence 3QMAS. Les sites ^{17}O du type $\text{PO} \cdots \text{H}$ ont des valeurs de C_Q plus faibles et donc plus intense sur la carte 2D. Le dernier site le plus intense ($\delta_{iso} = 71.6$ ppm) est attribué à un site ^{17}O du type $\text{PO} \cdots \text{Na}$.
- **$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$** Les deux sites qui se partagent un proton sont caractérisés par la résonance la plus intense du spectre 3QMAS. L'autre site NBO possède un déplacement chimique plus faible, et des paramètres quadrupolaires de l'ordre de ceux observés dans le cas des phosphates de sodium non-hydratés.
- **$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** Les sites de ces deux composés donnent lieu à des spectres 3QMAS très similaires. Seul le nombre de sites dans la région des déplacements chimiques de l'eau en phase solide permet de distinguer expérimentalement ces deux composés.

Structures	#Sites	type	δ_{cs} (ppm)		C_Q (MHz)		η_Q	
			exp	calc	exp	calc	exp	calc
NaH_2PO_4	#3	PO	71.6	71.6	4.58	5.31	0.11	0.05
	#2	POH	84.6	73.00	6.70	6.82	0.78	0.84
	#7	POH	83.7	80.62	7.29	7.04	0.93	0.75
	#5	POH		79.53		6.97		0.84
	#4	POH		82.33		7.01		0.89
	#8	PO...H	93.9	94.40	5.00	5.40	0.34	0.33
	#6	PO...H		94.02		5.41		0.25
	#1	PO...H		95.76		5.46		0.37
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	#3	PO	80.3	81.29	4.57	5.19	0.21	0.18
	#1	PO...H	90.4	94.64	5.49	6.09	0.62	0.64
	#2	PO...H		97.90		5.75		0.44
	#4	POP	112.5	127.62	6.81	7.99	0.60	0.56
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	#1	PO		88.46		4.90		0.18
	#3	POH		70.32		7.23		0.82
	#4	POH	<i>n.d.</i>	78.39	<i>n.d.</i>	6.81	<i>n.d.</i>	0.98
	#2	PO...H		108.26		5.43		0.29
	#5	HOH		-29.55		8.78		0.78
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	#1	PO		87.06		5.33		0.39
	#3	POH		72.45		7.09		0.74
	#4	POH		83.00		6.69		0.82
	#2	PO...H	<i>n.d.</i>	108.34	<i>n.d.</i>	5.35	<i>n.d.</i>	0.28
	#5	HOH		-23.69		8.53		0.87
	#6	HOH		-27.56		8.34		0.86

TAB. 4.3 – Paramètres RMN expérimentaux et calculés pour les composés NaH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et uniquement calculés pour les composés $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le site O3 de la phase NaH_2PO_4 est pris comme référence interne pour le déplacement chimique. Pour certains sites, qui n'ont pas pu être séparés et déterminés, la valeur du site « moyen » est donnée. (*n.d.* : non déterminé)

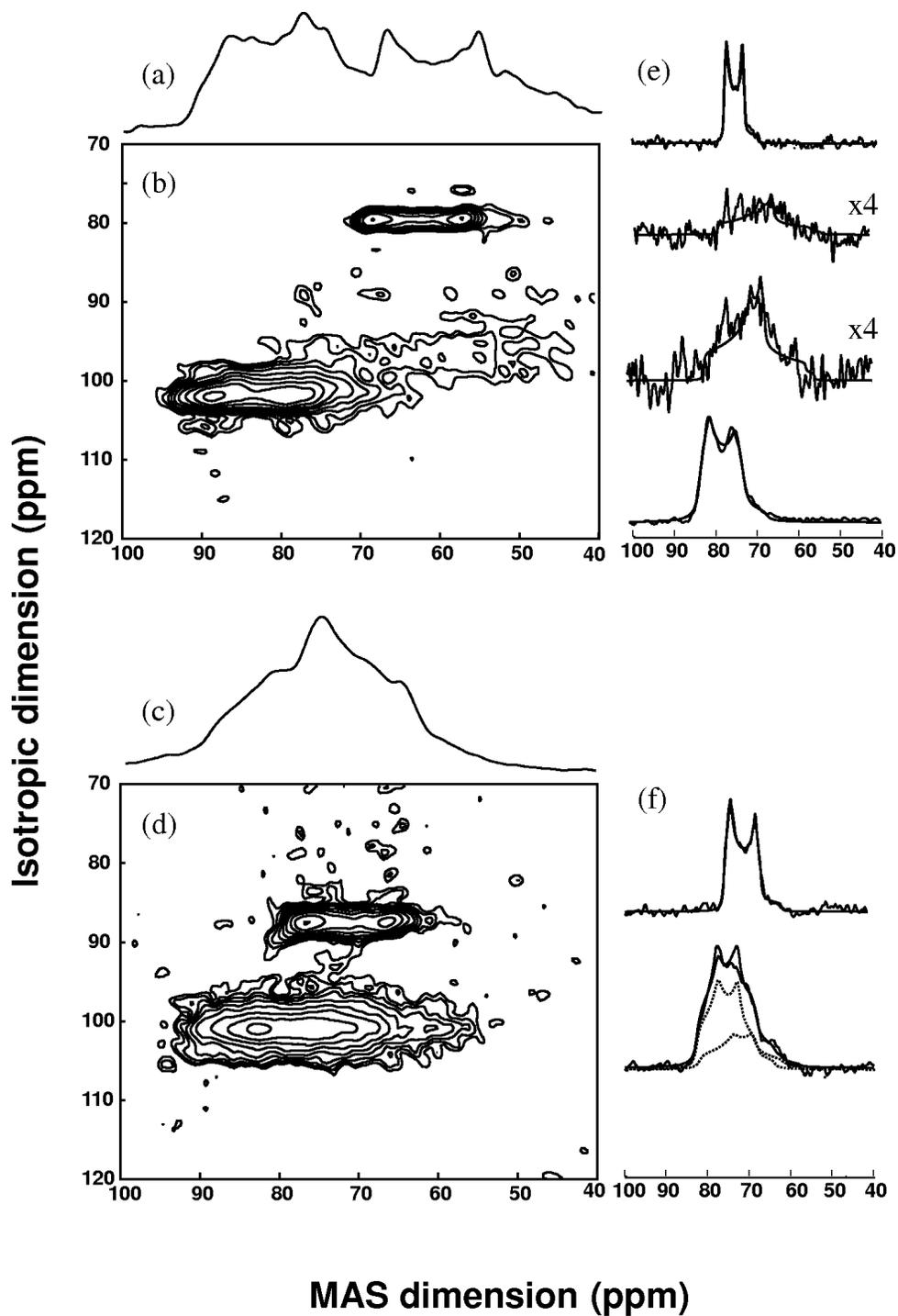


FIG. 4.6 – Spectres ^{17}O 3QMAS de (haut) NaH_2PO_4 et (bas) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Sur le côté sont représentés des tranches anisotropes et les spectres issus de leur ajustement. Pour chaque figure, les spectres 1D ^{17}O MAS sont présentés en projection.

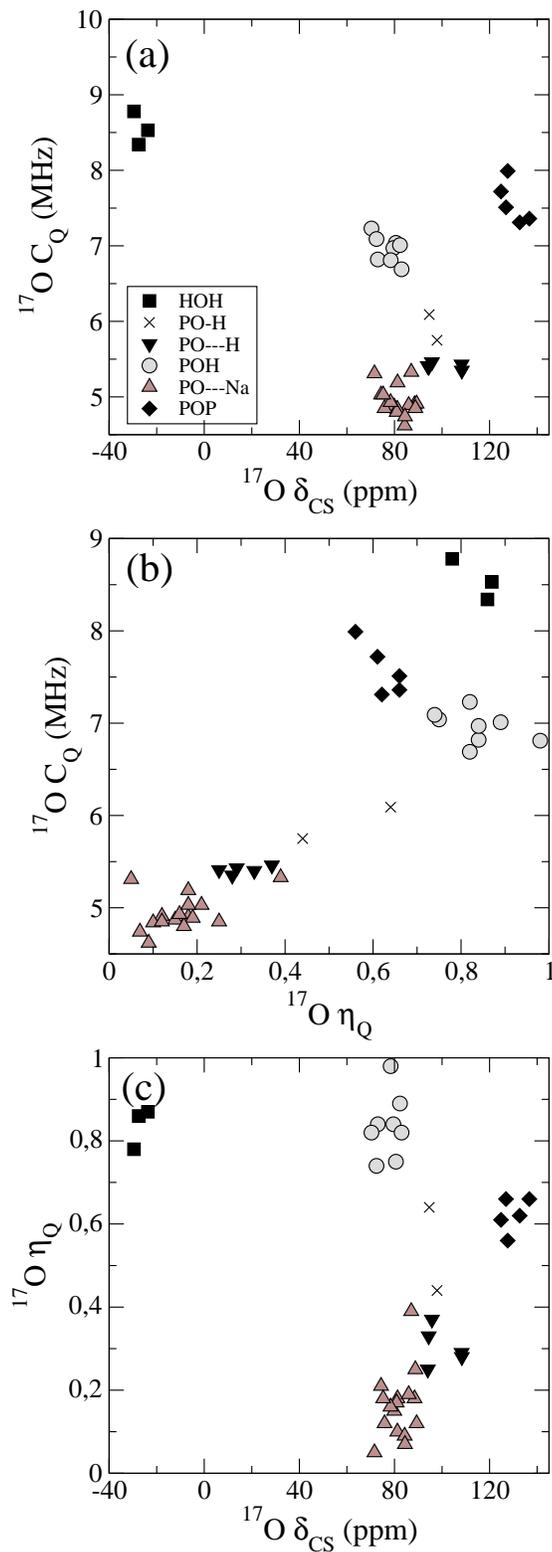


FIG. 4.7 – Représentation de la dispersion des paramètres RMN des sites oxygènes dans les phosphates de sodium cristallins étudiés dans ce chapitre. (a) $C_Q = f(\delta_{iso})$, (b) $C_Q = f(\eta_Q)$, (c) $\eta_Q = f(\delta_{iso})$.

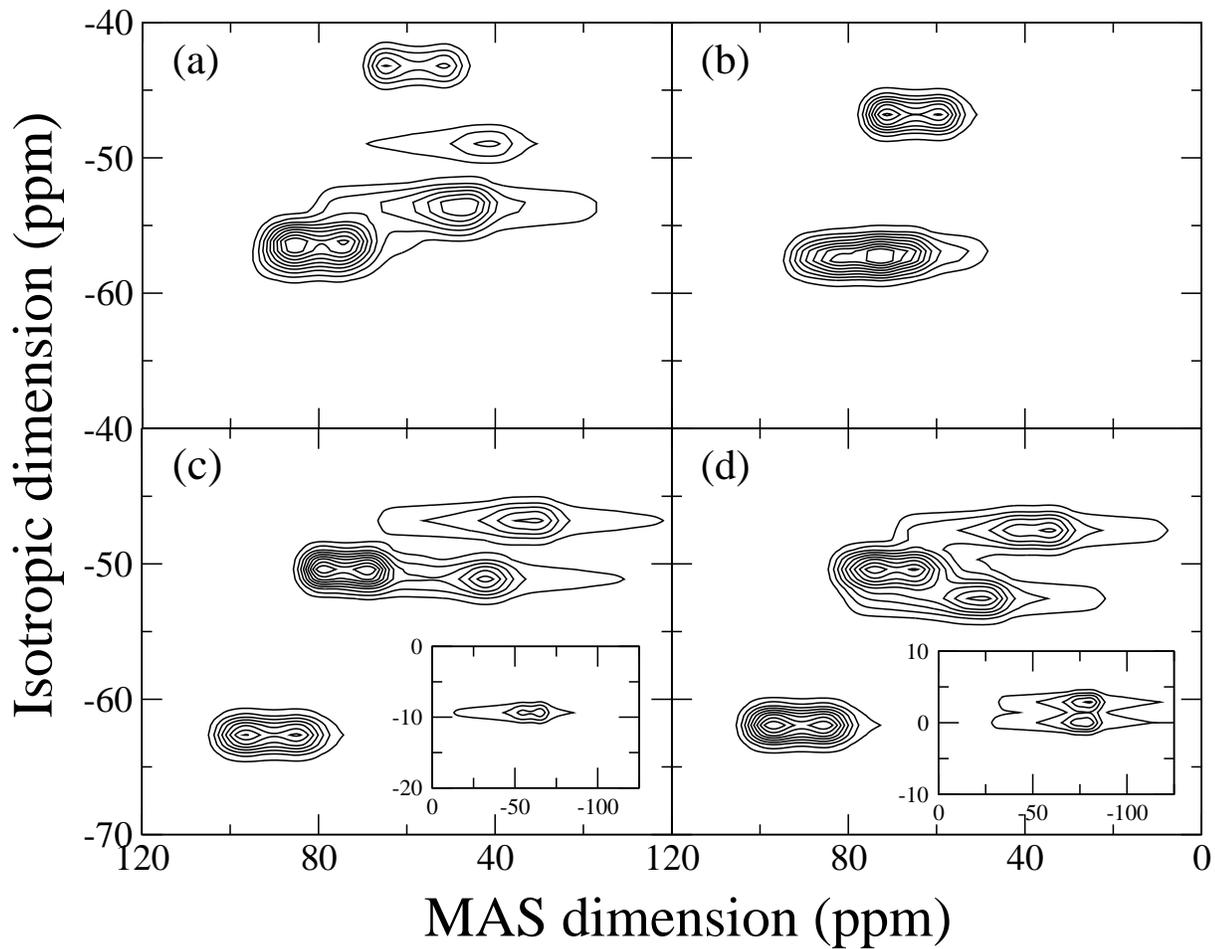


FIG. 4.8 – Spectres ^{17}O 3QMAS théoriques calculés à partir des paramètres RMN obtenus par DFT-PAW/GIPAW de (a) NaH_2PO_4 , (b) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (c) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et (d) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pour (c) et (d), la région des faibles déplacements chimiques révèle les résonances de l'oxygène de H_2O .

Détermination qualitative des phases présentes au cours de la cinétique Au départ, le verre présente une distribution en déplacement chimique très importante. Comparativement au spectre de la première étape (Figure 4.4 1), la distribution des sites NBO du verre englobe une grande partie des sites non-pontants des composés cristallins. On constate que le site O3 de la phase NaH_2PO_4 , qui est bien défini et facilement attribuable, est absent de la première étape du processus (cercle rouge sur la figure 4.4). Si l'on suit cette résonance au cours de l'hydratation, il est possible d'évaluer la quantité de NaH_2PO_4 ayant cristallisé. À cette première étape, on observe un seul et unique site de HOH dans la région des faibles déplacements chimiques, révélant la présence du composé $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. D'autre part, outre les résultats du calcul et l'attribution des résonances à partir de ceux-ci, l'existence d'une phase de pyrophosphate $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ est confirmée par la présence d'une résonance de haut déplacement chimique et large valeur de C_Q , attribuée à un site pontant BO. En conclusion, dans la première phase du processus, le verre de metaphosphate de sodium se dévitrifie en deux phases : $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Par la suite, on observe que la phase ortho hydraté (i.e. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) disparaît au profit de la phase NaH_2PO_4 . En fin de réaction, la phase hydratée a totalement disparu, et on obtient un mélange de phases cristallines entre $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et NaH_2PO_4 .

On peut maintenant proposer le chemin de réaction suivant pour le processus d'altération du verre de metaphosphate de sodium par l'eau :



Conclusion Par cette démarche, nous avons montré qu'une étude qualitative d'un processus cinétique, mettant en jeu de nombreuses phases cristallines, était possible. La RMN, couplée à des calculs théoriques, permet d'attribuer ces différentes phases. Pour parvenir à une approche quantitative complète, il faut suivre le processus de façon plus rigoureuse et à chaque étape coupler différentes expériences RMN (1D MAS, MQMAS, corrélation $\{^{31}\text{P}, ^{17}\text{O}\}$) à cette approche pour évaluer plus précisément la quantité des phases présentes. La figure 4.9 présente deux tentatives dans ce sens.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des applications de la *RMN premiers principes* à l'étude de l' ^{17}O dans les phosphates de sodium. Dans le premier cas, cette approche s'est révélée être d'une grande précision pour reproduire les données expérimentales. Elle a également révélé une grande sensibilité à la structure. Cette première étude a permis de mettre en avant le caractère local de l'interaction quadrupolaire et l'influence de la structure à longue distance sur le déplacement chimique isotrope.

Dans la seconde partie, nous avons appliqué cette approche à un phénomène cinétique simple. Les résultats obtenus sont concluants et permettent d'espérer l'établissement d'une

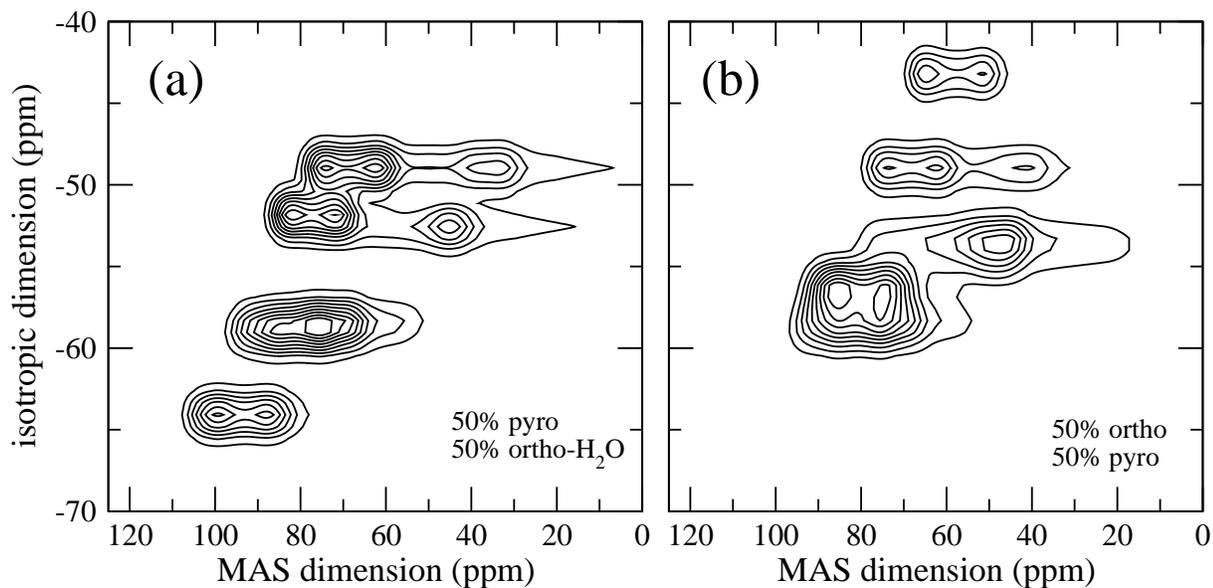


FIG. 4.9 – Spectres théoriques 3QMAS ^{17}O d'un mélange de phases avec les proportions indiquées dans chaque cas.

méthodologie quantitative pour étudier des phénomènes cinétiques plus complexes.

L'application de la RMN premiers principes à l'étude de systèmes cristallins est d'un grand intérêt. Les sites étant peu nombreux et bien définis, la précision des résultats est bien adaptée pour pouvoir déterminer des phases même en faible concentration.

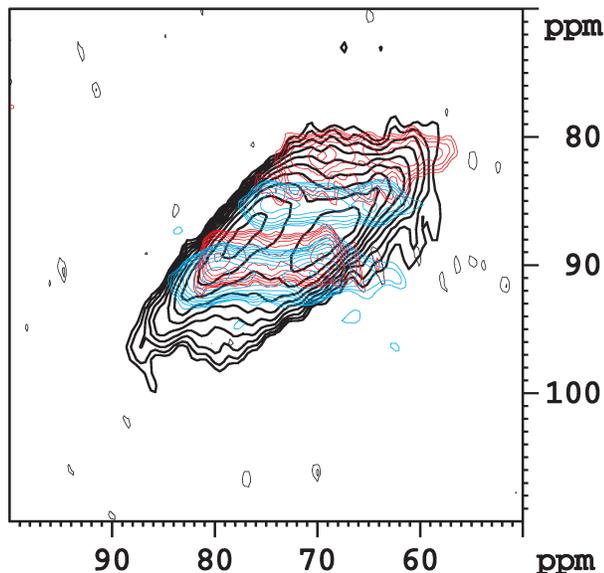
Chapitre 5

Étude d'un système amorphe simple par une approche RMN premiers principes : le métaphosphate de sodium

Sommaire

5.1	Introduction	108
5.2	Génération des configurations de NaPO₃ par Dynamique Moléculaire	110
5.2.1	Contraintes de l'approche RMN premiers principes pour l'étude des systèmes amorphes	110
5.2.2	Procédure utilisée pour générer les configurations de NaPO ₃	111
5.3	Comparaison des résultats DFT-PAW/GIPAW avec les données expérimentales	117
5.3.1	Résultats RMN MAS ³¹ P	117
5.3.2	Résultats RMN MAS, MQMAS ²³ Na	118
5.3.3	Résultats RMN MAS, MQMAS ¹⁷ O	119
5.4	Corrélations entre les paramètres RMN et les propriétés structurales du verre de NaPO₃	121
5.4.1	Remarques sur le caractère local des paramètres RMN : l'exemple des paramètres CSA du ³¹ P	121
5.4.2	Corrélation des paramètres RMN avec la structure	123
5.4.3	Conclusion sur la corrélation des paramètres RMN des phosphates de sodiums	129
5.5	Conclusion	129

FIG. 5.1 – Superposition des spectres 3QMAS, dans la région des NBO, de NaPO_3 amorphe et (en rouge) de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ et (en bleu) $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -I cristallisés. Cette superposition suggère que les environnements du cristal sont contenus dans le système amorphe de la même famille.



5.1 Introduction

La RMN des solides est une technique de premier choix pour l'étude des systèmes désordonnés, vitreux et amorphes. En effet, contrairement à la diffraction des RX ou des neutrons, elle ne nécessite pas d'ordre à longue distance. La RMN des solides a également l'avantage de pouvoir coupler différentes expériences (multi-noyaux, multi-champs, expériences de corrélation, haute résolution des noyaux quadrupolaires...) pour extraire un maximum d'information structurale d'un système donné. Les seules difficultés de la RMN sont liées à l'étude des noyaux peu sensibles, notamment dans le cas d'une faible abondance de l'isotope observable RMN, et/ou d'une faible sensibilité (rapport gyromagnétique). Dans le cas des oxydes, l' ^{17}O tient une place importante dans la structure. Sa caractérisation par RMN est donc potentiellement une grande source d'information structurale.

D'autres techniques permettent de caractériser la structure des systèmes amorphes (Raman, diffusion des neutrons, EXAFS...). Cependant, la plupart de ces techniques donne une information structurale à courte portée. Les structures secondaires (chaînes, anneaux, coordination des oxydes formateurs) ne peuvent pas être établies par ce type de techniques locales, contrairement à la RMN des solides qui peut dans certains cas être sensible à la structure à plus longue distance (i.e. plusieurs sphères de coordination). Par exemple, la diffusion des neutrons, qui permet de déterminer les fonctions de distributions de paires, peut être totalement insensible aux structures secondaires. Ceci est illustré par l'étude des verres de B_2O_3 [177]. Dans cet exemple, les auteurs montrent un cas où la diffusion des neutrons est incapable, contrairement à la RMN des solides, de distinguer les deux types de structure présentant des concentrations en anneaux boroxols différents. Cette étude montre encore une fois l'importance d'une approche « RMN premiers principes » pour relier directement l'information structurale aux résultats RMN.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent (**Chapitre 4**), une approche périodique permet de prendre en compte toutes les contributions dues à la structure électronique pour calculer les différentes interactions RMN porteuses d'informations structurales. Dans le cas des systèmes cristallins, il est possible d'attribuer, avec une grande précision, les différentes résonances observées expérimentalement aux différents sites cristallographiques. Cette approche théorique permet également d'établir des corrélations entre l'environnement chimique et les paramètres RMN. Ces corrélations sont nécessaires pour pouvoir attribuer empiriquement des observations expérimentales sans l'aide d'un calcul théorique. Cependant, comme nous l'avons suggéré au chapitre précédent, dans le cas où les environnements chimiques sont très proches, ces corrélations sont très difficiles à établir et peuvent perdre en précision pour la prédiction des paramètres (qu'ils soient géométriques ou RMN). Dans ce contexte, l'approche RMN premiers principes pour l'étude des systèmes amorphes s'avère séduisante sur deux plans : (i) pour l'établissement de ces corrélations en utilisant le grand nombre d'environnements chimiques présents au sein des verres (cf. Figure 5.1) et (ii) pour permettre de caractériser la structure, de façon directe, à différents ordres (i.e. courte, moyenne et longue portées) ²⁰

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des verres de phosphate de sodium en tant que système modèle pour l'approche RMN premiers principes et plus particulièrement, à la structure du metaphosphate de sodium (NaPO_3). Cette nouvelle approche, encore en développement, ne présente que quelques exemples dans la littérature [12, 31, 42, 177, 178]. La plupart d'entre elles s'intéresse à l'étude des silicates, notamment par l'intermédiaire de la RMN de l' ^{17}O . L'étude d'un système simple de phosphate de sodium permet d'étudier l'oxygène dans un environnement différent, notamment en considérant que le phosphore, de degré d'oxydation +5, présente toujours au moins un site non-pontant (NBO) contrairement aux silicates. De plus, cette approche récente nécessite d'être approfondie avant d'être appliquée à des systèmes plus complexes comportant plusieurs cations. Notons également que la sensibilité et la précision de cette approche sont d'une grande importance pour tester et valider différents modèles structuraux générés par modélisation moléculaire.

²⁰Bien évidemment, l'ordre de grandeur d'un ordre à longue portée dans un système amorphe doit être défini et de taille finie. Il est limité par la distance à partir duquel le verre est considéré isotrope, pour lequel l'information structurale est « cachée » dans l'invariance par rotation qui caractérise la structure à longue distance d'un verre (cf. **Chapitre 6**).

5.2 Génération des configurations de NaPO_3 par Dynamique Moléculaire

5.2.1 Contraintes de l'approche RMN premiers principes pour l'étude des systèmes amorphes

Contrainte « statistique » Au chapitre 3, nous avons présenté les différentes méthodes (du type DM) pour générer et étudier des structures désordonnées par une approche périodique, notamment les méthodes dites classiques (champ de force empiriques) et les méthodes *ab-initio* de dynamique moléculaire Born-Oppenheimer (BOMD) et Car-Parinello (CPMD). Ces méthodes se confrontent au compromis lié d'une part à la taille des cellules pouvant être simulées et d'autre part à la statistique nécessaire pour pouvoir échantillonner correctement les différents environnements présents au sein d'un verre. La limite de la taille des systèmes est imposée actuellement par les temps de calcul de la structure électronique par DFT et des propriétés RMN par DFT PAW/GIPAW²¹ (en 2009, ~ 100 atomes). Une bonne statistique globale (~ 1000 sites) est indispensable pour plusieurs raisons : afin de (i) pouvoir correctement simuler les spectres RMN, (ii) établir les corrélations entre l'environnement et la réponse RMN et (iii) dans le contexte du prochain chapitre, correctement décrire les différentes distributions. Dans ce cas, la meilleure méthode pour pouvoir générer un grand nombre de configurations, est de mélanger les deux approches (i.e. classique et quantique) pour simuler la trempe (*quench*) d'une configuration à haute température vers une configuration à basse température (cf. Figure 3.5). L'avantage de cette procédure est de combiner une méthode rapide (en temps de calcul) pour générer les trajectoires à haute température et la trajectoire reproduisant la trempe du verre, et une méthode précise pour la reproduction des paramètres géométriques à basse température.

Le principal inconvénient de la dynamique moléculaire classique est l'utilisation de potentiel empirique pour le calcul des forces. Toute la difficulté est de pouvoir reproduire les propriétés dynamiques permettant d'échantillonner correctement les configurations du verre à basse température. Dans le cas des verres de phosphate de sodium, la principale contrainte structurale est la concentration des différents groupements Q^n (cf. Annexe C). On discutera de la tentative de Spighini et al. [179] en exemple. Le modèle proposé par les auteurs permet une bonne description de la structure locale (longueurs de liaisons, reproduction des fonctions de distributions de paires et de données de diffraction de neutrons), mais échoue pour reproduire la concentration des groupements Q^n . Ces propriétés structurales seront par la suite nommées : *structures secondaires*.

²¹À titre d'exemple, un calcul avec PARATEC, d'une cellule contenant 160 atomes, nécessite ~ 170 h monoproc et jusqu'à 50 Go de mémoire. Dans notre cas, les moyens de calcul nationaux étaient indispensables.

Contrainte structurale liée aux phosphates Un champ de force empirique idéal permet de reproduire toutes les propriétés dynamiques et statiques (vibrationnelles ou structurales) quel que soient la stoechiométrie, la température, la pression... ou tout autre paramètre physique ou chimique. Néanmoins, dans la pratique les champs de force ont un « rayon d'action » limité. Ceci est dû à la manière dont il a été ajusté. Généralement, ils sont ajustés sur des potentiels obtenus par des méthodes *ab-initio*, mais ils peuvent également être ajustés pour reproduire une propriété donnée. Mais, comme dans le cas des pseudo-potentiels empiriques, ceci fait perdre à la méthode sa transférabilité.

Dans le cas des oxydes, le champ de force BKS (Beest-Kramer-Santen) [180, 181] est très utilisé notamment pour la reproduction des propriétés dynamiques et statiques des silicates [182–188], ainsi que pour la reproduction des paramètres RMN [12]. Ce champ de force a la particularité de bien décrire la dynamique des sodiums au sein du réseau silicate. Cependant, à notre connaissance, ce modèle n'a jamais été utilisé pour l'étude des phosphates. Dans le cas de ces matériaux, ou plus spécifiquement celui des systèmes binaires du type $(\text{M}_2\text{O})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}$, on dénombre quelques études par dynamique moléculaire [179, 189]. Nous allons présenter brièvement ces deux travaux pour dégager les difficultés liées à l'étude des phosphates par dynamique moléculaire.

Les champs de force utilisés dans ces exemples sont différents : pour Speghini et al. [179], le champ de force est basé uniquement sur des potentiels de paires, alors que Liang et al. [189] incluent également des potentiels à trois corps pour les termes O–P–O et P–O–P. Ces deux modèles présentent des charges partielles pour prendre en compte les interactions électrostatiques calculées par la somme d'Ewald. Pour plus de détail sur les paramètres de simulation, on se référera aux différentes références [179, 189].

Dans ces deux cas, les auteurs montrent que les configurations obtenues sont en bon accord avec la structure locale des verres, notamment en comparant les données avec des résultats d'expériences de diffraction de neutrons. Cependant, les *structures secondaires* (concentration des Q^n) sont très mal reproduites. Dans le cas des metaphosphates, les configurations de Speghini et al. montrent jusqu'à 25% de Q^1 et 25% de Q^3 alors que l'on attend 100% de Q^2 (cf. Annexe C). Il en est de même pour les configurations de metaphosphate de lithium présentés en référence [189]. Ces derniers révèlent également une forte dépendance de ces structures secondaires en fonction de la vitesse de trempe.

5.2.2 Procédure utilisée pour générer les configurations de NaPO_3

Les différentes contraintes présentées au paragraphe précédent nous ont dicté notre méthodologie. En effet, c'est essentiellement la contrainte structurale sur les structures secondaires qui est à la base de cette procédure. Rappelons qu'elle nous est imposée par la RMN extrêmement sensible du ^{31}P , qui permet de distinguer les différents sites Q^n .

$\alpha - \beta$	$A_{\alpha\beta}$	$\rho_{\alpha\beta}$	$C_{\alpha\beta}$	q_α (charge)
Na–O	354.22072	0.24186	0.0	q_{Na} (+1)
P–O	903.4208	0.19264	1.98793	q_P (+3.4)
O–O	138.8773	0.36232	17.50	q_O (-1.2)

TAB. 5.1 – Paramètres du champ de force utilisé pour la partie classique des trajectoires. Paramètres du potentiel de paires de Buckingham $A_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$, $C_{\alpha\beta}$. Unités : les énergies sont en J/mol, les distances en Å.

5.2.2.1 Champ de force

Pour la génération des configurations de metaphosphate de sodium amorphe, nous avons utilisé le champ de force BKS [180,181] présenté précédemment. Ce champ de force est basé uniquement sur des potentiels de paires. Ce champ de force est formalisé par la relation suivante :

$$V_{\alpha\beta} = \frac{q_\alpha q_\beta}{r} + A_{\alpha\beta} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{\alpha\beta}}\right) - \frac{C_{\alpha\beta}}{r^6} \quad (5.1)$$

L'ensemble des paramètres (q_α , $A_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$ et $C_{\alpha\beta}$) sont regroupés dans le tableau 5.1. Le premier terme de la relation (5.1) correspond à l'interaction électrostatique. Les charges q_α sont des charges partielles. Les deux termes suivants correspondent au potentiel de Buckingham, avec une partie répulsive donnée par le terme exponentiel et une partie attractive en $1/r^6$ reproduisant les interactions de van der Waals.

Le paramètre le plus critique de ce modèle de champ de force est la charge du sodium. Nous le discuterons plus en avant dans la présentation de la méthodologie employée.

5.2.2.2 Paramètres du modèle du verre NaPO_3 .

La forme A du composé cristallin NaPO_3 [190] a été retenue comme configuration initiale pour la simulation. En multipliant la maille par 2 dans les directions b et c , le système comporte 160 atomes. Dans la stoechiométrie imposée du metaphosphate de sodium, ceci correspond à une cellule orthorhombique présentant 32 sites ^{23}Na , 32 ^{31}P et 96 sites ^{17}O . Ce nombre de sites et la densité expérimentale de 2.53 g/ml du verre de même composition imposent les paramètres de maille suivants : $a = 12.20\text{Å}$, $b = 12.48\text{Å}$, $c = 14.07\text{Å}$ qui ont été modifiés en conséquence.

5.2.2.3 Trempe thermique théorique

Toutes les simulations présentées ont été réalisées avec la même trempe thermique. Les configurations sont obtenues en trempant différentes configurations d'une trajectoire à haute température (3500K) vers une structure à basse température (300K). La trempe est simulée dans l'ensemble NVE, en équilibrant pendant 2 ps la température pour chacun

charge de ^{23}Na	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3
$q_{\text{Na}} = +1$	1.000	9.000	11.000	11.000
	3.125%	28.125%	34.375%	34.375%
$q_{\text{Na}} = +0.5$	0.000	6.000	20.000	6.000
	0.000%	18.750%	62.500%	18.750%
$q_{\text{Na}} = +0.2$	0.000	5.000	22.000	5.000
	0.000%	15.625%	68.750%	15.625%
sans Na	0.000	1.000	30.000	1.000
	0.000%	3.125%	93.750%	3.125%

TAB. 5.2 – Évolution de la concentration des groupements Q^n ($n = 0$ à 3) en fonction de la charge du sodium.

des 20 paliers de température de la trempe. Ceci correspond à une vitesse de trempe de 4×10^{12} K/s. L'ensemble NVE a été préféré à l'ensemble NVT à cause de la vitesse de la trempe excessivement surestimée devant les temps expérimentaux. Ces trajectoires classiques ont été obtenues à l'aide du code académique DL_POLY [165]. Les temps de calcul étant faibles, une centaine de configurations a été obtenue par cette procédure. Ces différentes configurations finales, de la partie « classique » de la procédure, sont considérées comme représentatives de l'espace des configurations du verre.

Les configurations finales obtenues après cette trempe ont été optimisées avec VASP, pour prendre en compte la structure électronique, avant de calculer les paramètres RMN. Toutes ces phases de la procédure étant très demandeuses en temps de calcul, seul un nombre restreint de configurations a pu être généré. Dans notre cas, nous avons généré 17 configurations du verre NaPO_3 par cette méthode. On remarquera cependant que cette procédure est largement moins coûteuse qu'une procédure de relaxation complète de la structure par un calcul BOMD et CPMD.

5.2.2.4 Méthode utilisée pour répondre à la contrainte structurale des groupements Q^n

Nous avons testé l'aptitude de cette méthode à reproduire les propriétés structurales du verre de metaphosphate de sodium, notamment la structure locale (fonction de distribution radiale), et les structures secondaires (concentration des Q^n). Nous montrons que la charge du sodium joue un rôle pour la reproduction de ces propriétés. En effet, en appliquant la procédure présentée précédemment pour différentes valeurs de la charge du sodium, il est possible d'observer des différences de concentration des groupements Q^n . Le tableau 5.2 présente les différentes concentrations des groupements Q^n obtenues après la trempe thermique pour différentes valeurs de la charge du sodium, d'un modèle sans ^{23}Na à une charge de $+1$. On constate que la diminution de la charge augmente la proportion des groupements Q^2 tout en diminuant les autres types de coordination.

Pair atomique	DM ref [179]		Neutron ref [191]		notre modèle	
	r (Å)	CN	r (Å)	CN	r (Å)	CN
Na–Na	3.1	5.5(4.6Å)	3.07	1.4	3.35	5.0 (4.6Å)
Na–O	2.31	5.7(3.1Å)	2.33	4.0	2.35	5.6(3.1Å)
O–O	2.51	4.1(2.8Å)	2.52	4.0	2.55	4 (2.7Å)
P–P	3.18	2.0(3.5Å)	2.93	2.0	2.95	2 (3.5Å)
P–NBO	1.50	4(2.3Å)	1.48	1.8	1.45	2.0 (1.5Å)
P–BO	1.59		1.61	4.0	1.65	4 (2.7Å)

TAB. 5.3 – Comparaison des structures locales de notre modèle de verre NaPO_3 avec différentes données de la littérature. Charge du sodium $q = 1$. Erreur neutron : $r \pm 0.02\text{Å}$, notre modèle : $r \pm 0.025$. CN : Nombre de coordination. Entre parenthèses est donné le rayon de coupure de l'intégration des fonctions radiales de paires

C'est pour un modèle sans sodium que l'on obtient une grande majorité de Q^2 , ce qui correspond à la coordination majoritaire du metaphosphate de sodium. Cette constatation correspond indirectement à l'observation expérimentale de la tendance de l'oxyde de sodium à dépolymériser les groupements phosphates (Annexe C). Dans l'étude réalisée par Liang et al. [189] présentée précédemment, les auteurs observent également par DM cette tendance. Pour une stoechiométrie et pour un modèle de champ de force donnés, la charge du sodium permet de sonder l'aptitude de polymérisation du champ de force du squelette phosphate, lié aux interactions : P–P, O–O, O–P.

Pour obtenir un maximum de groupements Q^n , nous avons séparé la procédure classique en deux étapes. Dans un premier temps, nous trempions le réseau de phosphate seul avec ce même traitement thermique, et dans un deuxième temps, on introduit les sodiums dans le réseau phosphate figé présentant les structures secondaires. Les sodiums réintroduits subissent la même trempe thermique. Dans une dernière phase, on laisse relaxer tous les atomes de la structure à basse température, l'énergie cinétique étant trop faible pour dépolymériser les phosphates.

La charge des sodiums de cette procédure a été choisie en fonction des paramètres structuraux locaux (fonction de distribution radiale). La figure 5.2 présente les distributions radiales des différentes paires dépendentes de la charge du sodium (Na–Na, Na–P, Na–O), mais également la structure du réseau phosphate (P–O, O–O, P–P). Sur cette figure, on observe que la charge du sodium est essentielle pour décrire correctement les fonctions Na–Na. En comparant ces données avec des données théoriques [179] et expérimentales [191], la charge du sodium a été fixé à +1 (cf. Tableau 5.3). Notons que le système est fortement chargé avec cette valeur de q_{Na} .

Le succès d'une méthode peu conventionnelle pour générer notre verre, présentant des structures secondaires attendues, peut avoir plusieurs explications. Les raisons sont fortement liées aux propriétés dynamiques du système. Celles-ci ont d'énormes consé-

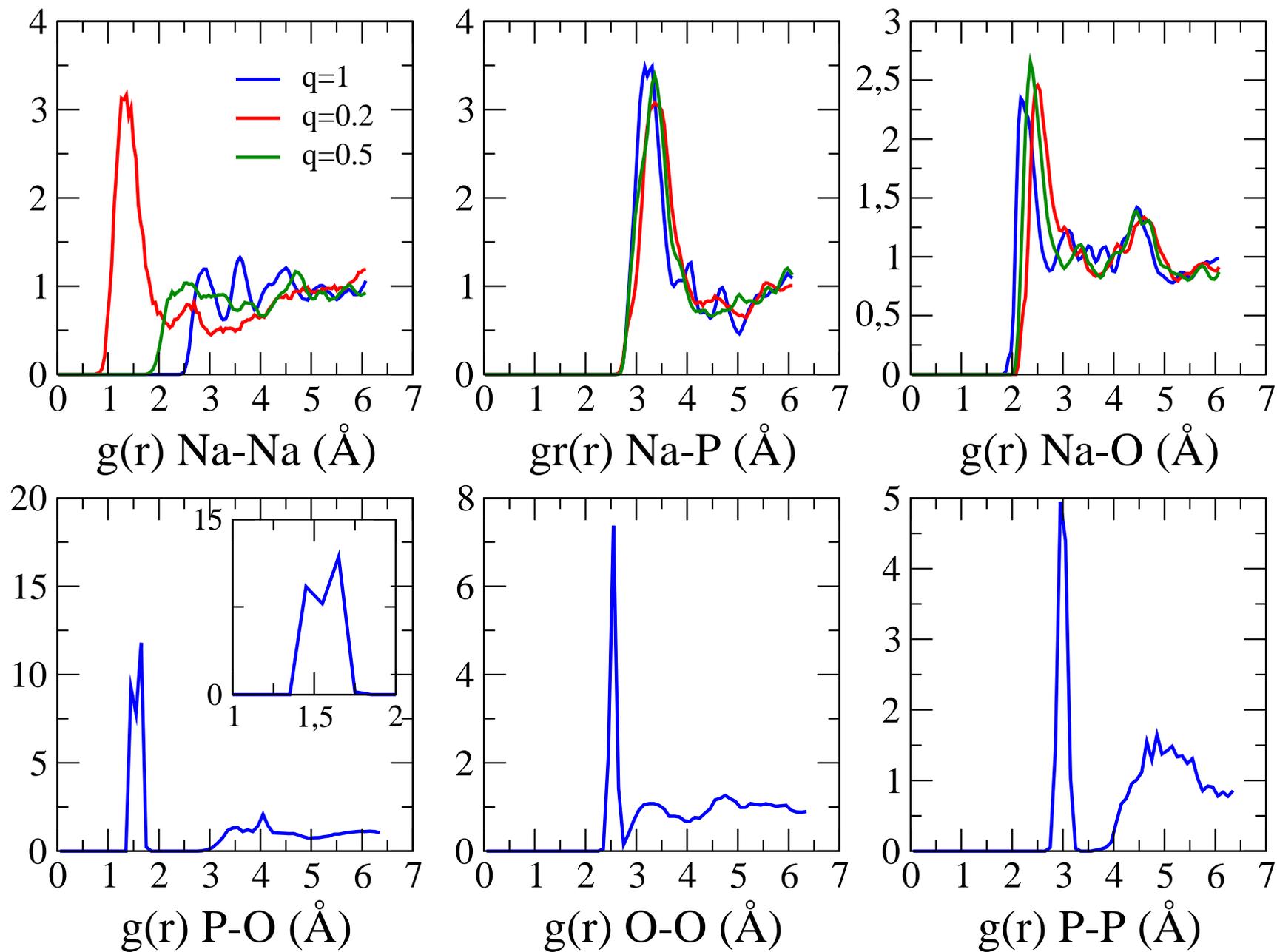
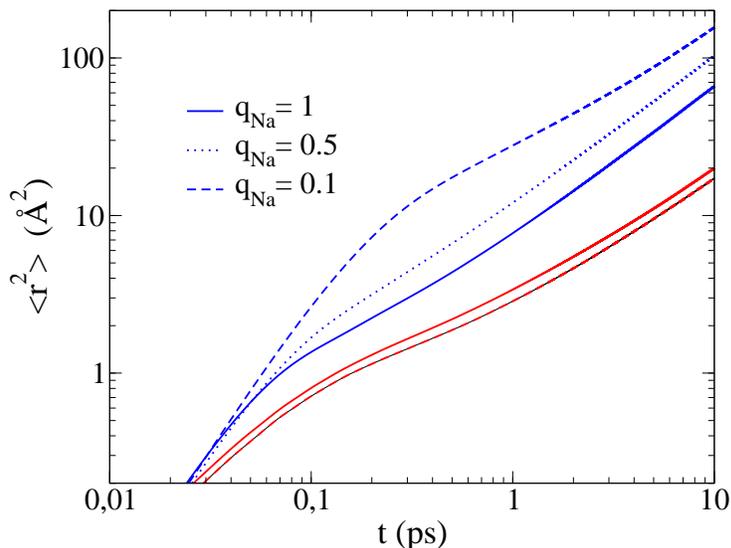


FIG. 5.2 – Fonctions de distributions radiales des configurations DM de NaPO_3 . La partie supérieure compare ces fonctions pour différentes valeurs de la charge du sodium.. La partie inférieure présente la structure local du réseau phosphate.

FIG. 5.3 – Dynamique du modèle BKS à haute température (3000K) pour différentes valeurs de la charge du sodium. La dynamique est représentée par le déplacement carré moyen (*mean square displacement*). Cette fonction donne accès à la diffusion quand $t \rightarrow \infty$. (bleu) ^{23}Na et (rouge) ^{17}O .



quences sur la structure (et d'autres propriétés physiques) des configurations finales des verres générées par dynamique moléculaire (voir par exemple les effets des vitesses de trempe sur les simulations DM des silicates [184]). Au cours de cette thèse, nous nous sommes principalement intéressés au problème structural des verres de phosphates. Nous donnerons, néanmoins, quelques arguments « dynamiques » devant faire l'objet d'étude complémentaire.

À haute température, la dynamique des sodiums est largement différente de celle du réseau phosphate. La charge du sodium n'a aucune conséquence sur la dynamique des phosphates des trajectoires du liquide. Sur la figure 5.3, est représenté le déplacement carré moyen des sodiums et de l'oxygène à haute température pour différentes valeurs de la charge du sodium. On observe bien que l'effet est plus important sur les sodiums que sur le réseau phosphate (la dynamique des phosphores étant comparable à celle des oxygènes). Pour remédier à ce problème, Horbach et al. [188] ont proposé une charge dépendante de la distance r entre le sodium et les autres particules. Cette charge est de la forme :

$$q(r) = \begin{cases} 0.6(1 + \ln([C(r_c - r)^2 + 1]) & r < r_c \\ 0.6 & r \geq r_c \end{cases} \quad (5.2)$$

Nous pensons qu'une charge dépendante de la distance pourrait améliorer les qualités de ce modèle BKS pour l'étude des phosphates. Un paramétrage différent de ce type de charge est cependant attendu pour chaque composition du verre $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}$.

Une autre raison, également liée à la dynamique, est la vitesse de trempe exagérée comparativement aux trempes expérimentales. Une vitesse de l'ordre de 10^{12} K/s peut aujourd'hui être calculée dans un temps raisonnable (~ 1 heure). Les temps de calculs de vitesse de trempe plus lente (de 3 à 4 ordres de grandeurs) sont rapidement astronomiques. De plus, la petite taille de ces systèmes ne permet pas de bénéficier des performances de

la haute-parallélisation ²².

On peut bien évidemment questionner le potentiel empirique lui-même. Pour « l'améliorer », on pourrait par exemple imposer une distinction entre les oxygènes BO et NBO (par des techniques du type *shell model*), ou encore des interactions à trois corps pour les angles de liaisons. Cependant, nous considérons qu'un modèle empirique doit être le plus simple possible. Un modèle comportant un très grand nombre de paramètres peut être développé pour décrire exactement n'importe quelle structure, mais son domaine d'application sera extrêmement limité.

Notons enfin, que les configurations obtenues par cette procédure ont été comparées à deux structures modélisées par une approche « tout *ab-initio* ». Malgré la différence de statistique, ces deux configurations, proches de celles obtenues par la procédure présentée précédemment, nous ont permis d'avoir confiance en notre modèle structural.

5.3 Comparaison des résultats DFT-PAW/GIPAW avec les données expérimentales

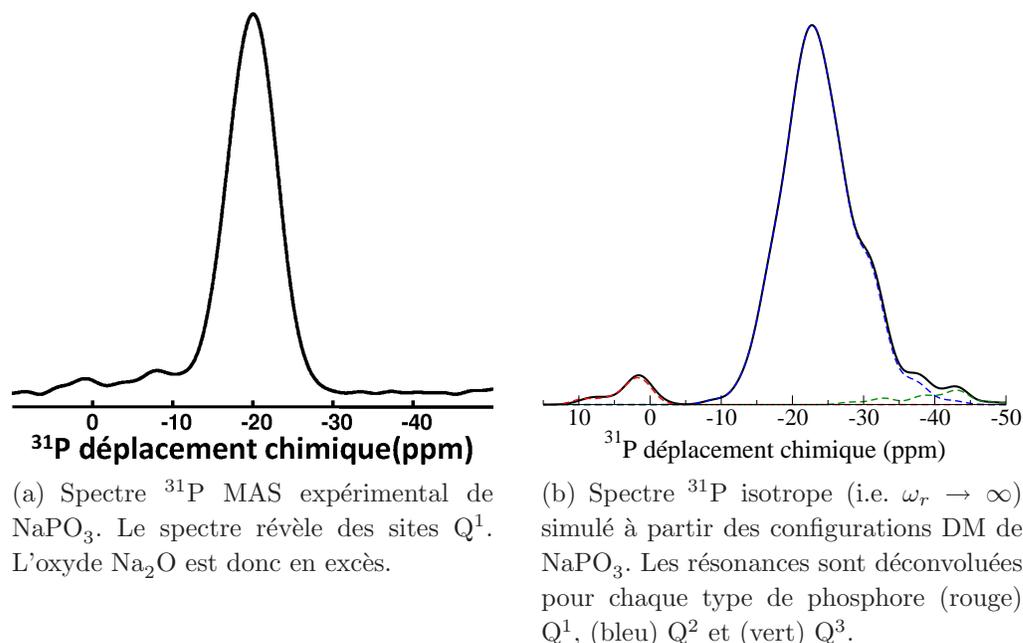
Les configurations du composé metaphosphate de sodium NaPO_3 obtenues par la procédure discutée dans la section précédente ont été étudiées par l'approche DFT-PAW/GIPAW pour calculer les différents paramètres RMN. Cette approche permet d'obtenir les paramètres RMN (δ_{iso} , C_Q et η_Q) pour tous les noyaux présents dans la structure. Dans ce paragraphe, nous analyserons les résultats pour l'ensemble des noyaux (^{23}Na , ^{31}P , ^{17}O). Notamment, nous comparerons les spectres simulés à partir des configurations DM, aux différentes expériences RMN. Sauf indication, tous les spectres expérimentaux présentés ont été enregistré à 18.8 T.

5.3.1 Résultats RMN MAS ^{31}P

La figure 5.4 présente la comparaison du spectre ^{31}P RMN MAS expérimental et le spectre théorique simulé à partir des configurations DM, du verre de metaphosphate de sodium NaPO_3 . Le spectre expérimental (Figure 5.4(a)) révèle des résonances de faibles intensités vers 10 et 0 ppm. Ces impuretés sont attribuées à des phosphores Q^1 . La composition du verre peut être corrigée en raison de ces impuretés. En effet, ces groupements Q^1 révèlent un léger excès de Na_2O dans la composition. Les configurations DM présentent également quelques sites Q^1 et Q^3 ($\sim 4\%$ chacun). On considérera par la suite que le composé expérimental présente une stoechiométrie exacte du metaphosphate de sodium.

Le spectre simulé (Figure 5.4) révèle les différents types de phosphore présents dans les configurations DM du composé NaPO_3 . Notamment, on observe ces phosphores aux différents déplacements chimiques attendus. Les phosphores Q^1 sont autour de 0 ppm, les

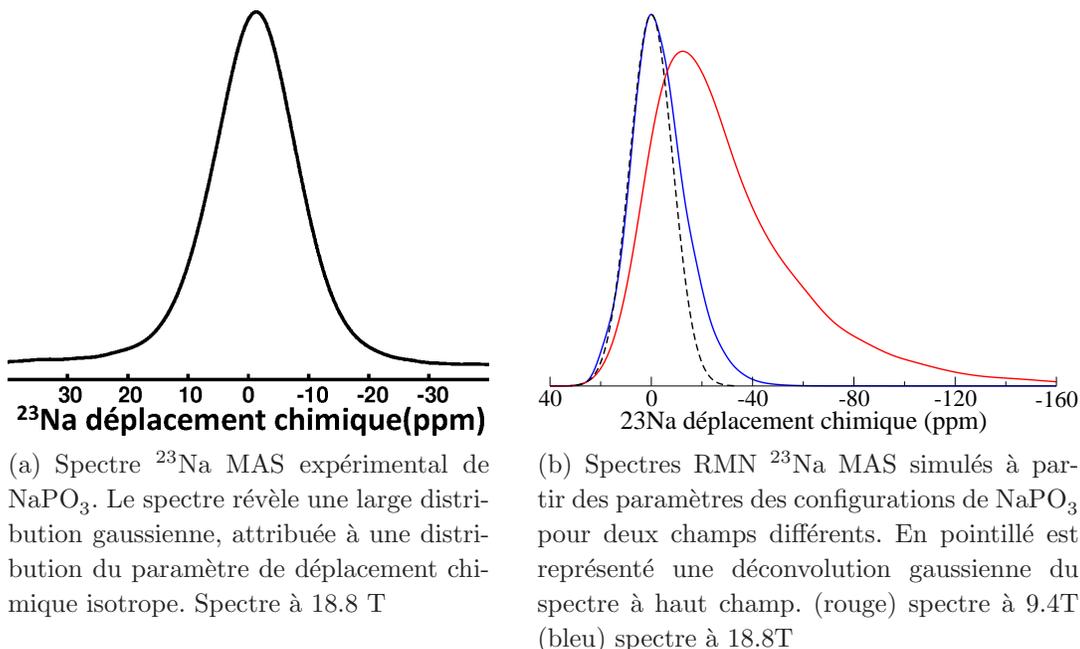
²²Ces performances « saturant » à partir de 4 processeurs dans le cas de notre système.


 FIG. 5.4 – Comparaison des spectres ^{31}P MAS de NaPO_3 .

phosphores Q^3 autour de -40 ppm. La résonance des phosphores Q^2 est centrée sur -22 ppm (expérimentalement le maximum est à -20 ppm). Le point le plus problématique du spectre simulé est l'épaule centrée sur -30 ppm. Ceci sera discuté plus loin en terme de structure.

5.3.2 Résultats RMN MAS, MQMAS ^{23}Na

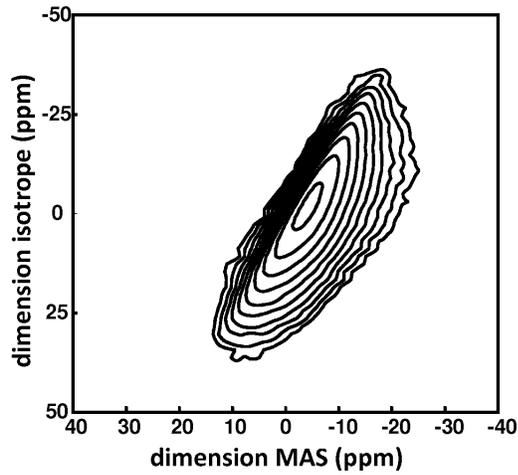
Les figures 5.5 et 5.6 présentent la comparaison des spectres ^{23}Na RMN MAS et 3QMAS expérimentaux et théoriques, simulés à partir des configurations DM, du verre de metaphosphate de sodium NaPO_3 . Le spectre MAS (Figure 5.5(a)) expérimental présente une large distribution gaussienne en déplacement chimique. La figure 5.5(b) présente les spectres simulés ^{23}Na RMN MAS des configurations obtenues par DM pour des champs de 9.4 T et 18.8 T. La différence entre les spectres à bas et haut champ est caractéristique des distributions des paramètres quadrupolaires. Ce point sera largement discuté dans le prochain chapitre. En comparaison, avec le spectre expérimental, on observe que le modèle décrit correctement la distribution du déplacement chimique isotrope mais surestime la distribution des paramètres quadrupolaires. En effet, cette surestimation s'observe par la présence d'une dissymétrie de la résonance des spectres simulés (notamment à 9.4 T). Si l'on ajuste le spectre simulé à haut champ par une gaussienne (caractéristique d'une distribution de déplacement chimique isotrope), on constate que celle-ci est comparable à celle observée expérimentalement. En conclusion, le spectre expérimental MAS ^{23}Na est dominé par la contribution du déplacement chimique isotrope, la distribution de paramètres quadrupolaires est « caché » dans la résonance.

FIG. 5.5 – Comparaison des spectres ^{23}Na MAS de NaPO_3

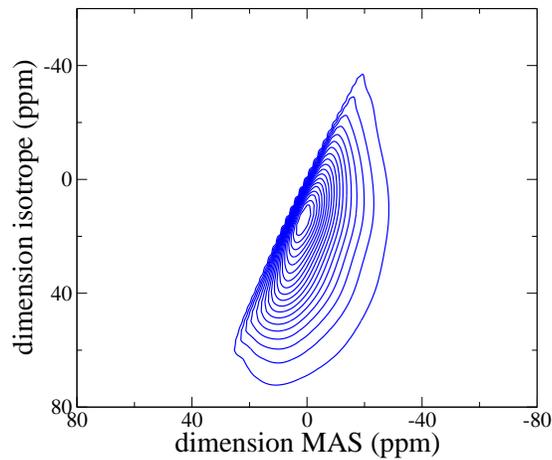
Les figures 5.6(b) et 5.6(d) présentent les spectres simulés ^{23}Na RMN 3QMAS des configurations obtenues par DM pour des champs de 9.4 T et 18.8 T. Le spectre à bas champ confirme que la distribution des paramètres quadrupolaires est surestimée par rapport aux spectres expérimentaux (Figures 5.6(a) et 5.6(c)). L'intensité de l'interaction quadrupolaire étant inversement proportionnelle au champ magnétique statique, la distribution des paramètres quadrupolaires (P_Q) est plus facilement observable à bas champ. La forme des spectres est caractéristique d'une distribution de Czjzek du tenseur EFG. Les formes et les origines de ces distributions feront l'objet du prochain chapitre.

5.3.3 Résultats RMN MAS, MQMAS ^{17}O

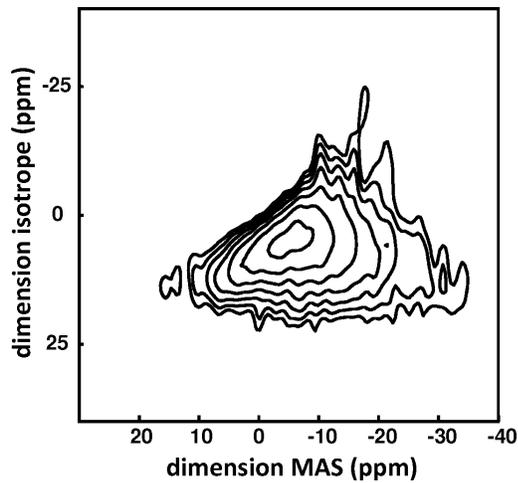
Les figures 5.7 et 5.8 présentent la comparaison des spectres MAS et 3QMAS simulés à partir des configurations MD de NaPO_3 et les spectres expérimentaux obtenues à 18.8T. Sur les spectres MAS (Figures 5.7), on observe une distribution (élargissement) qui semble surestimée par la dynamique moléculaire, à la fois sur les oxygènes BO et NBO. Cependant, l'expérience à 1D ne permet de différencier dans cette distribution, les contributions quadrupolaires des contributions de déplacement chimique. Les spectres MQMAS sur les figures 5.8 permettent quant à eux de séparer ces 2 contributions. En effet, nous constatons que les sites NBO présentent une large distribution de déplacements chimiques, qui est bien reproduite sur le spectre obtenu par DM. On notera en particulier la présence d'une dissymétrie de la résonance dans la dimension MAS. Cette dissymétrie est présente aussi sur le spectre simulé.



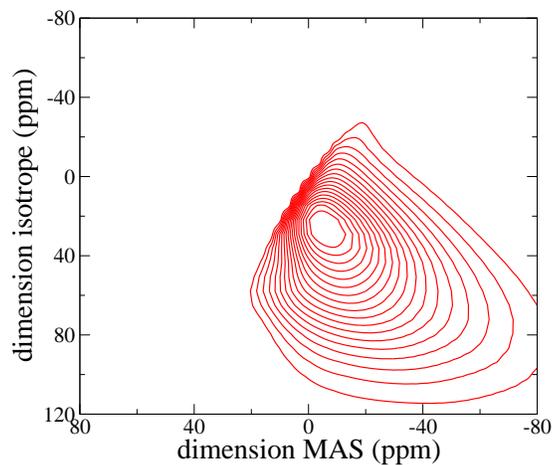
(a) Spectre ^{23}Na 3QMAS expérimental de NaPO_3 à 18.8T.



(b) Spectre ^{23}Na 3QMAS simulé à partir des configurations DM de NaPO_3 . Spectre à 18.8T.



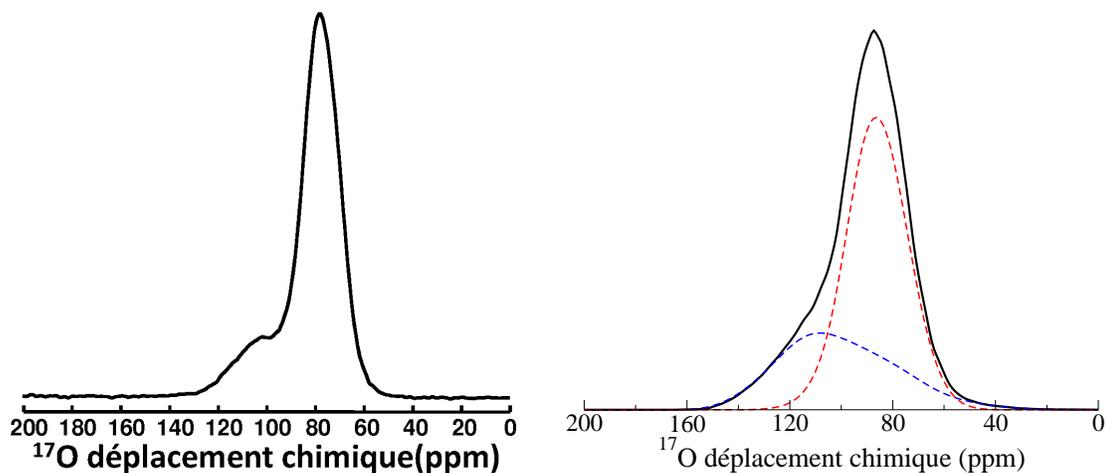
(c) Spectre ^{23}Na 3QMAS expérimental de NaPO_3 à 9.4T.



(d) Spectre ^{23}Na 3QMAS simulé à partir des configurations DM de NaPO_3 . Spectre à 9.4T.

FIG. 5.6 – Comparaison des spectres ^{23}Na MQMAS de NaPO_3 .

Dans la région des oxygènes BO, notre spectre simulé présente une distribution de déplacements chimiques bien plus importante que sur le spectre expérimental. Il est probable que la dynamique moléculaire surestime cette distribution à partir de considérations structurales (cf. prochain paragraphe). De plus, il faut aussi mentionner la faible efficacité de l'excitation MQMAS des sites oxygènes BO, qui ne nous permet pas de conclure sur la largeur relative des résonances BO et NBO à partir du spectre expérimental.



(a) Spectre ^{17}O MAS expérimental de NaPO_3 . Le spectre révèle les deux types d'oxygène du composé. La large résonance est attribuée aux oxygènes BO et la résonance de grande intensité est attribuée aux oxygènes NBO.

(b) Spectre ^{17}O MAS simulé à partir des configurations DM de NaPO_3 . Le spectre total est déconvolué par les différentes contributions des différents oxygènes : (rouge) ^{17}O NBO et (bleu) ^{17}O BO.

FIG. 5.7 – Comparaison des spectres ^{17}O MAS de NaPO_3 .

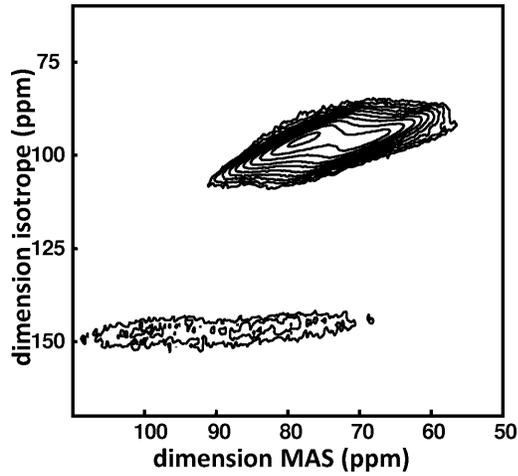
5.4 Corrélations entre les paramètres RMN et les propriétés structurales du verre de NaPO_3

5.4.1 Remarques sur le caractère local des paramètres RMN : l'exemple des paramètres CSA du ^{31}P

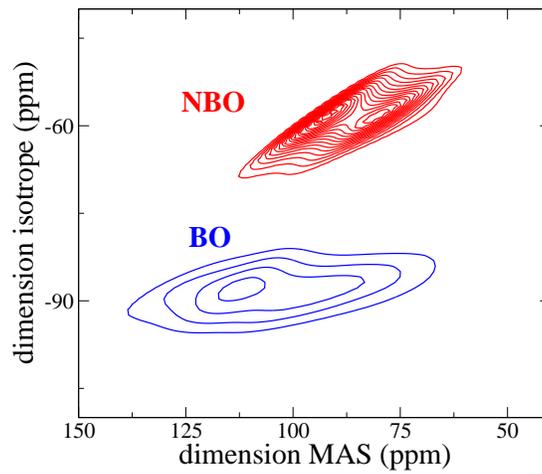
Dans tout ce manuscrit, l'idée générale sous-jacente est d'établir qualitativement comment les paramètres RMN sont influencés par la structure locale ou à plus longue distance. L'étude de phases amorphes est bien adaptée à ce problème. Le désordre à longue distance et l'ordre à courte portée peuvent être évalués. Il est alors plus facile de déterminer ces corrélations.

Par exemple, à partir des configurations de DM de notre verre de référence, il est possible de comparer directement les contributions à longue et à courte portée, en construisant des *clusters* extraits des structures désordonnées. Après le calcul des paramètres RMN de ces *clusters*, il est possible de les comparer à ceux obtenus à partir de l'approche périodique. Bien évidemment, la construction des *clusters* reste problématique. En considérant uniquement la première sphère de coordination du ^{31}P (i.e. l'unité phosphate), ce problème peut être facilement surmonté.

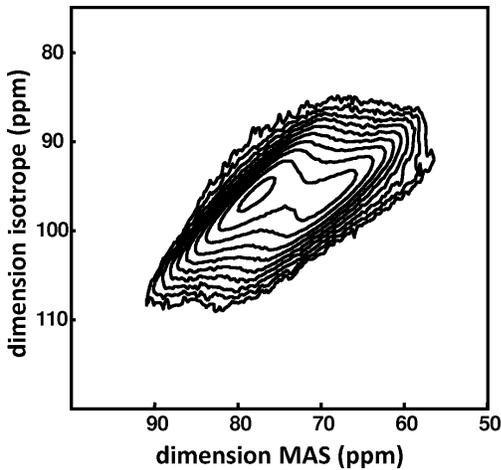
La figure 5.9 compare les paramètres CSA (δ_{iso} , Δ_{CS} , η_{CS}) des 544 sites ^{31}P de notre verre de référence obtenus par une approche moléculaire (ADF) et périodique (PARATEC). On observe que le déplacement chimique isotrope est dispersé sur ~ 50 ppm par



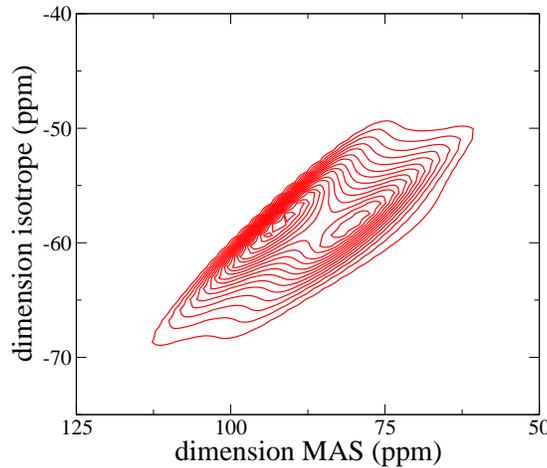
(a) Spectre ^{17}O 3QMAS expérimental de NaPO_3 . Le spectre présente les deux types d'oxygènes (NBO et BO).



(b) Spectre ^{17}O 3QMAS simulé à partir des configurations DM de NaPO_3 . (rouge) ^{17}O NBO (bleu) ^{17}O BO.



(c) Spectre ^{17}O 3QMAS expérimental de NaPO_3 . Région des oxygènes NBO.



(d) Spectre ^{17}O 3QMAS simulé à partir des configurations DM de NaPO_3 . Région des oxygènes NBO.

FIG. 5.8 – Comparaison des spectres ^{17}O 3QMAS de NaPO_3 .

l'approche périodique et seulement sur 15 ppm en ne considérant que la première sphère de coordination. Cette différence dans la gamme accessible est caractéristique d'une meilleure prise en compte de l'environnement par l'approche périodique. Notamment, il est impossible de distinguer les différentes coordinations Q^n par une approche *cluster* malgré les nettes différences de longueurs entre les liaisons P–BO, P–NBO. Le paramètre Δ_{CS} permet, lui, de différencier en partie les différents groupements Q^n . Cependant, si l'approche périodique permet de séparer les Q^1 d'une part et les Q^2 et Q^3 d'autre part, l'approche moléculaire donne une attribution contraire. En effet, par l'approche moléculaire les Q^1 et Q^3 sont équivalents, c'est-à-dire que le paramètre Δ_{CS} ne permet pas de distinguer des symétries proches (3 liaisons courtes et une longue dans le cas des Q^1 et le contraire pour

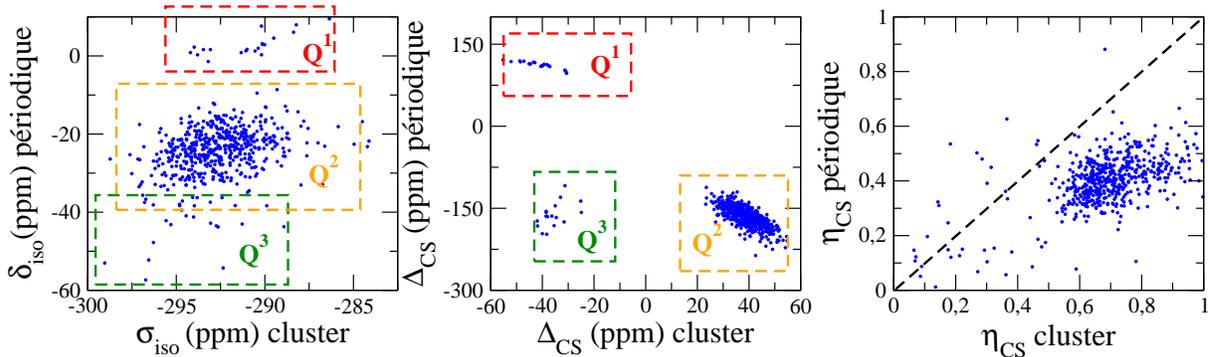


FIG. 5.9 – Comparaison des paramètres $(\delta_{iso}, \Delta_{CS}, \eta_{CS})$ des différents sites ^{31}P de NaPO_3 par l’approche périodique et *cluster* (première sphère de coordination).

les Q^3) si l’on ne prend pas en compte les groupements phosphates voisins. Enfin, le paramètre η_{CS} est celui qui est le mieux décrit par une approche *cluster*. Ceci est en partie dû au fait qu’il soit borné entre 0 et 1.

En conclusion, cette simple étude *cluster* révèle que les paramètres Δ_{CS} , η_{CS} peuvent être approchés en ne considérant que la première sphère de coordination. Cependant, le paramètre Δ_{CS} s’avère sensible à la symétrie locale, et nécessite au moins la prise en compte du réseau phosphate. Le déplacement chimique isotrope du ^{31}P est influencé par des contributions à plus longue distance. S’il n’est pas possible d’établir des corrélations totalement bijectives entre la structure locale et la RMN (notamment dans le cas des effets fins que nous observons), certaines tendances peuvent être révélées. C’est le sujet de la prochaine section.

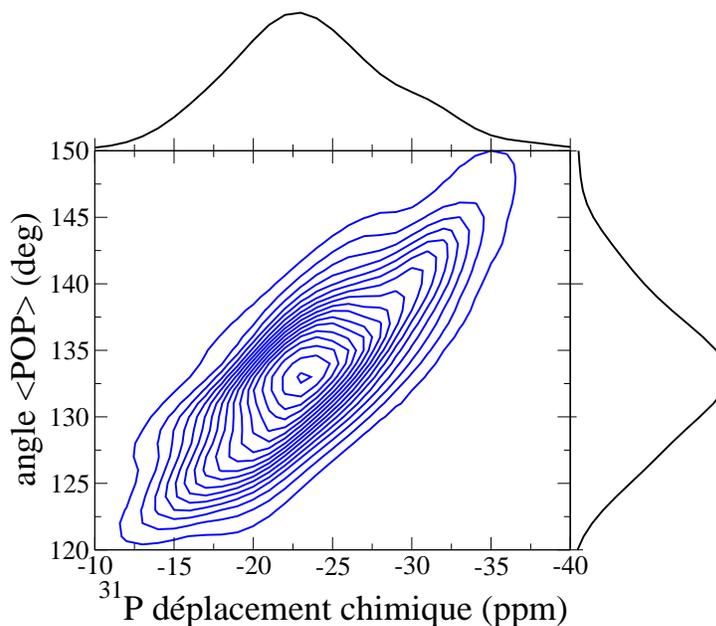
5.4.2 Corrélation des paramètres RMN avec la structure

L’avantage d’une approche théorique est d’établir de façon directe des corrélations entre les paramètres calculés et la structure. Dans cette section, nous présenterons quelques-unes de ces corrélations. Nous insisterons essentiellement sur les corrélations permettant d’analyser notre modèle structural, notamment celles qui permettent de comprendre les différences observées entre les spectres théoriques et expérimentaux.

5.4.2.1 Corrélation de la RMN du ^{31}P avec la structure

La RMN du ^{31}P des configurations DM de notre verre de référence, discuté précédemment, présente un épaulement important dans la région des Q^2 . Cet épaulement centré sur -30 ppm, peut trouver une explication au niveau de la structure. La figure 5.10 présente la corrélation entre le déplacement chimique isotrope des Q^2 et l’angle moyen POP. On constate tout d’abord, comme nous l’avons suggéré, qu’une corrélation entre le déplacement chimique isotrope et un paramètre géométrique local simple n’est pas absolu. Par exemple, pour un déplacement chimique donné, on peut avoir jusqu’à 20° de dispersion

FIG. 5.10 – Correlation entre déplacement chimique isotrope phosphores Q^2 avec l'angle F moyen. L'épaule de la distribution de déplacement chimique isotrope, centré sur -30 ppm, attribué à une surestimation de l'angle moyen P-O-P.



sur la valeur de l'angle. Cependant, une tendance générale peut être observée : le déplacement chimique augmente lorsque que la valeur de l'angle moyen diminue. Ainsi, il est possible d'attribuer l'épaule observé sur la distribution des déplacements chimiques isotropes à une surestimation de l'angle moyen POP.

5.4.2.2 Corrélation de la RMN du ^{23}Na avec la structure

Le ^{23}Na est un noyau très sensible. Comme de nombreux cations, le sodium peut présenter une grande mobilité. La RMN du ^{23}Na peut être d'une grande aide pour l'étude de la dynamique de ces composés. Grâce à cette sensibilité, il est également possible d'étudier la densité de répartition des sodiums au sein d'une structure vitreuse [192] par l'intermédiaire de l'interaction dipolaire (expérience d'écho de spin)²³. Par ailleurs, cette méthode a également été appliquée aux phosphates de sodium vitreux [193].

Malgré ces succès, la RMN du sodium est très peu étudiée pour ces propriétés de caractérisation structurale directe, c'est à dire à partir des paramètres $(\delta_{iso}, C_Q, \eta_Q)$. Pourtant, Koller et al. [194] ont démontré une corrélation entre les paramètres RMN et la structure électronique des oxygènes de la première sphère de coordination. Ces corrélations dépendent du caractère de la liaison Na–O et ont été établies pour une large gamme de types de liaisons Na–O (i.e. pour des oxydes de sodium différents). Cependant, dans le cas où l'on s'intéresse à des effets fins (i.e. distinguer la structure locale du sodium dans des environnements proches), ces corrélations ne sont pas exploitables.

Le déplacement chimique des sodiums de notre verre de référence présente une légère corrélation avec la distance moyenne Na–O (i.e. le déplacement augmente lorsque

²³La séquence d'impulsions fait en sorte que toutes les autres interactions soient « refocalisées » et ne participent pas à l'amplitude de l'écho.

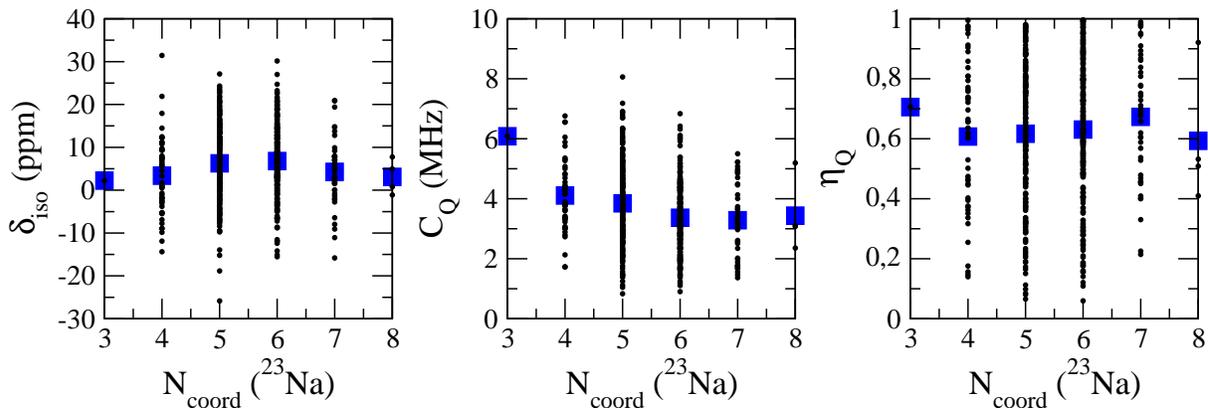


FIG. 5.11 – Influence de la coordination du ^{23}Na sur les paramètres RMN (δ_{iso} , C_Q , η_Q). Pour chaque coordination, la dispersion et la valeur moyenne des paramètres sont représentées.

la distance diminue). Cette corrélation est cependant très faible mais confirme les observations de Koller et al. [194]. La figure 5.11 représente l'évolution des paramètres RMN en fonction du nombre d'oxygène dans la première sphère de coordination. La dispersion des paramètres pour les différentes coordinations ne permet pas de trancher nettement sur l'existence ou non d'une corrélation. Dans le contexte du prochain chapitre, traitant des distributions du tenseur EFG, on observe que les valeurs moyennes de η_Q donnent toutes une valeur proche de 0.6 pour tout type de coordination, ceci est caractéristique d'une distribution isotrope du tenseur EFG. Cette constatation démontre que l'information structurale est inscrite dans la distribution des paramètres quadrupolaires. Pour la constante quadrupolaire (C_Q), la valeur moyenne des différentes distributions laissent penser que chaque type de coordination est caractériser par une valeur moyenne de C_Q donnée. Ceci a également été étudié par Koller et al. [194], même si les auteurs ont étudié des types de symétrie bien définis.

La comparaison des spectres expérimentaux et théoriques en ^{23}Na a permis de révéler une surestimation de la distribution des paramètres quadrupolaires. Cependant, de simples corrélations entre les paramètres quadrupolaires et la structure ne permettent pas d'expliquer cette surestimation.

5.4.2.3 Corrélation de la RMN de l' ^{17}O avec la structure

Corrélations du déplacement chimique ^{17}O avec la structure L'établissement de corrélations entre le déplacement chimique isotrope de l' ^{17}O et la structure local est plus difficile. Notamment, comme nous l'avons vu dans le cas des systèmes cristallins, le déplacement chimique isotrope des oxygènes NBO semble être influencé par la structure à longue distance.

Dans le cas des silicates, une légère corrélation entre le déplacement chimique isotrope et l'angle SiOSi a pu être révélée. Cette corrélation est trop largement dispersée

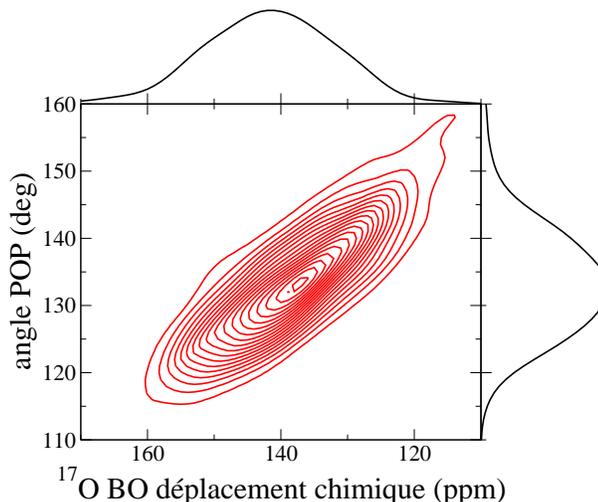


FIG. 5.12 – Corrélation entre le déplacement chimique isotrope des oxygènes BO a l'angle POP. La surestimation de la distribution du déplacement chimique vers les faibles déplacements est attribuée à une surestimation de l'angle POP du modèle structural

pour déterminer une information structurale précise. Cependant, comme dans le cas des ^{23}Na présenté précédemment, c'est l'information statistique (i.e. les distributions) qui est source d'informations.

La figure 5.12 présente la corrélation entre le déplacement chimique isotrope et l'angle POP dans le cas de notre verre de référence. En considérant que l'angle POP de notre modèle est surestimé, cette corrélation révèle une surestimation de la distribution du déplacement chimique vers les faibles déplacements.

Corrélations des paramètres quadrupolaires ^{17}O avec la structure locale Une des principales corrélations, de la RMN de l' ^{17}O , a été développée dans le cas des silicates [32] et appliquée avec succès à la RMN des silicates amorphes [31,36]. Cette corrélation établit le lien entre les paramètres quadrupolaires (C_Q , η_Q) des ^{17}O BO et les angles Si–O–Si ainsi qu'avec la longueur de la liaison Si–O.

Ces corrélations peuvent être observées en partie sur notre verre de référence. En effet, la corrélation entre le paramètre C_Q et la distance PO est trop faible (Figure 5.13) pour permettre l'ajustement des paramètres m_d et d des relations de Clark-Grandinetti. Dans le cas des configurations DM du composé NaPO_3 , on préférera les relations modifiées suivantes :

$$\begin{aligned} C_Q(\Omega) &= a \left(\frac{1}{2} + \frac{\cos \Omega}{\cos \Omega - 1} \right)^\alpha \\ \eta_Q(\Omega) &= b \left(\frac{1}{2} - \frac{\cos \Omega}{\cos \Omega - 1} \right)^\beta \end{aligned} \quad (5.3)$$

La figure 5.14 présente l'ajustement de ces relations sur les configurations DM du verre de NaPO_3 . Les valeurs numériques sont données dans la légende. Ces corrélations révèlent

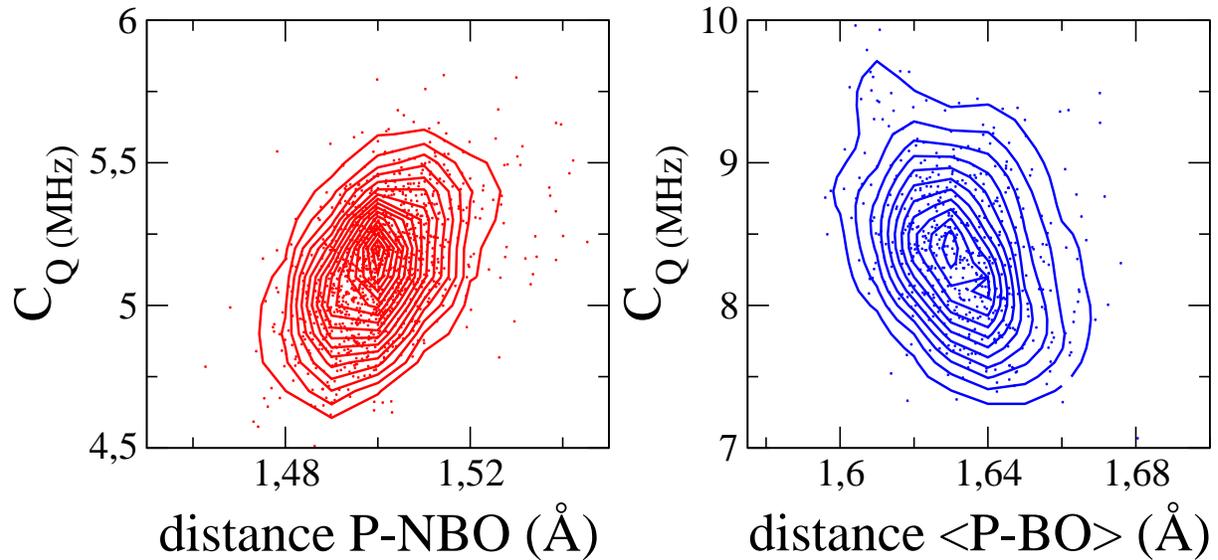


FIG. 5.13 – Corrélations de la constante quadrupolaire C_Q avec la distance de la liaison P–NBO et la moyenne des distances P–BO

le caractère local des paramètres quadrupolaires qui peuvent être obtenus à partir d'une approche moléculaire (Figure 5.15)

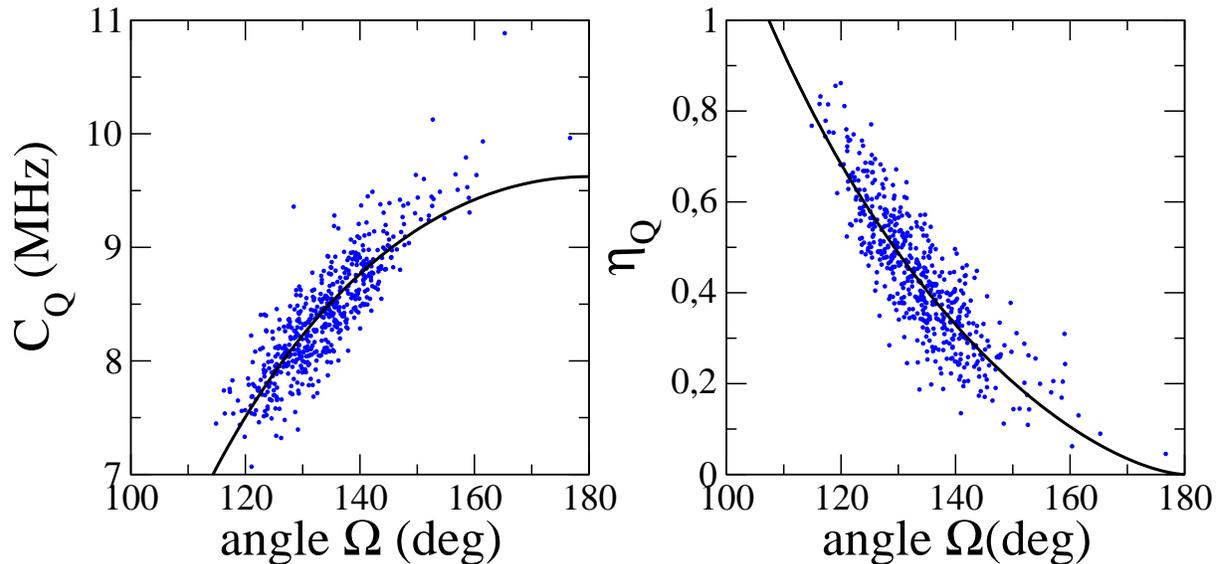


FIG. 5.14 – Corrélations des paramètres quadrupolaires avec l'angle Ω POP. Les lignes correspondent à une régression par les relations de Clark-Grandinetti (relations (5.3)). Valeurs numériques de l'ajustement : $a = 9.623$ MHz, $\alpha = 1.363$, $b = 2.813$, $\beta = 0.790$

Ces corrélations, représentés par les relations (5.3), révèle également une corrélation entre les deux paramètres quadrupolaires (C_Q , η_Q) des oxygènes BO. Cette corrélation n'existe pas pour les oxygènes NBO (Figure 5.16). Les paramètres quadrupolaires des

FIG. 5.15 – Corrélation entre les deux paramètres quadrupolaires C_Q , η_Q (points) des sites BO des configurations DM de NaPO_3 , comparés (pointillés) aux corrélations déterminées par Alam et al. [37] par une approche moléculaire.

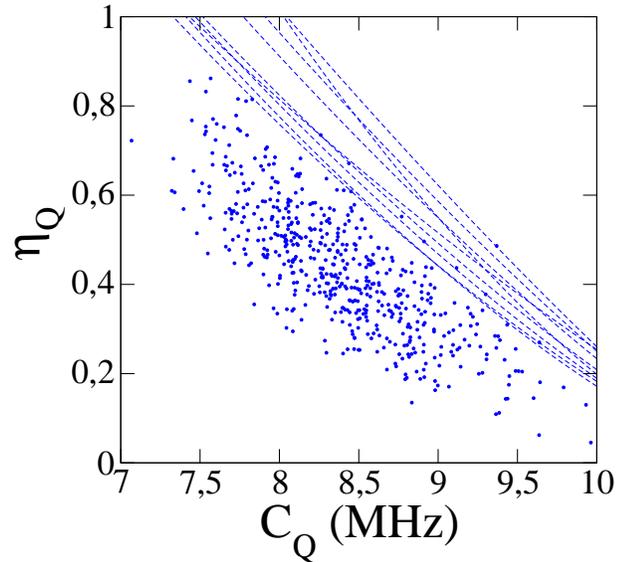
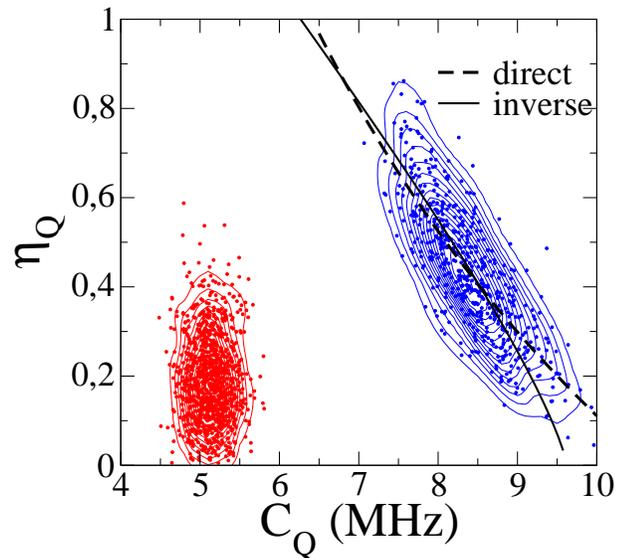


FIG. 5.16 – Corrélation entre les paramètres quadrupolaires (C_Q et η_Q) de tous les sites ^{17}O des configurations DM de NaPO_3 . Les ajustements présentés correspondent aux corrélations de Clark-Grandinetti (voir texte).



^{17}O NBO ne sont donc pas reliés à un unique et même paramètre local. Cette constatation sur les corrélations entre les deux paramètres quadrupolaires, trouvera un fondement plus général au prochain chapitre. En effet, elle est liée à la forme et à la distribution du tenseur EFG.

On notera également que la corrélation entre les paramètres (C_Q , η_Q) contient plus d'information que l'ajustement des relations de Clark-Grandinetti sur les angles POP. En effet, si l'on inverse l'ajustement des relations de Clark-Grandinetti, sur les angles POP et que la compare à l'ajustement direct des relations sur la corrélation entre C_Q et η_Q , on observe que les deux corrélations sont différentes (Figure 5.16). Ceci est certainement dû au fait que les relations de Clark-Grandinetti sont trop restrictives et ne prennent en compte qu'un seul terme géométrique.

5.4.3 Conclusion sur la corrélation des paramètres RMN des phosphates de sodiums

L'approche *RMN premiers principes* appliqués aux systèmes amorphes, a l'avantage de mettre en défaut l'idée qu'une valeur de paramètre RMN est corrélée à un unique type d'environnement. Si ces paramètres permettent de différencier des environnements très différents (ex : effet cationique, coordination), ils sont insuffisants pour distinguer des environnements trop proches, la dispersion des corrélations pouvant être trop grande. Ainsi, les paramètres quadrupolaires des oxygènes BO sont très sensibles à l'angle de la liaison POP, mais restent insuffisants pour faire de ces paramètres un outil de prédiction précis.

Dans le cas des systèmes amorphes, la connaissance des corrélations des différents paramètres RMN entre eux est une source d'information importante même si la distribution de ceux-ci peut être difficile à extraire expérimentalement (notamment la distribution du paramètre η_Q). La figure 5.17 présente ces dispersions pour chaque paramètre en comparaison de celles observées sur les systèmes cristallins étudiés au chapitre 4. On observe que certains paramètres peuvent être corrélés entre eux (essentiellement ^{17}O BO). Le manque de corrélation pour les ^{17}O NBO ne signifie pas pour autant que ces paramètres sont dépourvues d'information structurale. La comparaison avec les matériaux cristallins, permet d'observer que chaque type d'environnements peut être défini par une région de dispersion des paramètres RMN. Les solides cristallins présentés étant tous des phosphates de sodium, on retrouve la superposition de ces régions pour un grand nombre de types d'environnements. Seuls les oxygènes POH qui présentent un environnement local nettement différent présente une gamme de paramètre en dehors des régions discernés par le modèle de verre de metaphosphate de sodium.

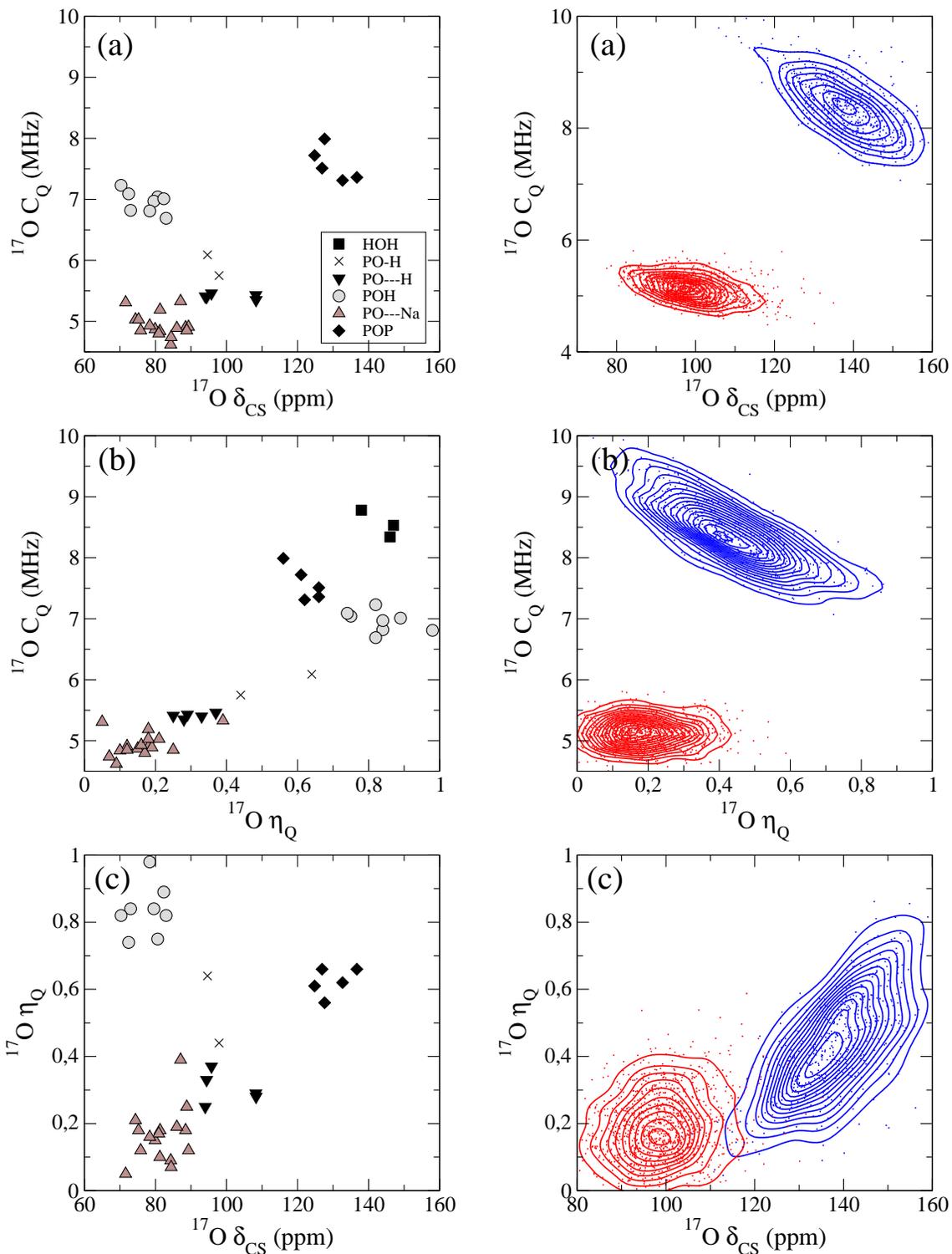
La dispersion des paramètres est telle que c'est dans l'étude statistique des distributions que l'on pourra espérer obtenir une information structurale. Ceci fera l'objet du prochain chapitre.

5.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'application de l'approche *RMN premiers principes* à la caractérisation de la structure des systèmes amorphes. En particulier, nous avons mené une étude complète du verre de metaphosphate de sodium NaPO_3 .

Les structures « désordonnées » ont été générées par Dynamique Moléculaire (DM). Pour palier aux différentes contraintes (statistique et structurale), l'utilisation d'une méthode basée sur l'utilisation de potentiels empiriques a été privilégiée, l'enjeu de l'étude étant la caractérisation structurale d'un système amorphe et non de ses propriétés dynamiques. Les résultats RMN théoriques du modèle ont été comparés aux données expérimentales. Un bon accord général est observé. La RMN étant une technique très sensible,

les désaccords peuvent être analysés pour discuter notre modèle structural par l'intermédiaire des corrélations entre les paramètres RMN calculés et la structure locale des différents sites. En générale, les paramètres quadrupolaires sont les paramètres RMN les plus sensibles à la structure locale. La *RMN premiers principes* devient un outil de prédilection pour valider expérimentalement les modèles générés à partir de simulations moléculaires. Dans le futur, l'association des informations issues de différentes expériences RMN (multi-noyaux, multi-champs, expériences de corrélation par l'espace ou le couplage J) permettront d'envisager le développement de techniques du type *NMR Reverse Monte-Carlo*.



(a) Tous les sites ^{17}O des systèmes cristallins du chapitre 4 (sauf les sites HOH).

(b) Tous les sites (bleu) ^{17}O BO et (rouge) NBO des configurations DM de NaPO_3 .

FIG. 5.17 – Comparaison des dispersions des paramètres RMN en ^{17}O rencontrées dans les systèmes cristallins du chapitre 4 et de notre verre de référence NaPO_3 obtenu par DM.

Chapitre 6

Étude des distributions des paramètres quadripolaires par une approche Czjzek étendue

Sommaire

6.1	Introduction	134
6.2	Modèle de Czjzek	134
6.2.1	Rappel sur la notation associé à l'étude du tenseur EFG	134
6.2.2	Présentation du modèle	135
6.2.3	Discussion sur le modèle de Czjzek (GIM)	136
6.3	Modèle de Czjzek étendu	140
6.3.1	Description du modèle	140
6.3.2	Conséquences du modèle étendu sur les distributions de η_Q et V_{zz}	140
6.3.3	Conséquences sur les formes de raies RMN (MQMAS et DAS)	142
6.4	Étude du verre de metaphosphate de sodium NaPO_3 par le modèle de Czjzek étendu	150
6.4.1	Rappel sur les observations expérimentales de la RMN de ^{17}O de NaPO_3	150
6.4.2	Détermination des valeurs de $\epsilon, \eta_Q(0)$ pour ^{23}Na , ^{17}O et ^{31}P	150
6.5	Analyse structurale de l'approche Czjzek étendue	156
6.5.1	Discussion sur la contribution anisotrope	156
6.5.2	Propriétés structurales sous-jacentes au modèle étendu	157
6.5.3	Perspectives : modèle étendu pour l'étude du tenseur CSA	161
6.6	Conclusion	164

6.1 Introduction

L'interaction quadrupolaire, observée en RMN des solides sur les noyaux de spin $I > 1/2$, provient de l'interaction entre le gradient du champ électrique et le moment quadrupolaire électrique nucléaire (Paragraphe 1.2.2). Le gradient du champ est représenté par un tenseur : le tenseur de gradient de champ électrique (noté EFG pour *Electric Field Gradient*). Il décrit l'écart à la symétrie sphérique de la distribution de charge autour d'un noyau donné. Ce tenseur est influencé par l'environnement autour d'un noyau. Il est alors possible d'analyser cet environnement par l'intermédiaire de l'interaction quadrupolaire.

Dans le cas de systèmes désordonnés, la distribution des environnements chimiques s'accompagne d'une distribution des paramètres quadrupolaires. L'étude de ces distributions par une approche RMN premiers principes est alors essentielle pour établir des corrélations directes entre les environnements électroniques et les paramètres quadrupolaires calculés et mesurés. L'approche RMN premiers principes appliqués à notre système de référence (**Chapitre 5**) en est un exemple. Un grand nombre de corrélations entre des paramètres géométriques et les paramètres RMN peuvent être observées afin de (i) mieux comprendre les observations expérimentales et (ii) améliorer les modèles structuraux théoriques. Cette approche permet par ailleurs d'observer des distributions qui ne peuvent pas être obtenues par des méthodes expérimentales (notamment la distribution du paramètre d'assymétrie η_Q). Il est également possible d'établir des corrélations statistiques entre les différents paramètres. Charpentier et al. [31] ont montré très récemment que l'utilisation de ces corrélations permettait de mieux extraire les distributions des paramètres RMN d'un spectre haute-résolution. Cette approche permet également de mieux comprendre, d'un point de vue fondamental, les propriétés d'un tenseur distribué : le tenseur EFG.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons différents modèles pour étudier les distributions des paramètres quadrupolaires obtenues sur notre verre de référence (NaPO_3). Notamment, nous présenterons le modèle de Czjzek établi dans le cas d'une distribution isotrope du tenseur EFG, ainsi qu'un modèle étendu pour prendre en compte une contribution anisotrope locale.

6.2 Modèle de Czjzek

6.2.1 Rappel sur la notation associé à l'étude du tenseur EFG

Le tenseur EFG (\mathbf{V}) représenté par une matrice 3x3 est, par définition, symétrique et de trace nulle. Il est donc déterminé par cinq éléments ($C_Q, \eta_Q, \alpha, \beta, \gamma$). Les paramètres C_Q et η_Q donnent respectivement accès à l'intensité et à la forme de l'interaction quadrupolaire. Les angles d'Euler α, β, γ définissent l'orientation du tenseur EFG. Expérimentalement, on observe l'interaction quadrupolaire par l'intermédiaire des paramètres C_Q et η_Q (couplage quadrupolaire et paramètre d'assymétrie) qui sont définis à partir des

éléments diagonaux du tenseur \mathbf{V} :

$$C_Q = \frac{e|Q|}{h}|V_{zz}|, \quad \eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (6.1)$$

avec la convention suivante sur les éléments diagonaux : $|V_{xx}| < |V_{yy}| < |V_{zz}|$. Par la suite, nous ne considérerons que le paramètre V_{zz} ($\propto C_Q/Q$) de manière à s'affranchir de la valeur du moment quadropolaire Q qui dépend du noyau étudié.

6.2.2 Présentation du modèle

Le modèle de Czjzek [98,99,195], introduit initialement pour l'étude des spectres Mössbauer, est un modèle d'analyse de la distribution $P(V_{zz}, \eta_Q)$ dans le cas d'une distribution isotrope du tenseur EFG. C'est pourquoi il est plus généralement appelé *Gaussian Isotropic Model (GIM)*. De manière générale, l'additivité des contributions physiques d'un tenseur est obtenue à partir des éléments de celui-ci et non pas de ces valeurs propres [98]. Dans ce cas, pour conserver l'invariance par rotation (i.e. isotropie), tous les éléments du tenseur doivent à la fois être pris en compte et être indépendants, car aucune direction du tenseur ne peut être privilégiée. En d'autres termes, la distribution des environnements de N sites d'un système désordonné s'accompagne d'une distribution des valeurs propres et des orientations du tenseur EFG.

La détermination de la distribution $P(V_{zz}, \eta_Q)$ passe donc par la détermination de la distribution des composantes d'un vecteur à 5 dimensions : $P(U_1..U_5)$ où U_i ($i = 1..5$) sont les réels définis par Czjzek comme des combinaisons linéaires des 5 éléments du tenseur en représentation sphérique V_2^m , $m = 0, \pm 1, \pm 2$. À partir des composantes cartésiennes du tenseur EFG (v_{ij} avec $i, j = x, y, z$), on définit les composantes U_i par les relations suivantes :

$$U_1 = v_{zz}/2, U_2 = \frac{v_{xz}}{\sqrt{3}}, U_3 = \frac{v_{yz}}{\sqrt{3}}, U_4 = \frac{v_{xy}}{\sqrt{3}}, U_5 = \frac{(v_{xx} - v_{yy})}{2\sqrt{3}} \quad (6.2)$$

À la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$), le théorème de la limite centrale s'applique. Les variables aléatoires et indépendantes U_i tendent alors vers une loi normale centrée $\mathcal{N}(0, \sigma^2)$.

La distribution des U_i est alors donnée par :

$$P(U_1..U_5) = \prod_{i=1}^5 P(U_i) = \frac{1}{(2\pi)^{5/2}\sigma^5} \exp\left(-\frac{S^2}{2\sigma^2}\right) \quad (6.3)$$

où S^2 est le module du tenseur EFG ($\sum_{i=1}^5 U_i^2$). Pour un tenseur EFG de valeurs propres (V_{zz}, η_Q) données, ce module est égal à $V_{zz}^2(1 + \frac{\eta_Q^2}{3})$, proportionnel à la constante P_Q^2 .

Le changement de variables de $(U_1..U_5)$ vers $(V_{zz}, \eta_Q, \alpha, \beta, \gamma)$ permet d'obtenir l'approximation analytique de Czjzek et al. [195] pour la distribution bivariate $P(V_{zz}, \eta_Q)$:

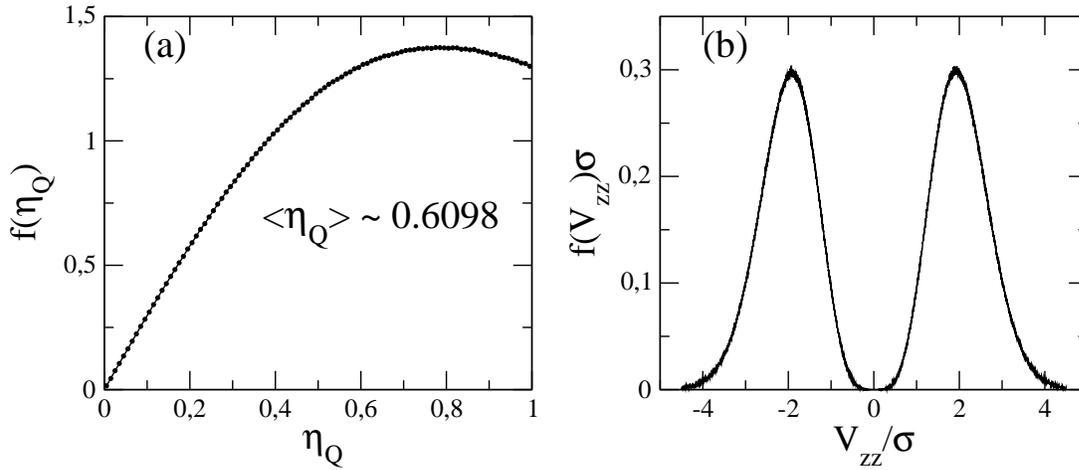


FIG. 6.1 – Forme des distributions individuelles dans le cas d'un modèle GIM de (a) η_Q et (b) V_{zz}/σ .

$$P(V_{zz}, \eta_Q) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma_{GIM}^5} V_{zz}^4 \eta_Q (1 - \eta_Q^2/9) \exp\left(-\frac{V_{zz}^2(1 + \frac{\eta_Q^2}{3})}{2\sigma_{GIM}^2}\right) \quad (6.4)$$

La largeur de la distribution de Czjzek, caractérisée par la variance σ_{GIM}^2 , est liée au module du tenseur EFG ($V_{zz}^2(1 + \frac{\eta_Q^2}{3})$). Elle varie comme la moyenne du carré de V_{zz} .

$$\sigma_{GIM}^2 \propto \langle V_{zz}^2 \rangle \quad (6.5)$$

Ce modèle a l'avantage de ne faire intervenir qu'un seul paramètre σ_{GIM} dans sa description. La figure 6.1 présente la forme des distributions individuelles des paramètres η_Q et V_{zz} . Elles sont caractérisées par les propriétés suivantes :

- La distribution en V_{zz} est symétrique par rapport à zéro. La moyenne est par conséquent nulle.
- La forme et la moyenne de la distribution en η_Q sont indépendantes du paramètre σ du modèle. $\overline{\eta_Q} = \eta_Q^{GIM} \sim 0.6098$

Une des conséquences de cette dernière propriété est que l'observation expérimentale d'une valeur moyenne de η_Q différente de η_Q^{GIM} dans un système désordonné, est un signe que le modèle GIM ne s'applique pas au noyau considéré. Rappelons que c'est le cas des oxygènes NBO dans notre verre de référence NaPO_3 , dont la valeur expérimentale est de l'ordre de 0.2.

6.2.3 Discussion sur le modèle de Czjzek (GIM)

Le modèle GIM est un modèle simple permettant la description des distributions des paramètres quadrupolaires de noyaux plongés dans un environnement désordonné. En dehors de l'application en spectrométrie Mössbauer, cette distribution a été appliquée avec

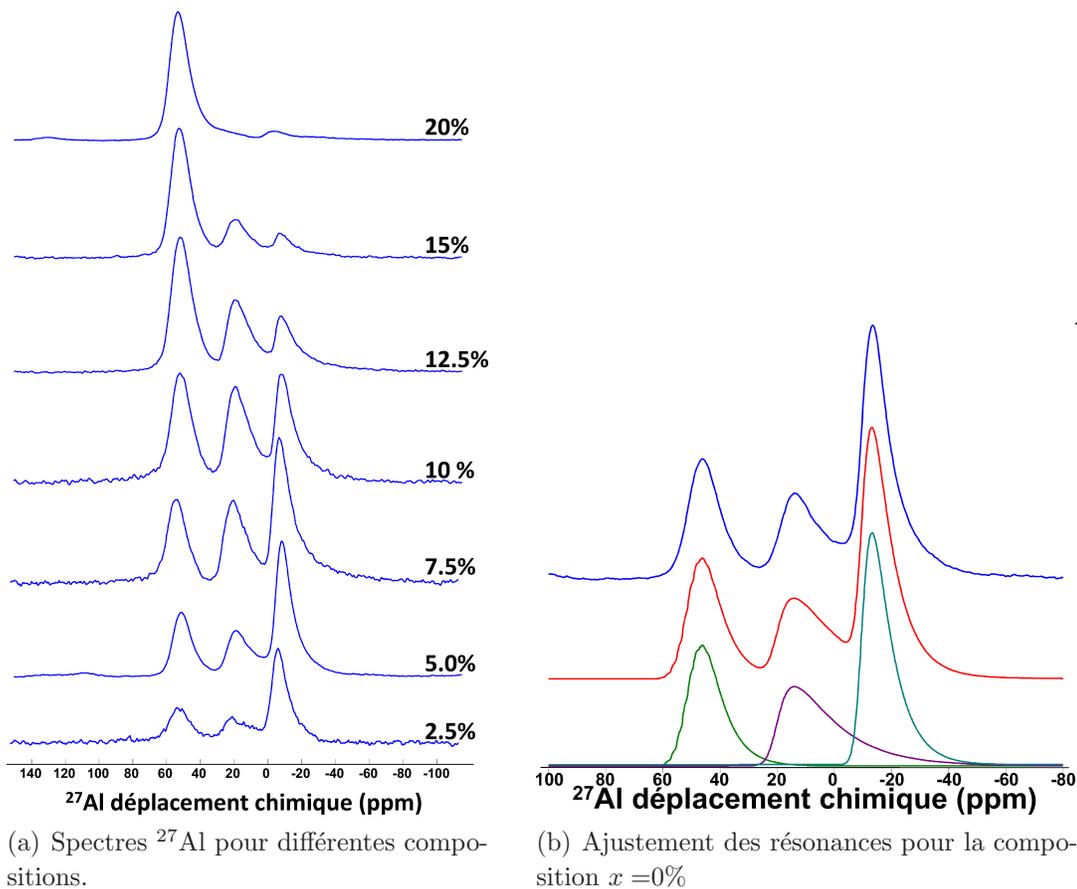


FIG. 6.2 – Exemple de l’application du modèle GIM à la RMN de ^{27}Al d’un aluminophosphate de potassium des verres de composition $50\%(\text{K}_2\text{O})x\%(\text{Al}_2\text{O}_3)(50-x)\%(\text{P}_2\text{O}_5)$ étudiés dans la ref. [196]

succès à la RMN de l’ ^{27}Al , ^{23}Na , ^7Li [99] dans les systèmes amorphes. Il permet de décrire la dissymétrie vers les faibles déplacements chimiques, observée pour ces noyaux (un exemple de spectres 1D ^{27}Al MAS de verres d’aluminophosphate de potassium est présenté à la Figure 6.2). En pratique, la déconvolution d’un spectre RMN MAS d’un système amorphe doit également prendre en compte la distribution en déplacement chimique. À noter que le modèle GIM pour la déconvolution des spectres 1D MAS a été incorporé dans Dmfit [197]. Ce type de déconvolution permet de mieux quantifier les différents environnements possibles. Par exemple, la figure 6.3 permet de comparer les deux types de déconvolution (i.e. gaussienne et « GIM ») pour quantifier la concentration en AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 des verres de composition $50(\text{K}_2\text{O})x(\text{Al}_2\text{O}_3)(50-x)(\text{P}_2\text{O}_5)$ pour différentes valeurs de x (%). On observe que les différences entre les deux méthodes peuvent atteindre 25% sur les concentrations. On constate également qu’une mauvaise interprétation de la forme des résonances conduit à mal évaluer la valeur moyenne de la distribution en déplacement chimique (voir la Figure 6.4). En effet, le déplacement chimique isotrope (maximum) reste constant à 1 ppm près par la déconvolution « GIM », alors qu’elle peut varier jusqu’à 5

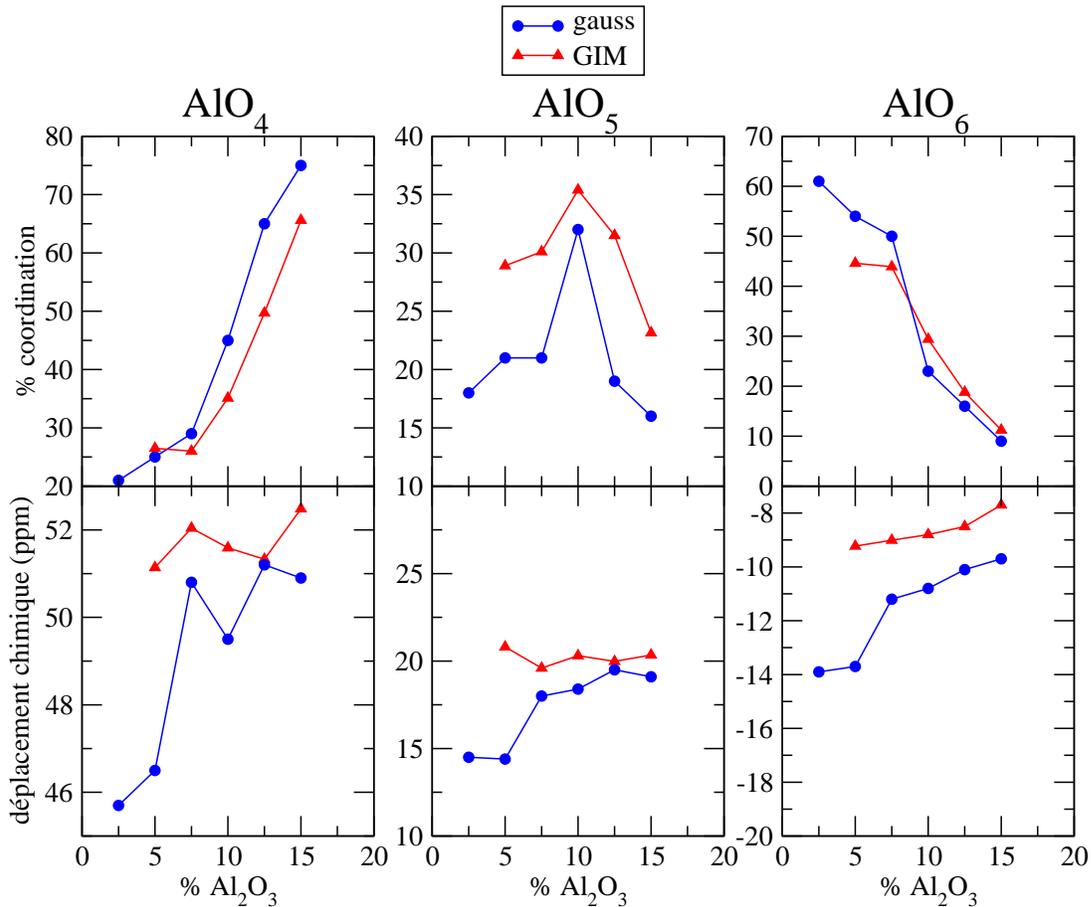


FIG. 6.3 – Comparaison des paramètres obtenues, (δ_{iso} , % coordination) pour chaque coordination, après l’ajustement des spectres de la figure 6.2(a) par deux formes différentes de résonance : (bleu) forme gaussienne et (rouge) forme « Czjzek ». (GIM)

ppm avec une déconvolution gaussienne. Le modèle permet ainsi de réinterpréter les effets de l’ajout de Al₂O₃ dans ce verre qui semble n’influencer que la distribution des paramètres quadrupolaires.

Malgré l’avantage qu’apporte ce modèle dans l’interprétation des spectres RMN, aucune information structurale ne peut être extraite de ce modèle. En effet, la définition même du modèle ne fait intervenir aucune propriété structurale. De ce fait, aucune bijection entre la structure et la distribution ne peut être établie. D’ailleurs, dans le cas où les paramètres quadrupolaires peuvent être influencés par la seconde sphère de coordination, il est possible d’envisager une distribution isotrope du tenseur EFG tout en conservant la symétrie locale.

Le succès de l’application du modèle GIM à l’²⁷Al ou à l’²³Na permet d’introduire deux critères empiriques qui doivent être respectés par les noyaux sondes pour que ce modèle puissent être appliqué :

- (i) Les noyaux doivent être en coordinance 4 ou plus.

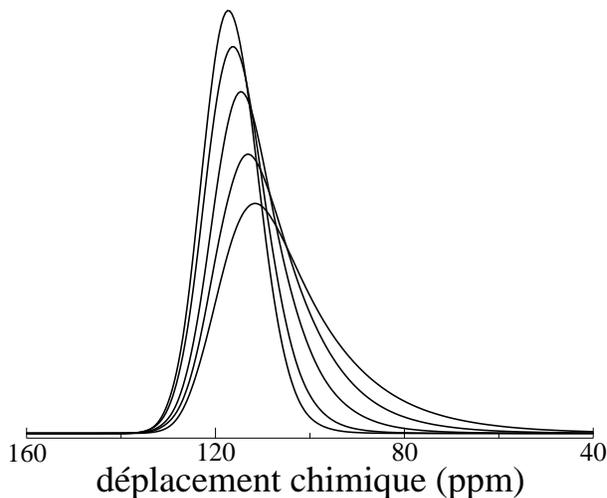


FIG. 6.4 – Simulations de spectres 1D MAS pour un spin 5/2 pour différentes distributions GIM et la même distribution en déplacement chimique. Lorsque la largeur de la distribution GIM augmente, le maximum de la résonance se décale vers les faibles déplacements chimiques. Pourtant, la valeur moyenne de la distribution de déplacements chimiques est inchangée.

(ii) La valeur de $|C_Q/Q| \propto |V_{zz}|$ doit être faible (< 0.2 u.a.)

Le premier point, discuté par Espinose et al. [99], a été vérifié par Le Caër et al. par un modèle de charge discrète [98]. Les résultats montrent que les distributions des composantes du vecteur \mathbf{U} convergent vers le modèle isotrope à partir de 4 charges. Ceux-ci montrent que la distinction entre les contributions ionique et covalente d'une liaison doivent être pris en compte dans le dénombrement de la coordination d'un noyau, les liaisons majoritairement covalentes prenant le dessus dans ce dénombrement. Par exemple ^{17}O , qui peut créer jusqu'à deux liaisons covalentes ne vérifie pas *de facto* ce premier critère. Cependant, dans le cas où l'oxygène serait en coordination octaédrique dans un solide ionique (exemple MgO , CaO ...), on pourrait envisager l'observation de telles distributions sur les paramètres quadrupolaires de ^{17}O .

Le second point a été établi empiriquement par l'observation de l'intensité de l'interaction quadrupolaire de différents noyaux. Des études complémentaires sont nécessaires pour évaluer ce critère plus précisément. Cependant, quelques arguments viendront renforcer ce critère dans l'étude du modèle étendu qui sera présenté au prochain paragraphe.

En conclusion, le modèle GIM est nécessaire pour décrire la distribution de l'orientation du tenseur EFG de certains noyaux dans des systèmes « désordonnés ». Cependant, l'information structurale est comme cachée par l'hypothèse d'invariance par rotation utilisée dans sa définition. En d'autres termes, il est impossible d'extraire une information structurale d'une résonance caractéristique d'une distribution de Czjzek. En conséquence, les noyaux, pour lesquels le modèle ne s'applique pas, portent potentiellement une information structurale dans la forme de ces distributions des paramètres quadrupolaires. Dans le prochain paragraphe, nous introduirons une extension du modèle GIM pour l'étude des distributions quadrupolaires différentes du modèle isotrope. Cette approche, que nous pensons prometteuse, est une première tentative pour relier la distribution des paramètres quadrupolaires à une information structurale. L'idée générale de ce modèle est de reproduire la contribution locale observée dans les systèmes amorphes en incorporant un

tenseur anisotrope fixe modifiée par le désordre isotrope à longue distance.

6.3 Modèle de Czjzek étendu

6.3.1 Description du modèle

Le modèle de Czjzek étendu introduit par Le Caër et al. [98, 198, 199] généralise le modèle de Czjzek, en incluant un tenseur anisotrope fixe perturbé par un tenseur de Czjzek pondéré gardant son caractère aléatoire, isotrope par définition.

Le modèle peut être formalisé par la relation suivante :

$$\mathbf{V}(\epsilon) = \mathbf{V}_0 + \rho \mathbf{V}_{\text{GIM}} \quad (6.6)$$

où \mathbf{V}_0 représente le tenseur local (anisotrope) et $\rho \mathbf{V}_{\text{GIM}}$ la partie aléatoire pondérée par une valeur ρ . Le tenseur fixe \mathbf{V}_0 est diagonal et a pour valeurs propres $V_{zz}(0)$ et $\eta_Q(0)$. Le tenseur EFG total est une fonction d'une valeur ϵ qui est définie comme le rapport des modules des différentes contributions (i.e. anisotrope et isotrope) par la relation suivante :

$$\epsilon = \frac{\rho \|\mathbf{V}_{\text{GIM}}\|}{\|\mathbf{V}_0\|} \quad (6.7)$$

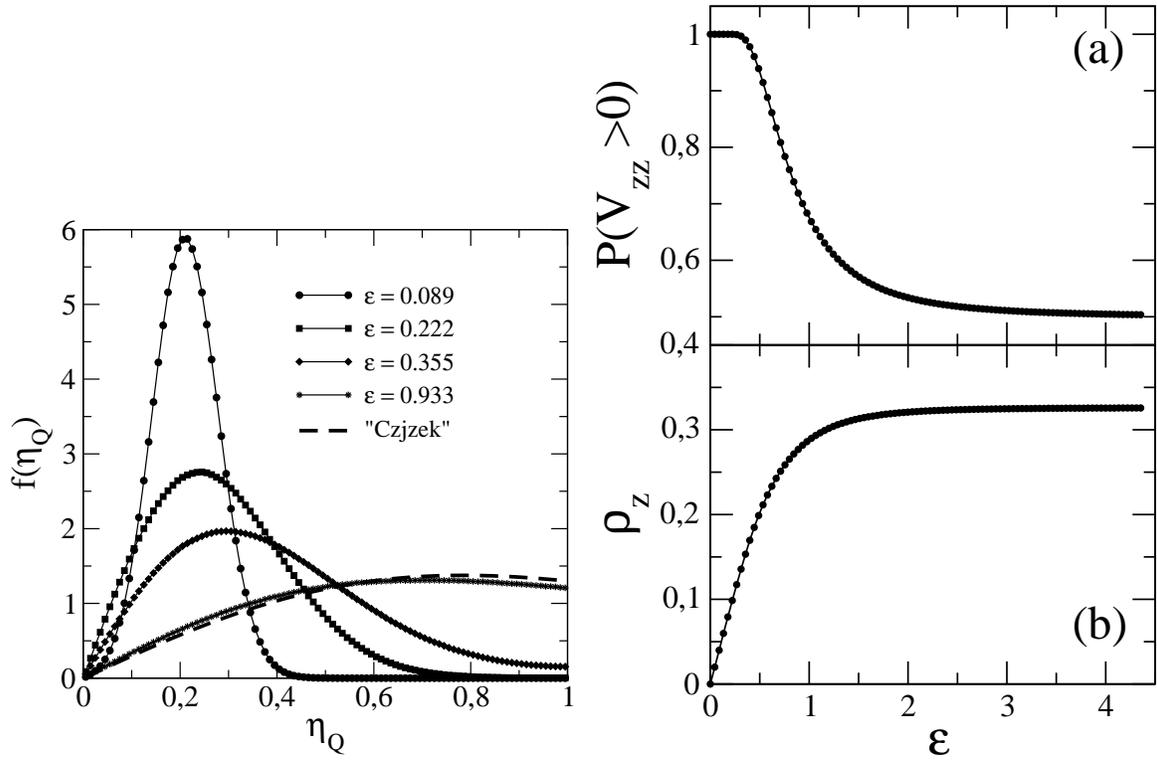
Le paramètre ϵ est un paramètre plus général que ρ . Il permet d'étudier l'influence de la partie isotrope quelque soit la valeur du tenseur fixe \mathbf{V}_0 . La pondération du tenseur \mathbf{V}_{GIM} par le paramètre ρ est liée au fait que la moyenne du module de \mathbf{V}_{GIM} est une constante du modèle GIM lui-même.

6.3.2 Conséquences du modèle étendu sur les distributions de η_Q et V_{zz}

La figure 6.5(a) représente l'évolution des distributions individuelles $f(\eta_Q)$ pour différentes valeurs de ϵ . Pour des faibles valeurs de ϵ , on observe que $f(\eta_Q)$ est faiblement distribuée autour de la valeur $\eta_Q(0)$ de la partie locale. La distribution peut être ajustée par une distribution gaussienne. Lorsque la valeur de ϵ augmente, la distribution s'élargit pour tendre vers la forme observée dans le cas du modèle de Czjzek pour les grandes valeurs ($\epsilon \sim 1$). Pour tous les couples de paramètres $(\eta_Q(0), \epsilon)$, les distributions $f(\eta_Q)$ sont correctement décrites par des fonctions de distributions gamma généralisées [199].

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, le modèle de Czjzek a comme propriété de rendre symétrique la distribution de V_{zz} par rapport à zéro. La partie supérieure de la figure 6.5(b) représente l'évolution de la probabilité que V_{zz} soit du signe de $V_{zz}(0)$ (ici $P(V_{zz} > 0)$) en fonction de la valeur de ϵ . On observe trois domaines selon la valeur de ϵ :

- pour $\epsilon \lesssim 0.2$: $P(V_{zz} > 0) = 1$, $\mathbf{V}(\epsilon)$ est dominé par le terme local.



(a) Évolution de la distribution de η_Q du tenseur total du modèle étendu pour différentes valeurs de ϵ . Paramètres : $\eta_Q(0) = 0.2$, $V_{zz}(0) = 1$. (b) (haut) Évolution de la probabilité que la valeur de V_{zz} soit du signe de $V_{zz}(0)$ en fonction de ϵ (bas) évolution du paramètre ρ_Z en fonction de ϵ .

FIG. 6.5 – Influence du modèle de Czjzek étendu sur les distributions individuelles de η_Q et V_{zz} .

- pour $0.2 \lesssim \epsilon \lesssim 5.0$: diminution (resp. augmentation) de $P(V_{zz} > 0)$ pour $V_{zz}(0) > 0$ (resp. $V_{zz}(0) < 0$)
- pour $\epsilon \gtrsim 5.0$: $P(V_{zz} > 0) = 0.5$, $\mathbf{V}(\epsilon)$ est dominé par la distribution de Czjzek.

Le paramètre $P(V_{zz} > 0)$ est faiblement dépendant de $\eta_Q(0)$, mais comme nous le verrons, il est plus largement dépendant de la taille de l'échantillon statistique. De plus, pour une valeur de $P(V_{zz} > 0) = 1$, il est impossible de déterminer de façon univoque la valeur de ϵ .

On peut alors introduire un paramètre ρ_Z qui s'avèrera moins sensible à l'échantillonnage statistique, mais qui gardera sa très faible dépendance en $\eta_Q(0)$. Le paramètre ρ_Z est défini par la relation suivante :

$$\rho_Z = \frac{\sigma(|V_{zz}|)}{\langle |V_{zz}| \rangle} \quad (6.8)$$

où $\sigma(|V_{zz}|)$ et $\langle |V_{zz}| \rangle$ sont respectivement l'écart type et la moyenne de la distribution de $|V_{zz}|$.

Ce paramètre a été introduit par Levy et al. [200]. Son évolution en fonction de ϵ ,

illustrée par la partie inférieure de la figure 6.5(b), est pratiquement indépendante de la valeur de $\eta_Q(0)$. Le paramètre ρ_Z tend asymptotiquement aux grandes valeurs de ϵ vers la valeur caractéristique du modèle de Czjzek ($\rho_Z^{GIM} \sim 0.32607$). Ce paramètre permet donc de déterminer univoquement ϵ indépendamment de la connaissance *a priori* de $\eta_Q(0)$. Il présente en plus l'avantage d'être fortement variable pour des valeurs de ϵ où la dissymétrie de la distribution de V_{zz} ne l'est pas 6.5(b) (bas).

On remarquera que la distribution de η_Q semble converger plus rapidement vers la forme de Czjzek que les paramètres caractérisant la distribution de V_{zz} .

Nous allons maintenant tenter de faire le lien entre ces modèles théoriques de distributions des paramètres RMN et les expériences de haute-résolution pour les noyaux quadropolaires.

6.3.3 Conséquences sur les formes de raies RMN (MQMAS et DAS)

Les techniques MQMAS et DAS présentées au premier chapitre sont les principales méthodes pour étudier les noyaux quadropolaires dans les systèmes amorphes. Dans ce paragraphe, nous présenterons l'influence des distributions quadropolaires du modèle GIM et Czjzek étendu sur la forme de raies des cartes 2D de ces expériences. Le DAS est présenté à titre de comparaison car c'est une méthode bien adaptée pour l'analyse de l' ^{17}O .

6.3.3.1 Modèle GIM

Les figures 6.6 et 6.7 présentent l'influence de la largeur de la distribution GIM sur les spectres 3QMAS et DAS. La distribution GIM présentant toujours la même distribution en η_Q , on observe uniquement un élargissement du spectre dans la direction du déplacement quadropolaire δ_{QIS} .

La différence entre les spectres 3QMAS et DAS a déjà été discutée au chapitre 1. Ici encore, les deux méthodes (DAS, MQMAS) montrent leur complémentarité en proposant des formes de résonances et une sensibilité à la distribution quadropolaire différentes.

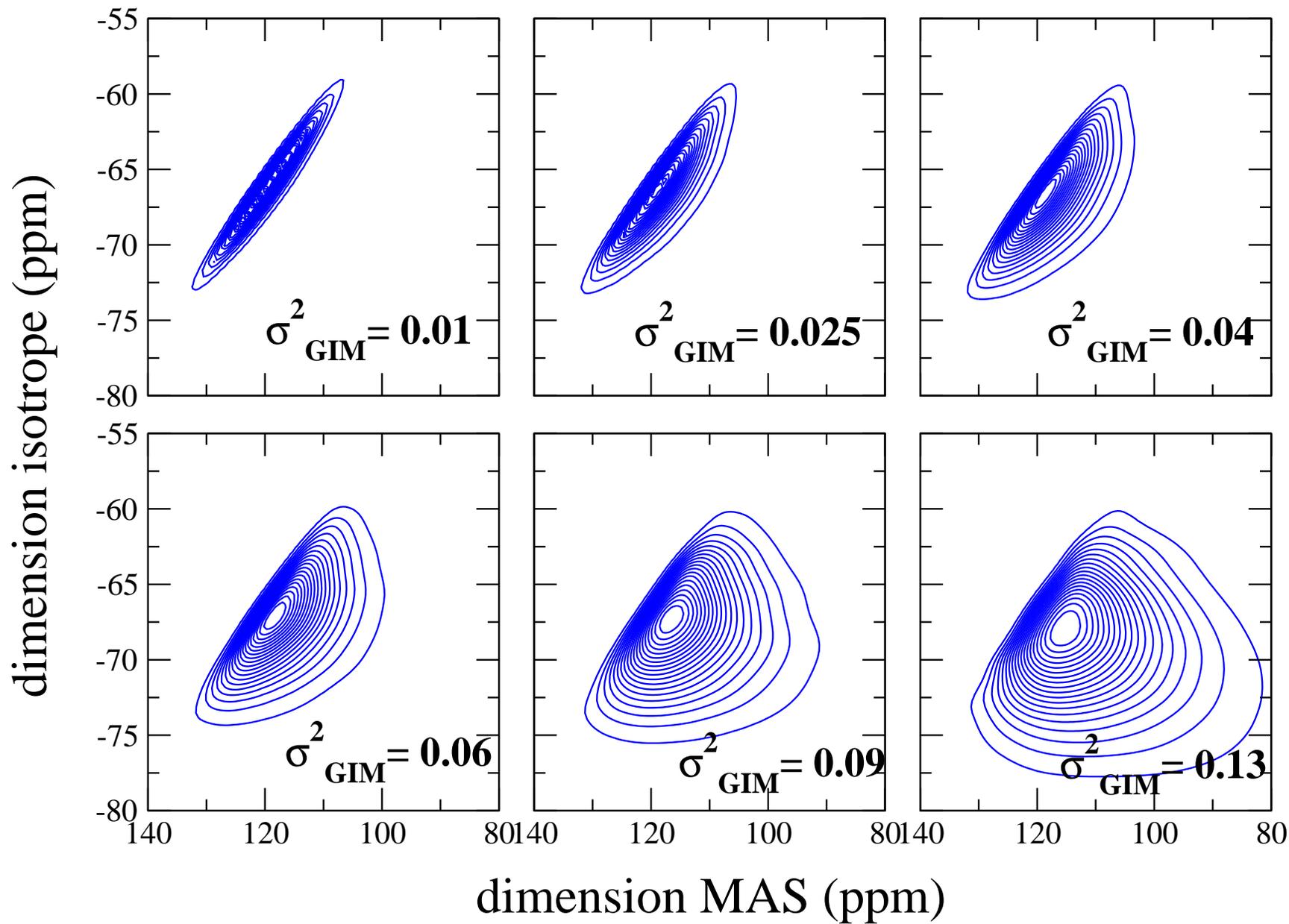


FIG. 6.6 – Simulations de spectres 3QMAS pour une distribution des paramètres RMN (10^4 sites de $I = 5/2$). Distribution gaussienne en déplacement chimique (moyenne : $\delta_{iso} = 120$ ppm, variance : $\sigma = 5$ ppm) et différentes largeurs pour le modèle GIM des paramètres quadrupolaires. (σ_{GIM}^2 en u.a.).

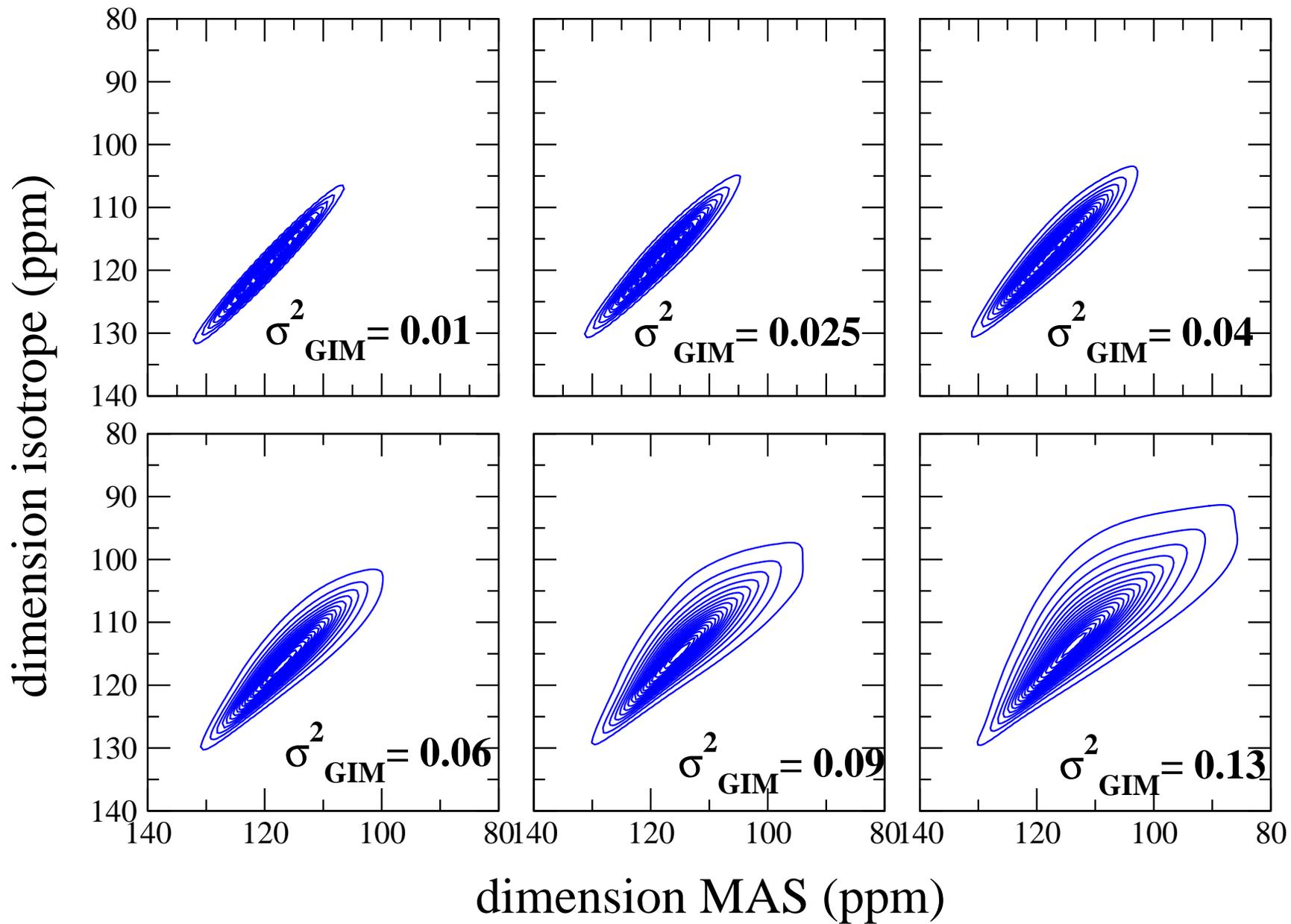


FIG. 6.7 – Simulations de spectres DAS pour une distribution des paramètres RMN (10^4 sites de $I = 5/2$). Distribution gaussienne en déplacement chimique (moyenne : $\delta_{iso} = 120$ ppm, variance : $\sigma = 5$ ppm) et différentes largeurs pour le modèle GIM des paramètres quadrupolaires. (σ_{GIM}^2 en u.a.)

6.3.3.2 Modèle étendu

Le modèle étendu offre plus de liberté. Pour une même distribution en déplacement chimique, il est possible, en paramétrant la partie anisotrope (i.e. $V_{zz}(0)$ et $\eta_Q(0)$), d'obtenir une meilleure description des formes de résonances. Les figures 6.8 et 6.9 présentent l'influence du terme isotrope sur une contribution anisotrope proche de celle observée expérimentalement sur notre verre de référence. Pour les deux types d'expériences (DAS et MQMAS) qui montrent une nouvelle fois une sensibilité différente par rapport au modèle, on observe effectivement que pour une faible contribution isotrope, les spectres sont semblables à ceux présentés au chapitre précédent. Lorsqu'on augmente la valeur de ϵ , la forme caractéristique d'un η_Q de valeur égal à 0.2 disparaît rapidement pour tendre vers une forme de type Czjzek. Pour des valeurs intermédiaires de ϵ (entre 0.5 et 0.15) on observe une dissymétrie des maxima d'intensités de la résonance. Cette dissymétrie est comparable à celle qui est observée sur le spectre ^{17}O expérimental du verre de metaphosphate de sodium (Figure 5.8(c)).

En conclusion, l'introduction d'un modèle étendu sur les spectres de haute-résolution (DAS, et MQMAS) est essentielle pour décrire les faibles perturbations dues à la contribution isotrope. Pour des grandes perturbations, la distinction entre un modèle GIM et un modèle étendu est très difficile. Cependant, en considérant les degrés de liberté qu'il apporte, l'incorporation d'un modèle étendu dans un code d'affinement de spectres permettrait très probablement une meilleure extraction des distributions des paramètres quadrupolaires que le modèle GIM lui-même.

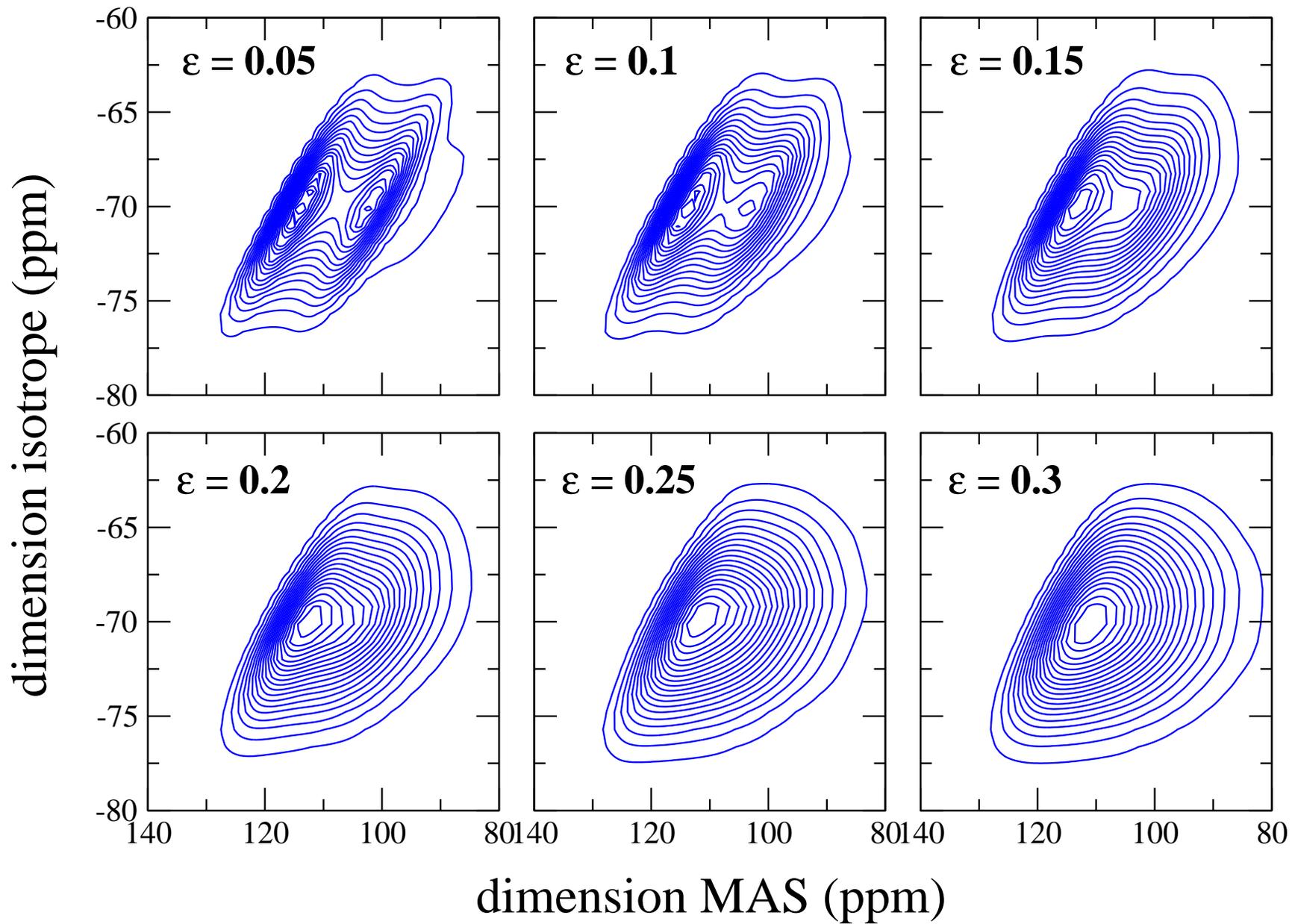


FIG. 6.8 – Simulations de spectres 3QMAS pour une distribution des paramètres RMN (10^4 sites de $I = 5/2$). Distribution gaussienne en déplacement chimique (moyenne : $\delta_{iso} = 120$ ppm, variance : $\sigma = 5$ ppm) et différentes valeurs de ϵ du modèle étendu. Paramètres du modèle étendu : $\eta_Q(0) = 0.2$, $V_{zz}(0) = 0.83208$ u.a. ($C_Q = 5$ MHz).

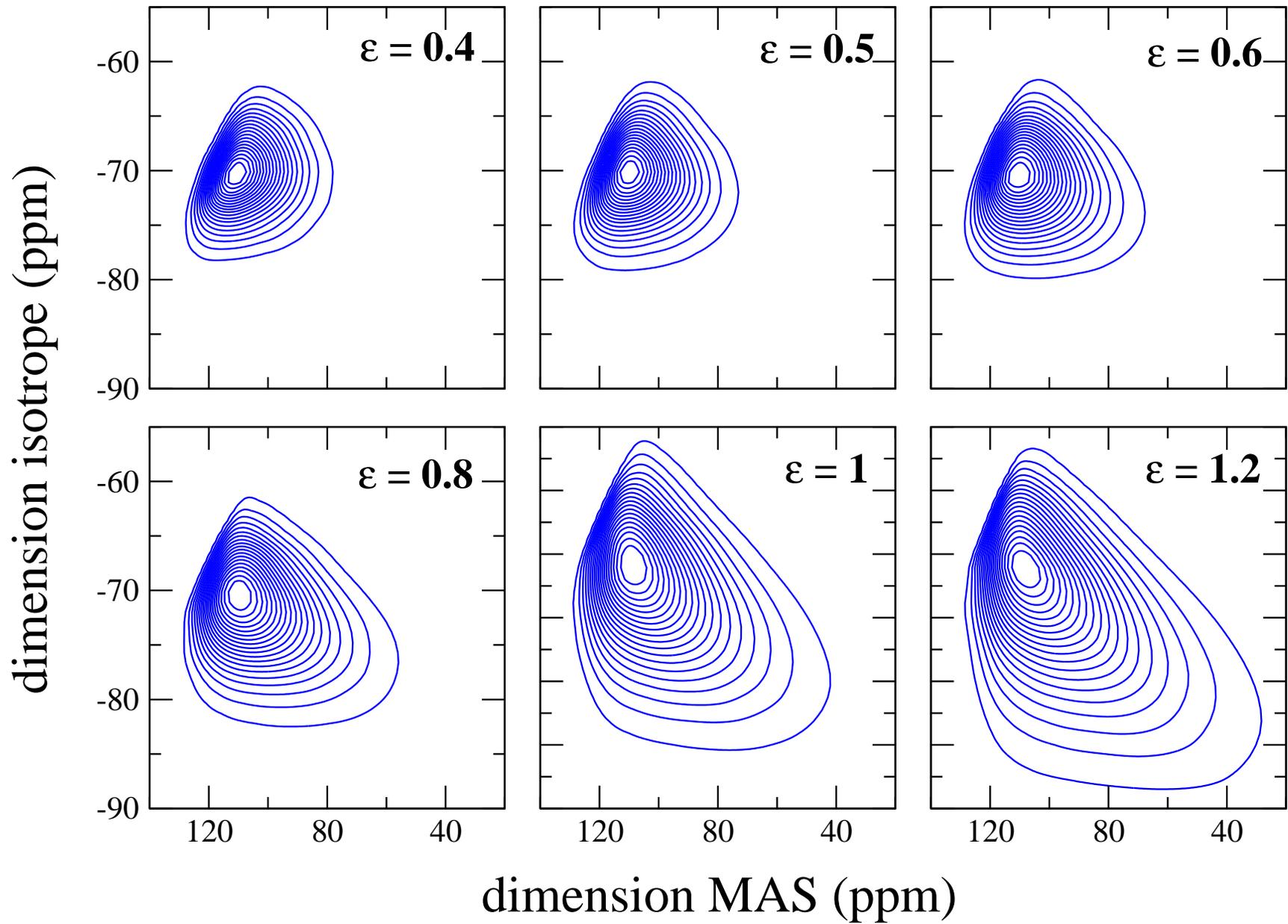


FIG. 6.8 – (suite).

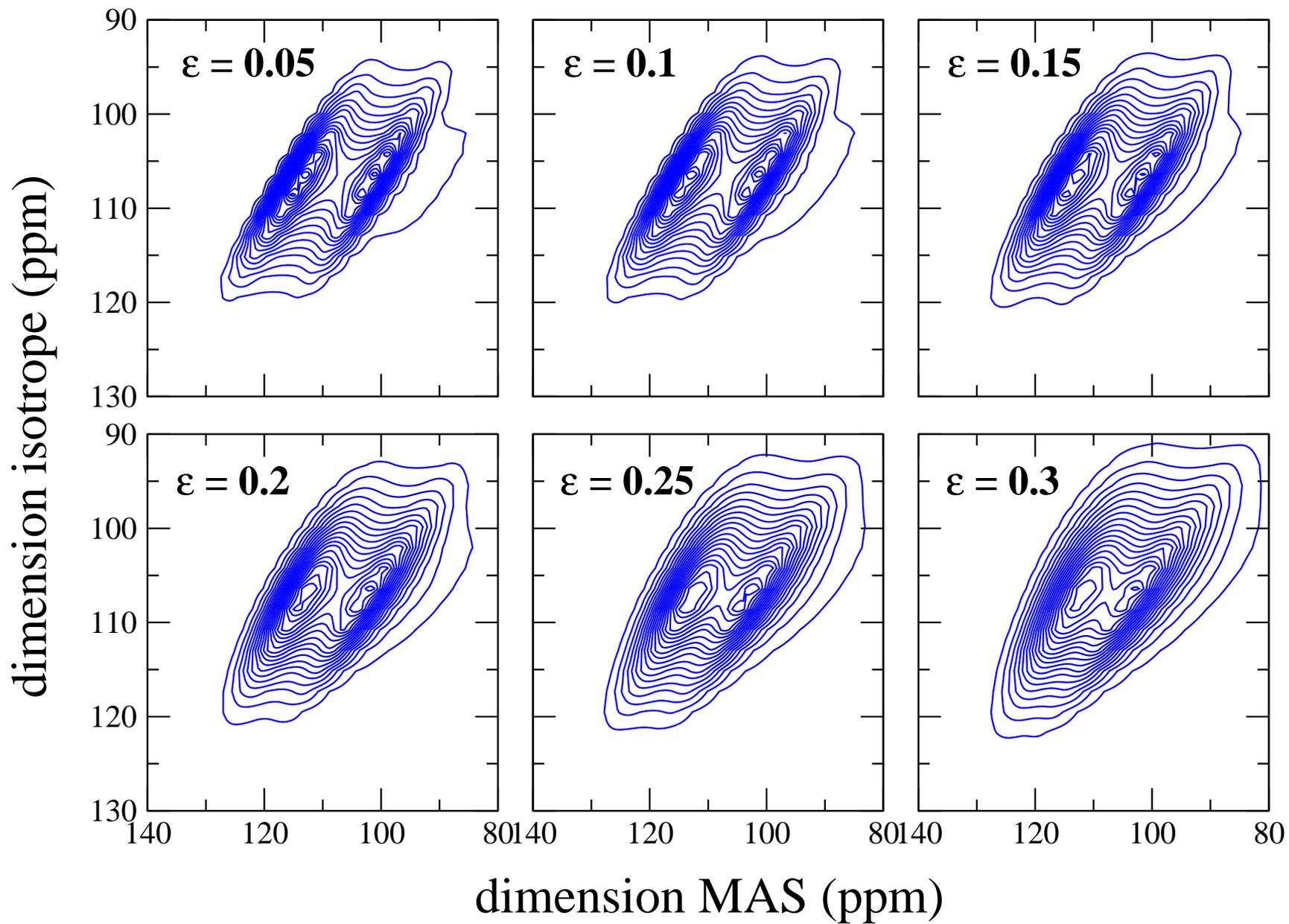


FIG. 6.9 – Simulations de spectres DAS pour une distribution des paramètres RMN (10^4 sites de $I = 5/2$). Distribution gaussienne en déplacement chimique (moyenne : $\delta_{iso} = 120$ ppm, variance : $\sigma = 5$ ppm) et différentes valeurs de ϵ du modèle étendu. Paramètres du modèle étendu : $\eta_Q(0) = 0.2$, $V_{zz}(0) = 0.83208$ u.a. ($C_Q = 5$ MHz).

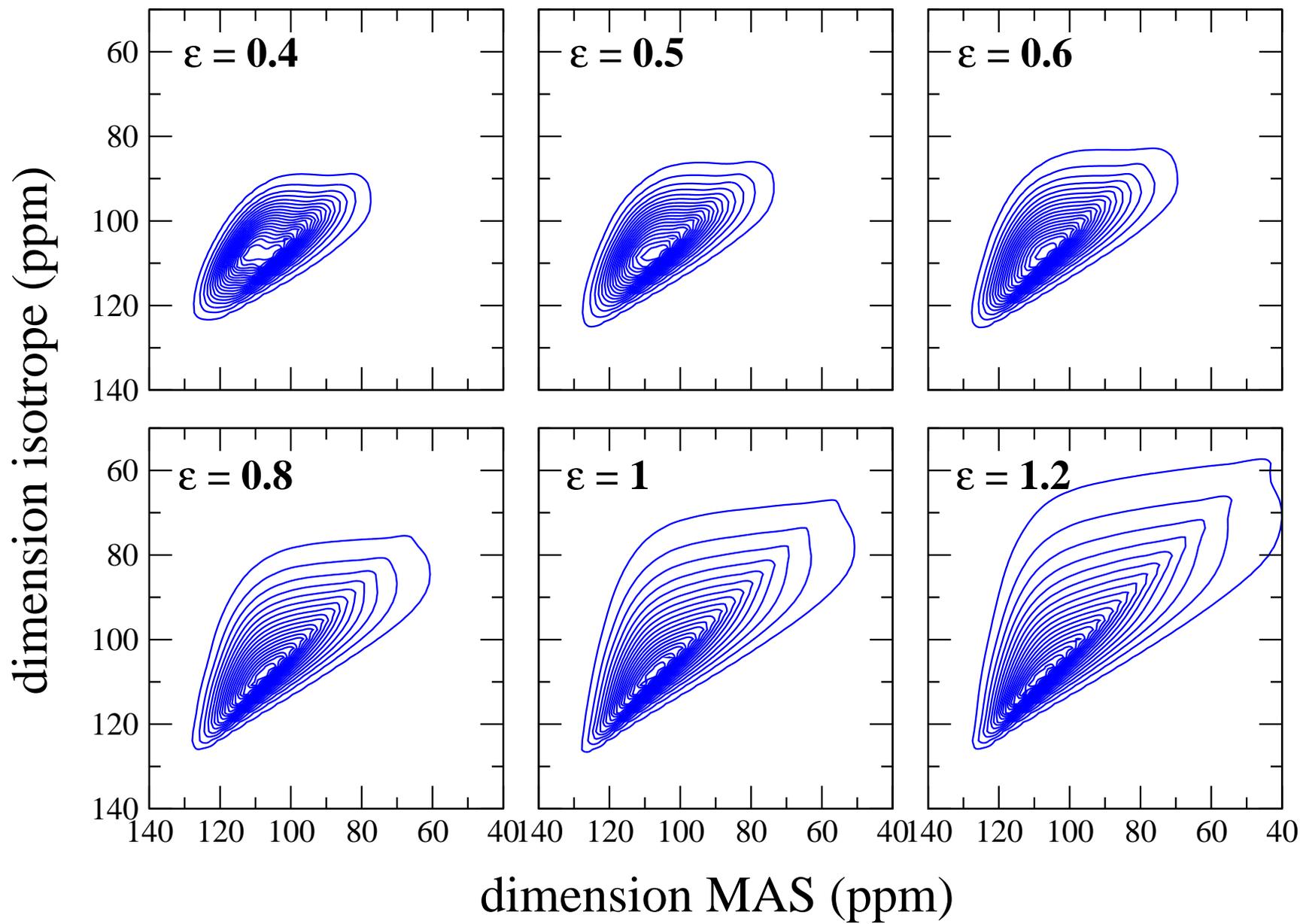


FIG. 6.9 – (suite).

6.4 Étude du verre de metaphosphate de sodium NaPO_3 par le modèle de Czjzek étendu

6.4.1 Rappel sur les observations expérimentales de la RMN de ^{17}O de NaPO_3 .

À partir des résultats expérimentaux et théoriques obtenus sur les phosphates de sodium cristallins [29,175], le caractère local des paramètres quadrupolaires a pu être mis en avant, ceci en opposition au caractère à longue distance du déplacement chimique. Cette description des paramètres RMN, nous a permis d'interpréter le spectre MQMAS d'un verre de metaphosphate de sodium NaPO_3 (cf. Figure 11 de l'article présenté au chapitre 4). En effet, sur ce spectre, on peut observer une large distribution de déplacements chimiques, alors que l'analyse de différentes tranches de la dimension isotrope montre une faible dispersion des paramètres quadrupolaires. De notre point de vue, la faible distribution des paramètres quadrupolaires traduit la conservation de l'ordre local, alors que les larges distributions en déplacement chimique sont caractéristiques du désordre à longue portée.

Les distributions du paramètre η_Q observées sur les ^{17}O des configurations DM de NaPO_3 du chapitre précédent montrent des formes totalement différentes de celles observées par le modèle de distribution isotrope du tenseur EFG (Figure 6.10) ²⁴. Cette simple constatation est une nouvelle indication que le modèle de Czjzek ne s'applique pas dans le cas de ^{17}O . Dans ce contexte, nous avons entrepris l'étude des distributions de V_{zz} et η_Q des configurations DM étudiées au chapitre précédent, afin d'établir quantitativement la proportion des contributions isotropes et anisotropes dans la distribution des paramètres quadrupolaires et afin d'observer le bien fondé du modèle étendu.

À noter que le calcul du tenseur EFG par la méthode DFT-PAW peut se faire sur tous les noyaux quelque soit leur spin, qu'ils aient ou non un moment quadrupolaire associés. Dans ce cas, nous analyserons également les distributions du gradient de champ électrique calculées en ^{31}P . Une observation rapide des distributions de ces différents noyaux permet d'ailleurs de distinguer les noyaux dont le tenseur EFG est distribué de façon isotrope (Figure 6.11).

6.4.2 Détermination des valeurs de $\epsilon, \eta_Q(0)$ pour $^{23}\text{Na}, ^{17}\text{O}$ et ^{31}P

À partir des différentes configurations obtenues par dynamique moléculaire, les distributions en η_Q, V_{zz} ont été analysées statistiquement dans le contexte du modèle de Czjzek

²⁴On notera que la distribution du paramètre η_Q , obtenue à partir du modèle de DM, est large comparativement à celle estimée en prenant uniquement différentes tranches de la dimension isotrope du spectre 3QMAS. Le spectre 3QMAS semble moyennner les effets de la distribution de ce paramètre. L'analyse statistique du spectre DAS du composé SiO_2 étudié par Clark et al. [36] montrent également ces limites comme l'a démontré une étude récente par *RMN premiers principes* [31].

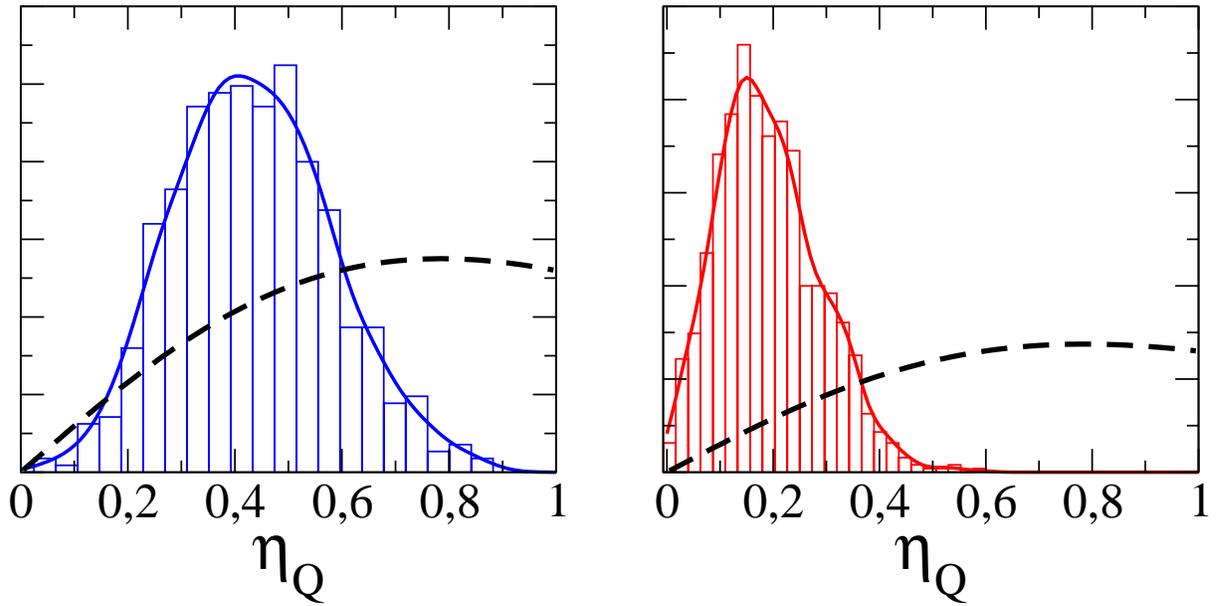


FIG. 6.10 – Distributions de η_Q pour les deux types d'oxygènes (BO et NBO) présents dans les configurations DM de NaPO_3 , comparées à la forme caractéristique du modèle de Czjzek représentée en trait pointillés.

TAB. 6.1 – Détermination des paramètres caractérisant le modèle de Czjzek étendu pour tous les noyaux présents dans les configurations DM de NaPO_3 . La statistique des $^{31}\text{P}[\text{Q1}]$ et $^{31}\text{P}[\text{Q3}]$ étant trop faibles, seules les sites $^{31}\text{P} \text{Q}^2$ sont donnés.

	Nb de sites	$P(V_{zz} > 0)$	$\langle V_{zz} \rangle$	ρ_z	ϵ via P	ϵ via ρ_z
^{23}Na	544	250 ($\sim 46\%$)	0.14815	$0.34872 > \rho_Z^{\text{GIM}}$	~ 1.72	GIM
^{17}O NBO	1088	1088 (100%)	0.85259	0.04079	≤ 0.2	0.09289
^{17}O BO	544	544 (100%)	1.38702	0.06062	≤ 0.2	0.13518
$^{31}\text{P}[\text{Q2}]$	504	2 (99.6%)	0.92567	0.10546	≤ 0.2	0.23645

étendu.

La distribution de V_{zz} du tenseur total du modèle étendu est pratiquement indépendante de la valeur du paramètre $\eta_Q(0)$ de la contribution anisotrope (\mathbf{V}_0). En revanche, elle dépend fortement de la valeur $V_{zz}(0)$. Dans ce contexte, la détermination du ratio entre les contributions isotropes et anisotropes (ϵ) dépend principalement de la distribution de V_{zz} . Nous proposons ci-dessous les étapes à suivre pour déterminer les différents paramètres du modèle étendu pour une distribution donnée des paramètres V_{zz} et η_Q :

- (i) À partir de la distribution de V_{zz} : on établit la valeur moyenne de V_{zz} qui correspond à $V_{zz}(0)$, et on calcule le paramètre $\rho_Z = \sigma(|V_{zz}|) / \langle |V_{zz}| \rangle$ permettant de déterminer ϵ .

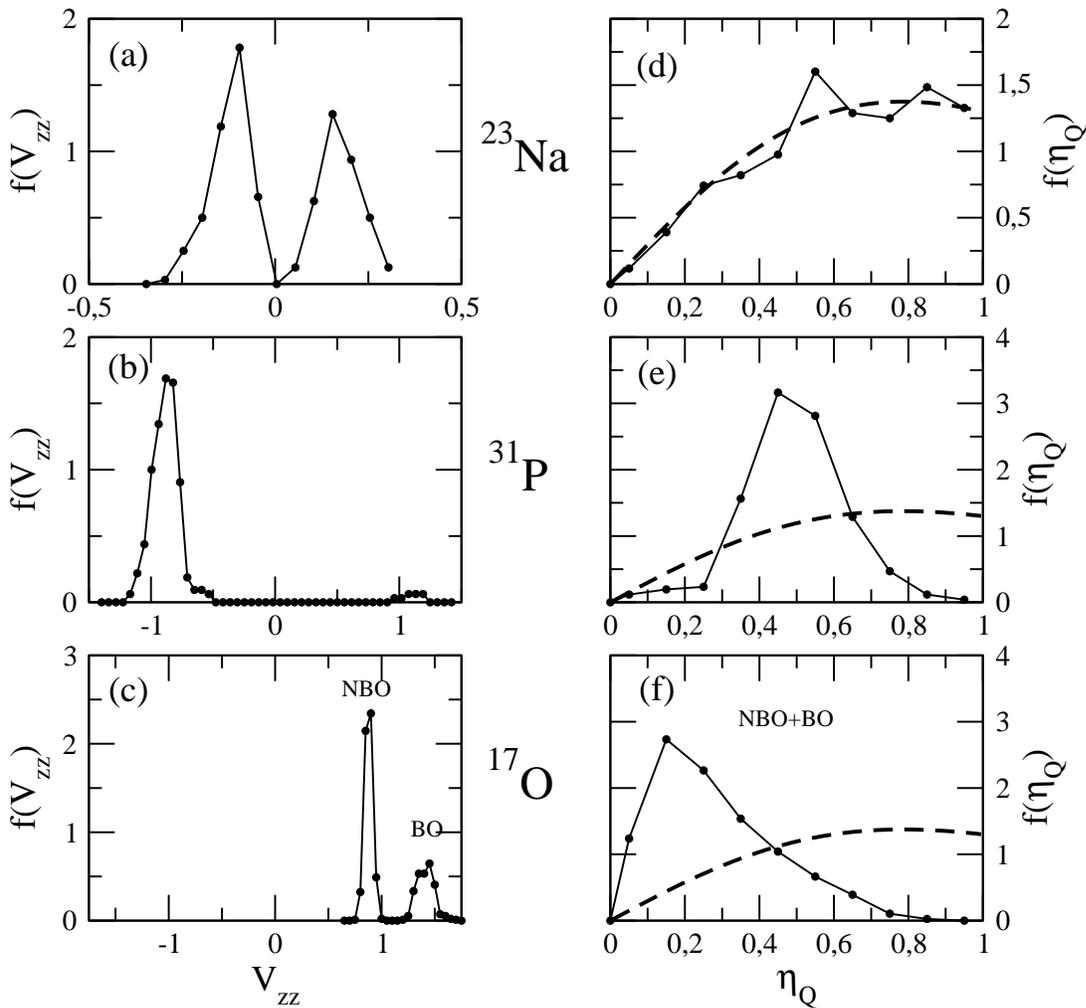


FIG. 6.11 – Distributions de V_{zz} et η_Q observées sur les configurations DM de NaPO_3 pour tous les noyaux présents dans le système. Dans le cas de V_{zz} , les distributions sont à comparer avec les distributions symétriques prédites par le modèle de Czjzek. Dans le cas de η_Q , les distributions sont comparées à la forme caractéristique du modèle de Czjzek représenté en trait pointillés.

- (ii) À partir de la valeur de ϵ déterminée précédemment, on détermine la valeur de $\eta_Q(0)$ pour ajuster au mieux la distribution de η_Q .

Le tableau 6.1 regroupe les données extraites des différentes configurations DM et ceci pour chaque noyau. Dans le cas des oxygènes, leur distribution étant nettement différentes, nous distinguerons les oxygènes pontants (BO) des oxygènes non-pontants (NBO). Pour le ^{31}P , nous analyserons uniquement les phosphores en coordination Q^2 . Dans le cas du sodium, les distributions de η_Q , V_{zz} , la valeur de ϵ calculée à partir de la procédure présentée précédemment et la forme des spectres simulés et expérimentaux, permettent d'affirmer que l'on est dans le cas d'une distribution totalement isotrope (GIM) pour ce noyau. Cependant, nous analyserons le sodium dans le contexte du modèle étendu pour

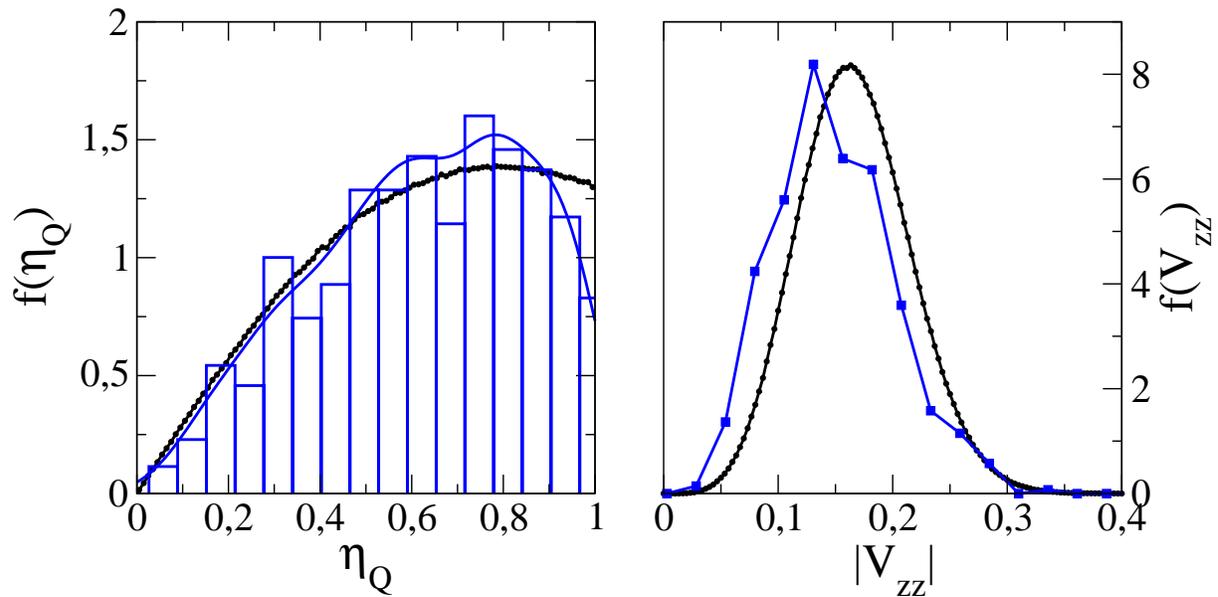


FIG. 6.12 – Distribution des paramètres η_Q et $|V_{zz}|$ en ^{23}Na (en bleu) des configurations DM et (en noir) du modèle étendu. Paramètres du modèle étendu : $V_{zz}(0) = 0.1483$, $\epsilon = 1$.

observer si celui-ci est capable de rendre compte d'une distribution isotrope, c'est-à-dire les valeurs pour lequel $\epsilon \gg 1$.

Résultats ^{23}Na Les résultats en ^{23}Na du modèle DM montrent une très légère dissymétrie entre le nombre de sites dont la valeur de V_{zz} est positive et négative. Cette proportion de $P(V_{zz} > 0)$ est proche de l'équiprobabilité rencontrée dans le modèle de Czjzek simple. La valeur du paramètre ρ_z calculée à partir de la distribution de V_{zz} donne une valeur supérieure à la valeur asymptotique du modèle de Czjzek ($\rho_z^{GIM} \simeq 0.32607$). Le modèle de Czjzek étendu permet donc d'identifier les distributions isotropes. En fixant la valeur de ϵ à 1, le modèle étendu revient à décrire le modèle de Czjzek où la variance est donné par $V_{zz}(0)^2$. La figure 6.12 présente l'application du modèle étendu dans le cas du sodium où l'on a fixé V_{zz} à $\langle |V_{zz}| \rangle$. On notera que la valeur de $\eta_Q(0)$ de la partie anisotrope reste indéterminée. En effet, quelle que soit sa valeur, la distribution de η_Q est toujours de la forme Czjzek.

Résultats ^{17}O Les résultats en ^{17}O sont séparés en contributions issues des oxygènes pontants (BO) et non-pontants (NBO). Les BO sont caractérisés par de larges V_{zz} (C_Q) et des η_Q moyens de 0.5. Ceux-ci sont bien séparés des oxygènes NBO de plus faibles V_{zz} (cf. Figure 6.11 (c)) et de η_Q moyen de 0.15. Cette différence significative est due principalement à la différence de coordination. On peut donc s'attendre à une différence des distributions de ces paramètres dans les systèmes désordonnés.

La figure 6.13 présente l'application du modèle étendu aux distributions des paramètres

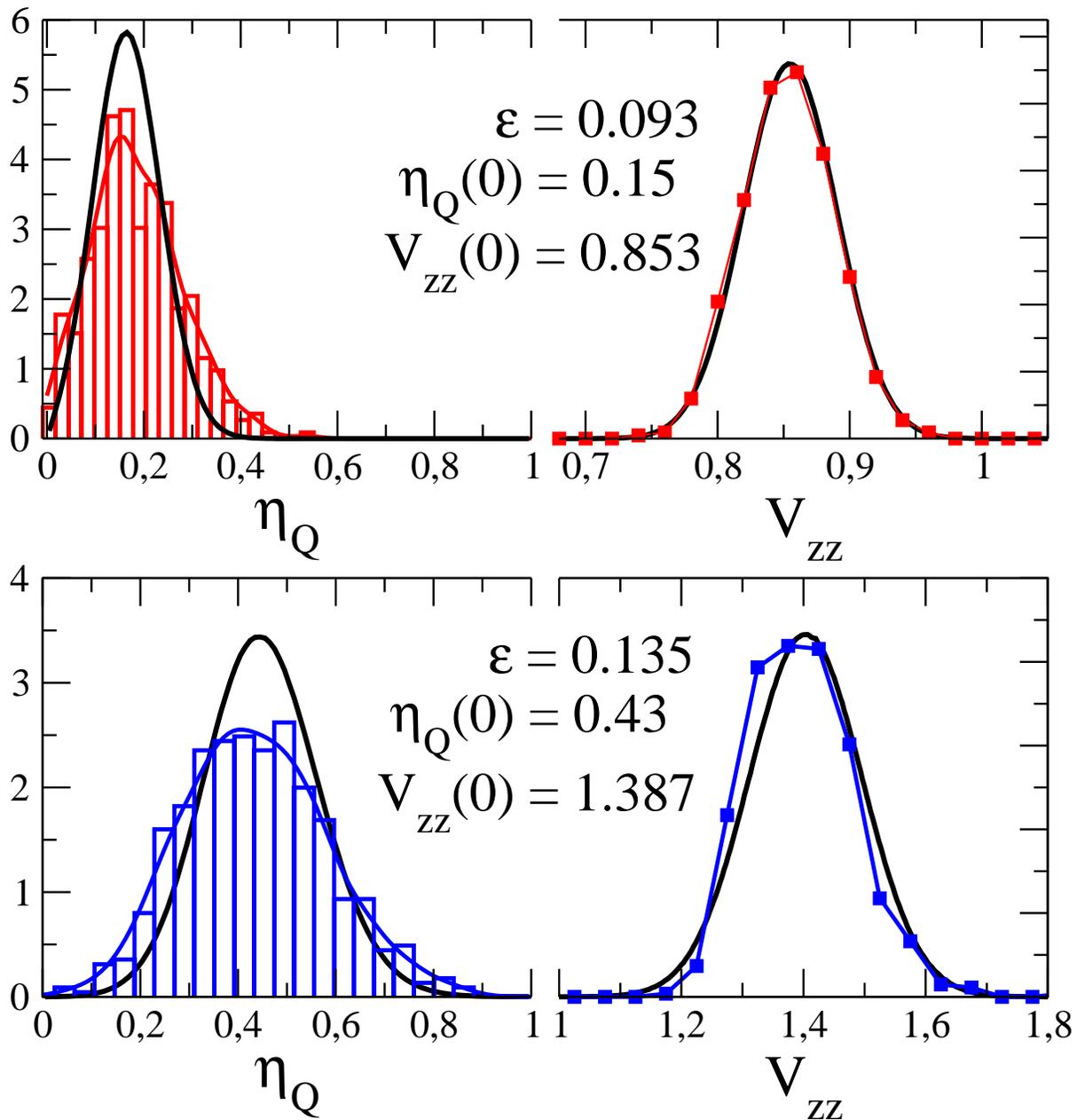


FIG. 6.13 – Distribution des paramètres η_Q et $|V_{zz}|$ en ^{17}O (en couleur) des configurations DM et (en noir) du modèle étendu. Paramètres du modèle étendu : (en bleu) BO $\eta_Q(0) = 0.43$, $V_{zz}(0) = 1.3870$, $\epsilon = 0.1351$. (en rouge) NBO : $\eta_Q(0) = 0.15$, $V_{zz}(0) = 0.8533$, $\epsilon = 0.0928$.

quadrupolaires des configurations DM de NaPO_3 . La détermination des valeurs de ϵ par la détermination de ρ_Z permet de bien décrire la distribution en V_{zz} des deux types d' ^{17}O des configurations MD (avec une bonne confiance sur les NBO : la taille de l'échantillon étant raisonnable). Dans le cas de la distribution du paramètre η_Q , malgré une légère sous-estimation de la largeur de distribution, le modèle étendu est en bon accord pour les deux

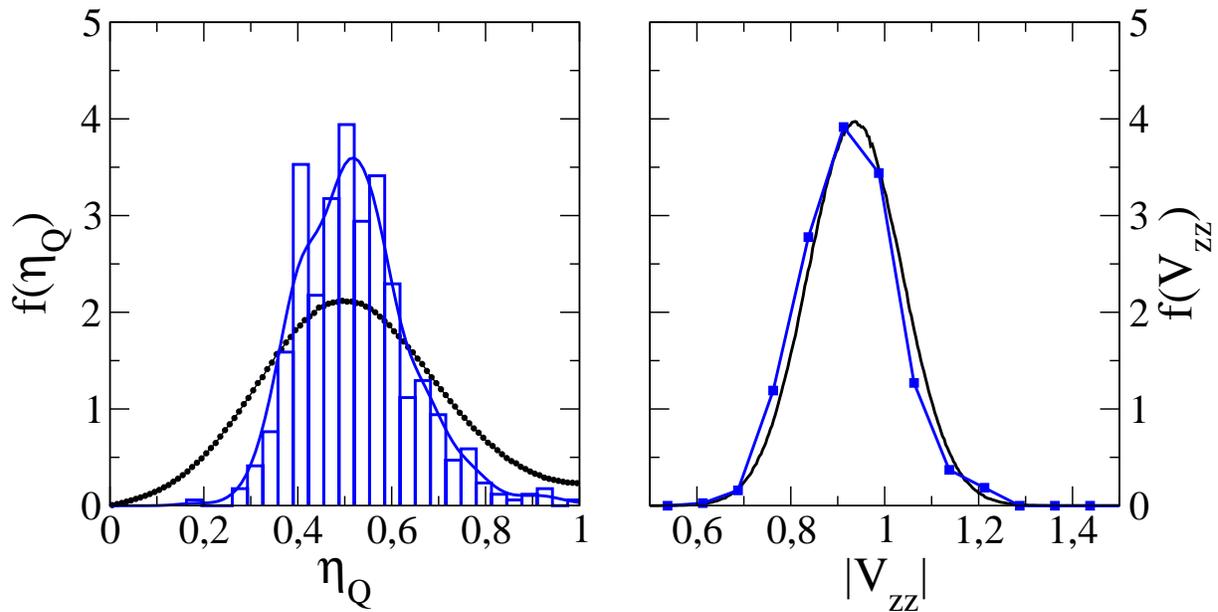


FIG. 6.14 – Distribution des paramètres η_Q et $|V_{zz}|$ en ^{31}P Q^2 (en bleu) des configurations DM et (en noir) du modèle étendu. Paramètres du modèle étendu : $\eta_Q(0) = 0.48$, $V_{zz}(0) = 0.9256$, $\epsilon = 0.2364$.

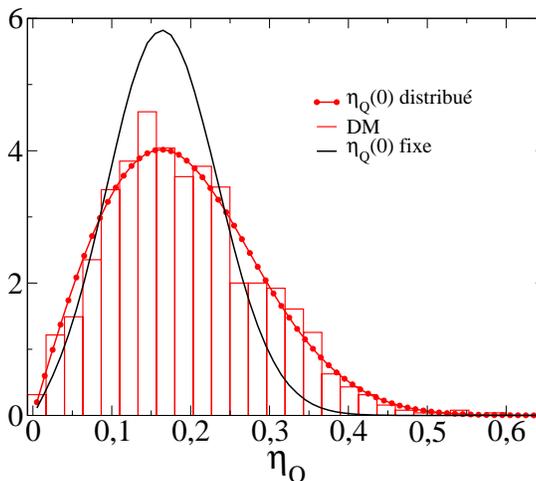
types d'oxygènes.

Résultats ^{31}P L'analyse de Czjzek étendu sur les données en ^{31}P , à l'instar des sites ^{17}O , permet de décrire la distribution du paramètre V_{zz} avec une bonne précision, mais échoue à décrire la distribution du paramètre η_Q . La valeur d' ϵ extraite du rapport ρ_Z est de l'ordre de 0.23. Mais, contrairement au cas de l'oxygène, la distribution $f(\eta_Q)$ semble être surestimée par la valeur de ϵ obtenue en analysant la distribution en V_{zz} . Les différents épaulements sur la distribution du paramètre η_Q laissent penser que l'analyse souffre d'un manque de population statistique.

Conclusions L'analyse des distributions par l'approche Czjzek étendue nous a permis de quantifier la proportion de chacune des contributions du modèle (i.e. isotrope et anisotrope) pour tous les noyaux. De façon générale, l'introduction de ces trois paramètres définissant le modèle de Czjzek étendu permet de reproduire avec un bon accord les distributions des paramètres quadrupolaires de notre verre de référence obtenus par DM.

Le modèle étendu révèle que les paramètres quadrupolaires du sodium sont décrits par un modèle totalement isotrope. Le poids de la contribution isotrope pour ce noyau est de l'ordre de 0.14 u.a. (unité atomique). En prenant l'hypothèse que la contribution isotrope est identique pour tous les noyaux et de l'ordre de 0.14 u.a., ceux dont la contribution locale est supérieure à cette valeur doivent être traités par le modèle de Czjzek étendu. Comparativement, les ^{17}O NBO et BO présentent des contributions anisotropes de 0.85

FIG. 6.15 – Comparaison des distributions du paramètre η_Q (en rouge) avec et (en noir) sans distribution de la partie anisotrope du modèle étendu. Les histogrammes correspondent à la distribution de η_Q des oxygènes NBO des configurations DM. La valeur de $\eta_Q(0)$ est distribuée sur une gaussienne de $\sigma = 0.075$. Dans les deux cas le bruit isotrope est le même.



et 1.39 u.a. respectivement. Notons que l'hypothèse d'une contribution isotrope identique pour tous les noyaux est assez bien respectée. En effet, l'analyse Czjzek étendu sur les ^{17}O donnent respectivement des contributions isotropes de l'ordre de 0.1 et 0.2 sur les oxygènes NBO et BO.

6.5 Analyse structurale de l'approche Czjzek étendue

Dans cette section, nous allons présenter quelques résultats préliminaires qui permettront d'extraire une information structurale à partir des distributions des paramètres quadrupolaires présentant les caractéristiques du modèle de Czjzek étendu. Nous nous intéresserons principalement à l'analyse des distributions en ^{17}O en distinguant les deux types d'oxygènes (BO et NBO).

6.5.1 Discussion sur la contribution anisotrope

Les résultats précédents en ^{17}O montrent que le modèle étendu ne suffit pas à décrire parfaitement la distribution du paramètre η_Q . Ceci est lié au fait que le modèle est trop rigide en ce qui concerne la contribution anisotrope. En considérant une légère distribution gaussienne de la contribution anisotrope (sur le paramètre $\eta_Q(0)$), il est possible d'affiner la distribution de η_Q du tenseur totale (Figure 6.15).

La distinction entre les contributions isotrope et anisotrope ayant été réalisée auparavant, cette distribution anisotrope peut être plus certainement attribuée à une distribution de l'environnement local. Cette distribution sur la partie anisotrope peut par exemple s'expliquer structurellement comme une légère distribution des paramètres géométriques locaux (longueurs de liaisons, angles de valence) autour d'une valeur moyenne.

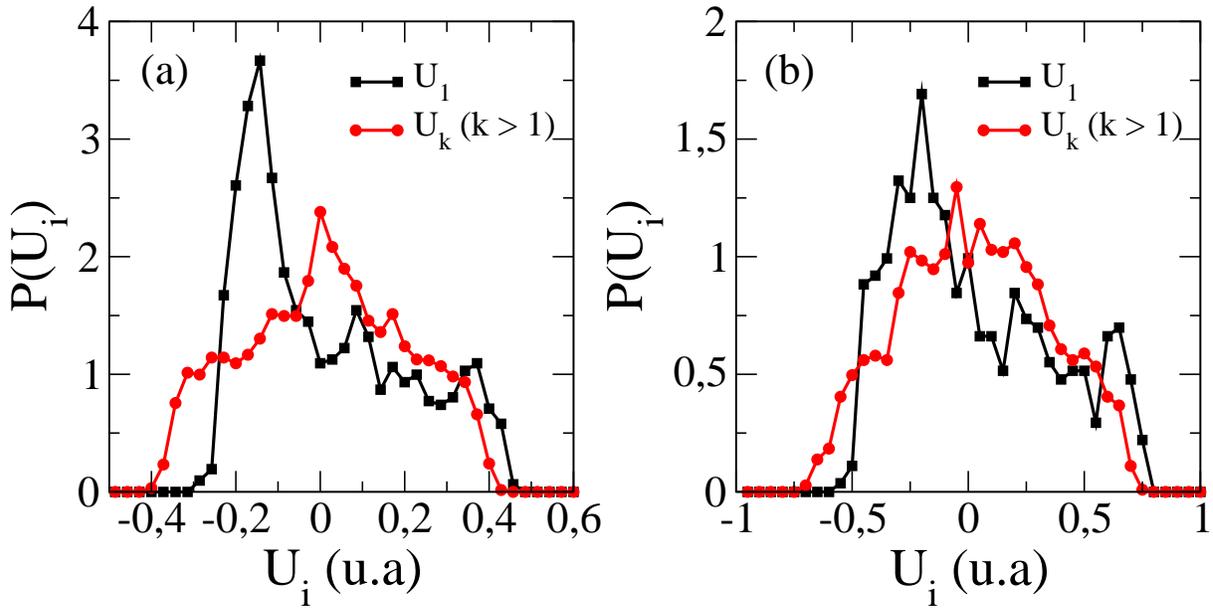


FIG. 6.16 – Distributions des composantes U_i des ^{17}O (a) NBO et (b) BO des configurations DM de notre verre de référence NaPO_3 .

6.5.2 Propriétés structurales sous-jacentes au modèle étendu

Comme nous venons de le voir, la contribution anisotrope de la distribution des oxygènes joue un rôle très important dans la description des distributions des paramètres quadrupolaires. Intuitivement, on comprend que le champ électrostatique ressenti localement par l'oxygène est fortement perturbé par la ou les liaison(s) covalente(s) qu'il partage avec le phosphore : toutes les autres contributions, même locales, ne sont que des perturbations. Comparativement, le sodium ne présente aucune liaison covalente : tous les champs électrostatiques créés par les charges dans la première sphère de coordination sont d'égale importance.

Dans ce contexte, nous avons entrepris l'étude de la distribution du tenseur EFG de l' ^{17}O par un modèle de charge discrète pour rendre compte des distributions observées. Pour cette étude plus fine, nous nous intéresserons directement à la distribution des composantes du tenseur EFG par l'intermédiaire du vecteur \mathbf{U} défini par les relations (6.2). Plus de détails sur ce modèle de charges discrètes sont donnés dans l'article de Le Caër et al. [98]. Dans la pratique, les différents modèles à charges discrètes se réduisent à déterminer les composantes U_i de l'équation (5) de la référence [98], où les sommes portent sur n charges discrètes avec q (la charge) et r (le rayon de la sphère) en unité réduite. La comparaison avec les distributions des composantes de U_i de notre verre de référence se fera à l'aide d'un facteur d'échelle.

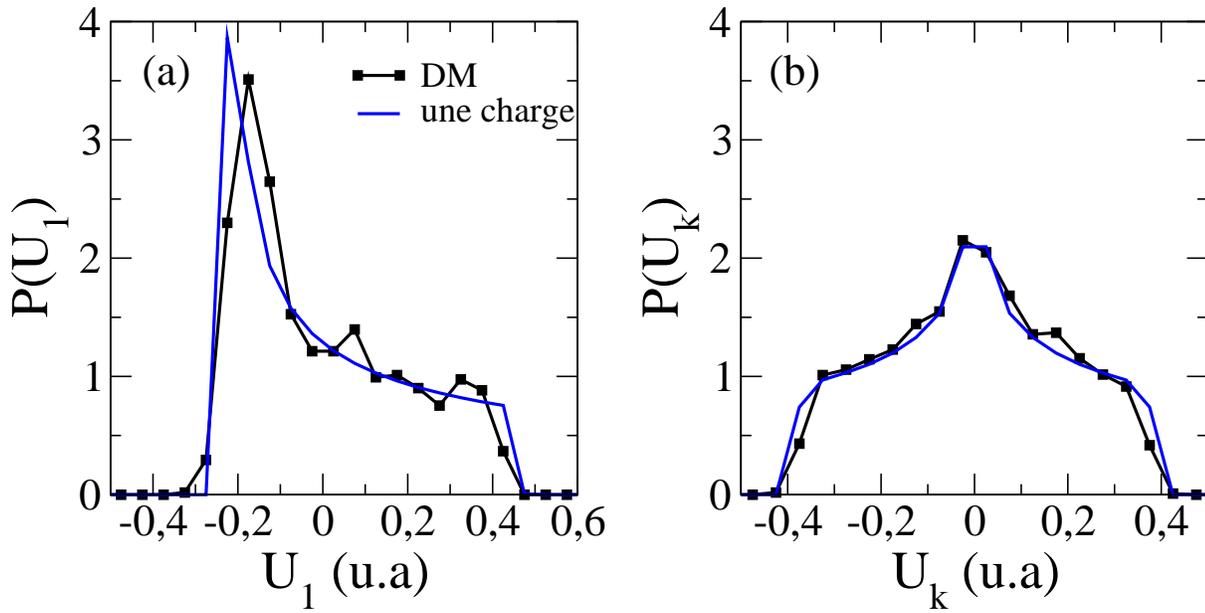


FIG. 6.17 – Distributions des composantes U_1 et U_k , ($k > 1$) des ^{17}O NBO de notre verre de référence, comparés au modèle à une charge (en bleu).

6.5.2.1 Modèle à une charge (NBO)

La figure 6.16 présente les distributions des différentes composantes U_i du tenseur EFG des ^{17}O (NBO et BO) des configurations DM de notre verre de référence. La composante U_1 et les composantes U_k , ($k > 1$) jouent des rôles différents. En effet, les composantes U_k , ($k > 1$) sont identiquement distribuées et seule la composante U_1 est *a priori* asymétriquement distribué [98]. Dans ce cas, pour augmenter la statistique, nous avons sommé les distributions des U_k , ($k > 1$).

Un modèle à une charge permet de rendre compte des distributions observées sur les composantes U_1 et U_k , ($k > 1$) de notre verre de référence (Figure 6.17). Seul un paramètre d'échelle est nécessaire pour ajuster les deux distributions. Ce paramètre d'échelle peut être interprété comme la prise en compte par le modèle de la distance et de la charge effective ressentie par l'oxygène NBO.

Cependant, pour rendre compte de la distribution en η_Q des ^{17}O NBO de notre verre de référence, il est nécessaire d'introduire la contribution isotrope du modèle étendu. En effet, si le modèle à une charge permet de bien représenter la forme des U_i , il donne systématiquement une valeur nulle de η_Q . Notons que les effets de la contribution isotrope sur les composantes U_i sont très faibles.

6.5.2.2 Modèle à deux charges (BO)

La distribution du tenseur EFG des oxygènes BO peut être expliquée par un modèle à deux charges, ces deux charges imitant la structure électronique de l'oxygène présen-

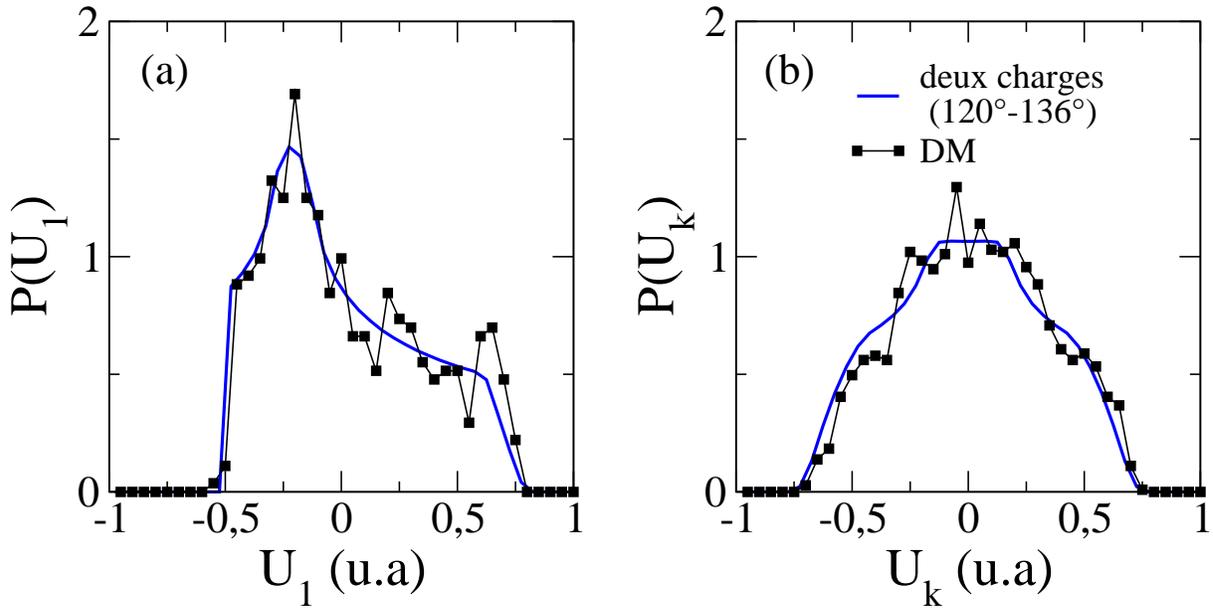


FIG. 6.18 – Distributions des composantes U_1 et U_k , ($k > 1$) des ^{17}O BO de notre verre de référence, comparées au modèle à deux charges.

tant deux liaisons covalentes. Les distributions obtenues par un modèle à deux charges sont cependant fortement dépendantes de l'angle que font les deux charges avec l'origine. Ainsi, pour ajuster les distributions observées sur notre verre de référence MD, une distribution uniforme entre 120° et 136° est nécessaire pour rendre compte des distributions des composantes U_i (Figure 6.18). Cependant, la distribution d'angles « réels » des configurations de NaPO_3 est quelque peu différente. L'effet de l'angle sur la distribution de η_Q est important (Figure 6.19). Dans la pratique, elle dépend fortement de la moyenne de la distribution. En conclusion, il est possible de réduire les distributions observées sur les ^{17}O BO aux effets de charge discrète faisant un angle effectif auxquels s'ajoute un bruit isotrope.

On notera que dans le cas d'un modèle à 2 charges, seuls 3 paramètres sont nécessaires pour décrire le tenseur EFG. Ceci impose donc que les paramètres V_{zz} et η_Q soient corrélés [98]. Ceci explique de façon fondamentale, l'existence des corrélations de Clark-Grandinetti qui relie les paramètres quadripolaires au même paramètre géométrique.

6.5.2.3 Le cas du sodium

L'étude de la structure du sodium dans notre verre de référence a révélé (paragraphe 5.4.2.2) que la distinction des sodiums selon leur nombre d'oxygènes dans la première sphère de coordination ne pouvait pas être fait par le déplacement chimique. Dans le cas des paramètres quadripolaires, une légère corrélation entre le nombre d'oxygènes et le C_Q moyen a été établie. La valeur du paramètre η_Q pour chacune des coordinations est de l'ordre de 0.6.

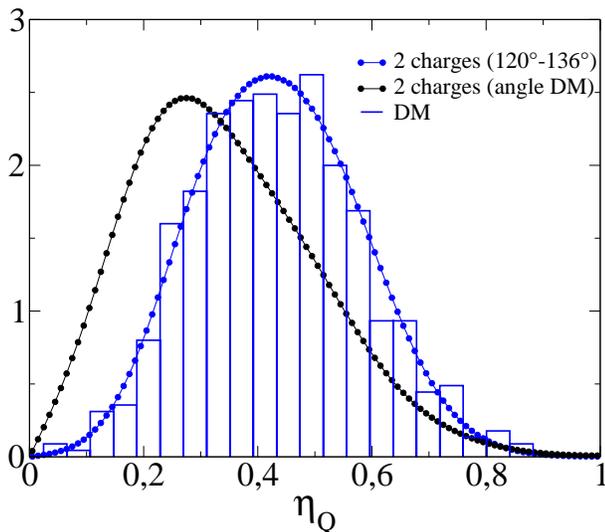


FIG. 6.19 – Distribution du paramètre η_Q des ^{17}O BO de notre verre de référence, comparée au modèle à deux charges pour deux distributions d'angles différents.

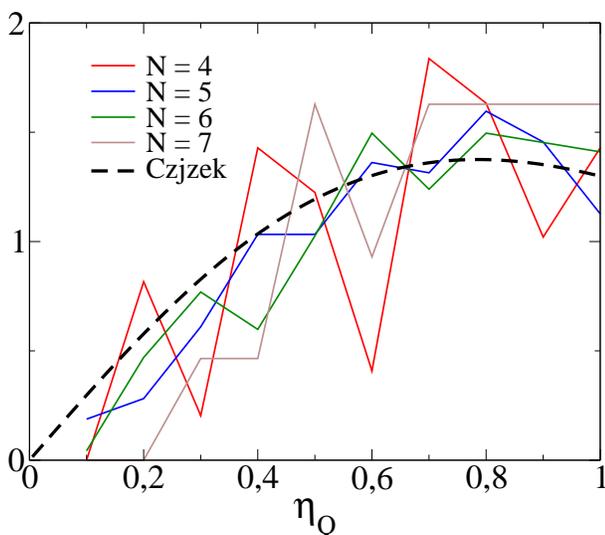


FIG. 6.20 – Distribution des paramètres η_Q pour différentes coordinations du sodium (N). Malgré le manque de statistique, toutes les distributions présentent une forme caractéristique du modèle isotrope. (en pointillé) Distribution de Czjzek de η_Q .

La figure 6.20 présente les distributions du paramètre η_Q en distinguant les différents types de sodium selon leur coordination. Toutes les distributions présentent une forme caractéristique d'une distribution de Czjzek. La valeur de C_Q étant légèrement dépendante de la coordination, on peut considérer qu'il est possible de décomposer la distribution de V_{zz} totale en différentes distributions de Czjzek avec des poids et des largeurs différentes (selon le C_Q moyen et la population statistique de chaque coordination). Cependant, les effets sont très fins, par rapport à ceux observés pour les différents types d'oxygènes (dont les distributions en V_{zz} sont bien séparées). Cette constatation révèle qu'en théorie les spectres 3QMAS ^{23}Na peuvent être analysés plus finement en déconvoluant le spectre total en plusieurs contributions du type Czjzek pondérées par le nombre de sites présents pour une coordination donnée. Dans le cas de notre modèle structural, le faible nombre de sites ^{23}Na ne permet pas de faire cette différenciation sans perte de population statistique.

6.5.3 Perspectives : modèle étendu pour l'étude du tenseur CSA

L'interaction de déplacement chimique anisotrope (CSA) est une source d'information structurale au même titre que l'interaction quadrupolaire. La principale difficulté de cette interaction réside dans son observation expérimentale. En solide, la détermination des paramètres du tenseur CSA peut se faire en statique ou par l'analyse des bandes de rotation. Les cas favorables, où les différentes interactions ne viennent pas interférer dans la forme des raies, sont cependant peu nombreux. Dans le cas des noyaux quadrupolaires, des méthodes récentes permettent de séparer les deux interactions sur des dimensions différentes d'une expérience à 2D [201], permettant d'avoir accès à l'orientation relative des deux tenseurs EFG et CSA.

La caractérisation de la structure par le CSA reste un défi pour la RMN des solides expérimentale. Une approche théorique peut permettre d'évaluer les difficultés (en calculant l'ordre de grandeur de l'interaction), mais elle peut également permettre d'établir, par une approche directe, des corrélations entre les paramètres CSA et la structure. Dans le cas des systèmes amorphes, l'orientation et l'intensité du tenseur CSA sont distribuées à la manière du tenseur EFG. Par conséquent, les idées développées dans ce chapitre peuvent s'appliquer au tenseur CSA ²⁵.

Une distribution isotrope sur le tenseur CSA est caractérisée par les mêmes propriétés que le modèle de Czjzek dans le cas du tenseur EFG. Notamment, la forme de la distribution du paramètre d'asymétrie est la même. Dans ce contexte, une simple comparaison de la distribution de ce paramètre dans le cas de notre verre de référence, généré par DM, nous permet d'affirmer que les paramètres CSA sont pourvus d'une information structurale au même type que le tenseur EFG. La figure 6.21 présente cette comparaison pour les deux types d'oxygènes (BO et NBO).

Le tenseur CSA est un tenseur à six composantes, de trace non nulle (proportionnelle au déplacement chimique isotrope). Pour étudier sa distribution, on peut définir les composantes d'un vecteur à 6D à partir de la définition des tenseurs sphériques irréductibles, à la manière des composantes U_i du tenseur EFG. De manière générale, les neuf composantes du tenseur A_{lk} , définies à partir des composantes cartésiennes du tenseur d'écrantage magnétique σ_{ij} , $i, j = x, y, z$, s'écrivent de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 A_{00} &= -(1/\sqrt{3})[\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}] \\
 A_{10} &= -(i/\sqrt{2})[\sigma_{xy} + \sigma_{yx}] \\
 A_{1\pm 1} &= -(1/2)[\sigma_{zx} - \sigma_{xz} \pm i(\sigma_{zy} - \sigma_{yz})] \\
 A_{20} &= (1/\sqrt{6})[3\sigma_{zz} - (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})] \\
 A_{2\pm 1} &= \mp(1/2)[\sigma_{xz} + \sigma_{zx} \pm i(\sigma_{yz} - \sigma_{zy})] \\
 A_{2\pm 2} &= (1/2)[\sigma_{xx} - \sigma_{yy} \pm i(\sigma_{xy} - \sigma_{yx})]
 \end{aligned} \tag{6.9}$$

²⁵De manière générale, elles peuvent s'appliquer à tout type de tenseur d'ordre 2, quelque soit les contraintes sur ses composantes [202].

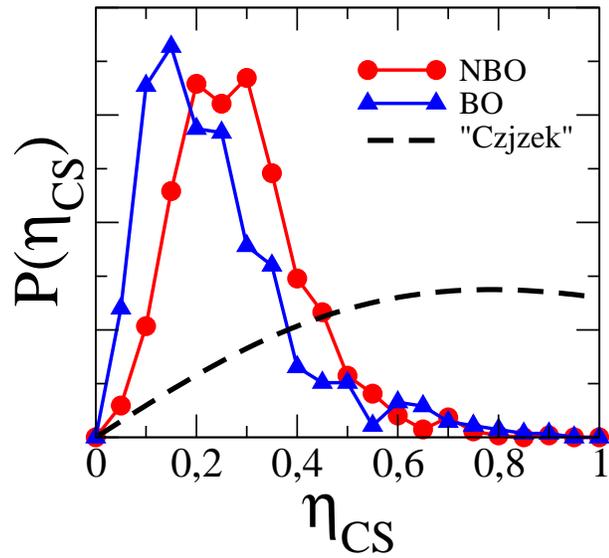


FIG. 6.21 – Distribution de η_{CS} des sites (rouge) NBO et (bleu) BO des configurations DM de NaPO_3 , comparées à une distribution de Czjzek. Les valeurs de η_{CS} sont définies par la convention d’Haerberlen.

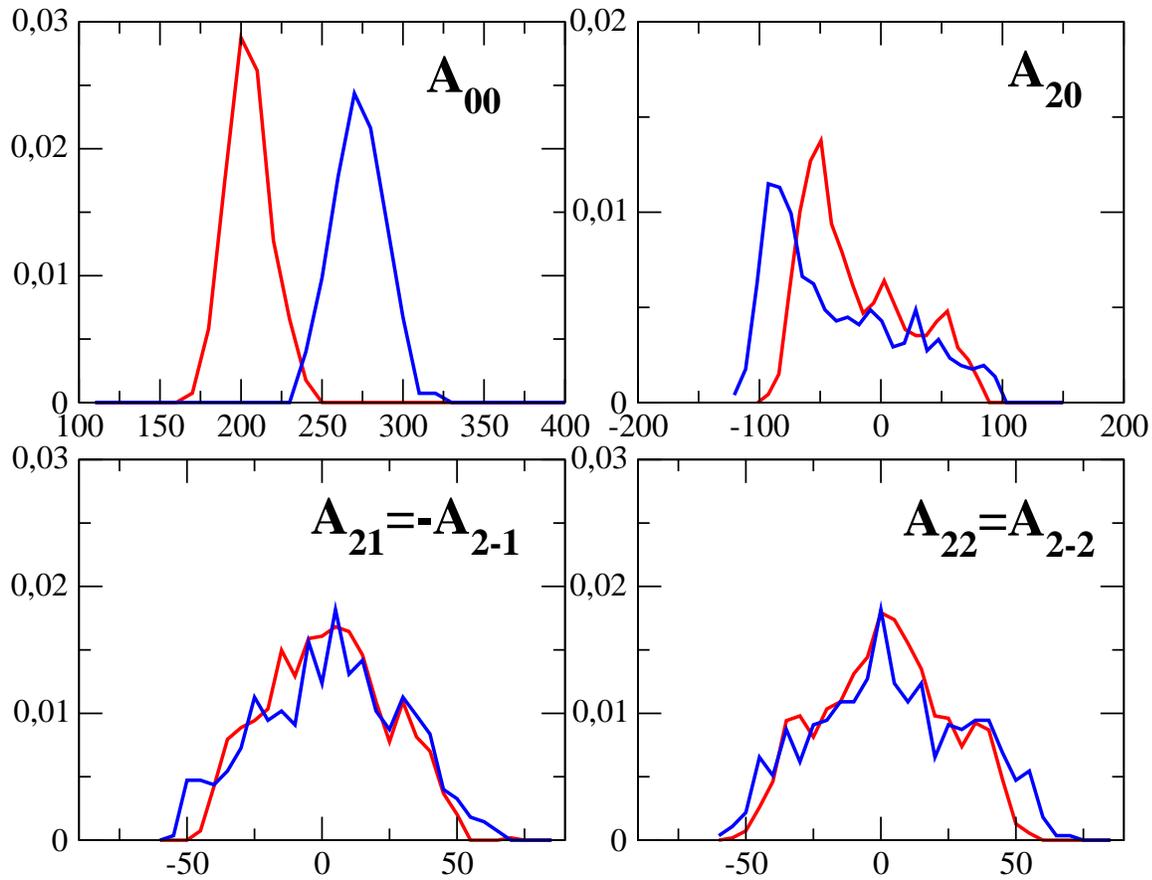


FIG. 6.22 – Distribution des composantes du tenseur de déplacement chimique symétrique, définie par les relations (6.9). Pour (en bleu) les oxygènes BO, (en rouge) les oxygènes NBO dans notre verre de référence DM de NaPO_3 .

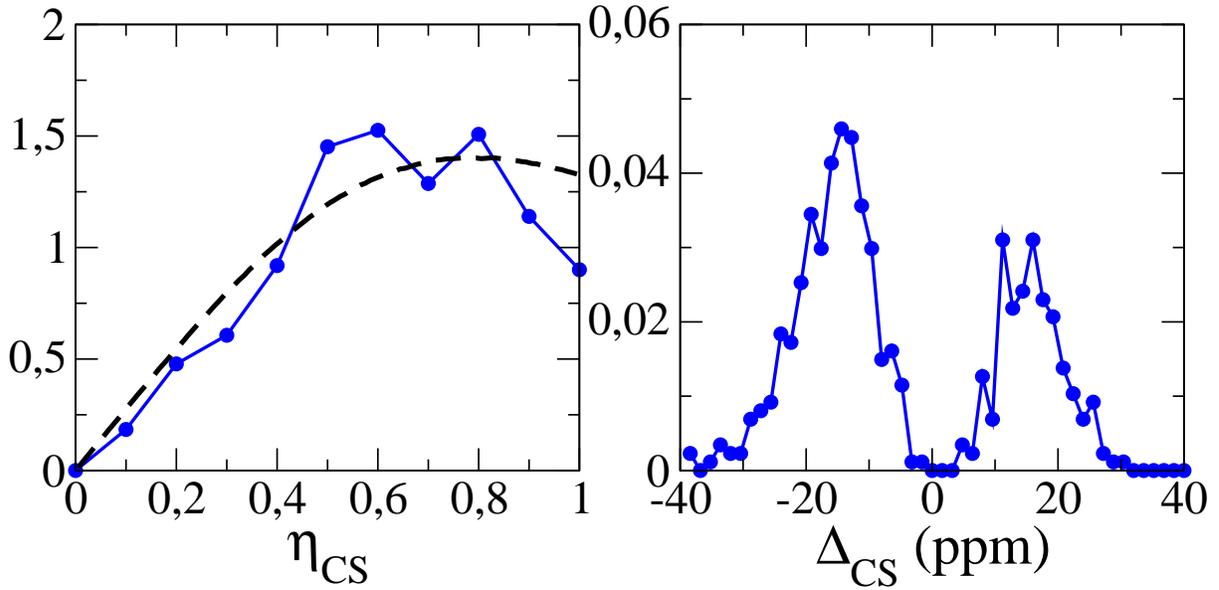


FIG. 6.23 – Distribution des paramètres Δ_{CS} et η_{CS} des sites ^{23}Na de notre verre de référence généré par DM. Les deux distributions sont de la forme des distributions isotropes du tenseur CSA (Czjzek).

Dans cette définition, la composante A_{00} est proportionnelle au déplacement chimique isotrope δ_{iso} . La composante A_{20} joue le même rôle que la composante U_1 du tenseur EFG, et est proportionnelle à Δ_{CS} . En considérant uniquement la partie symétrique du tenseur CSA, et les termes réels, les relations (6.9) se réduisent aux six composantes nécessaires pour décrire le tenseur CSA.

La figure 6.22 présente les distributions des six composantes $A_{00}, A_{20}, \pm A_{21}, A_{2\pm 2}$ des sites oxygènes NBO et BO de notre verre de référence. La composante A_{00} , présente comme attendu une distribution gaussienne pour les deux types d' ^{17}O , et on retrouve également l'attribution empirique entre les deux types d'oxygènes. Les quatre composantes $A_{20}, \pm A_{21}, A_{2\pm 2}$ sont symétriques par rapport à zéro, et d'après les propriétés des matrices aléatoires, elles sont toutes identiquement distribuées. Pour la composante A_{20} , on retrouve la forme observée sur la composante U_1 dans l'analyse du tenseur EFG. Dans ce contexte, on peut préjuger de l'importance du paramètre Δ_{CS} (i.e. A_{20}) pour caractériser la structure locale des oxygènes.

La figure 6.23 présente les distributions des paramètres Δ_{CS} et η_{CS} en ^{23}Na de notre modèle de verre de metaphosphate de sodium (NaPO_3). Clairement, les deux distributions révèlent que le tenseur CSA est distribué de façon isotrope. On reconnaît notamment la forme caractéristique de la distribution du paramètre d'asymétrie. Le paramètre Δ_{CS} (qui joue le rôle de V_{zz}) présente également une distribution proche d'une distribution symétrique par rapport à zéro.

En conclusion, à partir de ces simples observations, nous démontrons que le tenseur CSA peut, de la même manière que le tenseur EFG, être étudié par les approches de

Czjzek et Czjzek étendue. Notamment, le paramètre d'anisotropie joue le même rôle que le paramètre V_{zz} dans le cas du tenseur EFG. La forme des distributions des composantes du tenseur CSA observées sur les oxygènes NBO et BO laisse entendre que les distributions des paramètres du CSA sont porteuses d'informations structurales, alors que dans le cas du sodium, l'hypothèse d'invariance par rotation ne permettra pas de juger de cette information.

6.6 Conclusion

Dans le cas des systèmes amorphes, les environnements chimiques d'un noyau sonde donne lieu à une distribution des paramètres quadrupolaires. Expérimentalement, ces distributions sont pratiquement impossibles à obtenir de façon directe. L'avantage d'une approche théorique (*RMN premiers principes*) est de pouvoir avoir accès à cette source d'information à partir de la structure atomique. Ces distributions peuvent être utiles pour la compréhension des phénomènes liés à la distribution des tenseurs des interactions RMN.

Dans ce chapitre, nous avons présenté et étudié différents modèles de distributions du tenseur EFG pour décrire les distributions observées sur notre verre de référence NaPO_3 dont les configurations ont été obtenues par dynamique moléculaire. Le modèle étendu, présentant une partie anisotrope fixe, permet de décrire les distributions obtenues par cette approche théorique. Elle s'avère être une des voies les plus prometteuses pour analyser les distributions des paramètres quadrupolaires des noyaux présentant une faible coordination (covalente). Nous avons présenté une première approche pour extraire une information structurale de ce modèle et également une première tentative pour l'appliquer au tenseur CSA.

Conclusion générale et perspectives

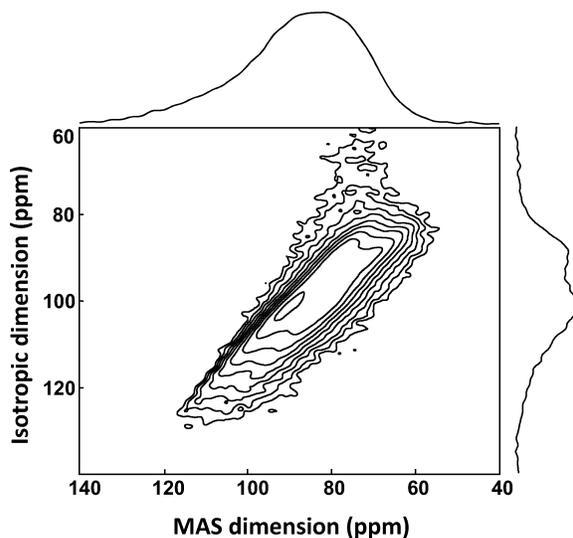
La RMN des solides est une technique de caractérisation structurale d'une grande précision. Ces dernières années, les nombreux développements méthodologiques dont elle a bénéficié nous permettent de tirer partie de l'information structurale provenant des différentes interactions dans un solide. Ces interactions (déplacement chimique, interaction quadrupolaire ou couplage scalaire J) et pour certaines, leur caractère anisotrope, dépendent de l'environnement chimique du noyau sondé. Une des principales difficultés de la *RMN structurale* réside dans l'attribution de ces paramètres d'interactions avec les paramètres structuraux dont ils dépendent. Quelques solutions existent et passent par exemple par l'acquisition d'expériences de corrélations à 2 dimensions, la mesure de distances internucléaires ou encore par comparaison des spectres RMN avec la structure, si elle est connue *a priori*. Cependant, la caractérisation de la géométrie locale ne peut se faire avec une grande précision.

Une autre méthode, qui s'impose depuis quelques années en RMN des solides, consiste à attribuer les données RMN expérimentales à partir du calcul théorique des différentes interactions en partant de la structure atomique des matériaux. Cette approche, dite *RMN premiers principes* démontre que l'information structurale portée par les interactions de la RMN des solides est complexe. Notamment, la description de la structure locale est insuffisante pour reproduire les données expérimentales. La précision des résultats obtenus par les méthodes périodiques appliquées aux systèmes cristallins (**Chapitre 4**) et amorphes (**Chapitre 5**) en est une démonstration. Ces méthodes démontrent de façon indirecte que la RMN est extrêmement sensible à la structure. En conclusion, l'attribution d'une réponse RMN à un environnement chimique se fait par des méthodes indirecte. Actuellement, c'est l'approche *RMN premiers principes* qui permet de le faire avec la plus grande précision.

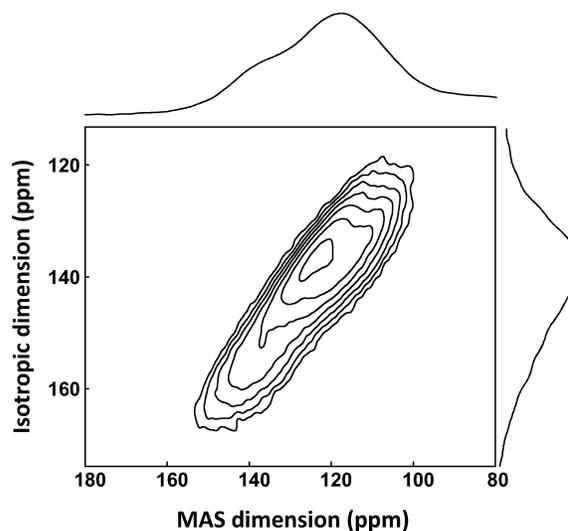
L'approche *RMN premiers principes* devient un outil incontournable au même titre que la simulation des spectres pour l'extraction des paramètres des interactions. Les prochains développements permettront le couplage de ces différentes méthodologies pour établir des outils d'affinement de structures. Nous citerons en particulier, la démarche du type Reverse Monte-Carlo (RMC) [54], qui permet de modéliser les structures de matériaux désordonnés sur la base de données expérimentales de diffusion de neutrons, diffraction RX ou EXAFS par exemple. Les configurations structurales obtenues à partir d'une approche RMC peuvent ne pas être unique, ce qui dépend fortement des contraintes imposées au

modèle. Dans le cas des structures amorphes, ces méthodes ont déjà été appliquées, généralement pour reproduire des fonctions de distributions radiales structurales. Cependant, le nombre trop restreint de contraintes déduites de l'expérience reste un facteur limitant. Par ailleurs, comme nous avons pu le voir au **chapitre 5**, la fonction de distribution radiale n'est pas, seule, représentative de la structure d'un verre. Ainsi, l'incorporation des données RMN, notamment celles représentatives du désordre local, permettra d'augmenter les contraintes et améliorer les modèles structuraux obtenus par ces méthodes.

Les systèmes amorphes présentent généralement une distribution d'environnements chimiques qui donne lieu à une distribution des paramètres d'interactions en RMN. Dans le cas des noyaux quadrupolaires, les expériences de haute-résolution DOR, DAS, MQMAS, STMAS permettent de séparer les distributions de déplacement chimique des distributions de l'interaction quadrupolaire. Cependant, malgré la complémentarité de ces expériences (**Chapitre 1**), il est encore très difficile d'extraire de façon claire l'information sur la distribution des paramètres quadrupolaires, surtout sans modèle permettant de relier les données RMN à une information structurale précise. Au **chapitre 6**, nous avons donc présenté une nouvelle interprétation des spectres 3QMAS en ^{17}O basée sur une extension du modèle de Czjzek (Gaussian Isotropic Model, GIM) pour l'étude de la distribution du tenseur EFG. Cette nouvelle approche a l'avantage, par rapport à l'approche GIM, d'apporter une interprétation structurale à ces distributions. Les perspectives futures liées à ce modèle structural de distributions des paramètres EFG peuvent être illustrées par les 2 spectres MQMAS de la figure 1, obtenus par substitution (i) de l'oxygène par de l'azote (Figure 6.1(a)) et (ii) substitution cationique par du plomb (Figure 6.1(b)). L'information structurale résultant de la substitution est décrite dans les formes de résonances différentes observées dans un cas comme dans l'autre. A terme, notre démarche permettra aussi d'ajouter de nouvelles contraintes pour l'ajustement des spectres expérimentaux, dans l'optique d'une démarche RMC.



(a) Spectre 2D 3QMAS ^{17}O d'un verre de phosphate de sodium nitruré présentant 2 types d'environnements oxygènes non-pontants, site PONa dans NaPO_3 et site oxygène supplémentaire, conséquence de la substitution d'oxygènes par de l'azote, à un déplacement chimique plus important que le PONa. L'enveloppe quadrupolaire est conservée pour révéler des paramètres C_Q et η_Q proches des sites oxygènes PONa. L'étude par l'approche Czjzek étendu devrait pouvoir renseigner sur les modifications structurales locales résultantes d'une substitution par l'azote. « NAPON »



(b) Spectre 2D 3QMAS ^{17}O d'un verre de phosphate de plomb $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$, présentant 2 sites ^{17}O , correspondant à des sites NBO, l'un connecté à un site phosphore Q^1 , l'autre à un site phosphore Q^2 . L'un des sites (NBO- Q^2) présente un élargissement quadrupolaire (C_Q) et surtout un paramètre d'assymétrie η_Q proche de ceux rencontrés dans notre verre « référence » NaPO_3 (η_Q proche de 0.2). Par contre, le site à déplacement chimique plus élevé, montre clairement un diminution de l'élargissement quadrupolaire au second-ordre et une valeur de η_Q beaucoup moins bien définie. La forme anisotrope pour ce site ^{17}O pourrait être déconvoluer en utilisant un modèle de distribution GIM.

FIG. 1 – Systèmes « NAPON » et $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$.

Annexe A

Principaux outils de la RMN

A.1 Opérateur densité

Une expérience RMN mesure l'aimantation macroscopique d'un système de spins soumis à une perturbation. Les systèmes réels contiennent un nombre N très important de spins identiques ($N \sim N_A$: nombre d'Avogadro). La résolution du problème dans l'espace de spin complet de dimension $(2I + 1)^{N_A}$ est donc impossible. L'aimantation étant une grandeur macroscopique, il est plus judicieux d'utiliser une approche statistique, basée sur l'opérateur densité.

A.1.1 Définition et propriétés de l'opérateur densité

Supposons que le système quantique complet soit défini par un état pur $|\Psi\rangle$. La valeur moyenne d'une observable (opérateur) A est alors :

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle \quad (\text{A.1})$$

Cependant, on ne peut connaître l'état $|\psi\rangle$ du système qu'avec une probabilité $P(\psi)$. La moyenne de la mesure de A est alors donnée par une distribution de probabilité par intégration sur l'espace de Hilbert.

$$\langle A \rangle = \int P(\psi) \langle \psi | A | \psi \rangle d\tau \quad (\text{A.2})$$

Introduisons une base complète orthonormée $\{|i\rangle\}$ de dimension finie telle que la fonction d'onde du système se décompose de la façon suivante :

$$|\psi\rangle = \sum_i a_i |i\rangle \quad (\text{A.3})$$

En introduisant l'opérateur densité ρ , défini par :

$$\rho = \int P(\psi) |\psi\rangle \langle\psi| d\tau \quad (\text{A.4})$$

on peut redéfinir la moyenne d'une observable A (relation A.2) par :

$$\langle A \rangle = \sum_{i,j} \langle i| A |j\rangle \langle j| \rho |i\rangle = \text{Tr}\{A\rho\} \quad (\text{A.5})$$

Cette relation est centrale, car elle est valable pour n'importe quelle observable (par exemple, la valeur de l'aimantation). Toute l'information statistique d'un système est donc contenue dans l'opérateur densité.

L'opérateur densité ρ étant défini à partir de la fonction d'onde du système (relation A.4), il est possible de relier l'évolution de $\rho(t)$ à l'Hamiltonien du système à partir de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. L'évolution de ρ est alors décrite par l'équation de Liouville-von Neumann :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H(t), \rho(t)] \quad (\text{A.6})$$

L'évolution de l'opérateur densité en fonction du temps permet de rendre compte des phénomènes de relaxation observés en RMN.

A.1.2 Populations et cohérences des niveaux

La représentation matricielle de l'opérateur densité dans une base donnée est source d'information de l'état statistique d'un système dans cette base.

Dans la base orthonormée $\{|i\rangle\}$, les éléments de matrices de ρ sont :

$$\rho_{ij} = \langle i| \rho |j\rangle = \int P(\psi) a_i^* a_j d\tau = \overline{a_i^* a_j} \quad (\text{A.7})$$

Les éléments diagonaux ρ_{ii} représentent les probabilités d'occupation des états $|i\rangle$ et les éléments non diagonaux ρ_{ij} représentent la cohérence statistique entre les états $|i\rangle$ et $|j\rangle$. Ces derniers sont intrinsèquement liés à la description quantique du système. En RMN, on définit l'ordre de la cohérence p d'un élément ρ_{ij} par $p = m_j - m_i$, m_i étant la valeur propre de I_z de vecteur propre $|i\rangle$ (dit p-quanta cf. Figure A.1). Ainsi, les éléments diagonaux sont des cohérences dites 0-quanta.

Les chemins de cohérence s'appliquent lorsqu'on veut corrélérer au cours d'une même expérience des évolutions du système de spins dans des cohérences différentes. Ce concept

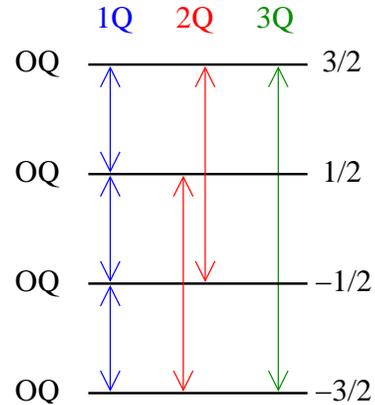


FIG. A.1 – Représentation schématique des cohérences n-quanta ($n = |p|$) pour un spin 3/2

est fortement attaché à l'idée de RMN multi-dimensionnelle, ou tout au moins aux expériences multi-pulsé.

A.2 Expérience 2D, multi-impulsionnelles

Dans l'esprit du paragraphe précédent, une expérience RMN à 1D consiste à mesurer le retour à l'équilibre des cohérences $p = -1$. Les noyaux quadrupolaires présentent plusieurs cohérences à 1-quantum ($p = -1$) (Figure A.1), nommées transition centrale pour ($p = -1/2 - 1/2$) et transitions satellites dans les autres cas.

En RMN, il est possible de corrélérer des cohérences différentes entre elles au sein d'expériences multi-impulsionnelles. Ces expériences font intervenir au moins deux temps d'évolution pendant lesquelles deux cohérences évoluent différemment pour être ensuite corrélérer sur un spectre à plusieurs dimensions. La figure A.2 représente schématiquement les différentes phases d'une expérience à deux dimensions : **Préparation - Évolution - Transfert/Mélange - Détection**. Nous allons expliciter ces différentes phases.

Tout d'abord, on considère qu'avant la première impulsion le système est à l'équilibre thermodynamique.

- **Préparation** : la première impulsion p_1 place le système dans un état hors équilibre. En jouant sur la phase de l'impulsion (i.e. le cyclage de phase) il est possible de sélectionner une cohérence donnée.
- **Évolution** : la cohérence sélectionné évolue au cours du temps t_1 , sans être modifiée, à une fréquence ω_1 pouvant dépendre de paramètres spatiaux extérieurs (ex. angle de rotation).
- **Transfert/Mélange** : une deuxième séquence d'impulsions p_2 vient transférer l'aimantation sur la cohérence observable $p = -1$.
- **Détection** : on détecte la cohérence observable évoluant pendant le temps t_2 à une fréquence ω_2 , qui dépend du temps d'évolution t_1 .

En répétant l'expérience pour différentes valeurs de t_1 , et en réalisant une double transformée de Fourier sur les deux dimensions temporelles, on obtient une carte des corrélation des fréquences caractéristiques des deux cohérences mis en jeu (Figure A.3). La RMN multi-impulsionnelle et le cyclage de phase permettent de sélectionner n'importe quel chemin de cohérence (Figure A.2 (a)). On peut également imaginer la corrélation de cohérences du même ordre mais évoluant différemment sous l'influence d'un paramètre extérieur, par exemple deux angles de rotation différents (Figure A.2 (b)) (exemple des séquences DAS, SAS...)

On remarquera que la corrélation des cohérences par une expérience multidimensionnelle se généralise au delà de la simple corrélation des cohérences provenant du même noyau dans le même environnement chimique (i.e. mêmes interactions). Le transfert de l'aimantation peut se faire vers d'autres noyaux autre que celui que l'on a préparé. On peut alors utiliser les différentes interactions (dipolaires, scalaires) comme vecteur de la

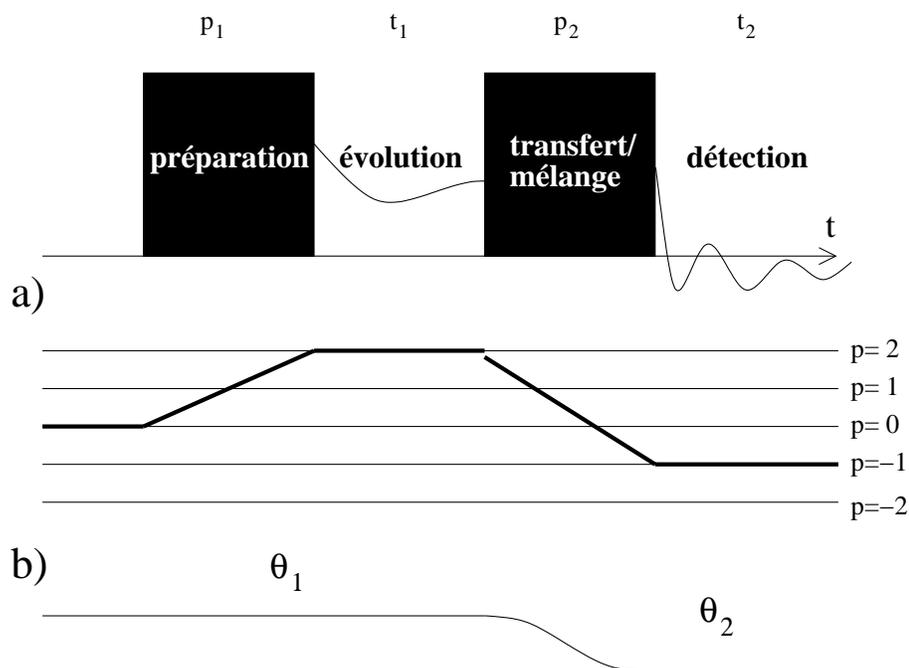


FIG. A.2 – Représentation schématique d’une expérience RMN à deux dimensions. De manière générale, c’est une expérience de corrélation entre deux cohérences différentes. (a) Représentation du chemin de cohérence d’une expérience multiquanta, présentant une corrélation des cohérences $p = 2$ et $p = -1$. (b) Représentation d’une expérience corrélant deux cohérences identiques évoluant sous deux angles de rotation différents.

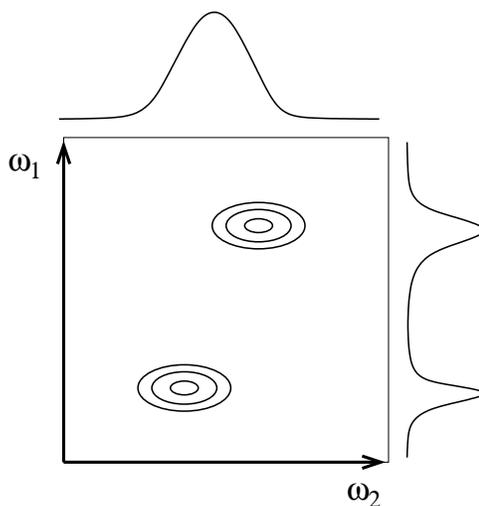


FIG. A.3 – Représentation schématique d’un spectre à deux dimensions. Une tache de corrélation sur la carte 2D de coordonnées (ω_1, ω_2) , nous indique que la cohérence ayant évolué pendant le temps t_1 de fréquence ω_1 , a été transféré vers la cohérence observable de fréquence ω_2 .

corrélation. Exemples de séquences : HMQC, RFDR, INADEQUATE.

La sensibilité des expériences 2D est améliorée si les deux dimensions sont en mode d'absorption pure. À 1D ceci est réalisé par l'enregistrement de deux signaux en quadrature de phase. À 2D, il faut enregistrer au moins deux chemins de cohérences (echo et anti-echo ou toutes autres combinaisons linéaires de ces chemins de cohérence) pour complètement séparer les parties imaginaires et réelles des deux dimensions temporelles. Dans la plupart des cas, l'enregistrement de deux chemins de cohérences symétriques permet d'améliorer la résolution du signal.

Annexe B

Outils pour la simulation des spectres 2D

Les spectres 2D théoriques, dans le cas de distributions des paramètres RMN, ont été calculés à l'aide du code `gen_mqmas`, développé par T. Charpentier. La méthode est la suivante.

De façon générale, le signal $S(\omega_1, \omega_2)$ d'un spectre 2D peut s'écrire :

$$S(\omega_1, \omega_2) = \sum_i s(\omega_1, \omega_2; \delta_{iso}^i, C_Q^i, \eta_Q^i) \quad (\text{B.1})$$

où la somme sur l'indice i porte sur les différents sites du système définis par trois paramètres RMN ($\delta_{iso}^i, C_Q^i, \eta_Q^i$). Dans le cas de distributions de paramètres obtenus à partir de modèle structuraux (DM, MC), la simulation de spectres (surtout en 2D) peut faire apparaître des discontinuités indésirables dues au nombre finie de sites considérés. Une méthode envisageable consiste à lisser directement le spectre dans les dimensions fréquentielles (ω_1, ω_2).

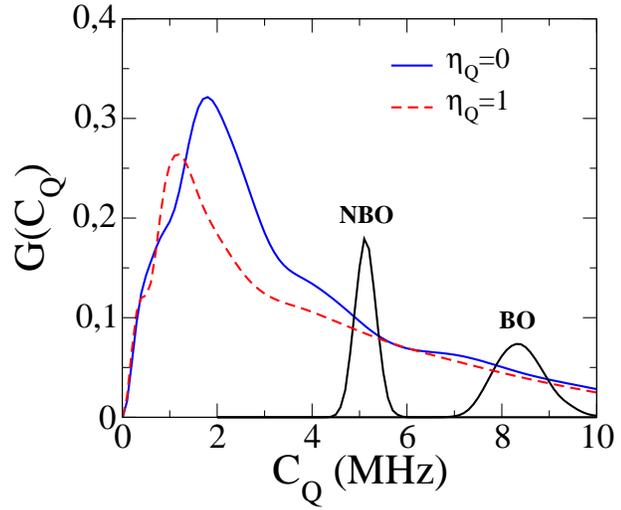
La méthode utilisée ici, consiste à lisser dans l'espace des paramètres RMN eux-mêmes. On obtient alors une fonction de distribution totale $\Pi(\delta_{iso}, C_Q, \eta_Q)$, qui est discrétisée sur une grille à trois dimensions. En calculant les différentes contributions $s(\omega_1, \omega_2; \delta_{iso}^k, C_Q^k, \eta_Q^k)$ provenant de chaque point de la grille, le spectre total peut se calculer de la façon suivante :

$$S(\omega_1, \omega_2) = \sum_k s(\omega_1, \omega_2; \delta_{iso}^k, C_Q^k, \eta_Q^k) \Pi(\delta_{iso}^k, C_Q^k, \eta_Q^k) \quad (\text{B.2})$$

Dans la pratique, les spectres MQMAS et DAS peuvent être décomposés en une somme sur une grille à deux dimensions (C_Q^k, η_Q^k). Ceci est dû au fait que la dimension isotrope de ces expériences unit le déplacement chimique isotrope δ_{iso} aux paramètres quadripolaires (C_Q, η_Q).

La prise en compte des effets d'impulsions de l'expérience MQMAS se fait par l'introduction explicite de la fonction $G(\nu_Q)$ définie par :

FIG. B.1 – Exemple de profil d'excitation de l'expérience z-filter pour un spin 5/2 en fonction de $C_Q \propto \nu_Q$. À titre de comparaison, nous avons représenté les distributions des paramètres C_Q des oxygènes NBO et BO de notre verre de référence (**Chapitre 5**).



$$G(\nu_Q) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_2 S(\omega_1(\nu_Q), \omega_2) \quad (\text{B.3})$$

En considérant que les effets du filtre MQ sont faibles sur la forme de raie. Il est possible de considérer les spectres $s(\omega_1, \omega_2; \delta_{iso}^k, C_Q^k, \eta_Q^k)$ comme des spectres idéaux $s^{id}(\omega_1, \omega_2; \delta_{iso}^k, C_Q^k, \eta_Q^k)$ pondérés par $G(\nu_Q)$.

$$s(\omega_1, \omega_2; \delta_{iso}^k, C_Q^k, \eta_Q^k) = G(\nu_Q) s^{id}(\omega_1, \omega_2; \delta_{iso}^k, C_Q^k, \eta_Q^k) \quad (\text{B.4})$$

La figure B.1 présente un exemple de profil d'excitation en fonction du paramètre $C_Q \propto \nu_Q$ pour un spin 5/2.

Annexe C

Verre de phosphate de sodium de composition $(\text{Na}_2\text{O})_x - (\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}$

La structure des verres de phosphate binaires est relativement bien connue depuis plusieurs années. Différentes techniques (RAMAN, XPS, RMN du ^{31}P) permettent d'étudier ces matériaux, à la base de matériaux plus complexes, utilisés dans diverses applications (du laser au matériau biologique!). Pour une revue de ces différentes techniques appliquées à la caractérisation des verres de phosphates, on se rapportera à l'article de Richard Brow [203].

Le ^{31}P est généralement privilégié pour la caractérisation des verres de phosphates de sodium par RMN. En effet, le ^{31}P est un noyau idéal pour la RMN des solides (spin 1/2, bonne sensibilité, 100% abondant). L'oxygène par l'intermédiaire de l'interaction quadrupolaire et sa place stratégique au sein de la structure est potentiellement une source d'information supplémentaire. Dans le cas des phosphates de sodiums de composition $(\text{Na}_2\text{O})_x - (\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}$, l'étude par RMN de l' ^{17}O a été réalisée par Zeyer et al. [173].

La RMN des solides est particulièrement bien adaptée pour décrire le réseau vitreux des phosphates. Notamment elle permet de quantifier la concentration des différents groupements phosphates Q^n .

C.1 Concentration en Q^n des verres de phosphates de sodium

La figure C.1 présente les spectres RMN ^{31}P MAS, extraits de [173], de différentes compositions de $(\text{Na}_2\text{O})_x - (\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}$ pour $x = 0.45, 0.50, 0.55$ et 0.63 . Ces quatre compositions correspondent à quatre types de polymérisation rencontrés dans les réseaux de phosphates, respectivement : ultraphosphate, metaphosphate, polyphosphate, et triphosphate. Les spectres RMN ^{31}P MAS permettent de quantifier la concentration des différents groupements $\text{Q}^0, \text{Q}^1, \text{Q}^2, \text{Q}^3$. La RMN du ^{31}P est tellement sensible qu'elle

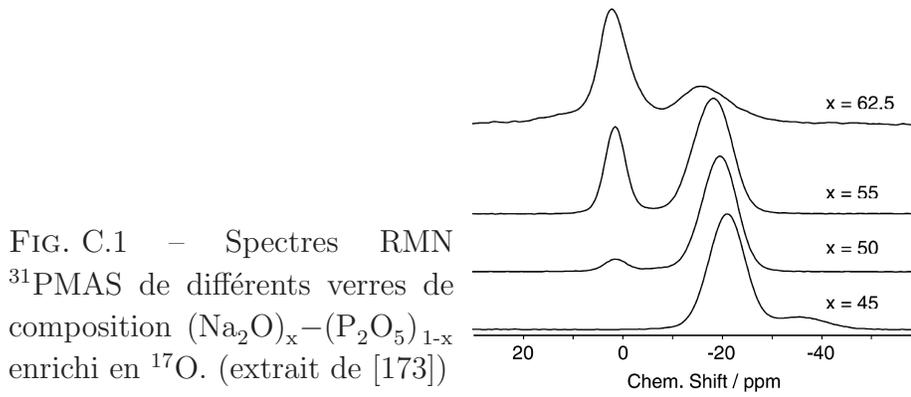
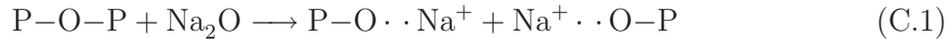


FIG. C.1 – Spectres RMN ^{31}P MAS de différents verres de composition $(\text{Na}_2\text{O})_x - (\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}$ enrichi en ^{17}O . (extrait de [173])

permet de corriger les compositions théoriques à partir de ces différentes concentrations, ceci en suivant les relations présentées au tableau C.2 provenant de l'étude de Kirkpatrick et al. [204].

Le tableau C.2 regroupent les résultats obtenues pour ces différentes compositions. En partant de la stoechiométrie de P_2O_5 (présentant uniquement des phosphores Q^3), l'augmentation de la concentration en oxyde de sodium Na_2O tend à dépolymériser le réseau vitreux. On peut le formaliser par la réaction simple suivante :



Ainsi les différentes compositions sont caractérisées par une concentration en chacun des Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 . Dans le cas de la composition $x = 0.5$ (métaphosphate de sodium), la structure est uniquement caractérisée par de longues chaînes Q^2 . Expérimentalement, cette stoechiométrie est difficile à obtenir exactement. Un léger excès ou défaut de Na_2O favorise respectivement les groupements Q^1 ou Q^3 .

Table 1
Fraction of Q^n sites of ^{17}O -enriched $x\text{Na}_2\text{O} - (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ glasses, and corrected compositions, calculated from the ^{31}P MAS-NMR spectra decompositions

Name	NP45	NP50	NP55	NP63
Target composition	45 Na_2O -55 P_2O_5	50 Na_2O -50 P_2O_5	55 Na_2O -45 P_2O_5	62.5 Na_2O -37.5 P_2O_5
$f(\text{Q}^n) \pm 0.02$	$f(\text{Q}^2) = 0.87$ $f(\text{Q}^3) = 0.13$	$f(\text{Q}^2) = 0.93$ $f(\text{Q}^1) = 0.07$	$f(\text{Q}^2) = 0.71$ $f(\text{Q}^1) = 0.29$	$f(\text{Q}^2) = 0.36$ $f(\text{Q}^1) = 0.59$ $f(\text{Q}^0) = 0.05$
Relationship between Na/P atomic ratio and Q^n fraction [8]	$f(\text{Q}^2) = \text{Na}/\text{P}$	$f(\text{Q}^2) = \text{Na}/\text{P} = 1$ Since both Q^1 and Q^2 are present: $2f(\text{Q}^1) + 1 = \text{Na}/\text{P}$	$f(\text{Q}^2) + 2f(\text{Q}^1) = \text{Na}/\text{P}$	$f(\text{Q}^2) + 2f(\text{Q}^1) = \text{Na}/\text{P}$ Since Q^0 is present: $f(\text{Q}^2) + 2f(\text{Q}^1) + 3f(\text{Q}^0) = \text{Na}/\text{P}$
Na/P calculated from Q^n fraction ± 0.02	0.87	1.07	1.29	1.69
Corrected composition ± 0.5	46.5 Na_2O -53.5 P_2O_5	51.7 Na_2O -48.3 P_2O_5	56.3 Na_2O -43.7 P_2O_5	62.8 Na_2O -37.2 P_2O_5

FIG. C.2 – Pourcentage des groupements phosphates Q^n de différents verres de composition $(\text{Na}_2\text{O})_x - (\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}$ et correction de la composition par l'étude des spectres RMN ^{31}P MAS. (extrait de [173])

Annexe D

Structures cristallographiques des
phosphates de sodiums $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$,
 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

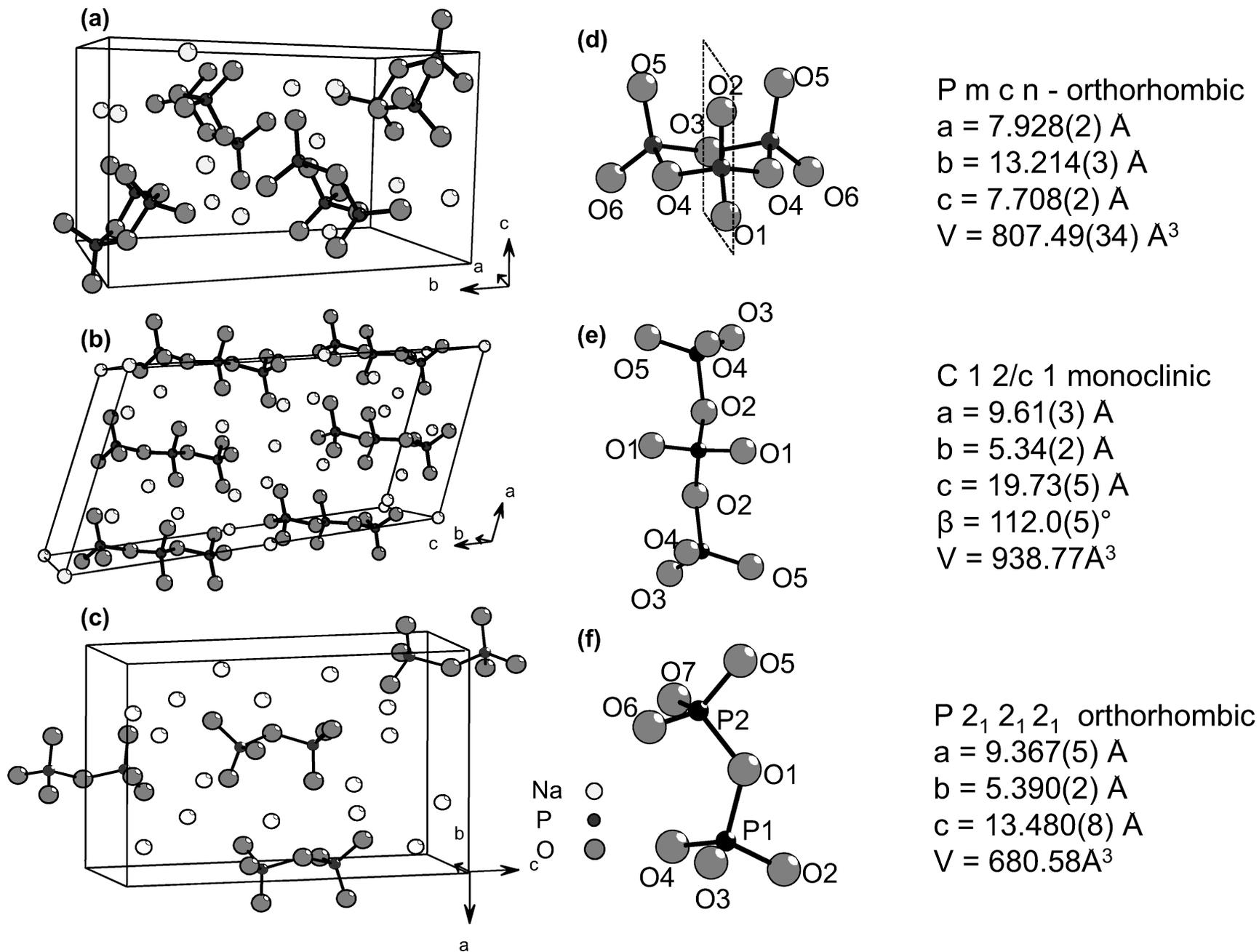


FIG. D.1 – Mailles cristallines de (a) $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, (b) $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, (c) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. L'unité phosphate de base et la notation des différents sites sont représentés en (d), (e) et (f) pour $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, respectivement, ainsi que les paramètres de mailles.

Positions atomiques de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ des structure cristallographique avant et après optimisation de géométrie par DFT. Les structures résolues par DRX sont extraites des articles d’origines [171, 205, 206].

			Structure DRX			Structure DFT		
Atom	Ox.	Wyck.	x	y	z	x	y	z
P1	+5	4c	1/4	0.0381(1)	-0.0232(2)	1/4	0.03787	-0.02260
P2	+5	8d	0.0676(2)	0.1713(1)	0.7466(1)	0.06726	0.17090	0.74646
Na1	+1	4c	3/4	0.2241(2)	0.0356(4)	3/4	0.22310	0.03661
Na2	+1	8d	0.4946(3)	0.0735(2)	0.3177(3)	0.49466	0.07334	0.31648
O1	-2	4c	1/4	0.0270(4)	0.1685(7)	1/4	0.02690	0.16845
O2	-2	4c	3/4	0.0527(4)	0.1387(7)	3/4	0.05302	0.13760
O3	-2	4c	1/4	0.2233(4)	0.7261(6)	1/4	0.22408	0.72664
O4	-2	8d	0.0926(5)	0.1094(2)	0.9272(4)	0.09219	0.10997	0.92767
O5	-2	8d	0.0365(5)	0.0986(3)	0.6048(5)	0.03614	0.09802	0.60406
O6	-2	8d	-0.0573(5)	0.2522(3)	0.7815(4)	-0.05774	0.25240	0.78128

TAB. D.1 – $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$

			Structure DRX			Structure DFT		
Atom	Ox	Wyck.	x	y	z	x	y	z
Na1	+1	4a	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na2	+1	8f	0.35700	0.55200	0.32600	0.36041	0.57444	0.32312
Na3	+1	8f	0.25800	0.96500	0.42900	0.25761	0.01709	0.43337
P1	+5	4e	0.000	0.65500	1/4	0.000	0.64986	1/4
P2	+5	8f	0.07000	0.52300	0.40000	0.06643	0.52313	0.40060
O1	-2	8f	0.14300	0.80600	0.26700	0.14175	0.79333	0.26678
O2	-2	8f	0.01300	0.44800	0.31200	0.02091	0.44817	0.31343
O3	-2	8f	0.98000	0.32900	0.42000	0.96475	0.35407	0.42246
O4	-2	8f	0.03500	0.79000	0.40500	0.03585	0.80087	0.40302
O5	-2	8f	0.23200	0.53300	0.43800	0.22989	0.45553	0.43748

TAB. D.2 – $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

Atom	Ox	Wyck.	Structure DRX			Structure DFT		
			x	y	z	x	y	z
Na1	+1	4a	0.7225(1)	0.4992(2)	-0.01678(7)	0.72287	0.50052	0.98346
Na2	+1	4a	0.7419(1)	0.4848(2)	0.23603(7)	0.74149	0.48370	0.23624
Na3	+1	4a	0.3721(1)	0.4961(2)	0.15454(7)	0.37140	0.49632	0.15498
Na4	+1	4a	0.9154(1)	-0.0268(2)	0.16744(8)	0.91614	0.96034	0.16842
P1	+5	4a	0.55704(6)	0.0113(1)	-0.10609(4)	0.55703	0.00946	0.89344
P2	+5	4a	0.56380(6)	-0.0223(1)	0.11128(4)	0.56372	0.97810	0.11168
O1	-2	4a	0.6102(2)	0.0971(3)	0.0040(1)	0.61066	0.09893	0.00363
O2	-2	4a	0.5944(2)	0.2338(3)	-0.1693(1)	0.59345	0.23350	0.82937
O3	-2	4a	0.6453(2)	-0.2131(3)	-0.1339(1)	0.64743	0.78421	0.86648
O4	-2	4a	0.3990(2)	-0.0447(4)	-0.1019(1)	0.39762	0.95076	0.89777
O5	-2	4a	0.6764(2)	0.0803(4)	0.1805(1)	0.67761	0.08170	0.18104
O6	-2	4a	0.5705(2)	-0.3017(3)	0.1009(4)	0.57023	0.69736	0.10119
O7	-2	4a	0.4154(2)	0.0744(4)	0.1333(1)	0.41378	0.07672	0.13321

TAB. D.3 – Na₄P₂O₇

Annexe E

Structures cristallographiques des phosphates de sodiums protonnés



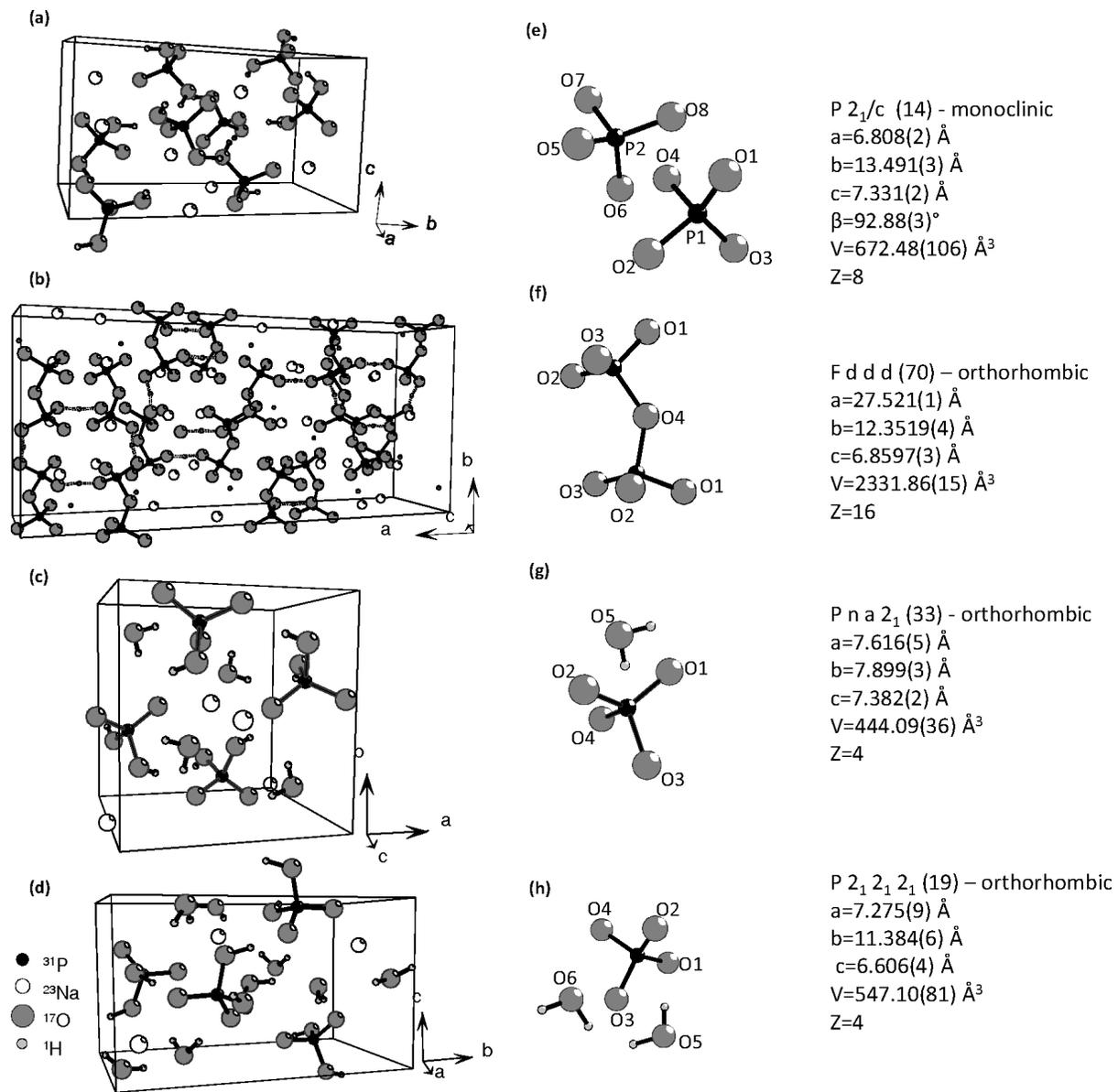


FIG. E.1 – Structure cristallographique des composés (a) NaH_2PO_4 , (b) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (c) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et (d) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

			Structure Neutron			Structure DFT		
Atom	Ox.	Wyck.	x	y	z	x	y	z
Na1	1+	4e	0.8613(7)	0.4005(4)	0.0013(9)	0.86054	0.40102	0.00101
Na2	1+	4e	0.3541(8)	0.3947(4)	0.2673(9)	0.35690	0.39622	0.26270
P1	5+	4e	0.3304(5)	0.3693(3)	0.8576(5)	0.33083	0.36836	0.85674
P2	5+	4e	0.8275(5)	0.3699(2)	0.5123(5)	0.82677	0.37121	0.51599
O1	2-	4e	0.2475(4)	0.2772(2)	0.7672(5)	0.24609	0.27553	0.76683
O2	2-	4e	0.5223(4)	0.3394(3)	0.9777(5)	0.52328	0.33774	0.97901
O3	2-	4e	0.2026(4)	0.4273(2)	0.9756(5)	0.20243	0.42840	0.97514
O4	2-	4e	0.4081(6)	0.4432(3)	0.7093(6)	0.41037	0.44196	0.70876
O5	2-	4e	0.9221(5)	0.2696(2)	0.5796(6)	0.92426	0.27015	0.57984
O6	2-	4e	0.8523(5)	0.4476(2)	0.6615(5)	0.85448	0.45012	0.66239
O7	2-	4e	0.9314(5)	0.4040(3)	0.3393(5)	0.92589	0.40391	0.33881
O8	2-	4e	0.6113(4)	0.3471(2)	0.4672(5)	0.61017	0.34649	0.47128
H1	1+	4e	0.5508(8)	0.2665(5)	0.9764(9)	0.55349	0.26327	0.97651
H2	1+	4e	0.4872(10)	0.4055(5)	0.6210(11)	0.48932	0.40449	0.61970
H3	1+	4e	0.0544(10)	0.2738(4)	0.6527(10)	0.05711	0.27544	0.65489
H4	1+	4e	0.0074(11)	0.4710(6)	0.3457(10)	0.00689	0.46967	0.34626

TAB. E.1 – NaH₂PO₄

			Structure DRX			Structure DFT		
Atom	Ox.	Wyck.	x	y	z	x	y	z
Na1	1+	32h	0.42517(8)	0.2677(2)	0.5258(4)	0.42435	0.26713	0.52569
P1	5+	32h	0.44740(6)	0.2334(2)	0.0336(3)	0.44738	0.23253	0.03403
O1	2-	32h	0.4936(2)	0.2930(3)	-0.0246(5)	0.49284	0.29427	0.97097
O2	2-	32h	0.4196(1)	0.1957(3)	0.8494(6)	0.41798	0.19683	0.85277
O3	2-	32h	0.4167(1)	0.2850(3)	0.1828(6)	0.41627	0.28736	0.18460
O4	2-	16e	0.4711(2)	0.125	0.125	0.47153	0.125	0.125
H1	1+	16e	0.488	0.375	0.875	0.49041	0.375	0.875
H2	1+	16f	0.375	0.200	0.875	0.375	0.19812	0.875

TAB. E.2 – Na₂H₂P₂O₇

			Structure DRX			Structure DFT		
Atom	Ox.	Wyck.	x	y	z	x	y	z
P1	5+	4a	0.1262(1)	0.3732(1)	0.25	0.11986	0.37965	0.24644
Na1	1+	4a	-.0007(3)	-.0179(2)	0.4857(3)	0.99442	0.98452	0.47942
O1	2-	4a	0.2817(3)	0.4887(3)	0.2389(5)	0.27171	0.50289	0.23741
O2	2-	4a	-.0373(3)	0.4497(3)	0.3346(5)	0.95073	0.45335	0.32790
O3	2-	4a	0.1662(3)	0.2070(3)	0.3602(4)	0.16267	0.21284	0.35775
O4	2-	4a	0.0744(4)	0.3009(3)	0.0580(4)	0.07152	0.30395	0.05593
O5	2-	4a	0.1630(4)	0.8492(4)	0.2129(5)	0.16272	0.85474	0.21057
H1	1+	4a	0.255	0.17	0.32	0.28491	0.16103	0.34306
H2	1+	4a	0.05	0.365	-.04	0.05330	0.39879	0.96412
H3	1+	4a	0.185	0.75	0.21	0.19261	0.73184	0.21085
H4	1+	4a	0.27	0.88	0.23	.27631	0.91117	0.22713

TAB. E.3 – NaH₂PO₄ · H₂O

			Structure Neutron			Structure DFT		
Atom	Ox.	Wyck.	x	y	z	x	y	z
P1	5+	4a	0.7135(4)	0.6508(2)	0.9557(3)	0.71641	0.65136	0.95682
Na1	1+	4a	0.3918(4)	0.4202(4)	0.7805(5)	0.38941	0.42227	0.78113
O1	2-	4a	0.7260(4)	0.7824(2)	0.9451(3)	0.73232	0.78511	0.94540
O2	2-	4a	0.8288(4)	0.5858(2)	0.8017(4)	0.83524	0.58450	0.80333
O3	2-	4a	0.5107(4)	0.6040(2)	0.9298(4)	0.51248	0.60517	0.92665
O4	2-	4a	0.7764(4)	0.6137(2)	0.1756(3)	0.77722	0.61436	0.17783
O5	2-	4a	0.0455(6)	0.7234(2)	0.5459(4)	0.04039	0.72539	0.54732
O6	2-	4a	0.1227(5)	0.4565(2)	0.9737(4)	0.12098	0.45522	0.97462
H1	1+	4a	0.4031(7)	0.6540(4)	0.9827(7)	0.40278	0.65482	0.98305
H2	1+	4a	0.7346(7)	0.5316(4)	0.2192(7)	0.73190	0.53110	0.22252
H3	1+	4a	-.0304(11)	0.6793(5)	0.6411(9)	0.96581	0.67840	0.64330
H4	1+	4a	0.1456(12)	0.7508(8)	0.6224(12)	0.14499	0.75420	0.62549
H5	1+	4a	0.0314(10)	0.5039(5)	0.9046(9)	0.02726	0.50392	0.90593
H6	1+	4a	0.0692(10)	0.3802(5)	0.9881(12)	0.06580	0.37526	0.98334

TAB. E.4 – NaH₂PO₄ · 2 H₂O

Bibliographie

- [1] Dickinson, W. C. *Phys. Rev.* **77**(5), 736 (1950).
- [2] Proctor, W. G. et Yu, F. C. *Phys. Rev.* **77**(5), 717 (1950).
- [3] Andrew, E. R., Bradbury, A., et Eades, R. G. *Nature* **182**(4650), 1659 (1958).
- [4] Lowe, I. J. *Phys. Rev. Lett.* **2**(7), 285 (1959).
- [5] Frydman, L. et Hardwood, J. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5367 (1995).
- [6] Medek, A., Harwood, J. S., et Frydman, L. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12779 (1995).
- [7] Ashbrook, S. et Smith, M. E. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 718 (2006).
- [8] Blöchl, P. E. *Phys. Rev. B* **50**(24), 17953 (1994).
- [9] Mauri, F., Pfrommer, B. G., et Louie, S. G. *Phys. Rev. Lett.* **77**(26), 5300 (1996).
- [10] Pickard, C. J. et Mauri, F. *Phys. Rev. B* **63**, 245101 (2001).
- [11] Profeta, M., Mauri, F., et Pickard, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **125**(2), 541 (2003).
- [12] Charpentier, T., Ispas, S., Profeta, M., Mauri, F., et Pickard, C. J. *J. Phys. Chem. B* **108**(13), 4147 (2004).
- [13] Gervais, C., Profeta, M., Babonneau, F., Pickard, C. J., et Mauri, F. *J. Phys. Chem. B* **108**(35), 13249 (2004).
- [14] Gervais, C., Profeta, M., Lafond, V., Bonhomme, C., Azaïs, T., Mutin, H., Pickard, C. J., Mauri, F., et Babonneau, F. *Magn. Res. Chem.* **42**(5), 445 (2004).
- [15] Profeta, M., Benoit, M., Mauri, F., et Pickard, C. *J. Am. Chem. Soc.* **126**(39), 12628 (2004).
- [16] Yates, J. R., Pickard, C. J., Payne, M. C., Dupree, R., Profeta, M., et Mauri, F. *J. Phys. Chem. A* **108**(28), 6032 (2004).
- [17] Yates, J. R., Pham, T. N., Pickard, C. J., Mauri, F., Amado, A. M., Gil, A. M., et Brown, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **127**(29), 10216 (2005).
- [18] Rossano, S., Mauri, F., Pickard, C. J., et Farnan, I. *J. Phys. Chem. B* **109**(15), 7245 (2005).
- [19] Marques, M. A. L., d’Avezac, M., et Mauri, F. *Phys. Rev. B* **73**(12), 125433 (2006).
- [20] Zurek, E., Pickard, C. J., Walczak, B., et Autschbach, J. *J. Phys. Chem. A* **110**(43), 11995 (2006).

- [21] Truffandier, L., Paris, M., Payen, C., et Boucher, F. *J. Phys. Chem. B* **110**(43), 21403 (2006).
- [22] Truffandier, L., Paris, M., et Boucher, F. *Phys. Rev. B* **76**(3), 035102 (2007).
- [23] Pickard, C. J., Salager, E., Pintacuda, G., Elena, B., et Emsley, L. *J. Am. Chem. Soc.* **129**(29), 8932 (2007).
- [24] Ashbrook, S. E., Le Pollès, L., Pickard, C. J., Berry, A. J., Wimperis, S., et Farnan, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1587 (2007).
- [25] Robbins, A. J., Ng, W. T. K., Jochym, D., Keal, T. W., Clark, S. J., Tozer, D. J., et Hodgkinson, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2389 (2007).
- [26] Ashbrook, S. E., Berry, A. J., Frost, D. J., Gregorovic, A., Pickard, C. J., Readman, J. E., et Wimperis, S. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13213 (2007).
- [27] Pourpoint, F., Kolassiba, A., Gervais, C., Azaïs, T., Bonhomme-Coury, L., Bonhomme, C., et Mauri, F. *Chem. Mater.* **19**(26), 6367 (2007).
- [28] Soleilhavoup, A., Hampson, M. R., Clark, S. J., Evans, J. S. O., et Hodgkinson, P. *Magn. Res. Chem.* **45**(S1), S144 (2007).
- [29] Vasconcelos, F., Cristol, S., Paul, J.-F., Tricot, G., Amoureux, J.-P., Montagne, L., Mauri, F., et Delevoye, L. *Inorg. Chem.* **47**(16), 7327 (2008).
- [30] Cuny, J., Messaoudi, S., Alonzo, V., Furet, E., Halet, J.-F., Fur, E. L., Ashbrook, S. E., Pickard, C. J., Gautier, R., et Polles, L. L. *J. Comp. Chem.* **29**(13), 2279 (2008).
- [31] Charpentier, T., Kroll, P., et Mauri, F. *J. Phys. Chem. C* **113**(18), 7917 (2009).
- [32] Vermillion, K. E., Florian, P., et Grandinetti, P. J. *J. Chem. Phys.* **108**(17), 7274 (1998).
- [33] Xue, X. et Kanzaki, M. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **16**, 245 (2000).
- [34] Xue, X. et Kanzaki, M. *Phys. Chem. Minerals* **26**, 14 (1998).
- [35] Clark, T. M. et Grandinetti, P. J. *J. Phys. : Condens. Matter* **15**(233), S2387 (2003).
- [36] Clark, T. M., Grandinetti, P. J., Florian, P., et Stebbins, J. F. *Phys. Rev. B* **70**, 064202 (2004).
- [37] Alam, T. M. et Segall, J. M. *J. Mol. Struct. : Theochem* **674**, 167 (2004).
- [38] Cherry, B. R., Alam, T. M., Click, C., Brow, R. K., et Gan, Z. *J. Phys. Chem. B* **107**, 4894 (2003).
- [39] Sefzik, T. H., Clark, T. M., et Grandinetti, P. J. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **32**, 16 (2007).
- [40] Clark, T. M. et Grandinetti, P. J. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **27**(4), 233 (2005).
- [41] Bull, L. M., Bussemer, B., Anupold, T., Reinhold, A., Samoson, A., Sauer, J., Cheetham, A. K., et Dupree, R. *J. Am. Chem. Soc.* **122**(20), 4948 (2000).

-
- [42] Benoit, M., Profeta, M., Mauri, F., Pickard, C. J., et Tuckerman, M. E. *J. Phys. Chem. B* **109**(13), 6052 (2005).
- [43] Smith, J. V. et Blackwell, C. S. *Nature* **303**(5914), 223 (1983).
- [44] Ramdas, S. et Klinowski, J. *Nature* **308**(5959), 521 (1984).
- [45] Dupree, E. et Pettifer, R. F. *Nature* **308**(5959), 523 (1984).
- [46] Moravetski, V., Hill, J.-R., Eichler, U., Cheetham, A. K., et Sauer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **118**(51), 13015 (1996).
- [47] Mauri, F., Pasquarello, A., Pfrommer, B. G., Yoon, Y.-G., et Louie, S. G. *Phys. Rev. B* **62**(8), R4786 (2000).
- [48] Charpentier, T. *RMN du solide : des matériaux du nucléaire sous tous les spins*. Habilitation à Diriger la Recherche.
- [49] Salager, E., Stein, R. S., Pickard, C. J., Elena, B., et Emsley, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**(15), 2610 (2009).
- [50] Brouwer, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **130**(20), 6306–6307 (2008).
- [51] Hung, I., Uldry, A.-C., Becker-Baldus, J., Webber, A. L., Wong, A., Smith, M. E., Joyce, S. A., Yates, J. R., Pickard, C. J., Dupree, R., et Brown, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **131**(5), 1820 (2009).
- [52] Harris, R. K. *Solid State Sci.* **6**, 1025 (2004).
- [53] Taulelle, F. *Solid State Sci.* **6**, 1053 (2004).
- [54] McGreevy, R. L. *J. Phys. : Condens. Matter* **13**(46), R877–R913 (2001).
- [55] Biswas, P., Atta-Fynn, R., et Drabold, D. A. *Phys. Rev. B* **69**(19), 195207 (2004).
- [56] Durif, A. *Crystal chemistry of condensed phosphates*. Plenum Press, New York, (1995).
- [57] Lippmaa, E., Maegi, M., Samoson, A., Engelhardt, G., et Grimmer, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **102**(15), 4889 (1980).
- [58] Tricot, G., Montagne, L., Delevoye, L., et Palavit, G. *Recent advances in solid-state NMR of inorganic Polymeric phosphate materials*, chapter 13, 663–710. Inorganic Polymers. Nova Science Publishers, Inc. New York, USA (2007).
- [59] Feike, M., Graf, R., Schnell, I., Jager, C., et Spiess, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **118**(40), 9631 (1996).
- [60] Feike, M., Jager, C., et Spiess, H. W. *J. Non-Cryst. Solids* **223**(13), 200 (1998).
- [61] Farnan, I. et Stebbins, J. F. *Science* **265**(5176), 1206–1209 (1994).
- [62] Zachariasen, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **54**(10), 3841–3851 (1932).
- [63] Wikimedia. <http://commons.wikimedia.org/>.
- [64] Abragam, A. *Les principes du magnétisme nucléaire*. Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires, Saclay, (1961).

- [65] Purcell, E. M., Torrey, H. C., et Pound, R. V. *Phys. Rev.* **69**(1-2), 37 (1946).
- [66] Bloch, F., Hansen, W. W., et Packard, M. *Phys. Rev.* **69**(3-4), 127 (1946).
- [67] Goldman, M. *L'Actualité Chimique* (273) (2004).
- [68] Gerlach, W. et Stern, O. *Zeit. fur. Phys.* **9**, 353 (1922).
- [69] Levitt, M. <http://www.soton.ac.uk/mhl/>.
- [70] Rabi, I. I., Zacharias, J. R., Millman, S., et Kusch, P. *Phys. Rev.* **53**(4), 318 (1938).
- [71] Ernst, R. R. et Anderson, W. A. *Rev. Sci. Instrum.* **37**, 93 (1966).
- [72] Goldman, M. *Quantum description of high-resolution NMR in liquids*. Oxford University Press, (1991).
- [73] Bloch, F. *Phys. Rev.* **70**(7-8), 460–474 (1946).
- [74] Duer, M. J. *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*. Blackwell Science, Oxford UK, (2004).
- [75] Jameson, C. J. et Mason, J. *Multinuclear NMR, Chapter 3, The Chemical shift*. J. Mason, Plenum Press, London UK, (1987).
- [76] Bielecki, A., Zax, D., Zilm, K., et Pines, A. *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 393 (1986).
- [77] Kittel, C. *Introduction to Solid-State Solids*. John Wiley and Sons, Inc, New York, NY, USA, fourth edition, (1971).
- [78] Bohr, A. et Mottelson, B. R. *Nuclear Structure*. World Scientific, reprint edition, (1998).
- [79] Bryce, D. L., Eichele, K., et Wasylshen, R. E. *Inorg. Chem.* **42**, 5085 (2003).
- [80] Haeberlen, U. et Waugh, J. S. *Phys. Rev.* **175**(2), 453–467 (1968).
- [81] Haeberlen, U. *High Resolution NMR in Solids : Selective Averaging*. Academic press, USA, (1976).
- [82] Waugh, J. S., Huber, L. M., et Haeberlen, U. *Phys. Rev. Lett.* **20**(5), 180–182 (1968).
- [83] Ganapathy, S., Schramm, S., et Oldfield, E. *J. Chem. Phys.* **77**(9), 4360–4365 (1982).
- [84] Lefebvre, F., Amoureux, J.-P., Fernandez, C., et Derouane, E. G. *J. Chem. Phys.* **86**(11), 6070–6076 (1987).
- [85] Samoson, A., Lippmaa, E., et Pines, A. *Mol. Phys.* **65**(4), 1013 (1988).
- [86] Engelhardt, G., Kentgens, A., Koller, H., et Samoson, A. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **15**, 171–180(10) (1999).
- [87] Llor, A. et Virlet, J. *Chem. Phys. Lett.* **152**, 248 (1988).
- [88] Chmelka, B., Mueller, K., Pines, A., Stebbins, J., Wu, Y., et Zwanziger, J. *Nature* **339**, 42–43 (1989).

-
- [89] Mueller, K., Sun, B., Chingas, G., Zwanziger, J., Terao, T., et Pines, A. *J. Magn. Reson.* **86**, 470–487 (1990).
- [90] Grandinetti, P. *Encyclopedia of Nuclear-Magnetic Resonance* .
- [91] Grandinetti, P. J., Baltisberger, J. H., Farnan, I., Stebbins, J. F., Werner, U., et Pines, A. *J. Phys. Chem.* **99**(32), 12341–12348 (1995).
- [92] Man, P. P. *Phys. Rev. B* **58**(5), 2764 (1998).
- [93] Amoureux, J.-P., Fernandez, C., et Steuernagel, S. *J. Magn. Reson.* **A123**, 116–118 (1996).
- [94] Charpentier, T. *Résonance magnétique nucléaire haute-résolution des noyaux quadrupolaires dans les solides*. These de Doctorat, Université de Paris Sud, (1998).
- [95] Gan, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3242 (2000).
- [96] Huguenard, C., Taulelle, F., Knott, B., et Gan, Z. *J. Magn. Reson.* **156**(1), 131–137 (2002).
- [97] Wang, S., Xu, Z., Baltisberger, J., Bull, L., Stebbins, J., et Pines, A. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **8**, 1.
- [98] Le Caër, G. et Brand, R. *J. Phys. : Condens. Matter* **10**(47), 10715–10774 (1998).
- [99] d’Espinose de Lacaillerie, J.-B., Fretigny, C., et Massiot, D. *J. Magn. Reson.* **192**(2), 244 – 251 (2008).
- [100] Neuville, D., Cormier, L., Montouillout, V., et Massiot, D. *J. Non-Cryst. Solids* **353**(2), 180 – 184 (2007).
- [101] Neuville, D. R., Cormier, L., et Massiot, D. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(24), 5071 – 5079 (2004).
- [102] Kohanoff, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, (2006).
- [103] Born, M. et Oppenheimer, R. *Ann. der Phys.* **84**, 457 (1927).
- [104] Szabo, A. et Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Edition, Mineola, NY, USA, (1996).
- [105] Chesnut, D. *Chem. Phys.* **246**, 235 (1995).
- [106] Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **99**, 3629 (1993).
- [107] Hohenberg, P. et Kohn, W. *Phys. Rev.* **136**(3B), 864 (1964).
- [108] Kohn, W. et Sham, L. *Phys. Rev.* **140**(4A), 1133 (1965).
- [109] Perdew, J. et Kurth, S. *Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century*, 1–55. (2003).
- [110] Sousa, S. F., Fernandes, P. A., et Ramos, M. J. *J. Phys. Chem. A* **111**(42), 10439–10452 (2007).
- [111] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **98**(2), 1372–1377 (1993).

- [112] Perdew, J. P., Burke, K., et Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [113] Hammer, B., Hansen, L. B., et Nørskov, J. K. *Phys. Rev. B* **59**(11), 7413–7421 (1999).
- [114] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., et Burke, K. *Phys. Rev. Lett.* **100**(13), 136406 (2008).
- [115] Perdew, J. P., Burke, K., et Wang, Y. *Phys. Rev. B* **54**(23), 16533 (1996).
- [116] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **92**(3), 603–608 (1953).
- [117] Delley, B. *J. Chem. Phys.* **92**(1), 508–517 (1990).
- [118] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., et Pople, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [119] Fonseca Guerra, C., Snijders, J. G., te Velde, G., et Baerends, E. J. *Theoretical Chemistry Accounts : Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **99**(6), 391–403 (1998).
- [120] te Velde, G., Bickelhaupt, F. M., Baerends, E. J., Guerra, C. F., van Gisbergen, S. J. A., Snijders, J. G., et Ziegler, T. *J. Comp. Chem.* **22**(9), 931–967 (2001).
- [121] Baerends, E., Autschbach, J., Bérces, A., Bickelhaupt, F., Bo, C., Boerrigter, P., Cavallo, L., Chong, D., Deng, L., Dickson, R., Ellis, D., van Faassen, M., Fan, L., Fischer, T., Guerra, C. F., van Gisbergen, S., Götz, A., Groeneveld, J., Gritsenko, O., Grüning, M., Harris, F., van den Hoek, P., Jacob, C., Jacobsen, H., Jensen, L., van Kessel, G., Kootstra, F., Krykunov, M., van Lenthe, E., McCormack, D., Michalak, A., Neugebauer, J., Nicu, V., Osinga, V., Patchkovskii, S., Philipsen, P., Post, D., Pye, C., Ravenek, W., Rodríguez, J., Ros, P., Schipper, P., Schreckenbach, G., Solà, J. S. M., Swart, M., Swerhone, D., te Velde, G., Vernooijs, P., Versluis, L., Visscher, L., Visser, O., Wang, F., Wesolowski, T., van Wezenbeek, E., Wiesenekker, G., Wolff, S., Woo, T., Yakovlev, A., et Ziegler, T. SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.

-
- [122] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **36**(1), 57–64 (1930).
- [123] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **42**(1), 33–43 (1932).
- [124] Watson, M. A., Handy, N. C., Cohen, A. J., et Helgaker, T. *J. Chem. Phys.* **120**(16), 7252–7261 (2004).
- [125] Monkhorst, H. J. et Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **13**(12), 5188–5192 (1976).
- [126] <http://www.quantum-espresso.org>.
- [127] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A. D., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A. P., Smogunov, A., Umari, P., et Wentzcovitch, R. M. *Journal of Physics : Condensed Matter* **21**(39), 395502 (19pp) (2009).
- [128] <http://www.abinit.org/>.
- [129] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.
- [130] <http://www.castep.org/>.
- [131] Pfrommer, B., Raczkowski, D., Canning, A., Louie, S. G., Mauri, F., Cote, M., Yoon, Y., Pickard, C. J., et Heynes, P. PARATEC (PARAllel Total Energy Code).
- [132] Phillips, J. C. et Kleinman, L. *Phys. Rev.* **116**(2), 287–294 (1959).
- [133] Hamann, D. R., Schlüter, M., et Chiang, C. *Phys. Rev. Lett.* **43**(20), 1494–1497 (1979).
- [134] Trouillier, N. et Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [135] Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E., et Joannopoulos, J. D. *Phys. Rev. B* **41**(2), 1227–1230 (1990).
- [136] Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [137] Yates, J. R., Pickard, C. J., et Mauri, F. *Phys. Rev. B* **76**(2), 024401 (2007).
- [138] Helgaker, T., Jaszunski, M., et Ruud, K. *Chem. Rev.* **99**(1), 293 (1999).
- [139] Kaupp, M., Bühl, M., et Malkin, V. *Calculation of NMR and EPR parameters : theory and applications*. Vch Verlagsgesellschaft MbH, (2004).
- [140] London, F. *J. Phys. Rad* **8**, 397 (1937).
- [141] Lamb, W. E. *Phys. Rev.* **60**(11), 817–819 (1941).
- [142] Ramsey, N. F. *Phys. Rev.* **77**(4), 567 (1950).
- [143] Ramsey, N. F. *Phys. Rev.* **78**(6), 699 (1950).
- [144] Ditchfield, R. *J. Chem. Phys.* **56**, 5688 (1972).
- [145] Keith, T. et Bader, R. *Chem. Phys. Lett.* **194**(1-2), 1–8 (1992).

- [146] Keith, T. et Bader, R. *Chem. Phys. Lett.* **210**(1-3), 223–231 (1993).
- [147] Kutzelnigg, W. *Isr. J. Chem* **19**, 193–200 (1980).
- [148] Hansen, A. et Bouman, T. *J. Chem. Phys.* **82**(11), 5035–5047 (1985).
- [149] Mauri, F. et Louie, S. *Phys. Rev. Lett.* **76**(22), 4246–4249 (1996).
- [150] Sebastiani, D. et Parrinello, M. *J. Phys. Chem. A* **105**(10), 1951–1958 (2001).
- [151] Thonhauser, T., Ceresoli, D., Mostofi, A., Marzari, N., Resta, R., et Vanderbilt, D. *J. Chem. Phys.* **131**, 101101 (2009).
- [152] Gregor, T., Mauri, F., et Car, R. *J. Chem. Phys.* **111**, 1815 (1999).
- [153] Yates, J. et Pickard, C. *Encyclopedia of NMR, Grant, DM and Harris, RK, Eds., J. Wiley & Sons, Chichester* .
- [154] Pickard, C. J. et Mauri, F. In *Calculation of NMR and EPR parameters : theory and applications*, Kaupp, M., Bühl, M., et Malkin, V. G., editors, chapter 16, 265. Wiley VCH (2004).
- [155] Autschbach, J. et Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **113**, 936 (2000).
- [156] Joyce, S., Yates, J., Pickard, C., et Mauri, F. *J. Chem. Phys.* **127**, 204107 (2007).
- [157] di Fiori, N., Orendt, A. M., Caputo, M. C., Ferraro, M. B., et Facelli, J. C. *Magn. Res. Chem.* **42**, S41 (2004).
- [158] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., et Joannopoulos, J. D. *Rev. Mod. Phys.* **64**(4), 1045–1097 (1992).
- [159] Allen, M. P. et Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, Oxford UK, (1987).
- [160] Frenkel, D. et Smit, B. *Understanding Molecular Simulation : From algorithms to Applications*. Academic Press, (2001).
- [161] Feynman, R. P. *Phys. Rev.* **56**(4), 340 (1939).
- [162] Car, R. et Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **55**(22), 2471–2474 (1985).
- [163] Hansen, J.-P. et McDonald, I. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press Inc (1976).
- [164] Lennard-Jones, J. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* , 584–597 (1925).
- [165] http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_POLY/MANUALS/USRMAN2.19.pdf.
- [166] Harrison, R. J., Putnisa, A., et Kockelmannb, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3252 (2002).
- [167] Vaara, J., Lounila, J., Ruud, K., et Helgaker, T. *J. Chem. Phys.* **109**(19), 8388–8397 (1998).
- [168] Wasylishen, R. E. et Bryce, D. L. *J. Chem. Phys.* **117**(22), 10061–10066 (2002).
- [169] Pyykkö, P. *Mol. Phys.* **99**(19), 1617 (2001).

-
- [170] Harris, R. K., Hodgkinson, P., Pickard, C. J., Yates, J. R., et Zorin, V. *Magn. Res. Chem.* **45**(S1), S174–S186 (2007).
- [171] Ondik, H. *Acta Crystallogr.* **18**, 226 (1967).
- [172] Ruden, T. et Ruud, K. In *Calculation of NMR and EPR parameters : theory and applications*, Kaupp, M., Bühl, M., et Malkin, V. G., editors, chapter 10, 153. Wiley VCH (2004).
- [173] Zeyer, M., Montagne, L., Kostoj, V., Palavit, G., Prochnow, D., et Jaeger, C. *J. Non-Cryst. Solids* **311**(3), 223 (2002).
- [174] Flambard, A., Montagne, L., et Delevoeye, L. *Chem. Comm.* , 3426 (2006).
- [175] Forler, N., Vasconcelos, F., Cristol, S., Paul, J.-F., Montagne, L., Charpentier, T., Mauri, F., et Delevoeye, L. (*en préparation*) (2009).
- [176] Graham, T. *Phil. Trans. Roy. Soc.* **123A**, 253 (1833).
- [177] Ferlat, G., Charpentier, T., Seitsonen, A. P., Takada, A., Lazzeri, M., Cormier, L., Calas, G., et Mauri, F. *Phys. Rev. Lett.* **101**(6), 065504 (2008).
- [178] Ispas, S., Charpentier, T., Mauri, F., et Neuville, D. *Solid State Sci.* (not published but available online. doi :10.1016/j.solidstatesciences.2009.06.033) (2009).
- [179] Speghini, A., Sourial, E., Peres, T., Pinna, G., Bettinelli, M., et Capobianco, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 173 (1999).
- [180] van Beest, B. W. H., Kramer, G. J., et van Santen, R. A. *Phys. Rev. Lett.* **64**(16), 1955–1958 (1990).
- [181] Kramer, G. J., Farragher, N. P., van Beest, B. W. H., et van Santen, R. A. *Phys. Rev. B* **43**(6), 5068–5080 (1991).
- [182] Yuan, X. et Cormack, A. *J. Non-Cryst. Solids* **283**(1-3), 69–87 (2001).
- [183] Benoit, M. et Kob, W. *EPL (Europhysics Letters)* **60**(2), 269–275 (2002).
- [184] Vollmayr, K., Kob, W., et Binder, K. *Phys. Rev. B* **54**(22), 15808–15827 (1996).
- [185] Jund, P. et Jullien, R. *Phys. Rev. Lett.* **83**(11), 2210–2213 (1999).
- [186] Jund, P. et Jullien, R. *Phys. Rev. B* **59**(21), 13707–13711 (1999).
- [187] Saika-Voivod, I., Sciortino, F., et Poole, P. H. *Phys. Rev. E* **63**(1), 011202 (2000).
- [188] Horbach, J., Kob, W., et Binder, K. *Chemical Geology* **174**(1-3), 87–101 (2001).
- [189] Liang, J., Cygan, R., et Alam, T. *J. Non-Cryst. Solids* **263**, 167–179 (2000).
- [190] McAdam, A., Jost, H., et Beagley, B. *Acta Crystallographica Section B* **24**(12), 1621–1622 (2007).
- [191] Pickup, D., Ahmed, I., Guerry, P., Knowles, J., Smith, M., et Newport, R. *J. Phys. : Condens. Matter* **19**(41), 415116 (2007).
- [192] Zwanziger, J., McLaughlin, J., et Tagg, S. *Phys. Rev. B* **56**(9), 5243–5249 (1997).

- [193] Alam, T. M., McLaughlin, J., Click, C. C., Conzone, S., Brow, R. K., Boyle, T. J., et Zwanziger, J. W. *J. Phys. Chem. B* **104**(7), 1464–1472 (2000).
- [194] Koller, H., Engelhardt, G., Kentgens, A. P. M., et Sauer, J. *J. Phys. Chem.* **98**, 1544 (1994).
- [195] Czjzek, G., Fink, J., Götz, F., Schmidt, H., Coey, J., Rebouillat, J.-P., et Liénard, A. *Phys. Rev. B* **23**(6), 2513–2530 (1981).
- [196] Wegner, S., van Wüllen, L., et Tricot, G. *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 1703 (2007).
- [197] Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calve, S., Alonso, B., Durand, J., Bujoli, B., Gan, Z., et Hoatson, G. *Magn. Res. Chem.* **40**(1), 70–76 (2002).
- [198] Le Caër, G., Brand, R., et Dehghan, K. *J. Physique Coll.* **46**, – (1985).
- [199] Le Caër, G., Bureau, B., et Massiot, D. *en preparation* .
- [200] Levy Yeyati, A., Weissmann, M., et López García, A. *Phys. Rev. B* **37**(18), 10608–10611 (1988).
- [201] Ash, J. T., Trease, N. M., et Grandinetti, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **130**(33), 10858–10859 (2008).
- [202] Mehta, M. *Random matrices*. Academic Press, (2004).
- [203] Brow, R. *J. Non-Cryst. Solids* **263**, 1–28 (2000).
- [204] Kirkpatrick, R. et Brow, R. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **5**(1), 9–21 (1995).
- [205] Corbridge, D. *Acta Crystallogr.* **13**, 263 (1967).
- [206] Leung, K. Y. et Calvo, C. *Can. J. Chem.* **50**(16), 2519 (1972).

Résumé

La méthodologie employée dans cette thèse, est de combiner des données RMN haute-résolution aux calculs des paramètres RMN à partir de la structure électronique, afin de comprendre l'influence de l'environnement chimique local de ^{17}O sur les paramètres RMN (déplacement chimique, paramètres quadrupolaires). Les calculs ont été réalisés à l'aide de l'algorithme GIPAW, développé par Pickard et Mauri, qui donne accès à l'écrantage magnétique pour tous les noyaux d'une structure donnée. Cette méthode améliore les précédentes approches ab-initio en prenant en compte les conditions périodiques. Le manuscrit traite de différentes études menés sur plusieurs phases cristallines ou composés amorphes de phosphate de sodium. Des corrélations entre les paramètres RMN et les environnements locaux de ^{17}O ont ainsi pu être mises en évidence. Dans une étape suivante, des simulations de dynamique moléculaire nous ont permis de générer des configurations de structures vitreuses. Les paramètres RMN obtenus à partir de ces configurations sont présentés et comparés aux résultats expérimentaux. Finalement, les distributions des paramètres RMN sont interprétés par une extension du modèle de Czjzek.

Mots-clés: RMN du solide, ^{17}O ,

Abstract

Our strategy is to associate NMR high resolution results and first-principles calculation in order to better understand the influence of ^{17}O local environment onto the NMR parameters (chemical shift, quadrupolar parameters). The calculations were performed using the GIPAW algorithm, developed by Pickard and Mauri, which gives access to the NMR magnetic shielding for all nuclei of a given structure. This method improved previous approaches based on first-principles calculation by considering the symmetrical translation properties in crystals. The document will include data on crystalline as well as glass systems. Indeed, we report data obtained on cristalline sodium phosphates and from which general trends were deduced between the NMR parameters and the structural/local ^{17}O environments. In a following step, molecular dynamics has been used in order to generate a number of glass structures that would model our real glass systems. The calculated NMR parameters are discussed and compared to those obtained experimentally. Finally, the distribution of NMR parameters usually observed on high resolution spectra will be interpreted using a new distribution model, which is an extension of the so-called Czjzek model.

Keywords: Solid-State NMR, ^{17}O