

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE 1

**ECOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIERE, DU RAYONNEMENT ET DE
L'ENVIRONNEMENT**

-U. F. R. de CHIMIE-

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Discipline : Structure et dynamique des systèmes réactifs

par

Alexandrine FLAMBARD

RMN DE L'OXYGENE-17 ET NOUVELLES METHODOLOGIES DE RMN DES SOLIDES APPLIQUEES A LA CARACTERISATION DES MATERIAUX PHOSPHATES

Soutenue le 18 novembre 2005 devant la commission d'examen

Membres du Jury

Videau Jean-Jacques	Directeur de recherche (<i>ICMCB – Bordeaux</i>)	Président Rapporteur
Babonneau Florence	Directeur de recherche (<i>LCMC – Paris</i>)	Rapporteur
Steuernagel Stefan	Docteur (<i>Bruker – Karlsruhe</i>)	Examineur
Capron Mickael	Maître de conférences (<i>LCL – Lille</i>)	Examineur
Montagne Lionel	Professeur (<i>LCPS – Lille</i>)	Directeur de Thèse
Amoureux jean-Paul	Professeur (<i>LCPS – Lille</i>)	Codirecteur de Thèse
Delevoye Laurent	Chargé de recherches CNRS (<i>LCPS – Lille</i>)	Codirecteur de Thèse

A mes parents

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à mes responsables et directeurs de thèse :

- Merci à Lionel MONTAGNE, professeur à l'USTL, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et par la même de m'avoir fait bénéficier de sa riche expérience dans le domaine des matériaux vitreux. Merci pour ses conseils, son regard critique et constructif sur mes travaux. Merci pour sa disponibilité malgré un emploi du temps fort chargé. Merci pour m'avoir permis de réaliser mon étude dans les meilleures conditions et de m'avoir permis de participer à de nombreux congrès.
- Merci à Jean-Paul AMOUREUX, professeur à l'USTL, pour son investissement et surtout sa patience à m'expliquer la RMN (hamiltoniens et matrice densité). Merci pour ses nombreuses idées, son côté passionné, 'rigolard' et aussi 'vieux' râleur. Merci pour tous les moments (plus gastronomique que sportif) que nous avons passé ensemble durant ces trois années.
- Merci à Laurent DELEVOYE, chargé de recherche, de m'avoir initié à la RMN tant d'un point de vue pratique que théorique et d'avoir toujours été présent. Merci pour ses nombreux conseils, ses encouragements et sa confiance. Merci pour son implication dans la correction de ce manuscrit et de ses lectures et relectures très attentives. Merci, pour sa bonne humeur et tout ce qui le caractérise : As de la médiation (c'est pas très chrétien...) et son look irréprochable (mais pas de cravate !).

Je tiens à remercier les professeurs Florence BABONNEAU et Jean-Jacques VIDEAU, rapporteurs de cette thèse, pour l'intérêt qu'ils ont tous deux manifesté à l'égard de mes travaux. Merci à Messieurs Mickael CAPRON et Stefan STEUERNAGEL d'avoir accepté de juger mon travail en participant au jury. Je suis particulièrement reconnaissante à Stefan STEUERNAGEL pour m'avoir invité à Karlsruhe faire des manips RMN sur un 1,9 GHz !!, pour tous les petits services que tu ne m'as jamais refusé et surtout pour nos nombreuses

discussions (vive le net !), certes rarement professionnelles, mais pleines de fantaisies. Encore merci d'avoir accepté d'être présent dans le jury.

Un grand merci à l'ensemble du Laboratoire de Cristallochimie et Physico-chimie du Solide (LCPS). Merci à Francis ABRAHAM, directeur du LCPS, qui m'a permis d'intégrer cette joyeuse équipe. Je pense particulièrement à Julien (pour ses tenues légères), Natacha pour nos heures d'enseignements passées ensemble, Olivier (et ses nacelles en or), Rose-Noëlle toujours prête à rendre service (entre autre merci pour Charleroi), Said pour nos repas partagés, Pascal (100% DRX), Nora et Laurence (les inséparables), André (et ses petits plats mijotés), Michel pour sa rapidité dans les commandes de publis, César (le touche à tout). Merci aux thésards et plus particulièrement à Aurélie (l'experte en kilt..), Sybille (la versaillaise) et Olfa (et ses coups de gueule).

Je remercie tout particulièrement l'équipe des matériaux vitreux : Gérard PALAVIT pour sa gentillesse, Nicole COQUEMAN pour sa serviabilité et nos bons moments de rigolade et bien sur les thésards et ex thésards : Emilie A, la reine des bons plans et anti-universitaire ; Emilie B, pour les cinés, les repas et les vacances passées ensemble (qui n'ont d'ailleurs pas toujours été des vacances !) ; Greg (le mal aimé) pour son humour imparable (XXX) et son humeur qui peut être massacrante !! ; Enfin Cédrine, qui n'a malheureusement été que trop peu présente.

Je ne saurais oublier l'équipe du Centre Commun de Mesure RMN-RPE (CCM-Lille) : Mille merci à Bertrand REVEL pour ses conseils pratiques, pour tous les créneaux qu'il m'a concédé. Merci pour son côté jovial et pour les bons moments passés ensemble à manipuler. Je n'oublie pas Marc BRIA, Pierre WATKINS et Hervé VEZIN pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein de cette équipe.

Je tiens également à remercier toutes les personnes que j'ai été amené à rencontrer pour la sympathie et la gentillesse qu'elles m'ont témoignées et tout particulièrement Benoîte, Malika, Céline, Bénédite. Et une pensée pour Charline.

Mes plus profonds remerciements vont à mes parents pour m'avoir donné toutes les chances de réussir et d'avoir cru en mes capacités.

Sommaire

Introduction	1
--------------	---

Les verres de phosphate	5
-------------------------	---

I. Les verres de phosphate : propriétés et applications	5
---	---

I.1. NOMENCLATURE DES PHOSPHATES	5
---	----------

I.2. DEFINITION DES SITES Qⁿ	6
--	----------

I.3. PROPRIETES ET APPLICATIONS DES VERRES DE PHOSPHATE	8
--	----------

II. Les verres de phosphate : aspects structuraux	10
---	----

II.1. CARACTERISATION PAR RMN DES SOLIDES	10
--	-----------

II.2. APPORTS RECENTS DE LA RMN DES SOLIDES	12
--	-----------

<i>II.2.1. Expériences basées sur les couplages dipolaires</i>	<i>12</i>
--	-----------

<i>II.2.2. Expériences basées sur les couplages scalaires J</i>	<i>15</i>
---	-----------

1- Méthodologie en RMN des solides – Contribution	21
--	-----------

I. Concepts et méthodes RMN	24
-----------------------------	----

I.1. PRINCIPE DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	24
---	-----------

<i>I.1.1. Origine du phénomène de résonance magnétique nucléaire</i>	<i>24</i>
--	-----------

<i>I.1.2. La RMN en mode pulsé</i>	<i>26</i>
------------------------------------	-----------

1.1.3. <i>La RMN du solide : les interactions et le MAS</i>	28
I.2. LES EFFETS DES INTERACTIONS	32
1.2.1. <i>Interaction de déplacement chimique</i>	33
1.2.2. <i>Interaction dipolaire magnétique</i>	37
1.2.3. <i>Interaction de couplage scalaire J</i>	39
1.2.4. <i>Interaction quadripolaire</i>	42
I.3. TECHNIQUES RMN UTILISEES	52
1.3.1. <i>Séquence d'impulsion « Echo de Hahn »</i>	52
1.3.2. <i>Double quanta - Magic Angle Spinning (2Q-MAS)</i>	54
II. Contribution aux développements méthodologiques	56
II.1. SPAM ASSOCIE AUX SEQUENCES 3QMAS ET STMAS	56
II.1.1. <i>Introduction</i>	56
II.1.2. <i>Rappel des techniques MQMAS et STMAS</i>	57
A) <i>Présentation du MQMAS</i>	57
(a) <i>Acquisition d'un spectre 3QMAS</i>	57
(b) <i>Spectre 3QMAS en absorption pure</i>	59
(c) <i>Méthode 3QMAS filtre en z</i>	61
(d) <i>Interprétation d'un spectre 3QMAS</i>	62
(e) <i>Utilisation de différents champs magnétiques</i>	66
(f) <i>Conclusion</i>	70
B) <i>Présentation du STMAS et DQF-STMAS</i>	71
(a) <i>Séquences d'impulsions</i>	71
(b) <i>Acquisition</i>	73
(c) <i>Interprétation</i>	75
(d) <i>Avantages et limites de la technique</i>	75
C) <i>Conclusion</i>	76
II.1.3. <i>La méthode SPAM pour augmenter la sensibilité</i>	77
A) <i>Introduction</i>	77
B) <i>SPAM combiné au 3QMAS et DQF-STMAS</i>	78
(a) <i>Séquences d'impulsions</i>	79
(b) <i>Principe des séquences SPAM-MQMAS et SPAM-DQF-STMAS</i>	81
(c) <i>Efficacité</i>	82
C) <i>Application à nos matériaux</i>	83
(a) <i>Etude du composé cristallisé Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂</i>	83
(b) <i>Etude du verre 40Nb₂O₅ - 60NaPO₃</i>	86
II.1.4. <i>Conclusion</i>	88
II.2. LE DECOUPLAGE INDIRECT J HETERONUCLEAIRE {⁹³Nb} ³¹P	89
II.2.1. <i>Introduction</i>	89
II.2.2. <i>Techniques de découplage</i>	92
A) <i>Séquence de découplage CW</i>	92
(a) <i>Présentation de la séquence CW</i>	92
(b) <i>Cas du spin 5/2 : AlPO₄-14</i>	93
(c) <i>Cas du spin 9/2 : NbPO₅</i>	96
B) <i>Nouvelle séquence de découplage : séquence Multi-Impulsions (MP)</i>	103
(a) <i>Séquence Multi-Impulsions (MP)</i>	104
(b) <i>Cas du spin 5/2 : AlPO₄-14</i>	105
(c) <i>Cas du spin 9/2 : NbPO₅</i>	107

<i>II.2.3. Application du découplage ^{93}Nb.....</i>	<i>108</i>
A) Cas où le découplage est limité.....	109
B) Cas où le découplage fonctionne bien.....	112
C) Cas où le découplage est intéressant.....	115
<i>II.2.4. Conclusion.....</i>	<i>119</i>

2- Enrichissement isotopique en oxygène-17 123

I. Les techniques d'enrichissement isotopique de l'oxygène 126

I.1. LES ISOTOPES DE L'OXYGENE..... 126

I.2. ENRICHISSEMENT ISOTOPIQUE EN OXYGENE-18 127

I.2.1. Echange isotopique en oxygène-18 à partir du gaz $^{18}\text{O}_2$ 127

I.2.2. Echange isotopique en oxygène-18 à partir de l'eau H_2^{18}O 129

I.3. ENRICHISSEMENT ISOTOPIQUE EN OXYGENE-17 130

I.3.1. Méthodes d'enrichissement isotopique en oxygène-17..... 130

A) Enrichissement isotopique en oxygène-17 par hydrolyse..... 130

B) Enrichissement isotopique en oxygène-17 à partir du gaz $^{17}\text{O}_2$ 131

C) Enrichissement isotopique en oxygène-17 par autoclavage..... 131

D) Enrichissement isotopique en oxygène-17 des composés organiques..... 132

I.3.2. Méthodes d'enrichissement isotopique en oxygène-17 des phosphates 132

A) Enrichissement isotopique en oxygène-17 à partir du gaz $^{17}\text{O}_2$ 133

B) Enrichissement isotopique en oxygène-17 par hydrolyse de PCl_5 133

II. Notre nouvelle méthode d'enrichissement isotopique en oxygène-17 : sous H_2^{17}O vapeur 135

II.1. ASPECTS EXPERIMENTAUX..... 135

II.1.1. Protocole expérimental..... 135

II.1.2. Mécanisme d'enrichissement isotopique en oxygène-17..... 140

II.1.3. Application au métaphosphate de sodium et au tripolyphosphate de sodium..... 143

A) Comparaison des méthodes sur le verre de métaphosphate de sodium : NaPO_3 .. 143

B) Enrichissement isotopique en oxygène-17 du trimétaphosphate de sodium cristallisé : $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 146

C) Enrichissement isotopique en oxygène-17 du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 150

D) Enrichissement isotopique en oxygène-17 du tripolyphosphate cristallisé $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 152

E) Le problème des oxygènes pontants en excès du tripolyphosphate de sodium vitreux enrichi en oxygène-17..... 156

(a) Rappel des résultats antérieurs..... 157

(b) $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ homogénéisé à différents temps de fusion..... 158

(c) $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ synthétisé avec Na_2CO_3 enrichi en oxygène-17 162

(d) Comparaison des séquences d'écho	164
(e) Utilisation d'un haut champ magnétique (18,8 T)	167
F) Evaluation de la présence d'hydroxyles résiduels	170
(a) Etude par RMN CPMAS $\{^1\text{H}\} \text{}^{31}\text{P}$	170
(b) Etude par RMN du ^1H	174
II.2. EXEMPLES D'APPLICATION : UNE METHODE D'ENRICHISSEMENT	
ISOTOPIQUE EN ^{17}O APPLICABLE A DE NOMBREUX COMPOSES	177
II.2.1. Application au verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5 - 60\text{NaPO}_3$	177
II.2.2. Application à des matériaux phosphates cristallisés	181
A) NbPO_5 et $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$	181
B) BiCd_2PO_6	187
II.2.3. Application à des matériaux autres que les phosphates	190
A) Le composé cristallin $\text{Bi}_2\text{W}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{5,95}$	190
B) Le carbonate et le niobate de sodium (Na_2CO_3 , NaNbO_3)	192
III. Conclusion	194

3- Etude structurale par RMN

Du système $x\text{Nb}_2\text{O}_5 - (100-x)\text{NaPO}_3$ 201

I. Caractérisation structurale des verres de phosphate par RMN	205
I.1. ASPECT BIBLIOGRAPHIQUE	205
I.2. SYNTHÈSE DES VERRES DE NIOBIOPHOSPHATE DE SODIUM	206
I.3. ETUDE PAR RMN DU PHOSPHORE-31	206
I.3.1. Conditions expérimentales	206
I.3.2. Résultats	207
I.3.3. Quantification	213
I.4. ETUDE PAR RMN DU NIOBIUM-93	216
I.4.1. Conditions expérimentales	217
I.4.2. Résultats	218
A) Spectres de composés cristallisés de référence	218
(a) Les sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$	219
(b) Les sites $\text{Nb}(\text{OP})_6$	224
(c) Les sites $\text{Nb}(\text{OP})_{6-x}(\text{ONb})_x$	224
B) Spectres RMN du niobium-93 des verres du système $x\text{Nb}_2\text{O}_5 - (100-x)\text{NaPO}_3$	230
I.5. ETUDE PAR RMN DU SODIUM-23	233
I.5.1. Conditions expérimentales	233
I.5.2. Résultats	234
I.6. ETUDE PAR RMN DE L'OXYGÈNE-17	238
I.6.1. Synthèse et enrichissement isotopique en oxygène-17	239

I.6.2. Conditions expérimentales.....	241
I.6.3. Résultats	242
A) Spectres statiques et MAS (9,4 et 18,8 T).....	242
B) Spectres 3QMAS et DQF-STMAS (9,4 et 18,8 T)	247
I.6.4. Attribution des différents sites oxygènes des verres de niobiophosphate de sodium.....	251
A) Utilisation de composés de référence.....	251
B) Détermination des paramètres quadripolaires	256
C) Echelle de déplacement chimique	258
I.6.5. Quantification des différents sites oxygènes	258
A) Déconvolution des spectres RMN à une dimension	260
B) Comparaison des quantifications obtenues par RMN du phosphore-31 et de l'oxygène-17.....	264
II. Synthèse de nos mesures RMN : modèle structural des verres de niobiophosphate de sodium	265
II.1. ANALYSES RMN DES DIFFERENTS NOYAUX	265
II.1.1. Relation entre les différents noyaux	265
II.1.2. XPS de l'O1s.....	267
II.2. MODELE STRUCTURAL	272
III. Conclusion.....	275
Conclusion	283
Annexe	289

Glossaire

2QMAS : Double Quantum Magic Angle Spinning

3QMAS : Triple Quantum Magic Angle Spinning

CPMAS : Cross Polarization Magic Angle Spinning

CSA : Chemical Shift Anisotropy

DQF-STMAS : Double Quantum Filter - Satellite Transition Magic Angle Spinning

DRX : Diffraction de Rayons X

HETCOR : HETeronuclear CORrelation

HMQC : Hetero-nuclear Multi-Quantum Correlation

INEPT : Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer

MAS : Magic Angle Spinning

MQMAS : Multiple Quantum Magic Angle Spinning

REAPDOR : Rotational-Echo Adiabatic Passage DOuble Resonance

REDOR : Rotational-Echo Double Resonance

RFDR : Radio-Frequency Dipolar Recoupling

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SPAM : Soft Pulse Added Mixing

STMAS : Satellite Transition Magic Angle Spinning

TRAPDOR : TRAnsfer of Population in DOuble Resonance

XPS : Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X

Introduction

Les matériaux vitreux inorganiques s'avèrent être de bons candidats pour les applications optiques, notamment dans le domaine des télécommunications.^{1,2,3} Parmi ces matériaux, les verres de phosphate ont un potentiel intéressant. En effet, ils sont caractérisés par une grande fenêtre de transmission, une bonne transparence dans l'ultraviolet, une faible constante thermo-optique. Pour les applications en optique non-linéaire, ils doivent aussi posséder un indice non-linéaire élevé. Les verres de phosphate contenant de l'oxyde de niobium dans leur formulation répondent à ce critère.^{4,5,6} Toutefois, l'amélioration de la réponse optique non-linéaire de ces verres nécessite une meilleure connaissance de leur structure afin d'améliorer leurs performances. Ce constat avait été dressé par L. Petit (Thèse Université de Bordeaux I, I.C.M.C.B., 2002) en conclusion de son mémoire de thèse. Elle avait en effet observé des propriétés optiques non-linéaires intéressantes pour des verres de borophosphate de niobium et de calcium. Mais la complexité de leur formulation n'avait pas permis de cerner le rôle structural spécifique du squelette niobioborophosphate. Notre travail de thèse a eu pour objectif de proposer un modèle structural pour des verres associant uniquement un réseau phosphate et de l'oxyde de niobium.

La RMN des solides est particulièrement bien adaptée à l'étude des verres de phosphate, notamment le noyau phosphore-31, qui d'une part est facilement observable (abondance naturelle de 100%), et d'autre part très sensible (rapport gyromagnétique élevé). C'est une des

¹ G.I. Stegeman, E.M. Wright, N. Finlayson, R. Zanoni, T. Seaton, *J. Lightwave Technol.* 6 (1988) 953.

² V.P. Gapontsev, S.M. Mtisin, A.A. Isineev, V.B. Kravchenko, *Opt. Laser Technol.* 14 (1989) 189.

³ A. Berthereau, Thèse Université de Bordeaux I, 1995.

⁴ T. Cardinal, Thèse Université de Bordeaux I, 1997.

⁵ E. Fargin, A. Berthereau, T. Cardinal, J.J. Videau, A. Villesuzanne, G. Le Flem, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 23 (1998) 27.

⁶ L. Petit, Thèse Université de Bordeaux I, 2002.

raisons qui ont conduit à un important développement méthodologique en RMN du ^{31}P .^{7,8,9} Ceci a permis une description très précise du squelette phosphate des réseaux vitreux. Par ailleurs, une description plus précise du réseau structural pourrait être apportée par l'analyse du noyau oxygène, en raison de sa position centrale dans la structure vitreuse. Malheureusement, la RMN de l'oxygène-17 se révèle être particulièrement difficile. En effet, l'isotope oxygène-17, le seul observable en RMN, a une abondance naturelle très faible (0,037%), ce qui nécessite généralement un enrichissement isotopique en ^{17}O . De plus, c'est un noyau quadripolaire ($I = 5/2$), engendrant un élargissement des résonances, qui se traduit très souvent par leur chevauchement sur le spectre de RMN. Cependant, grâce aux récentes avancées de la RMN des solides, aussi bien en instrumentation qu'en méthodologie, il est désormais possible de caractériser dans de bonnes conditions les différents sites oxygènes présents dans les verres de phosphate.^{10,11,12,13}

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans un double axe de recherche : l'application de la RMN de l'oxygène-17 à l'étude des verres de phosphate et la mise en oeuvre de nouvelles méthodologies en RMN des solides pour la caractérisation de ces matériaux. Ces deux démarches étant liées, nous les avons corrélées à chaque fois que cela était possible.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres. Au préalable, nous présenterons dans un chapitre d'introduction les verres de phosphate : leur nomenclature, leurs propriétés ainsi que l'état des connaissances acquises sur leur structure à partir des mesures RMN du ^{31}P .

⁷ C. Jäger, M. Feike, R. Born, H.W. Spiess, *J. Non-Cryst. Solids* 180 (1994) 91.

⁸ F. Fayon, Thèse, Université d'Orléans, 1998.

⁹ F. Fayon, I.J. King, R.K. Harris, J.S.O. Evans, D. Massiot, *C.R. Chimie* 7 (2004) 351.

¹⁰ M. Zeyer, L. Montagne, C. Jäger, *Glass Science and Technology* 75 (2002) 186.

¹¹ C.A. Click, B.R. Cherry, T.M. Alam, R.K. Brow, *Phosphorus Research Bulletin* 13 (2002) 101.

¹² M. Zeyer, L. Montagne, V. Kostoj, G. Palavit, D. Prochnow, C. Jaeger, *J. Non-Cryst. Solids* 311 (2002) 223.

¹³ M. Zeyer-Düsterer, L. Montagne, G. Palavit, C. Jäger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 27 (2005) 50.

✓ *Le premier chapitre* fait un rappel des bases théoriques de la RMN des solides. En particulier, les techniques que nous avons utilisées seront présentées. Nous aborderons ensuite les méthodes de haute résolution appliquées aux noyaux quadripolaires. Les séquences 3QMAS et STMAS seront détaillées afin d'expliquer comment leur efficacité peut être améliorée en incorporant le concept du SPAM, récemment proposé par Gan *et al.*¹⁴ Nous avons testé et comparé l'efficacité de quatre séquences, 3QMAS, STMAS, 3QMAS-SPAM et DQF-STMAS-SPAM, en les appliquant en oxygène-17 sur deux phosphates de niobium (amorphe et cristallisé). La dernière partie de ce chapitre concerne le découplage indirect J entre un noyau quadripolaire (⁹³Nb ou ²⁷Al) et le phosphore-31. Nous rappellerons le principe de la séquence de découplage CW, que nous avons optimisée à l'aide de deux composés cristallisés : un phosphate d'aluminium et un phosphate de niobium. Ensuite, nous avons appliqué une nouvelle séquence de découplage par impulsions permettant dans certains cas, que nous discuterons, d'améliorer l'efficacité du découplage J. Pour terminer, nous illustrerons, sur trois niobiophosphates cristallisés, les avantages de la méthode de découplage CW pour améliorer la résolution des spectres MAS du ³¹P.

✓ Seules deux méthodes d'enrichissement isotopique en oxygène-17 pour les verres de phosphate avaient été reportées jusqu'à maintenant, et au vu de leur complexité, nous avons été conduits à développer une nouvelle méthode d'enrichissement en ¹⁷O. *Le deuxième chapitre* débute par une présentation des différentes méthodes d'enrichissement isotopique en oxygène-17 mais aussi en oxygène-18. En effet, la méthode d'enrichissement isotopique en oxygène-17 que nous avons mise au point est inspirée d'une méthode utilisant de la vapeur d'eau enrichie en oxygène-18. Nous décrirons le protocole expérimental et détaillerons le mécanisme d'enrichissement isotopique en ¹⁷O sur un verre simple de phosphate de sodium. Différents aspects seront aussi examinés comme l'efficacité et la qualité (présence de groupement P-OH) de l'enrichissement en ¹⁷O. Un aspect important de ce travail a été de démontrer que l'enrichissement est homogène dans l'ensemble du matériau. Enfin, nous avons testé notre méthode sur des composés autres que les phosphates de sodium : des niobiophosphates (amorphes et cristallisés) mais aussi un autre oxyde (Bi₂W_{0,9}Nb_{0,1}O_{5,95}), ou encore des composés précurseurs comme Na₂CO₃ et NaNbO₃.

¹⁴ Z. Gan, H.T. Kwak, *J. Magn. Reson. A* 168 (2004) 346.

✓ *Le troisième chapitre* est consacré à la caractérisation structurale des verres de niobiophosphate de sodium du système $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ par Résonance Magnétique Nucléaire. L'ensemble des noyaux présents dans les verres ont pu être analysés par RMN. La RMN du ^{31}P permettra de décrire la nature des entités phosphates et d'en déduire la proportion des différents sites oxygènes constituant le réseau vitreux. Les environnements du niobium et du sodium seront analysés respectivement par RMN du ^{93}Nb et du ^{23}Na . Dans le cas du ^{93}Nb , très peu de données existaient dans la littérature sur ce noyau. Nous avons donc synthétisé des phosphates de niobium cristallins afin de pouvoir mesurer des déplacements chimiques, qui nous ont ensuite servis à interpréter les spectres mesurés sur les verres. Les différents types d'oxygènes seront identifiés, attribués puis quantifiés par RMN de l' ^{17}O . Les résultats obtenus sur les différents noyaux seront ensuite comparés et discutés. Nous confronterons également les résultats de la quantification des différents oxygènes obtenus à partir de la RMN du ^{31}P et de l' ^{17}O , mais aussi de l'XPS du niveau de cœur O1s. Une synthèse des résultats RMN, complétée de données bibliographiques obtenues à partir d'autres techniques spectroscopiques, nous permettra finalement de proposer un modèle structural pour ces verres de phosphate de niobium et de sodium.

Les verres de phosphate

Cette partie est consacrée à la présentation générale des verres de phosphate. Nous rappellerons dans un premier temps la nomenclature ainsi que la notation utilisées pour décrire les entités phosphates dans ces matériaux amorphes. Nous présenterons ensuite leurs propriétés et leurs applications. Dans un deuxième temps, nous montrerons l'apport de la Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore-31 pour la caractérisation structurale des verres de phosphate.

I. Les verres de phosphate : propriétés et applications

I.1. Nomenclature des phosphates

Les phosphates se définissent comme des sels contenant des anions tétraédriques avec à leur centre un atome de phosphore. Averbuch-Pouchot et Durif [1] proposent de classer les phosphates en quatre catégories :

- **Les monophosphates** (ou orthophosphates) sont constitués d'anions isolés PO_4^{3-} .
- **Les phosphates condensés** sont contrairement aux monophosphates, constitués d'anions PO_4^{3-} connectés entre eux par la création de liaisons P-O-P pour former des chaînes plus ou moins longues et/ou cycliques.

Les polyphosphates sont les anions PO_4^{3-} assemblés en chaîne. Les anions à courtes chaînes sont qualifiés d'oligophosphates. On discerne les diphosphates (ou pyrophosphates) $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, les triphosphates (tripolyphosphates) et les tétraphosphates (tétrapolyphosphates).

Les anions formant des cycles sont appelés cyclophosphates ou métaphosphates.

Dans les ultraphosphates, des tétraèdres PO_4 peuvent partager trois sommets avec d'autres tétraèdres. Signalons que cette même famille des phosphates condensés contient aussi les polyphosphates à longues chaînes, qui sont aussi appelés métaphosphates, dont la longueur de chaîne est théoriquement infinie (comme dans un cycle).

- **les adducts** contiennent deux types d'anions : le premier est un phosphate, le second peut être un carbonate, un chromate, un sulfate... Les apatites font partie de ce groupe.

- **les hétéropolyphosphates** sont des hétéropolyanions constitués d'enchaînements de tétraèdres PO_4 et d'un autre anion comme un tungstate ou un molybdate.

La nomenclature des phosphates reste imprécise. Par exemple, le terme métaphosphate est utilisé pour désigner des phosphates condensés à longue chaîne, mais aussi des phosphates cycliques, puisque les deux ont la même formule brute. Dans ce mémoire, nous conserverons la nomenclature usuelle, parce qu'elle est encore actuellement la plus utilisée dans la bibliographie.

I.2. Définition des sites Q^n

Les modèles structuraux des verres de phosphate sont issus des premiers travaux systématiques sur la chimie des phosphates réalisés par Van Wazer [2]. Ils ne sont pas très différents de ceux proposés pour les verres de silicate ou de borate, et sont basés sur des enchaînements de tétraèdres PO_4 liés par un ou plusieurs sommets. La notation Q^n est utilisée et correspond au degré de condensation de chaque tétraèdre PO_4 , où n est le nombre d'oxygènes pontants (P-O-P) portés par un tétraèdre [3]. Cependant, il devient difficile de définir le nombre d'oxygènes pontants lorsque des polyèdres de cations commencent à assurer la continuité du réseau vitreux conjointement avec les tétraèdres PO_4 . C'est pourquoi nous restreignons, dans ce mémoire, la définition des sites Q^n au nombre de tétraèdres PO_4 liés à un tétraèdre donné. D'après la nomenclature des phosphates, Q^0 représente donc les orthophosphates, Q^1 est soit un tétraèdre de pyrophosphate, soit une extrémité de chaîne, Q^2 est un milieu de chaîne, et Q^3 est un site de branchement dans les ultraphosphates. Les sites Q^4 n'existent pas dans les verres de phosphate en raison de la charge +5 du phosphore, plus élevée que celle des autres formateurs classiques de réseau vitreux (Si^{4+} , B^{3+} , Ge^{4+} , Al^{3+}). En effet, la pentavalence du phosphore a pour conséquence d'induire la présence d'électrons occupant des orbitales π sur les tétraèdres PO_4 . Dans P_2O_5 , les électrons π sont uniquement localisés sur une double liaison $\text{P}=\text{O}$. Par contre, pour les entités phosphatées provenant de la décondensation de P_2O_5 , ils sont plus ou moins délocalisés sur les liaisons non pontantes (P-O). La représentation schématique habituelle des entités Q^n est montrée sur la figure 1. Cette description ne tient pas compte de la délocalisation des électrons π .

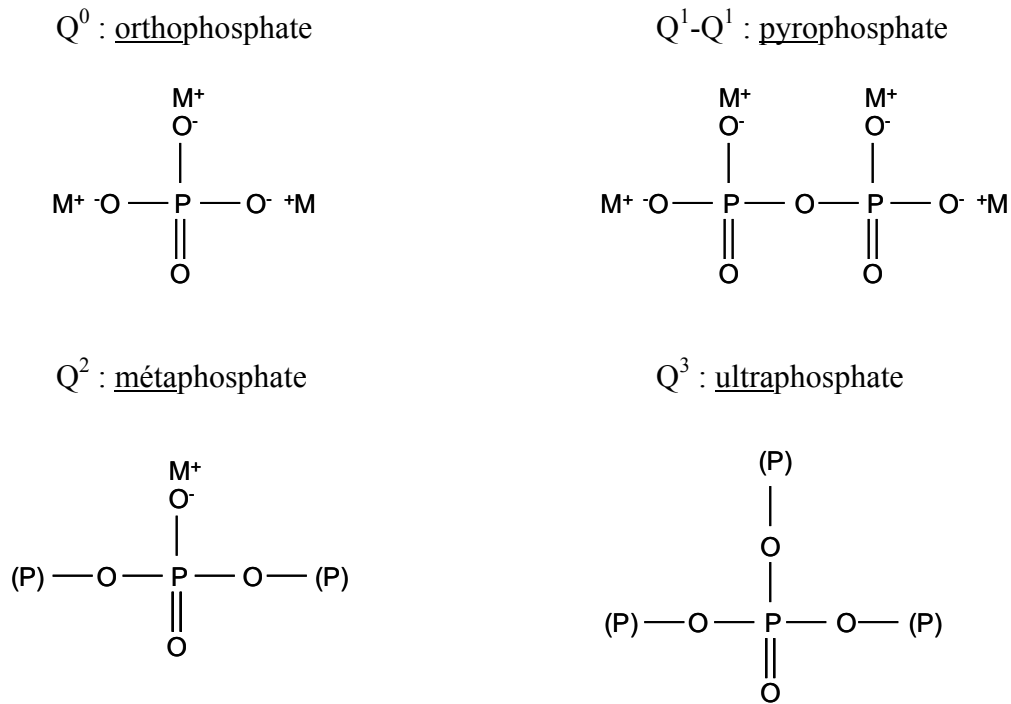


Figure 1: Description schématique des entités Q^n en ne tenant pas compte de la délocalisation des électrons π . M^+ est un cation monovalent, (P) représente un tétraèdre PO_4 .

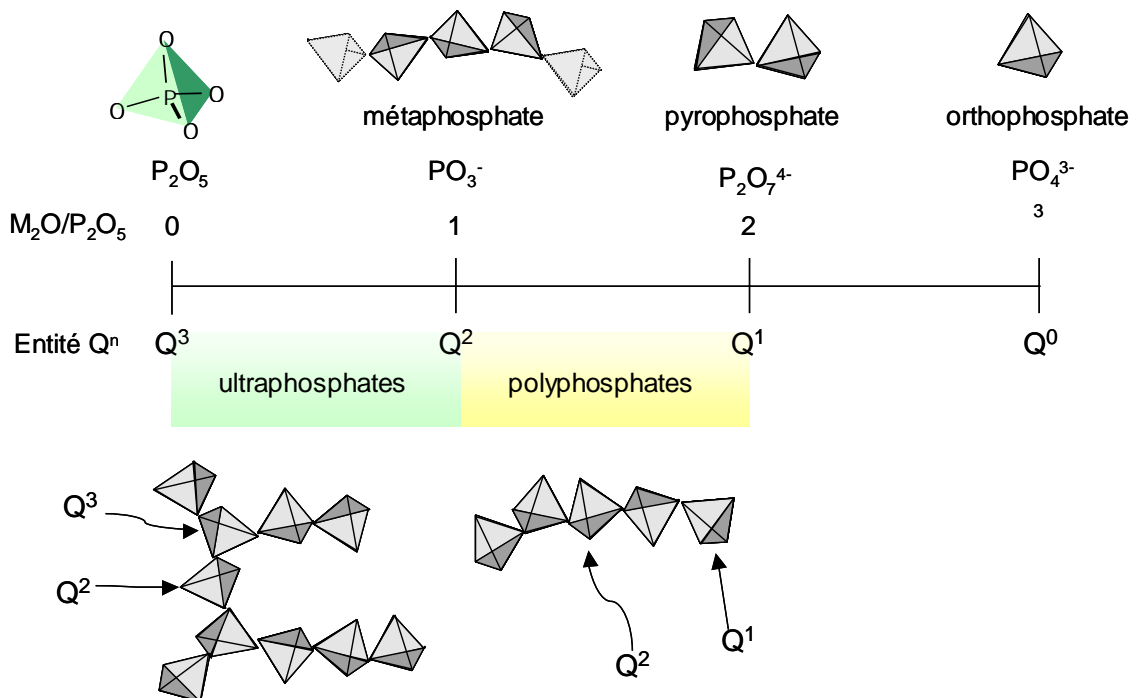


Figure 2: Domaines de composition des verres de phosphate et description des réseaux vitreux phosphate en fonction du rapport M_2O/P_2O_5 et des entités Q^n .

Quant à la figure 2, elle représente les domaines de composition des verres de phosphate en fonction à la fois du rapport M_2O/P_2O_5 et de la nature des entités Q^n servant à décrire les réseaux vitreux phosphate. Les enchaînements des tétraèdres PO_4 pour trois compositions caractéristiques (ortho, pyro et métaphosphate) ainsi que pour deux compositions intermédiaires (ultra et polyphosphates) sont aussi illustrés sur cette figure.

I.3. Propriétés et applications des verres de phosphate

L'utilisation des verres de phosphate dans l'industrie reste relativement marginale puisque la grande majorité des verres industriels est constituée d'au moins 70% de silice. L'explication réside dans la faible durabilité chimique des verres de phosphate [4] qui a beaucoup limité leur développement. A l'opposé, l'oxyde de silicium SiO_2 confère aux verres de silicate des propriétés remarquables (inaltérabilité, résistance aux chocs thermiques) et son abondance naturelle leur assure un bas prix de revient. On peut noter toutefois que les verres de phosphate de sodium, solubles dans l'eau, ont été fabriqués en quantités appréciables. De même, quelques applications très spécifiques comme celles qui demandent une résistance à l'acide fluorhydrique ou une bonne transparence dans l'ultraviolet font appel à des verres de phosphate insolubles. D'une manière générale, les verres de phosphate ont surtout fait l'objet d'études fondamentales visant une meilleure connaissance de leur structure et donc une meilleure compréhension de leur propriété [2, 5-8]. Cependant, de récents travaux ont montré qu'il était possible d'augmenter leur durabilité chimique tout en gardant une faible température de préparation [9-11], ce qui relance l'intérêt pour ces verres. Ainsi, de part leurs nombreuses propriétés, les verres de phosphate ont des domaines d'application très variés.

Citons en premier lieu, les verres des systèmes $PbO-Fe_2O_3-P_2O_5$ [12], $Na_2O-Fe_2O_3-P_2O_5$ [13] ou encore les verres d'oxy-nitride [14] qui sont utilisés comme **matrice de stockage des déchets radioactifs**. Ces verres de phosphate ne doivent en aucun cas s'hydrolyser, ni se dévitrifier lors d'une élévation de température et ils doivent posséder un haut pouvoir de stabilisation des particules radioactives pour le stockage de ces déchets. Par rapport au verre de stockage de référence, le borosilicate, le verre de phosphate $PbO-Fe_2O_3-P_2O_5$ présente plusieurs avantages : un taux de corrosion mille fois plus faible, une température de travail plus basse 100 à 250°C et une plus faible viscosité entre 800 et 1000°C [9].

Un deuxième domaine où les verres de phosphate sont très intéressants est celui des applications **biomédicales**. Les apatites (composition à base de $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$), sous forme vitreuses [15] ou vitrocéramiques [16], sont développées pour palier les défauts osseux du corps humain, en raison de leur composition similaire au minéral qui constitue l'os [17,18]. Les matériaux à base de phosphate de calcium sont également de bons candidats comme matériaux biorésorbables du fait de leur comportement vis-à-vis de la solubilité, depuis que celle-ci peut être contrôlée en modifiant leur composition chimique [19]. Ils peuvent alors être employés comme fils résorbables pour les points de suture ou encore pour la fixation de l'os avec un implant [20]. Ces propriétés de biocompatibilité ont motivé un nombre d'études extrêmement important sur cette famille de composés phosphatés.

Un troisième type d'application des verres de phosphate est celui des **scellements verre-aluminium pour l'électronique**. Par rapport à la plupart des verres de silicate, les verres de phosphate possèdent un **coefficient de dilatation thermique** 36 fois plus grand ($\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour les verres de silice [21] contre $\alpha = 18 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour les verres de phosphate [4]). Cette grande valeur du coefficient de dilatation est très importante pour les scellements parce que les deux matériaux à sceller doivent posséder des coefficients relativement proches. Par exemple, la plupart des connectiques de composants électroniques sont fabriquées avec des matériaux relativement denses tels que l'acier inoxydable, ce qui pose souvent des problèmes de poids, notamment pour les applications aérospatiales. Un gain de poids important peut être obtenu en remplaçant l'acier inoxydable par des alliages à base d'aluminium. Les verres de phosphate, pour les scellements entre des alliages à base de cuivre (utilisés comme contacts électriques) et d'aluminium, présentent des propriétés que ne possèdent pas les compositions à base de silicate. En particulier, le scellement doit avoir lieu à basse température ($< 525^\circ\text{C}$) pour éviter la fusion de l'alliage aluminium, et le verre doit posséder un fort coefficient de dilatation thermique pour s'adapter au métal, excluant ainsi tout risque de fracture qui pourrait se produire suite à l'apparition de contraintes différentielles [4, 22].

Les verres de phosphate peuvent aussi être utilisés dans les **lasers solides ou dans les systèmes optiques**. En effet, ils ont une **grande fenêtre de transmission et une bonne transparence dans l'ultraviolet** [23] et leur constante **thermo-optique** proche de zéro [24] se traduit par un indice de réfraction pratiquement indépendant de la température. L'avantage d'utiliser des matériaux vitreux inorganiques pour ce genre d'application réside dans la possibilité d'adapter les propriétés optiques en modifiant leur composition chimique. De plus,

ils sont faciles à élaborer et à mettre en forme, contrairement aux monocristaux. L'insertion d'ions de terres rares dans la matrice vitreuse phosphate permet d'augmenter considérablement leurs propriétés. Même si les verres de silicate sont les plus employés, les verres de phosphate sont également intéressants [25]. Ainsi, les verres de phosphate dopés au néodyme ont leur place dans les lasers de fusion à haute puissance (tel que le laser mégajoule LMJ qui doit servir à simuler des essais nucléaires) [26]. Les verres de phosphate co-dopés à l'erbium et à l'ytterbium offrent des possibilités significatives dans les domaines de la communication optique, des radars laser et en télémétrie [27].

Nous pouvons également mentionner :

- Les verres à base de phosphate de zinc caractérisés par une **température de transition vitreuse basse**, qui mélangés à des polymères, donnent des **composites verres-polymères** [28-31]. Ils sont utilisés dans l'élaboration de composants électroniques.
- Les verres de phosphate d'argent utilisés comme **conducteurs ioniques** de part leurs **propriétés électriques** [32, 33]. Cependant leurs applications sont limitées en raison d'une température de transition vitreuse et d'une tenue mécanique trop faible par rapport aux matériaux cristallins.

II. Les verres de phosphate : aspects structuraux

II.1. Caractérisation par RMN des solides

La caractérisation structurale de l'ordre local des verres de phosphate a été initialement réalisée essentiellement à l'aide des techniques de spectroscopies infrarouge [34, 35] et Raman [36], et la chromatographie en phase liquide [37, 38]. Ces techniques ont été supplantées depuis une dizaine d'années par la résonance magnétique nucléaire du phosphore-31, qui permet de décrire le réseau vitreux phosphate en termes d'enchaînements d'entités Q^n (*cf. I.2.*) [39].

La RMN du ^{31}P est particulièrement bien adaptée à l'étude des verres de phosphate. En effet, l'abondance naturelle de 100% de l'isotope ^{31}P et son rapport gyromagnétique élevé lui procurent une très bonne sensibilité, inférieure seulement à celle du proton. Une autre caractéristique favorable est son spin nucléaire $\frac{1}{2}$ évitant ainsi les complications dues aux effets quadripolaires. De plus, la gamme de déplacements chimiques très étendue en RMN du

^{31}P , résultant de la pentavalence du phosphore (les déplacements chimiques dépendent directement de la densité d'électrons π autour du phosphore), contribue à la bonne résolution des sites Q^n en RMN du phosphore-31. De même, le déplacement chimique d'un site Q^n donné dépend du champ électrostatique du cation associé (z/a^2 où z est la charge du cation et a son rayon ionique). Ainsi, la RMN du ^{31}P est capable de distinguer les différents cations reliés aux atomes de phosphore d'un même site Q^n : plus le champ électrostatique du cation est important, plus le déplacement chimique aura une valeur négative [40-42].

Récemment, l'analyse structurale des verres de phosphate à l'aide de cette technique spectroscopique est devenue encore plus attractive avec les développements qui sont apparus aussi bien en instrumentation qu'en méthodologie. Maintenant, l'étude de ces verres n'est plus limitée à une description de l'ordre local mais elle peut aussi décrire l'ordre à moyenne distance. Désormais, il est possible de déterminer la proximité spatiale des noyaux (via les couplages dipolaires) et par conséquent les connectivités dans le réseau vitreux.

A noter que la Résonance Magnétique Nucléaire n'est pas limitée au noyau phosphore-31. Ainsi, l'observation d'autres noyaux comme ^{27}Al [39], ^{207}Pb [43] ou ^{23}Na [44] peuvent permettre une meilleure description du réseau vitreux phosphate. De même, il existe des techniques complémentaires à la RMN. Ainsi, la spectroscopie de photo-électrons X (XPS) est un moyen de confirmer les hypothèses structurales obtenues par RMN, puisqu'elle permet de déterminer la proportion d'oxygènes pontants et non pontants [45,46]. La caractérisation du squelette phosphate peut également être complétée par celle des environnements cationiques à partir de techniques basées sur les rayons X ou les neutrons (absorption, diffraction, diffusion) [47-51].

La Résonance Magnétique Nucléaire étant la technique utilisée dans notre étude, nous décrirons dans un premier temps de manière générale l'état des connaissances sur les expériences employées en RMN du phosphore-31 pour les verres de phosphate. Nous présenterons ensuite les dernières avancées méthodologiques de la RMN du phosphore à l'état solide.

II.2. Apports récents de la RMN des solides

II.2.1. Expériences basées sur les couplages dipolaires

En raison de la bonne sensibilité du phosphore-31, de nouvelles techniques RMN sont souvent développées sur des phosphates cristallins [52, 53] et vitreux.

Deux types d'expériences RMN à deux dimensions ont été récemment décrites et sont aujourd'hui couramment employées pour étudier les connectivités entre les tétraèdres de phosphore dans les verres de phosphate. Ces deux expériences utilisent les couplages magnétiques via l'espace (couplages dipolaires) entre noyaux phosphores (couplages homonucléaires). Avec la séquence de recouplage RFDR (Radio Frequency Dipolar Recoupling) [54-56], les différentes unités structurales sont identifiées par leur déplacement chimique et leur proximité est sondée par les échanges d'aimantation par interactions dipolaires. L'utilité de cette technique pour l'étude des verres de phosphate a été démontrée pour la première fois par Jäger *et al.* en 1994 [55]. Ils ont montré que dans un verre d'ultraphosphate de sodium, les entités Q^2 et Q^3 sont connectées, et alternent régulièrement. La technique RMN du ^{31}P à double quanta est une autre approche qui permet également de sonder les distances entre deux noyaux phosphores par l'évaluation des interactions dipolaires. En effet, elle est basée sur des transferts de polarisation à deux quanta contrairement au RFDR qui est basée sur des expériences d'échange à zéro quanta. La RMN à double quanta du ^{31}P a été développée dans le domaine des phosphates cristallisés, puis amorphes par Feike *et al.* [52, 57]. Ils ont apporté des précisions aux résultats obtenus par RFDR puisqu'ils ont montré dans des verres d'ultraphosphate de sodium, qu'une partie des sites Q^2 n'est connectée qu'à d'autres sites Q^2 . Fayon [43] a utilisé ces deux techniques pour étudier des phosphates de plomb cristallisés et amorphes. La figure 3 présente les spectres du ^{31}P RMN RFDR et double quanta du verre $60\text{PbO}-40\text{P}_2\text{O}_5$.

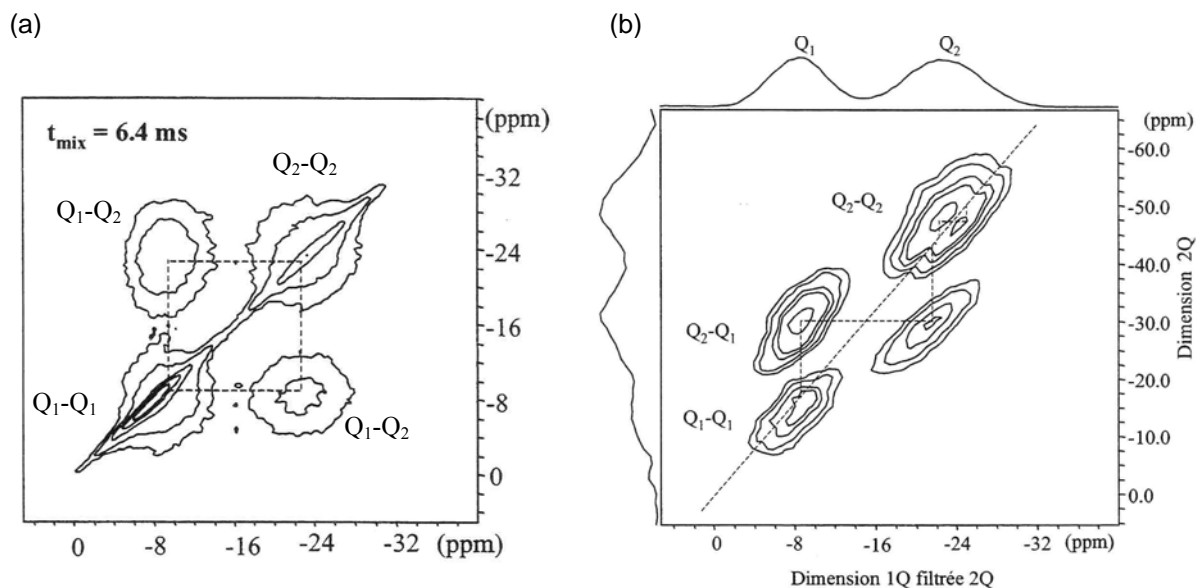


Figure 3: Spectres RMN du phosphore-31 du verre de composition $60\text{PbO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ (Fayon, 1998) : (a) RFDR (b) Double Quanta .

Les différents sites Q^n présents dans ce verre sont distingués par les deux techniques : les taches de corrélation sur la diagonale correspondent aux sites Q^1-Q^1 et Q^2-Q^2 tandis que les sites Q^1 et Q^2 corrélés entre eux sont localisés hors diagonale. Cependant, la méthode double quanta décrit plus finement la structure de ce verre. Sur la figure 3(b), la résonance à $(-24, -48 \text{ ppm})$ contient plusieurs contributions indiquant que le couplage Q^2-Q^2 dans la structure est un couplage entre sites inéquivalents. De même, les positions correspondant aux intensités maximales des pics de corrélation hors diagonaux diffèrent de celles des pics d'autocorrélation sur la diagonale. Cela signifie que les deux pics de corrélations notés Q^2-Q^1 sont différents. Pour décrire ces connectivités, la notation Q^n des verres de phosphate a été étendue à la notation $Q^{n,i,j}$ où i et j représentent les sites Q^i et Q^j connectés au site Q^n [58]. Ainsi, les notations $Q^{1,1}$ (sites Q^1 connectés à d'autres sites Q^1) et $Q^{1,2}$ (sites Q^1 connectés à des sites Q^2) correspondent respectivement à des dimères pyrophosphates et à des sites Q^1 de bout de chaîne. De même, il est possible de distinguer les sites Q^2 connectés à deux sites Q^1 ($Q^{2,11}$) des sites Q^2 de bout de chaîne ($Q^{2,12}$) et des sites Q^2 de milieu de chaîne ($Q^{2,22}$).

Il existe d'autres techniques pour étudier la structure des verres de phosphate. Comme précédemment, elles utilisent les couplages dipolaires mais cette fois-ci entre noyaux différents (couplages hétéronucléaires). Prabakar *et al.* ont réalisé des expériences RMN de polarisation croisée entre les noyaux sodium et phosphore sur des verres de phosphate de

sodium [59]. Les expériences CPMAS impliquant des noyaux quadripolaires ont été calibrées préalablement sur des phosphates cristallisés [61, 62]. La RMN CPMAS $^{23}\text{Na} \rightarrow ^{31}\text{P}$ consiste en un transfert de polarisation du noyau quadripolaire sodium-23 au noyau phosphore-31. La présence de signaux CPMAS met en évidence la proximité spatiale des cations sodium aux différentes entités Q^n présentes dans les verres de phosphate de sodium. Les spectres de RMN du ^{31}P enregistrés en MAS et en CPMAS $^{23}\text{Na} \rightarrow ^{31}\text{P}$ obtenus par Prabakar *et al.* sur ces verres sont présentés sur la figure 4.

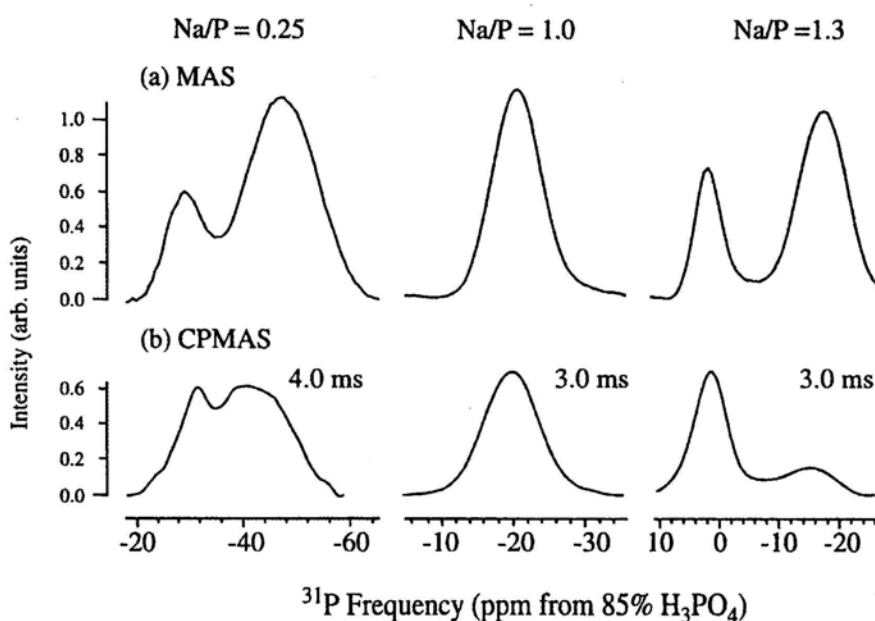


Figure 4: Spectres RMN (a) MAS du ^{31}P et (b) CPMAS $^{23}\text{Na} \rightarrow ^{31}\text{P}$ à 9,4T de trois verres de phosphate de sodium : un ultraphosphate ($\text{Na}/\text{P} = 0,25$), un métaphosphate ($\text{Na}/\text{P} = 1$) et un polyphosphate ($\text{Na}/\text{P} = 1,3$) (Prabakar, 2000).

Ils montrent que les cations sodium sont présents dans la seconde sphère de coordination des trois sites phosphore (Q^1 , Q^2 et Q^3). La corrélation des sodiums était attendue pour les sites Q^1 et Q^2 puisque ces ions alcalins peuvent s'associer avec les oxygènes non pontants. Par contre, la double liaison $\text{P}=\text{O}$ présente dans les sites Q^3 ne permet pas leur coordination. Ainsi, la CPMAS a permis de montrer que les sites sodium étaient proches des oxygènes de la double liaison $\text{P}=\text{O}$ dans les sites Q^3 [59]. Les expériences CPMAS enregistrées avec des temps de contact variables suggèrent par ailleurs que les oxygènes terminaux des liaisons $\text{P}=\text{O}$ peuvent être impliqués dans la coordination de cations comme le Zn^{2+} . Ceci a été confirmé par des

expériences de diffraction (neutrons et rayons X) dans des verres d'ultraphosphate de zinc par Hoppe [60]. Wenslow *et al.* ont quant à eux utilisé une expérience RMN $^{23}\text{Na}/^{31}\text{P}$ DAS/CP/MAS à deux dimensions pour décrire des verres de polyphosphate de sodium et de lithium [44].

II.2.2. Expériences basées sur les couplages scalaires J

Les expériences RMN basées sur les couplages via l'espace sont moins sélectives que celles basées sur les couplages via les liaisons chimiques (couplages scalaires ou couplages indirects J) pour déterminer la connectivité entre les différentes espèces Q^n constituant le réseau vitreux phosphate. C'est pourquoi, les plus récents développements méthodologiques tentent d'exploiter ces couplages scalaires. De nouvelles méthodes, dérivées de celles employées en RMN des liquides, sont apparues ces dernières années.

Des phosphates cristallisés ou amorphes ont été étudiés par Fayon *et al.* à l'aide de l'expérience INADEQUATE refocalisée, exploitant les couplages homonucléaires au travers des liaisons chimiques [63-65]. Ils ont montré que cette méthode était extrêmement efficace pour les composés phosphates et qu'elle permettait de déterminer sans ambiguïté les connectivités chimiques P-O-P entre les différents types de tétraèdres PO_4 . La figure 5 présente les spectres de RMN-MAS du phosphore-31 de verres de phosphate de plomb $x\text{PbO}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ utilisant la séquence INADEQUATE refocalisée. Pour le verre $x = 0,59$, les intensités des pics de corrélation Q^1-Q^2 et Q^2-Q^2 sont celles attendues pour des chaînes de phosphate de longueurs modérées (*cf.* Figure 5(a)). De plus, le pic Q^1-Q^1 met en évidence les connectivités via les liaisons chimiques de dimères pyrophosphates. Ce spectre indique la présence d'une distribution des tailles de chaînes dans le réseau vitreux et confirme ainsi les résultats obtenus à partir du spectre RMN-2QMAS du ^{31}P (*cf.* Figure 3(b)) [43]. Le spectre de RMN du verre $x = 0,66$ est composé principalement des corrélations Q^1-Q^1 et Q^1-Q^2 . Comme attendu, la résonance Q^0 correspondant aux groupes de phosphates isolés PO_4^{3-} , laquelle est mise en évidence sur le spectre RMN-MAS 1D du ^{31}P , n'est pas présente sur le spectre de RMN de corrélation 2D (*cf.* Figure 5(b)) [65].

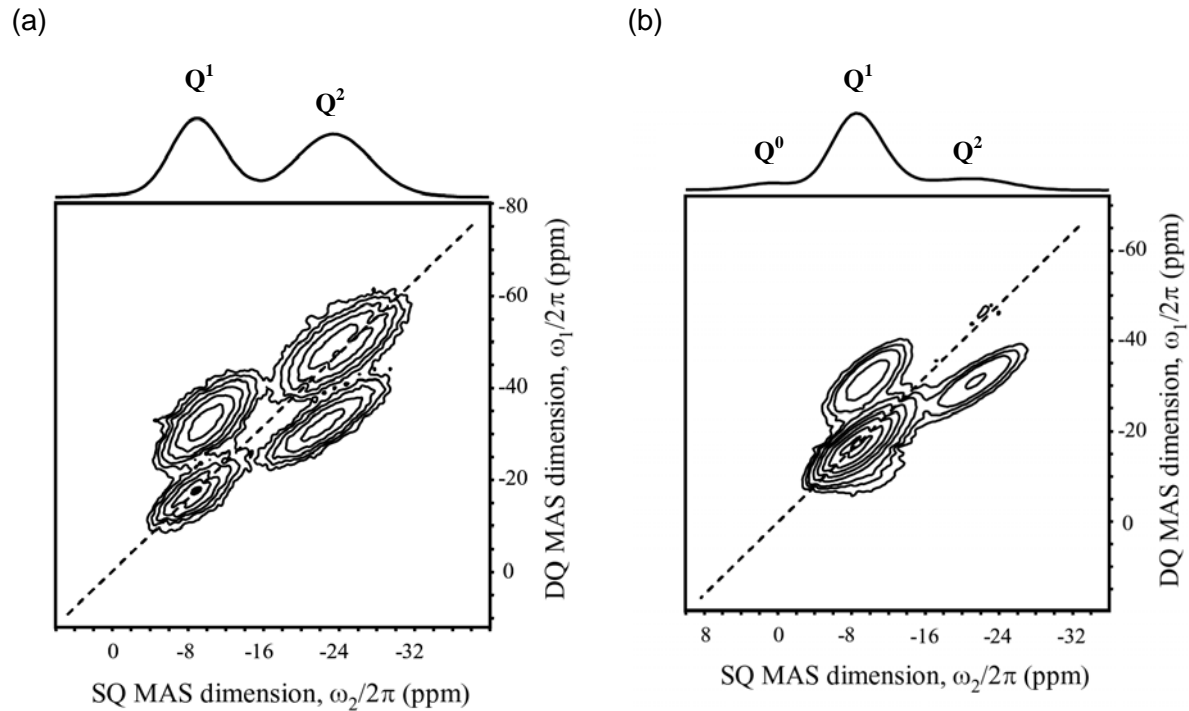


Figure 5: Spectre RMN-MAS du ^{31}P des verres (a) $59\text{PbO}-41\text{P}_2\text{O}_5$ (b) et $66\text{PbO}-34\text{P}_2\text{O}_5$ utilisant la séquence INADEQUATE refocalisée (Fayon, 2004).

Fayon *et al.* ont également établi une corrélation entre les distributions de couplage J et de déplacement chimique isotrope de ^{31}P pour ces verres de phosphate de plomb en utilisant des expériences 2D d'écho de spin [65]. Le spectre de RMN 2D d'écho de spin du ^{31}P enregistré sur le verre $66\text{PbO}-34\text{P}_2\text{O}_5$ a permis de résoudre les multiplets caractéristiques dus aux couplages $^2J(\text{P}-\text{P})$ (*cf.* Figure 6(A)). Les coupes des centres de gravité de chacune des résonances Q^n extraites de la dimension indirecte ω_1 sont montrées sur la figure 6(B). La corrélation des sites Q^1 et Q^2 dans la dimension indirecte ω_1 et MAS ω_2 présente respectivement des structures de doublet et de triplet. Pour le site Q^0 , une seule résonance est observée puisqu'il n'y a pas de couplage $^2J(\text{P}-\text{P})$ [65].

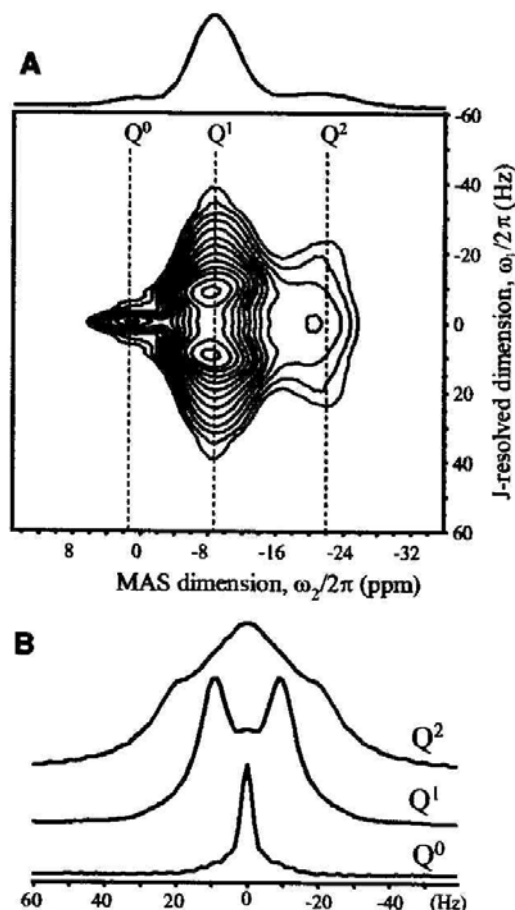


Figure 6: (A) Spectre RMN-MAS 2D d'écho de spin du ^{31}P (7 T ; 14kHz) du verre de composition $66\text{PbO}-34\text{P}_2\text{O}_5$. (B) Coupes du spectre RMN-MAS 2D d'écho de spin à -22 ppm pour les sites Q^2 (haut), à -8,7 ppm pour les sites Q^1 (milieu) et à 1,4 ppm pour les sites Q^0 (bas) (Fayon, 2004).

Les méthodes exploitant cette fois-ci les couplages scalaires J hétéronucléaires telles que l'INEPT (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer) et l'HMQC (Heteronuclear Multi-Quantum Correlation) ont été expérimentées sur des matériaux cristallins dont la berlinite (AlPO_4) [66,67].

Dans le cadre de notre étude sur des verres de phosphate de niobium, seule la technique double quanta a été utilisée puisque nous nous sommes principalement intéressés à la RMN de l'oxygène-17. Nous avons toutefois contribué au développement méthodologique de la RMN du phosphore-31 par la mise en évidence du couplage indirect J entre les noyaux ^{31}P et ^{93}Nb sur des composés cristallisés de niobiophosphate. Cet aspect sera développé dans le 1^{er} chapitre de ce manuscrit.

Références Bibliographiques

- [1] : M-T. Averbuch & Pouchot et A.Durif, '*Topics in phosphate chemistry*' (1996).
- [2] : J.R. Van Mazer, Vol.I, Ed. Interscience (1958).
- [3] : E. Lippma, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt, A. Grimmer, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (1980) 4889.
- [4] : Y.B. Peng, D.E. Day, *Glass technol.* 32(5) (1991a) 200.
Y.B. Peng, D.E. Day, *Glass technol.* 32(6) (1991b) 166.
- [5] : A.E.R. Westman, in: J.D. Mackenzie (Eds.), *Modern Aspects of the Vitreous State*, Butterworths, London, 1960, p. 63 (Chapter 4).
- [6] : Y. Abe, in: M. Grayson, E.J. Griffith (Ed.), *Topics in Phosphorus Chemistry*, vol. 11, Wiley, New York, 1983, p. 19.
- [7] : T. Kanazawa, *Inorganic Phosphate Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [8] : S.W. Martin, *Eur. J. Solid State Chem.* 28 (1991) 163.
- [9] : B.C. Sales, L.A. Boatner, *Science* 226 (1984) 45.
- [10] : R. Marchand, D. Agliz, L. Boukbir, A. Quémerais, *J. Non-Cryst. Solids* 103 (1988) 35.
- [11] : A. Le Sauzé, L. Montagne, G. Palavit, F. Fayon, R. Marchand, *J. Non-Cryst. Solids* 263&264 (2000) 139.
- [12] : B.C. Sales, L.A. Boatner, *J. Non-Cryst. Solids* 79 (1986) 83.
- [13] : D.E. Day, Z. Wu, C.S. Ray, P. Hirma, *J. Non-Cryst. Solids* 241 (1998) 1.
- [14] : A. Le Sauzé, thèse, Université de Rennes, 1998.
- [15] : Y. Abe, H. Hosono, M. Hosoe, S. Tsutsumi, *Proc. 1st Intern. Symp. Ceramics in Medecine*, Kyoto (1988), 1p. 181.
- [16] : J. Vogel, W. Holand, K. Naumann, *J. Non-Cryst. Solids* 80 (1986) 34.
- [17] : R.Z. Legeros, in: L. Teot (Ed.), *Le Tissu Osseux, Collection : Biologie de l'appareil locomoteur*, (1990).
- [18] : T. Yamamuro, L.L. Hench, J. Wilson, in: Handbook of Bioactive Ceramics, in: Takao (Ed.), *Bioactive Glasses and Glass Ceramics*, Vol I, CRC, (1990).
- [19] : K. Francks, I. Abrahams, J.C. Knowles, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 11 (2000) 609.
- [20] : L.L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1705.
- [21] : H. Scholze, in *Le Verre, Nature, structure et propriétés*, edited by institut du Verre, 1980.
- [22] : R.K. Brow, D.R. Tallant, *J. Non-Cryst. Solids* 222 (1997) 396.
- [23] : E. Kordes, N. Rieder, *Glastech. Ber.* 41 (1968) 41.
- [24] : D. Stachel, A. Schöpe, W. Götz, *Silikattechnik* 35 (1984) 172.
- [25] : J.H. Campbell, T.I. Suratwala, *J. Non-Cryst. Solids* 263-264 (2000) 318.
- [26] : G. Kurz, S. Bressan, *Schott info* 111 (1999) 16.

- [27] : V.P. Gapontsev, S.M. Mtisin, A.A. Isineev, V.B. Kravchenko, *Opt. Laser Technol.* 14 (1989) 189.
- [28] : S. Duquesne, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, *Phosphorus Research Bulletin* 10 (1999) 88.
- [29] : C.J. Quinn, G.H. Bell, J.E. Dickinson, in : Proceedings of the XVIth International Congress on Glass, vol. 4, 1992, p. 79.
- [30] : H.G. Beal, "Low temperature glasses for polymer melt blend", Proc. XVII Int. Congr. on Glass, Beijing, China, oct. (1) (1995) 174.
- [31] : J.E. Dickinson, *Chimica Chronica New Series* 23 (1994) 355.
- [32] : T. Minami, K. Imazawa, M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* 42 (1980) 469.
- [33] : M. Zgirski, J. Garbarczyk, S. Gierlotka, B. Palosz, M. Wasiucionek, J. Nowinski, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2141.
- [34] : K. Meyer, *J. Non-Cryst. Solids* 209 (1997) 227.
- [35] : A.M. Efimov, *J. Non-Cryst. Solids* 209 (1997) 209.
- [36] : J.J. Hudgens, R.K. Brow, D.R. Tallant, S.W. Martin, *J. Non-Cryst. Solids* 223 (1998) 21.
- [37] : C.R. Masson, in *Glass Sc. and Technol. Vol.4B*, Ed. Acad. Press (1990) p.313.
- [38] : B.C. Sales, J.U. Otaigbe, G.H. Beall, L.A. Boatner, J.O. Ramey, *J. Non-Cryst. Solids* 226 (1998) 287.
- [39] : R.J. Kirkpatrick, R.K. Brow, *Solid State Nucl. Mag. Res.* 5 (1995) 9.
- [40] : R.K. Brow, C. Phifer, G.L Turner, R.J. Kirkpatrick, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1287.
- [41] : T.M. Ducan, D.C. Douglass, *Chem. Phys.* 87 (1984) 339.
- [42] : L. Griffiths, A. Root, R.K. Harris, K.J. Packer, A.M. Chippendale, F.R. Tromans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 2247.
- [43] : F. Fayon, Thèse, Université d'Orléans, 1998.
- [44] : R.M. Wenslow, K.T. Mueller, *J. Non-Cryst. Solids* 231 (1998) 78.
- [45] : H.S. Liu, T.S. Chin, S.W. Yung, *Mater. Chem. and Phys.* 50 (1997) 1.
- [46] : R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* 194 (1996) 267.
- [47] : P.H. Gaskell, J. Zhao, P. Boden, P. Chieux, *J. Non-Cryst. Solids* 150 (1992) 80.
- [48] : U. Hoppe, *J. Non-Cryst. Solids* 183 (1995) 85.
- [49] : U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, D. Stachel, A. Barz, *J. Non-Cryst. Solids* 224 (1998) 153.
- [50] : L. Cervinka, I. Bergerova, M. Trojan, *J. Non-Cryst. Solids* 192-193 (1995) 121.
- [51] : A. Musinu, G. Piccaluga, *J. Non-Cryst. Solids* 192&193 (1995) 32.
- [52] : M. Feike, R. Graf, I. Schnell, C. Jäger, H.W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9631.
- [53] : S.H. Wang, S.M. De Paul, L.M. Bull, *J. Mag. Reson.* 125 (1997) 364.
- [54] : T.M. Alam, R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* 223 (1,2) (1998) 1.
- [55] : C. Jäger, M. Feike, R. Born, H.W. Spiess, *J. Non-Cryst. Solids* 180 (1994) 91.
- [56] : R. Born, M. Feike, C. Jäger, H.W. Spiess, *Z. Naturforsch A* 50 (1995) 169.

- [57] : M. Feike, C. Jäger, H.W. Spiess, *J. Non-Cryst. Solids* 223 (1998) 200.
- [58] : R. Witter, P. Hartmann, J. Vogel, C. Jäger, *Solid State Nucl. Mag. Res.* 13 (1998) 189.
- [59] : S. Prabakar, R.M. Wenslow, K.T. Mueller, *J. Non-Cryst. Solids* 263&264 (2000) 82.
- [60] : U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, D. Stachel, *J. Non-Cryst. Solids* 263&264 (2000) 29.
- [61] : C.A. Fyfe, K.T. Mueller, H. Grondey, K.C. Wong-Moon, *Chem. Phys. Lett.* 199 (1992) 198.
- [62] : C.A. Fyfe, K.T. Mueller, H. Grondey, K.C. Wong-Moon, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 13484.
- [63] : F. Fayon, G. Le Saout, L. Emsley, D. Massiot, *Chem. Commun.* (2002) 1702.
- [64] : F. Fayon, I.J. King, R.K. Harris, R.K.B. Gover, J.S.O. Evans, D. Massiot, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2234.
- [65] : F. Fayon, I.J. King, R.K. Harris, J.S.O. Evans, D. Massiot, *C.R. Chimie* 7 (2004) 351.
- [66] : D. Massiot, F. Fayon, B. Alonso, J. Trebosc, J-P. Amoureux, *J. Mag. Reson.* 164 (2003) 364.
- [67] : J.W. Wiench, M. Pruski, *Solid State Nucl. Mag. Res.* 26 (2004) 51.

Chapitre 1

Méthodologie en RMN des solides – Contribution

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide est une technique relativement récente, capable de fournir des informations à la fois sur l'aspect structural et sur la dynamique des matériaux. La RMN est à la base une technique d'investigation de l'ordre local autour des noyaux, même si on peut ensuite étendre l'échelle d'analyse en utilisant des méthodes basées sur les interactions dipolaires. Cette échelle d'analyse de l'ordre local résulte de la sélectivité de la technique. En effet, la RMN est basée sur la mesure de l'aimantation individuelle de chaque noyau. La richesse de cette méthode naît de sa complexité : un noyau subit à l'état solide un grand nombre d'interactions qui, si elles peuvent être séparées, sont porteuses d'un très grand nombre d'informations. C'est ce qui fait d'elle, une technique très performante pour la caractérisation des matériaux.

La RMN des solides est employée pour l'étude d'échantillons sous forme de poudres, constituées d'un ensemble de cristallites. Les orientations différentes de chacune de ces cristallites par rapport au champ magnétique leur confèrent des fréquences de résonance différentes. Par conséquent, les spectres de poudre sont constitués de résonances larges résultant de la superposition des contributions liées à chaque orientation des cristallites. Le manque de résolution de ces spectres de RMN complique de ce fait leur interprétation.

Toutefois, l'apparition de méthodes de haute résolution et notamment la technique de rotation à l'angle magique (MAS) [1-2], a permis l'obtention de spectres résolus. De ces spectres isotropes (uniquement dans le cas des noyaux de spin $\frac{1}{2}$) est extraite l'information

sur le déplacement chimique, conduisant ainsi à l'environnement local du noyau observé. Avec les progrès récents de la RMN des solides, autant d'un point de vue technique que méthodologique, il est désormais possible d'accéder à l'ordre à moyenne distance. Des informations plus spécifiques comme les connectivités entre noyaux (identiques ou différents) peuvent être obtenues à l'aide de séquences d'impulsions plus complexes.

Il est indispensable de distinguer les noyaux quadripolaires (spin $I > \frac{1}{2}$) des autres noyaux (spin $I = \frac{1}{2}$). En effet, pour les premiers, la méthode de rotation à l'angle magique (MAS) ne permet pas d'obtenir des spectres isotropes parce que les effets quadripolaires induisent des déplacements induits et des formes de raies complexes. Néanmoins, des techniques à deux dimensions couplées au MAS (MQMAS, STMAS) permettent d'accéder à des spectres de haute résolution. Dans ce cas, l'information structurale peut être obtenue à la fois à partir du déplacement chimique et des paramètres quadripolaires.

Dans un premier temps, après avoir introduit les notions de base de la RMN, nous nous attarderons sur les concepts et les méthodes qui nous ont été utiles pour caractériser nos phosphates de niobium.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux problèmes que nous avons rencontrés et qui ont été en partie résolus grâce aux développements méthodologiques de nouvelles techniques:

- Des problèmes de résolution et de sensibilité se sont présentés lors de notre étude sur des niobiophosphates (de sodium) amorphes et cristallisés par RMN de l'oxygène-17. La méthode classique 3QMAS s'est avérée inadaptée à l'acquisition de spectres sur nos composés en raison d'un temps d'acquisition long et d'une fenêtre spectrale insuffisante dans la dimension isotrope. L'utilisation de la méthode DQF-STMAS a permis d'obtenir des spectres de RMN de ^{17}O corrects. Nous avons cependant cherché à améliorer la sensibilité de ces expériences 3QMAS et DQF-STMAS. Pour cela, le concept du SPAM introduit par Gan nous a semblé intéressant. Après avoir au préalable présenté ces deux méthodes quadripolaires de haute résolution, nous verrons comment nous l'avons adapté et associé aux séquences 3QMAS et DQF-STMAS. L'amélioration de la sensibilité de ces séquences haute-résolution sera ensuite démontrée par comparaison des spectres RMN 3QMAS, 3QMAS-SPAM, DQF-STMAS et DQF-STMAS-SPAM de ^{17}O sur un phosphate de niobium cristallisé et vitreux.

- Des problèmes de résolution ont été observés sur les spectres MAS du phosphore-31 enregistrés sur des orthophosphates de niobium cristallins. En effet, les différents sites cristallographiques du phosphore déterminés par diffraction des rayons X (DRX) ne sont pas résolus en RMN du ^{31}P . De plus, ces composés présentent des spectres larges (largeurs à mi-hauteur ~ 1600 Hz), ce qui est surprenant pour des matériaux cristallisés. Nous montrerons que les noyaux de niobium voisins des phosphores sont à l'origine de ces élargissements, par l'intermédiaire du couplage scalaire $^2\text{J } ^{31}\text{P}-^{93}\text{Nb}$. Des expériences de découplage $\{^{93}\text{Nb}\} ^{31}\text{P}$ ont alors été examinées pour en cerner les limites, puis des améliorations seront proposées.

I. Concepts et méthodes RMN

I.1. Principe de la résonance magnétique nucléaire

I.1.1. Origine du phénomène de résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique d'absorption (ou d'émission), qui détecte les radiations électromagnétiques absorbées (ou émises) par les noyaux. Cependant, tous les noyaux ne sont pas observables en RMN : seuls ceux pourvus d'un spin nucléaire I (propriété quantique intrinsèque de toute particule) non nul sont actifs.

Ces noyaux ont la caractéristique de posséder, en plus d'un moment cinétique de spin I , un moment magnétique nucléaire μ car ils sont chargés électriquement (une charge électrique en mouvement engendre un champ magnétique autour d'elle-même). C'est l'existence de celui-ci qui est à l'origine du phénomène de résonance magnétique nucléaire. La relation définissant le moment magnétique nucléaire μ d'un spin est :

$$\mu = \gamma \cdot \hbar \cdot I \quad (1.1)$$

où γ est le rapport gyromagnétique nucléaire caractéristique du noyau considéré et \hbar la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$). Les noyaux peuvent ainsi être assimilés à de petits dipôles magnétiques et peuvent réagir à l'application d'un champ magnétique extérieur.

En l'absence de champ magnétique extérieur, tous les spins nucléaires sont dégénérés c'est-à-dire qu'il n'y a aucune différence d'énergie entre eux. Par contre, sous l'action d'un champ magnétique statique externe B_0 , ces spins nucléaires interagissent avec B_0 : c'est l'interaction Zeeman d'énergie totale $E = -\mu \cdot B_0$ [3] (cf. Figure 1). Ils vont s'orienter 'suivant' la direction de B_0 ou dans le sens 'opposé', avec cependant, toujours un petit excès de spins dans la direction du champ B_0 , ce qui augmente localement la valeur du champ magnétique appliqué. C'est cette répartition des populations de spins sur les $2I+1$ niveaux d'énergie Zeeman qui est à l'origine de la détection d'un signal RMN. En effet, la différence de population s'apparente à la différence d'énergie suivant la loi de Boltzmann :

$$N_\alpha / N_\beta = e^{\Delta E / kT} \quad (1.2)$$

où N_α et N_β représentent la probabilité que le spin soit dans l'état α ou β .

Cette loi désigne la place préférentielle des spins pour les niveaux de plus basse énergie.

L'énergie Zeeman correspondant aux $2I+1$ niveaux d'énergie possibles vaut :

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

avec m le nombre quantique magnétique ($m = I, I-1, \dots, -I$). Quelque soit le spin considéré, ces $2I+1$ niveaux d'énergie possibles sont équidistants, et la différence d'énergie entre les deux niveaux adjacents est proportionnelle à la fois au rapport gyromagnétique du noyau observé et au champ magnétique statique externe (cf. Figure 1) :

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (1.4)$$

C'est cette différence d'énergie qui pourra être absorbée par chacun des noyaux. Ainsi, plus les noyaux absorbent de l'énergie et plus ils seront sensibles, ce qui correspond aux noyaux avec un rapport gyromagnétique γ élevé.

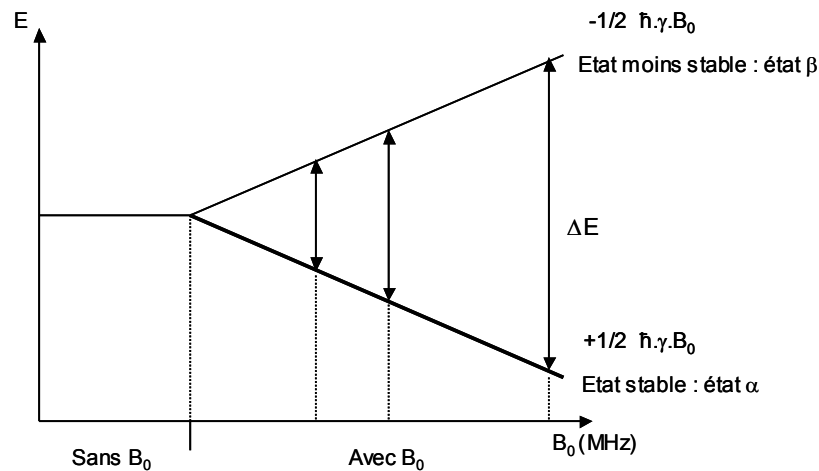


Figure 1: Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie d'un système de spins $1/2$ en fonction du champ magnétique statique externe B_0 : Effet Zeeman.

I.1.2. La RMN en mode pulsé

Afin d'accroître le signal RMN, l'utilisation de la RMN en mode pulsé, qui repose sur le phénomène de résonance, est incontournable de nos jours. En effet, elle permet d'augmenter le paramagnétisme nucléaire, difficile à détecter car masqué par le diamagnétisme électronique ($\sim 10^5$ fois plus élevé).

Le principe est d'induire des transitions entre les différents niveaux d'énergie Zeeman E_m par absorption d'un rayonnement électromagnétique. Pour cela, le système de spins est placé brutalement hors équilibre, par application d'un champ magnétique radiofréquence B_1 [4].

La figure 2 montre l'évolution de l'aimantation. A l'équilibre, l'aimantation nucléaire macroscopique \mathbf{M}_0 est parallèle au champ magnétique B_0 (cf. Figure2(a)). L'application d'une impulsion RF écarte l'aimantation nucléaire \mathbf{M}_0 de sa position d'équilibre. Cette aimantation nucléaire, notée \mathbf{M} , est animée d'un mouvement de précession autour de B_0 (cf. Figure2(b)). Le signal enregistré sera optimal lorsque l'aimantation \mathbf{M} se situe dans le plan transverse (plan xOy perpendiculaire à B_0 pour une durée d'impulsion $\pi/2$) (cf. Figure2(c)).

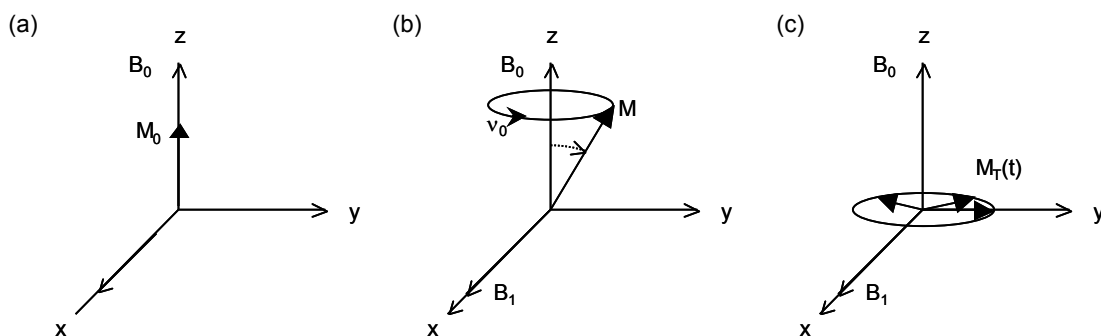


Figure 2: Evolution de l'aimantation avant (a) et pendant (b) l'application d'une impulsion radiofréquence ; (c) aimantation transférée dans le plan transverse (xOy) pour une durée d'impulsion $\pi/2$.

Les conditions de résonances correspondent à une fréquence de Larmor :

$$\omega_0 = \gamma \cdot B_0 \quad (\text{avec } \omega_0 = 2\pi \cdot \nu_0) \quad (1.5)$$

Les transitions induites entre deux niveaux voisins ($\Delta m = \pm 1$) sont alors permises [5]. Un champ RF plus important permettra d'induire des transitions entre des niveaux d'énergie non adjacents si les noyaux sont quadripolaires [6] (cf. Figure 3).

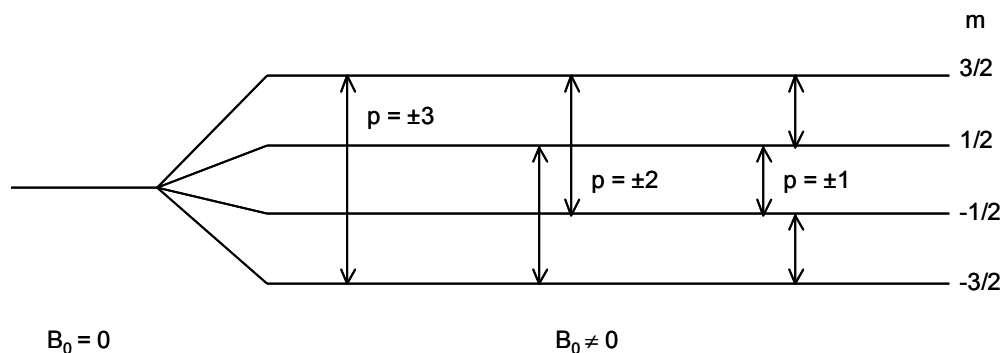


Figure 3: Niveaux d'énergie Zeeman et transitions possibles pour un noyau de spin 3/2.

Après l'impulsion RF, l'aimantation \mathbf{M} est ramenée vers sa position d'équilibre suivant \mathbf{B}_0 par des phénomènes de relaxation. Bloch [7] a introduit deux temps de relaxation distincts :

- T_2 , le temps de relaxation transversale (ou spin-spin). Il définit l'évolution de la précession dans le plan (xOy).

Le signal temporel transverse du retour à l'équilibre de cette aimantation est enregistré dans la bobine réceptrice / émettrice : c'est la FID (Free Induction Delay). En appliquant une transformée de Fourier de la FID (transformation de ce signal temporel en signal fréquentiel), on obtient le spectre RMN. L'évolution de la FID dépend des différentes interactions inhomogènes (comme nous le verrons plus loin) présentes dans le solide. Elle dépend aussi des interactions homogènes (mouvements moléculaires et flip-flop) qui conduisent à un élargissement des spectres.

- T_1 , le temps de relaxation longitudinal (ou spin-réseau). Il caractérise le temps de retour à l'équilibre de l'aimantation, le long de l'axe z .

Le temps d'attente, entre deux expériences successives, doit être suffisamment long ($D_1 \approx 3$ à $5 T_1$) pour que le système de spins soit totalement revenu à l'équilibre. C'est la condition nécessaire pour obtenir un spectre quantitatif.

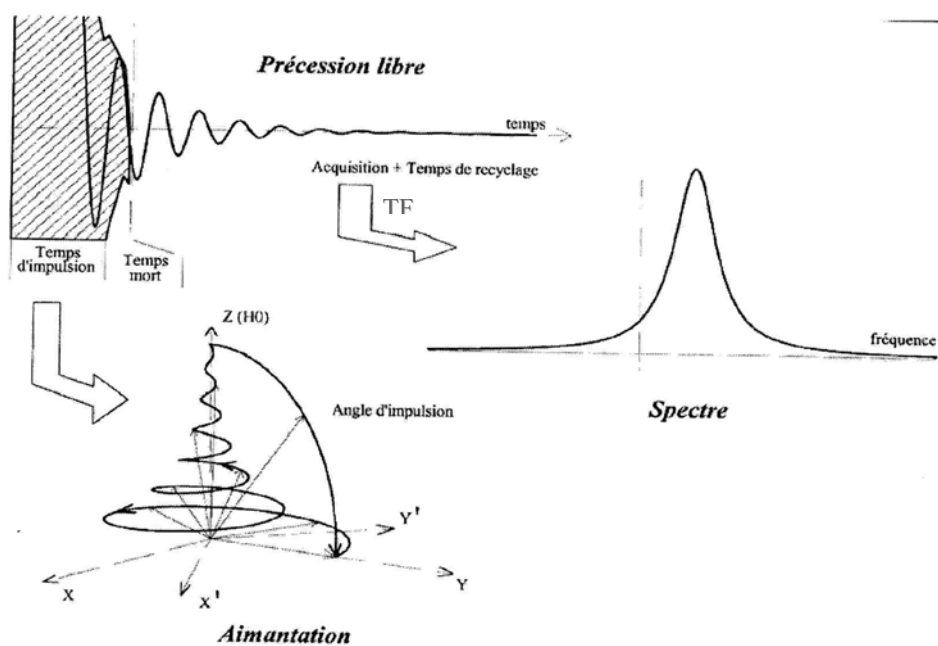


Figure 4: Représentation du déroulement d'une expérience de RMN.

A noter que pour obtenir un spectre avec un bon rapport signal/bruit, il faut accumuler plusieurs FID : pour n mesures, le rapport S/B augmente d'un facteur \sqrt{n} .

I.1.3. La RMN du solide : les interactions et le MAS

Selon l'environnement électronique du noyau observé, plusieurs types d'interactions sont rencontrés en RMN des solides [3, 8]. Le tableau 1 regroupe les interactions qui nous ont intéressées, à savoir l'interaction dipolaire, de déplacement chimique et quadripolaire. De même, l'interaction de couplage scalaire J est présente et a été mise en évidence malgré sa faible amplitude comme nous le verrons à la fin de ce chapitre. De même, les effets de ces interactions sur le spectre de RMN d'un échantillon de poudre seront détaillés dans la partie suivante (§I.2).

Interaction	Nature	Informations	Amplitude (Hz)	Dépendance du champ
Zeeman	Interaction champ magnétique B_0	Sélection du noyau	10^7 - 10^9	$\propto B_0$
Dipolaire	Interaction spin-spin à travers l'espace	Proximité spatiale, distances	~ 0 - 10^4	Indépendant
Déplacement chimique	Modification du champ magnétique par les électrons	Premier voisins, coordinence	~ 0 - 10^5	$\propto B_0$
Quadripolaire	Interaction du moment quadripolaire avec le gradient de champ électrique	Géométrie	~ 0 - 10^8	1 ^{er} ordre indépendant ^(a) 2 nd ordre $\propto 1/B_0$ ^(b)
Couplage indirect J	Interaction spin- spin à travers les électrons de liaison	Liaisons, distances	~ 0 - 10^3	Indépendant

(a) Les interactions quadripolaires au 1^{er} ordre sont moyennées par le MAS

(b) Les interactions quadripolaires au 2nd ordre sont partiellement moyennées par le MAS (facteur 3 à 4 sur l'interaction quadripolaire centrale)

Tableau 1: Interactions susceptibles d'être rencontrées en RMN du solide.

L'amplitude de l'interaction Zeeman (imposée par le champ magnétique statique B_0) est tellement importante, que toutes les autres interactions agissent comme des perturbations à celle de Zeeman (cf. Tableau 1). En fonction de leur ordre de grandeur, elles peuvent être classées en trois catégories :

- L'interaction de couplage indirect J qui est faible (~ 0 - 10^3 Hz). C'est la raison pour laquelle, elle est rarement observable directement dans les solides ;
- Les interactions dipolaire et de déplacement chimique qui ont des amplitudes intermédiaires (~ 0 - 10^4 - 10^5 Hz). Elles sont considérées comme des perturbations au 1^{er} ordre de l'interaction Zeeman ;
- L'interaction quadripolaire qui, dans nos études, constitue l'interaction la plus importante en amplitude (~ 0 - 10^8 Hz). Elle masque souvent les autres interactions puisque son amplitude est 100 à 1000 fois plus élevée. Cette interaction n'est plus négligeable par rapport à l'interaction Zeeman, c'est pourquoi elle doit être considérée comme une perturbation au 2nd ordre.

Toutes ces interactions ont un caractère anisotrope. Dans les liquides, les mouvements moléculaires dus à l'agitation thermique sont suffisamment rapides pour moyenniser ces interactions. Les spectres de RMN sont alors constitués de résonances fines. Ce n'est pas le cas dans une poudre, dans laquelle les cristallites qui la constituent sont orientées aléatoirement par rapport au champ magnétique statique \mathbf{B}_0 .

Il est alors nécessaire de définir deux référentiels :

- Le référentiel du laboratoire (LAB) : on suppose que le champ magnétique statique \mathbf{B}_0 est toujours appliqué suivant l'axe O_z d'un trièdre fixe ;
- Le référentiel propre de l'interaction (PAS) : il correspond à l'orientation d'une interaction dans un cristallite. Les angles d'Euler α , β , et γ permettent le passage du référentiel PAS au référentiel LAB.

Puisque la fréquence de résonance propre à un cristallite dépend des angles d'Euler, la somme des contributions de tous les cristallites engendre des résonances larges sur le spectre de poudre. Cet élargissement est dû à l'anisotropie de déplacement chimique et/ou du couplage dipolaire et/ou quadripolaire.

Chaque interaction est définie par une partie isotrope et une partie anisotrope qui dépendra des angles d'Euler. La fréquence ν d'une interaction peut s'écrire de la façon suivante :

$$\nu = \nu_{\text{iso}} + \nu_{\text{aniso}}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (1.6)$$

D'après cette relation, nous pouvons voir qu'il est possible d'obtenir des spectres de RMN isotropes, donc de haute résolution, par suppression du terme anisotrope $\nu_{\text{aniso}}(\alpha, \beta, \gamma)$ pour chacune des interactions.

La technique la plus couramment employée pour atteindre la haute résolution dans les solides est la rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) [1-2]. En effet, elle permet de moyenniser ou du moins de réduire les élargissements dus à certaines interactions, et conduit alors à une meilleure résolution spectrale. Le principe du MAS est de faire tourner l'échantillon autour d'un axe incliné par rapport à \mathbf{B}_0 d'un angle particulier de $\theta_t = 54,74^\circ$, appelé angle magique (*cf.* Figure 5) [1-2].

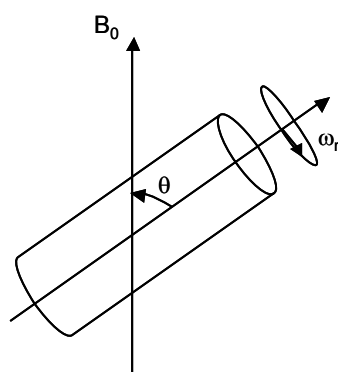
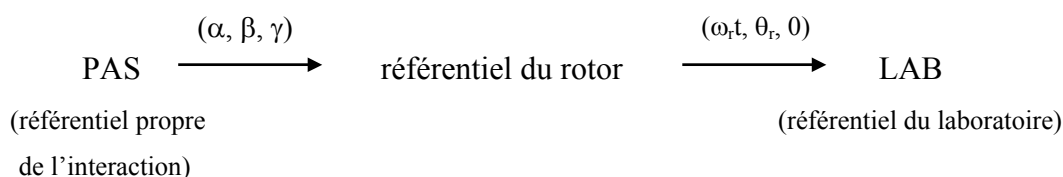


Figure 5: Rotation du rotor à une vitesse ω_r , autour d'un axe incliné d'un angle $\theta_r = 54,74^\circ$ par rapport à l'axe du champ magnétique statique B_0 .

Avec l'utilisation de la rotation à l'angle magique, il est nécessaire d'introduire un référentiel supplémentaire que l'on appellera référentiel du rotor. En effet, pour passer au référentiel du laboratoire (LAB), il faut effectuer deux changements successifs de référentiel :



En rotation rapide, la fréquence ν d'une interaction devient :

$$\nu = \nu_{\text{iso}} + \nu_{\text{aniso}}(\alpha, \beta, \text{ et } \gamma) \times (3\cos^2\theta_r - 1) \quad (1.7)$$

où θ_r est l'angle entre le champ magnétique B_0 et l'axe de rotation.

Le terme $(3\cos^2\theta_r - 1)$ s'annule pour un angle $\theta_r = 54,74^\circ$ et on obtient $\nu = \nu_{\text{iso}}$.

Cependant, seules les interactions faibles (dipolaire et de déplacement chimique) peuvent être moyennées par le MAS. L'interaction quadripolaire qui est une interaction forte, ne sera quant à elle que partiellement moyennée. De plus, l'obtention d'un spectre isotrope dans le cas de noyaux de spin $\frac{1}{2}$, dépend de la vitesse de rotation ω_r employée : elle doit être supérieure à l'amplitude des interactions (largeur des raies de résonance d'un spectre statique). Dans le cas contraire, des effets anisotropes résiduels se manifestent sur le spectre MAS par l'apparition de bandes de rotation espacées tous les ω_r .

La figure 6 montre un exemple sur le verre de tripolyphosphate de sodium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) qui contient deux sites phosphores différents. La résolution apparaît avec le spectre RMN-MAS du ^{31}P dont la vitesse de rotation est la plus élevée (cf. Figure 6(a)). Les résonances isotropes sont distinguées des bandes de rotation en enregistrant des spectres RMN-MAS avec des vitesses de rotation différentes. Elles correspondent aux résonances dont les valeurs de déplacements chimiques sont les mêmes quelque soit la vitesse de rotation utilisée.

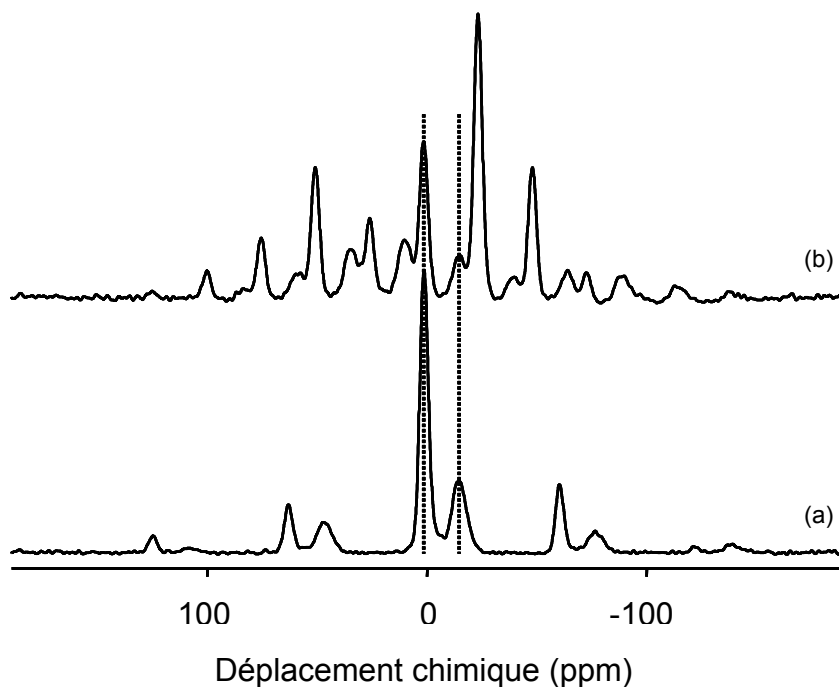


Figure 6: Spectres RMN-MAS du ^{31}P (9,4T) du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (a) à 10 kHz (b) et 4 kHz. Les résonances isotropes sont indiquées par les deux traits verticaux en pointillés. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 161,97 MHz, avec une sonde 4 mm.

I.2. Les effets des interactions

Précédemment, nous avons vu que les spins nucléaires étaient affectés en plus du champ magnétique statique \mathbf{B}_0 , par d'autres interactions. Afin de comprendre leurs effets sur les spectres de RMN, une description succincte de ces interactions sera faite d'un point de vue quantique. Rappelons que ces interactions sont considérées comme des perturbations de l'interaction dominante Zeeman. Seul, l'hamiltonien de l'interaction quadripolaire, interaction forte, sera développé jusqu'au 2nd ordre pour comprendre l'origine de la forme des raies.

I.2.1. Interaction de déplacement chimique

Lorsque le noyau se trouve en présence d'un champ magnétique \mathbf{B}_0 , le nuage électronique entourant le noyau génère un champ magnétique local \mathbf{B}_{ind} qui se superpose à \mathbf{B}_0 . Le noyau perçoit alors un champ magnétique plus important ou plus faible que le champ \mathbf{B}_0 . La différence est reflétée par le paramètre d'écran chimique σ . L'effet d'écran qui en résulte modifie la fréquence de résonance ν qui s'exprime selon la relation [9, 10] :

$$\nu = \nu_0(1-\sigma) \quad (1.8)$$

avec ν_0 la fréquence de résonance de Larmor ($\nu_0 = \gamma \cdot B_0 / 2\pi$).

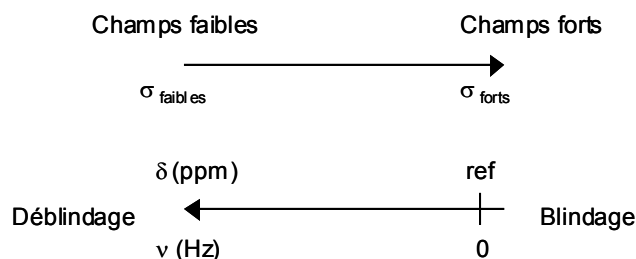
La fréquence de résonance d'un noyau donné dépend donc du champ magnétique statique B_0 et du paramètre d'écran σ . Cependant, cette fréquence montre des variations trop faibles (quelques centaines de hertz) par rapport à ν_0 . C'est pourquoi les signaux RMN sont caractérisés par le **déplacement chimique** (δ) exprimé en ppm (partie par million) :

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \times 10^6 \quad (1.9)$$

avec ν la fréquence de résonance mesurée expérimentalement et ν_{ref} la fréquence de résonance d'un échantillon de référence.

L'avantage d'adopter cette notation est qu'elle est indépendante du champ magnétique B_0 .

Le déplacement chimique isotrope est utilisé pour identifier les espèces chimiques. Il permet aussi d'apporter des renseignements sur la nature de la liaison chimique autour du noyau.



La figure 7 présente les spectres RMN-MAS du ^{31}P enregistrés à 2,34 et 9,4 T d'un verre de niobiophosphate de sodium. Cet exemple montre que le déplacement chimique est uniquement dépendant de l'environnement local du noyau. En effet, les trois résonances isotropes observées correspondent aux trois espèces présentes dans le verre : -20 ppm, -9 ppm et $+2$ ppm pour les sites $\text{Q}^2(\text{Na})$, $\text{Q}^1(\text{Nb,Na})$ et $\text{Q}^1(\text{Na})$ respectivement. Ces valeurs de déplacement chimique sont les mêmes quelque soit le champ B_0 appliqué. De plus, nous remarquons également que **l'augmentation du champ magnétique statique B_0 conduit à une meilleure résolution** c'est à dire à une meilleure séparation des résonances.

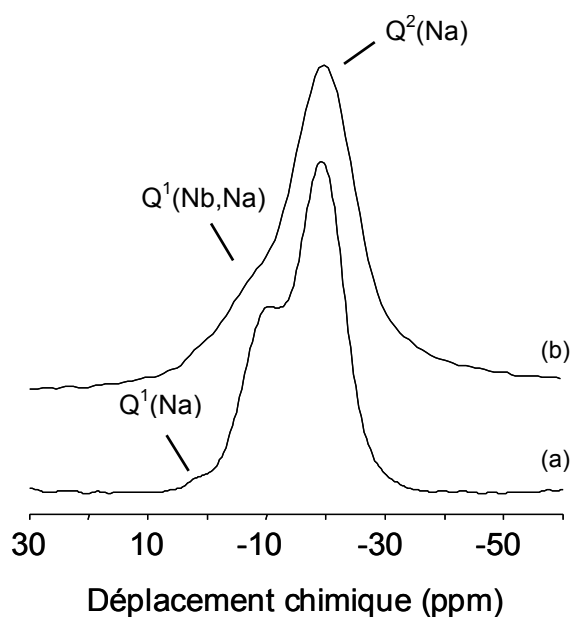


Figure 7: Spectres RMN-MAS du ^{31}P enregistrés (a) à 9,4 T (b) et 2,34 T du verre $6\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}94\text{NaPO}_3$. Spectres enregistrés sur ASX100 à la fréquence de Larmor de 40,53 MHz avec une sonde 7 mm, à la vitesse de rotation de 5 kHz et sur un AV400WB à la fréquence de Larmor de 161,97 MHz, avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz.

Par ailleurs, le déplacement chimique est dépendant de l'orientation de chacun des cristallites. C'est pourquoi, **le déplacement chimique est anisotrope**.

L'hamiltonien qui décrit l'interaction de déplacement chimique s'écrit [3] :

$$H_{CS} = \gamma I \sigma B_0 \quad (1.10)$$

L'orientation de chaque cristallite peut être exprimée par les angles α et β . La fréquence de la transition (m, m+1), en condition statique, vaut :

$$\omega_{CSA} = \omega_0 \sigma_{iso} + \omega_0 \sigma_{CSA} \frac{3\cos^2\beta - 1 + \eta_{CSA} \sin^2\beta \cos 2\alpha}{2} \quad (1.11)$$

avec :

$\sigma_{iso} = 1/3(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$ le déplacement chimique isotrope ;

$\sigma_{CSA} = \sigma_{33} - \sigma_{iso}$ l'étendue de l'anisotropie de déplacement chimique ;

$\eta_{CSA} = (\sigma_{22} - \sigma_{11}) / (\sigma_{33} - \sigma_{iso})$ le paramètre d'asymétrie (écart à la symétrie cylindrique : $\eta = 0$: $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ avec $0 \leq \eta \leq 1$).

La technique MAS (décrite au paragraphe I.1.3.) permet de moyennner l'anisotropie de déplacement chimique. En effet, sous l'effet de la rotation rapide la fréquence de la résonance devient :

$$\omega_{CSA} = \omega_0 \sigma_{iso} + \omega_0 \sigma_{CSA} \frac{3\cos^2\beta - 1 + \eta_{CSA} \sin^2\beta \cos 2\alpha}{2} \times \frac{(3\cos^2\theta_r - 1)}{2} \quad (1.12)$$

Pour $\theta_r = 54,74^\circ$, le terme $(3\cos^2\theta_r - 1)$ s'annule et $\omega_{CSA} = \omega_0 \sigma_{iso} = \omega_{iso}$. Si la vitesse de rotation ω_r est supérieure à $\omega_0 \sigma_{CSA}$, on obtient un spectre résolu. Dans le cas contraire, des bandes de rotation apparaissent.

L'anisotropie de déplacement chimique CSA (Chemical Shift Anisotropy) peut donner des informations complémentaires au déplacement chimique isotrope : des renseignements sur la géométrie des molécules à travers son asymétrie (forme de raie). Toutefois, **l'amplitude de l'anisotropie est proportionnelle au champ B_0** , ce qui est un inconvénient lorsque les

noyaux présentent une anisotropie importante comme le montre la figure 8. Le spectre RMN-MAS du ^{31}P enregistré à 2,34 T à une vitesse de rotation de 5 kHz (*cf.* Figure 8(a)), présente beaucoup moins de bandes de rotation que celui enregistré à un champ quatre fois plus important à une vitesse de rotation de 10 kHz (*cf.* Figure 8(b)). Il aurait fallu, à 9,4 T, tourner à 20 kHz pour obtenir un spectre analogue (d'un point de vue CSA) à celui réalisé à 2,34 T. Ainsi, l'utilisation de hauts champs nécessitera des vitesses de rotation de plus en plus importantes.

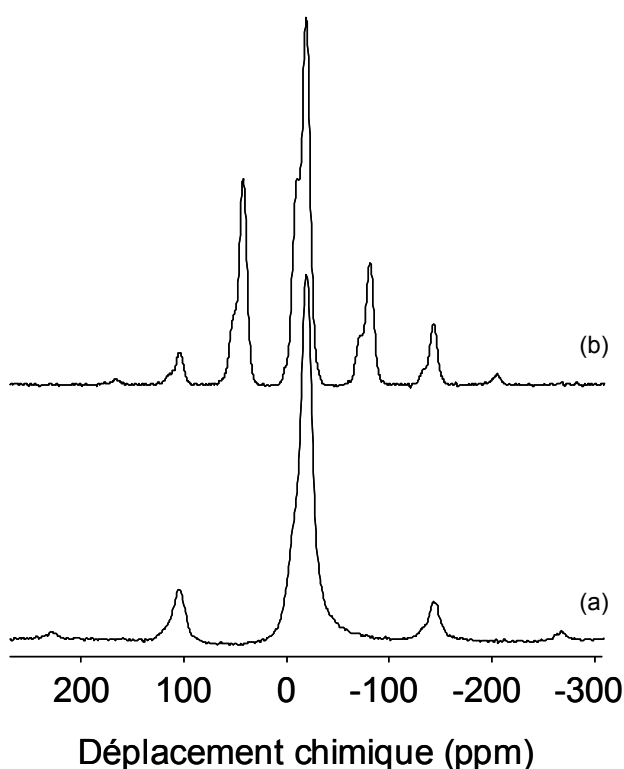


Figure 8: Spectres RMN-MAS du ^{31}P enregistrés à 2,34 T (a) et 9,4 T (b) du verre $6\text{Nb}_2\text{O}_5-94\text{NaPO}_3$. Spectres enregistrés sur ASX100 à la fréquence de Larmor de 40,53 MHz avec une sonde 7 mm, à la vitesse de rotation de 5 kHz et sur un AV400WB à la fréquence de Larmor de 161,97 MHz, avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz.

I.2.2. Interaction dipolaire magnétique

L'interaction dipolaire résulte du couplage entre les moments magnétiques nucléaires d'atomes voisins (identiques ou différents) : le noyau S crée à l'emplacement du noyau I un champ magnétique local s'ajoutant au champ magnétique \mathbf{B}_0 . Un seul angle est nécessaire pour définir cette interaction. L'angle β décrit l'orientation entre l'axe des deux noyaux (I et S) et le champ magnétique statique \mathbf{B}_0 (cf. Figure 9).

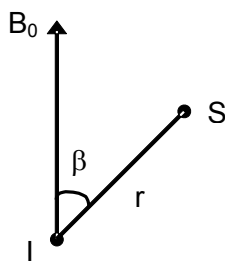


Figure 9: Orientation et distance des noyaux I et S par rapport au champ magnétique statique B_0 .

En condition statique, quelque soit la nature du couplage dipolaire (homonucléaire ou hétéronucléaire), la fréquence de la résonance est proportionnelle à [3] :

$$\omega_D \propto - \frac{\mu_0 \hbar \gamma_I \gamma_S}{4\pi r_{IS}^3} (3\cos^2\beta - 1) \quad (1.13)$$

avec r_{IS} : la distance entre les moments magnétiques des noyaux I et S ;

γ_I : le rapport gyromagnétique du noyau I ;

γ_S : le rapport gyromagnétique du noyau S.

D'après l'équation (1.13), l'amplitude de l'interaction dipolaire est définie par le terme :

$$d = \frac{\mu_0 \hbar \gamma_I \gamma_S}{4\pi r_{IS}^3} \quad (1.14)$$

Il correspond à la constante de couplage dipolaire (rad s^{-1}). Ainsi, l'amplitude de cette interaction dépend de la distance r_{IS} entre les deux noyaux I et S mais aussi de leur rapport gyromagnétique γ . On remarquera qu'elle est indépendante du champ B_0 .

La constante de couplage dipolaire vaut :

$$d \text{ (Hz)} = \frac{11,958 \times \nu_I \nu_S}{r_{IS}^3} \quad (1.14')$$

avec ν_I et ν_S les fréquences de Larmor des noyaux I et S respectivement à 2,34 T et r_{IS} la distance entre les moments magnétiques des noyaux I et S exprimée en Å.

En MAS, l'interaction dipolaire n'a aucun effet sur les formes de raies lorsque que l'échantillon est en rotation rapide : le terme $(3\cos^2\beta - 1)$ est modulé par le terme $(3\cos^2\theta_r - 1)$ qui s'annule pour $\theta_r = 54,74^\circ$.

Sachant que cette interaction est inversement proportionnelle à la distance entre les deux noyaux (r_{IS}^{-3}), il est alors possible d'accéder à leur *proximité spatiale*. Cependant, les méthodes permettant d'obtenir ces informations structurales sont toutes réalisées en rotation à l'angle magique. Or, nous avons vu précédemment que le MAS moyennait l'interaction dipolaire. Par conséquent, l'interaction dipolaire doit être réintroduite dans des conditions MAS par l'utilisation de séquences appropriées tel que le REDOR [11-13].

Deux sources d'informations peuvent être obtenues :

- L'évaluation des distances interatomiques (utilisation de séquences telles que le REDOR [11-13], TRAPDOR [14-16] ou encore le REAPDOR [17-18]) ;
- Les connectivités spatiales entre noyaux identiques (expériences de double quanta [19-22], RFDR [23-26]) ou entre noyaux différents (expérience HETCOR [27-28]).

I.2.3. Interaction de couplage scalaire J

L'interaction scalaire (appelée également couplage spin-spin ou couplage indirect J) résulte du couplage entre deux noyaux par l'intermédiaire des électrons de liaison. Elle se différencie du couplage dipolaire, qui elle, est une interaction à travers l'espace. Par conséquent, les deux interactions (scalaire et dipolaire) apportent des informations structurales complémentaires sur l'environnement proche du noyau étudié. On notera également qu'elles sont toutes les deux indépendantes du champ magnétique B_0 .

Le couplage scalaire entre un noyau S, chimiquement lié à un ou plusieurs autres noyaux I, entraîne une démultiplication des signaux de résonance : le spectre du noyau S, possédant une liaison covalente avec n noyaux I, se compose d'un multiplet constitué de $2nI+1$ composantes (I : valeur du spin). La figure 10 illustre l'effet du couplage indirect J sur le spectre de RMN du ^{31}P lorsque le phosphore-31 est couplé à n noyaux de spin $1/2$ (a) et n noyaux de spin $5/2$ (b). Pour cette simulation, nous avons considéré que tous les couplages étaient identiques, d'une valeur de 30 Hz. Dans le cas du couplage du ^{31}P avec des noyaux de spin $1/2$, nous observons sur le spectre deux, trois et quatre résonances pour respectivement un, deux et trois voisins. Malgré l'augmentation du nombre de composantes sur le spectre, l'élargissement résultant n'est pas conséquent (~ 100 Hz) (cf. Figure 10(a)). Par contre, lorsque le ^{31}P est couplé avec des noyaux de spin $5/2$, le nombre de composantes augmente fortement : on passe de 6 à 16 résonances pour respectivement un et trois noyaux couplés au ^{31}P (cf. Figure 10(b)). L'étendue spectrale est par conséquent plus importante, jusqu'à 500Hz pour trois voisins.

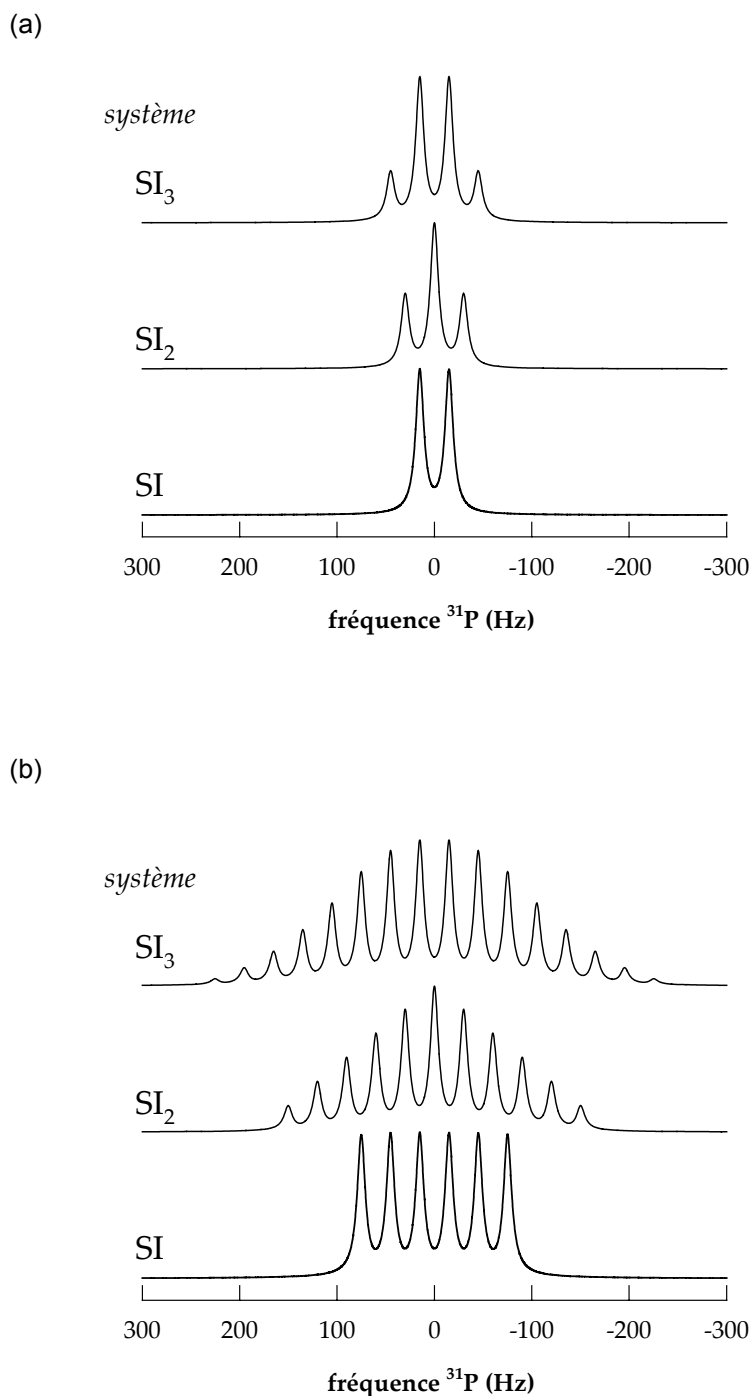


Figure 10: Simulation de l'effet du couplage indirect J entre (a) le phosphore-31 et n noyaux de spin $1/2$, (b) le phosphore-31 et n noyaux de spin $5/2$. La notation SI_n correspond à : S pour le ^{31}P , I pour le noyau couplé, et n pour le nombre de noyaux couplés. Les simulations ont été réalisées avec le programme SIMPSON, et un élargissement lorentzien de 20 Hz a été appliqué lors de la transformée de Fourier. Pour la simulation, le couplage J a été fixé à 30 Hz, le quadripolaire à $C_Q = 3$ MHz, pour une fréquence de Larmor de 104.5 MHz (^{27}Al à 9.4 T).

Dans le cadre de notre étude, nous avons été confronté à l'interaction scalaire J entre le ^{31}P et le ^{93}Nb ($I = 9/2$), qui était à l'origine des élargissements rencontrés sur les spectres du ^{31}P de composés niobiophosphates (*cf.* partie II.2.). Précédemment, nous avons pu voir au travers des simulations que les élargissements étaient d'autant plus importants que le ^{31}P était couplé à un noyau de spin élevé (*cf.* Figure 10). Nous n'avons pas réalisé la simulation du couplage J entre le ^{31}P et le ^{93}Nb de spin $9/2$ car cela s'avérait complexe à simuler. Cependant, nous pouvons calculer en fonction du nombre de noyaux ^{93}Nb couplés au ^{31}P , le nombre de composantes ($2nI+1$) qui seront présentes sur le spectre de RMN. Les résultats sont les suivants : 10 résonances pour un ^{93}Nb couplé au ^{31}P ,

19 résonances pour deux ^{93}Nb couplés et

28 résonances pour trois ^{93}Nb couplés.

Avec la présence de 28 résonances, nous nous attendons à ce que la largeur totale du spectre ^{31}P MAS soit de l'ordre de 1000 Hz. De plus, les couplages J entre le ^{31}P et plusieurs noyaux ^{93}Nb sont tous différents. Par conséquent, le spectre de RMN sera constitué de résonances se chevauchant, avec des positions différentes pour chacune d'entre elles, conduisant souvent à un large massif.

L'interaction scalaire J est couramment utilisée en RMN des liquides dans de nombreuses techniques à deux dimensions, tel que les séquences homonucléaires (COSY [29], TOCSY [30]) et hétéronucléaires (INEPT [31], HMQC [32]). Par contre, en RMN des solides l'observation de cette interaction est rare. En effet, de part sa faible amplitude (quelques dizaines de hertz), elle est dissimulée par les élargissements dus aux autres interactions (dipolaire, quadripolaire) d'amplitudes beaucoup plus importantes (*cf.* Tableau 1). Mais l'utilisation de cette interaction est toujours possible, que ce soit dans les matériaux cristallisés ou vitreux. Récemment, de nouvelles séquences inspirées de celles utilisées en RMN des liquides et basées sur l'utilisation de l'interaction scalaire J , permettent de déterminer les connectivités via les liaisons entre noyaux identiques (INADEQUATE [33-35]) ou différents (INEPT [36-39], HMQC [40-41]).

Dans la partie II.B de ce chapitre, nous montrerons qu'il est également possible d'éliminer l'effet de ce couplage J (multiplet) en utilisant des méthodes de découplage. En effet, la figure 11 montre l'élargissement causé par le couplage indirect J entre le noyau ^{31}P et le noyau ^{93}Nb dans le composé cristallin $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$: une résonance large est observée sur le spectre RMN-MAS du ^{31}P (spectre en pointillé). Lorsque l'on découple le niobium-93, le

spectre RMN-MAS du ^{31}P présente alors une résonance beaucoup plus étroite (spectre en trait continu).

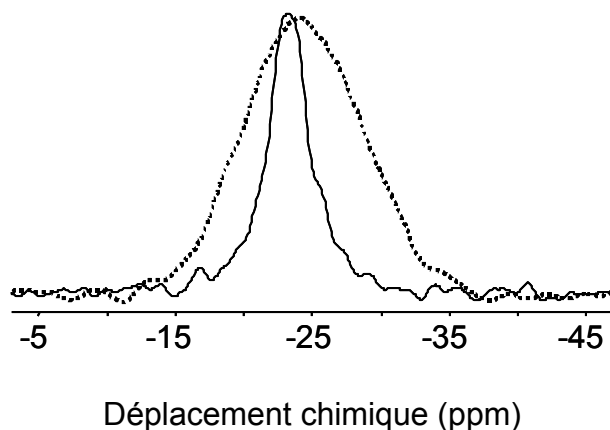


Figure 11: Spectres RMN-MAS du ^{31}P (traits en pointillés) et RMN-MAS découplé $\{^{93}\text{Nb}\}^{31}\text{P}$ (trait continu) du composé cristallin $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 161,9 MHz, avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz.

I.2.4. Interaction quadripolaire

Origine de l'interaction :

L'interaction quadripolaire est uniquement présente pour des noyaux ayant des spins $I > 1/2$. Ces noyaux, appelés « noyaux quadripolaires » et représentant les 3/4 des noyaux à spin non nul, possèdent en plus de leur moment dipolaire magnétique, un moment quadripolaire électrique (eQ). Ce moment quadripolaire électrique est dû à la distribution non sphérique des charges électriques composant ces noyaux, contrairement aux noyaux de spins $1/2$ qui ont une distribution sphérique (*cf.* Figure 12). Le gradient de champ électrique (eq) est déterminé par la distribution des charges des électrons.

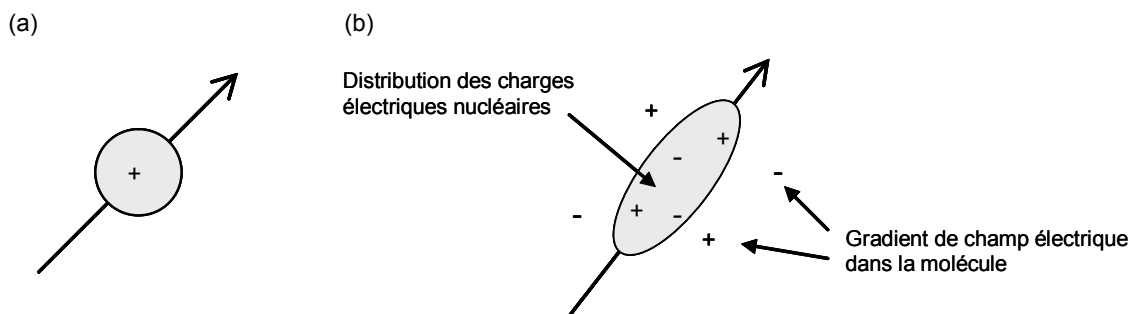


Figure 12: Comparaison d'un noyau de spin $1/2$ (a) et d'un noyau quadripolaire ($I > 1/2$) (b).

Le moment quadripolaire électrique d'un noyau I interagit alors avec le gradient de champ électrique créé par les charges environnantes (cortège électronique et atomes voisins) : c'est l'effet quadripolaire [42].

L'hamiltonien quadripolaire s'écrit sous la forme :

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} I \cdot V \cdot I \quad (1.15)$$

avec V le tenseur de gradient de champ électrique (EFG).

Paramètres caractéristiques :

➤ Le paramètre d'asymétrie :

$$\eta_Q = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad (1.16)$$

avec $0 \leq \eta_Q \leq 1$

Il caractérise l'écart à la symétrie cylindrique du tenseur de gradient de champ électrique. Ce paramètre d'asymétrie est très important car il est directement lié à l'environnement local du noyau.

Par convention $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$

et $V_{zz} = eq$: le gradient de champ électrique

La figure 13 représente les spectres de poudre calculés de la transition centrale pour différentes valeurs de η_Q . Une évolution de la forme de raie est observée selon la géométrie du tenseur de gradient de champ électrique.

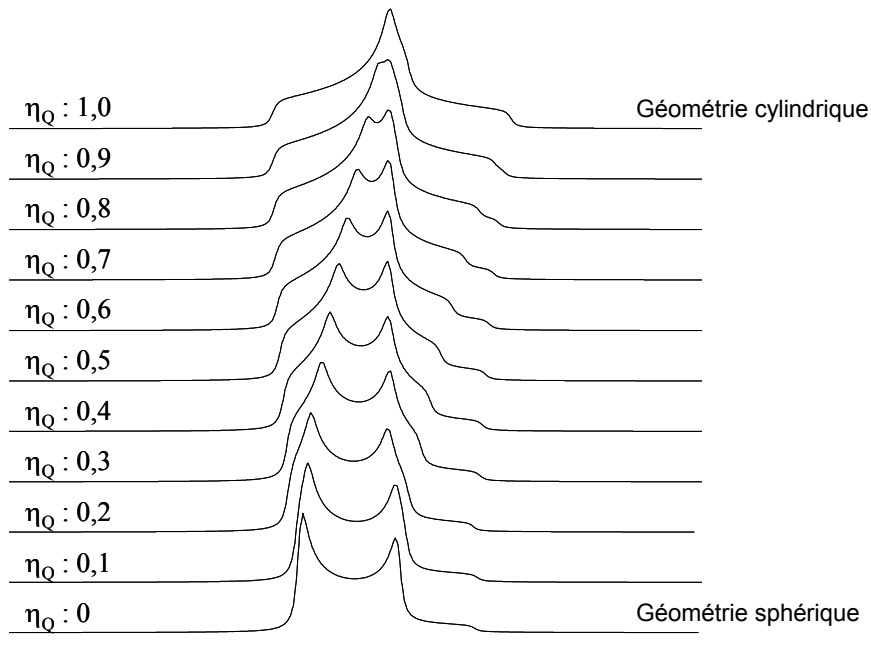


Figure 13: Formes théoriques de la transition centrale pour différentes valeurs de η_Q .

➤ La constante de couplage quadripolaire C_Q (MHz) :

Elle caractérise l'amplitude (MHz) de l'interaction quadripolaire. Elle est définie par :

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad (1.17)$$

L'interaction quadripolaire est le plus souvent décrite par cette constante de couplage quadripolaire (C_Q). Elle peut également être décrite par sa fréquence de couplage quadripolaire associée (ν_Q) :

$$\nu_Q = 3C_Q / (2I(2I-1)) \quad (1.18)$$

De même, le produit quadripolaire P_Q est un autre paramètre important. Il peut être déterminé directement à partir des spectres de haute résolution obtenus avec les techniques MQMAS ou STMAS. Il comprend l'influence à la fois du paramètre d'asymétrie et de la constante de couplage quadripolaire :

$$P_Q = C_Q(1+\eta_Q^2/3)^{1/2} \quad (1.19)$$

Amplitude de H_Q par rapport à H_z :

L'effet quadripolaire conduit à un **élargissement conséquent (ordre du MHz) et inhomogène des résonances**. De même, le spectre de RMN comprendra en plus de la transition centrale ($\pm 1/2$), des transitions satellites.

Afin de comprendre cet effet quadripolaire sur le spectre de RMN d'un échantillon de poudre, le développement de l'hamiltonien de l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre ne suffit pas. En effet, le développement uniquement au 1^{er} ordre ne permet pas de décrire la forme de raie observée expérimentalement, notamment l'élargissement de la transition centrale en MAS (*cf.* Figure 14).

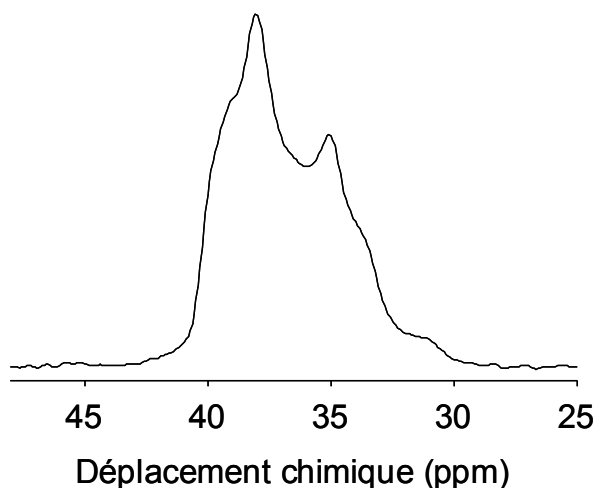


Figure 14: Spectre RMN-MAS de l' ^{27}Al de la berlinite enregistré sur un AV600WB (fréquence de Larmor de 156,3 MHz), avec une sonde 3.2 mm à la vitesse de rotation de 25 kHz.

Ainsi, il faudra réaliser un développement de l'hamiltonien de l'interaction quadripolaire jusqu'au 2nd ordre pour expliquer la forme de raie de la transition centrale.

Correction au 1^{er} ordre :

L'hamiltonien quadripolaire au 1^{er} ordre, pour un échantillon de poudre statique est :

$$H_{Q(1)} = \frac{e^2 q Q}{8I(2I-1)} [3\cos^2\beta - 1 + \eta_Q \sin^2\beta \cos 2\alpha] \quad (1.20)$$

La fréquence de la transition (m, m+1) résultante vaut :

$$\omega_{Q(m+1,m)} = (m + 1/2) (\omega_Q / 2) (3\cos^2\beta - 1 + \eta_Q \sin^2\beta \cos 2\alpha) \quad (1.21)$$

avec $\omega_Q = 3e^2 q Q / 2I(2I-1)\hbar$

Sous l'effet d'une rotation rapide, la fréquence de la résonance devient :

$$\omega_{Q(m+1,m)} = (m + 1/2) (\omega_Q / 2) (3\cos^2\beta - 1 + \eta_Q \sin^2\beta \cos 2\alpha) (3\cos^2\theta - 1) \quad (1.22)$$

D'après cette équation, la transition centrale (1/2, -1/2) n'est pas affectée : sa fréquence de résonance est nulle. Le calcul au 1^{er} ordre n'est donc pas suffisant, c'est pourquoi il faut pousser le calcul de l'hamiltonien quadripolaire jusqu'au 2nd ordre pour cette transition.

Correction au 2nd ordre :

D'une façon générale, la fréquence de résonance liée à l'interaction quadripolaire au 2nd ordre pour la cohérence (-m/2, m/2) et pour un cristallite en rotation rapide, peut être écrite sous la forme [43] :

$$\begin{aligned} \omega_{-m \leftrightarrow +m}^2 = & \frac{\omega_Q^2}{\omega_0} A_0(I,p) B_0^Q(\eta_Q) + \\ & \frac{\omega_Q^2}{\omega_0} A_2(I,p) B_2^Q(\eta_Q, \alpha_Q, \beta_Q) P_2(\cos\theta) + \\ & \frac{\omega_Q^2}{\omega_0} A_4(I,p) B_4^Q(\eta_Q, \alpha_Q, \beta_Q) P_4(\cos\theta) \end{aligned} \quad (1.23)$$

$$\text{avec : } P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$P_4(\cos\theta) = \frac{1}{8} (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$$

où : I est la valeur du spin ;

$p = 2m$ est l'ordre de la transition multi-quanta ;

θ est l'angle entre \mathbf{B}_0 et l'axe de rotation ;

α_Q et β_Q sont les angles polaires décrivant l'axe du rotor par rapport à l'interaction quadripolaire ;

η_Q le paramètre d'asymétrie quadripolaire ;

ω_Q la fréquence de couplage quadripolaire ;

ω_0 la fréquence de Larmor ;

P_2 et P_4 sont les polynômes de Legendre d'ordre 2 et 4 respectivement ;

Les termes $A_n(I, p)$ et $B_n^Q(\eta_Q, \alpha_Q, \beta_Q)$ se déduisent de ceux publiés dans la référence [43].

Le 1^{er} terme de cette équation (1.23) est indépendant de l'orientation du cristallite (α et β). Il correspond au déplacement quadripolaire induit (QIS), dont l'effet sera discuté plus loin, et qui est proportionnel à la fréquence ω_Q^2 / ω_0 ;

Le 2^{ème} terme est proportionnel au polynôme de Legendre d'ordre 2. Celui-ci est moyenné par la rotation à l'angle magique ;

Le 3^{ème} terme est proportionnel au polynôme de Legendre d'ordre 4. Celui-ci n'est pas moyenné par la rotation à l'angle magique et il est dépendant de l'orientation du cristallite (α et β). Le spectre de poudre sera alors élargi en raison des orientations différentes de chacun des cristallites présent dans l'échantillon.

La figure 15 représente l'évolution des polynômes P_2 et P_4 en fonction de l'angle θ . Nous pouvons observer que pour $\theta = 54,74^\circ$, le terme $P_2(\cos\theta)$ s'annule. Cependant, le terme P_4 ne s'annule pas pour cette valeur de θ . Ainsi, en rotation à l'angle magique, une partie anisotrope (réduite d'un facteur d'environ $P_4(\theta = 54,74^\circ)$) dépendant de l'orientation des cristallites par rapport au champ B_0 , est conservée. C'est cette partie qui est responsable de l'élargissement de la transition centrale en MAS (cf. Figure 14). Le spectre MAS d'un échantillon de poudre

conservera donc une forme de 2nd ordre. Une alternative au MAS pour éliminer ou du moins de réduire l'effet quadripolaire au 2nd ordre est d'augmenter le champ magnétique statique B_0 . En effet, d'après l'équation 1.23, la **fréquence de la transition centrale est inversement proportionnelle à la fréquence de Larmor**.

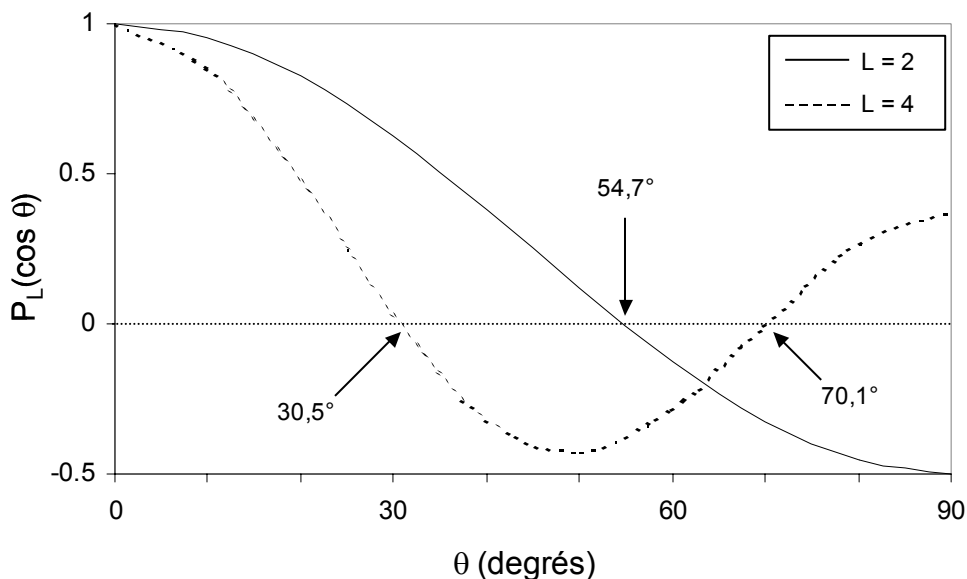


Figure 15: Polynôme de Legendre de degré 2 et 4 en fonction de θ (angle d'inclinaison du rotor).

L'influence au 1^{er} et 2nd ordre de l'interaction quadripolaire, pour un monocristal de spin 3/2, est schématisée sur la figure 16(a). Sans interaction quadripolaire, l'écart entre les différents niveaux d'énergie est identique. Il n'apparaît donc qu'une raie de résonance à ω_0 . Avec l'interaction quadripolaire, tous les niveaux d'énergie sont modifiés. La transition centrale n'est pas affectée par le 1^{er} ordre. Par contre, le 2nd ordre affecte la transition centrale et les transitions satellites (cf. Figure 16). Par conséquent, les résonances correspondantes à ces transitions ne sont pas situées à leur déplacement chimique isotrope (δ_{iso}) et le déplacement observé correspond à :

$$\delta_{obs} = \delta_{CS} + \delta_{QIS} \quad (1.24)$$

avec δ_{obs} : déplacement observé ;

δ_{CS} : déplacement chimique réel ;

δ_{QIS} : déplacement quadripolaire induit (QIS : Quadripolar Induced Shift).

Le nombre de transitions satellites observées sur le spectre de RMN est expliqué par la règle de sélection qui limite l'observation du signal aux seules transitions Zeeman adjacentes ($m, m+1$). Ainsi, seules $2I$ transitions sont observables, soit $2I$ raies de résonances. Le spectre de RMN est alors composé de la transition centrale ($m = \pm 1/2$) et de $(2I - 1)$ transitions satellites (*cf.* Figure 16(b)).

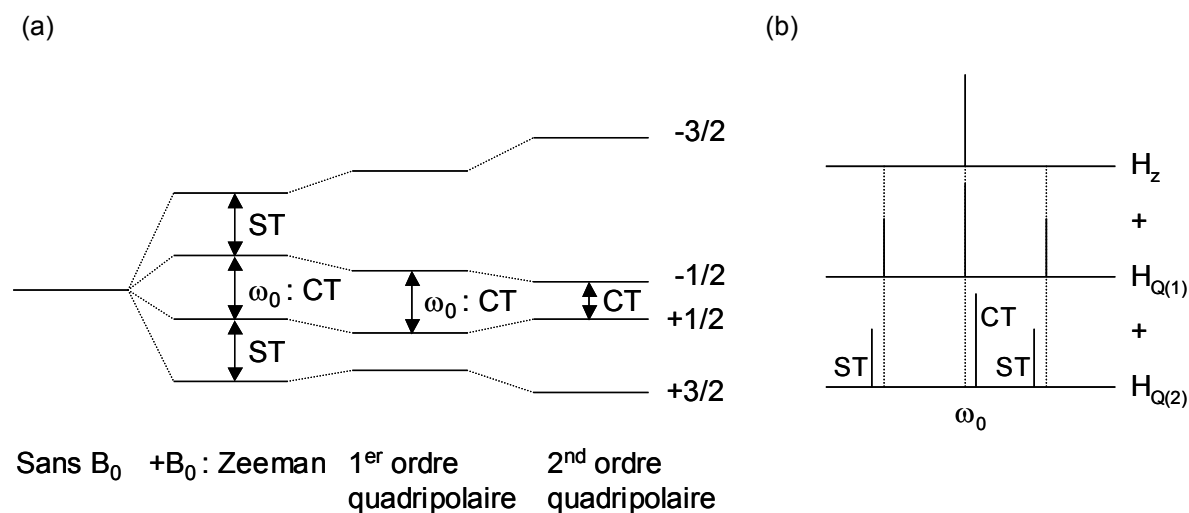


Figure 16: Effets de l'interaction quadripolaire sur (a) les niveaux d'énergie (b) et les résonances pour un cristallite de spin 3/2.

Par ailleurs, nous avons vu dans la partie I.1.3. que la vitesse de rotation devait être supérieure à l'amplitude de l'interaction pour la moyenner complètement. Malheureusement, la fréquence quadripolaire ω_Q est très supérieure à la vitesse de rotation et les transitions satellites donnent lieu à de très nombreuses bandes de rotation. Dans notre étude (^{17}O et ^{93}Nb), les transitions satellites ne sont pas facilement observables et nous nous intéresserons particulièrement à la transition centrale.

Illustration de l'interaction quadripolaire :

Pour illustrer cette interaction quadripolaire, nous avons pris pour exemple le verre de métaphosphate de sodium (NaPO_3). Ce verre, qui sera étudié dans le chapitre 2, contient deux sites oxygènes différents : les oxygènes pontants (P-O-P) et les oxygènes non pontants (P-O-Na).

En condition statique, toutes les contributions de chacune des interactions sont attendues, soit les contributions des interactions dipolaires, d'anisotropie d'interaction chimique et quadripolaires au 1^{er} et 2nd ordre (cf. §I.1.3.). Mais, dans le cas de l'oxygène-17, c'est essentiellement l'interaction quadripolaire au 2nd ordre (transition centrale) qui intervient, comme illustré sur la figure 17. En effet, le spectre RMN-Echo statique ¹⁷O du verre NaPO₃ enregistré à 9,4 T possède une forme caractéristique de couplage quadripolaire au 2nd ordre (cf. Figure 17). Le fait qu'il n'y ait pas d'élargissement supplémentaire dans notre cas rend cette technique, même en condition statique, intéressante car elle va permettre de séparer les sites P-O-P des sites P-O-Na. Ainsi, il est possible de réaliser la déconvolution spectrale et donc de déterminer les paramètres quadripolaires de chacun de ces sites soit :

- Le déplacement chimique réel δ_{CS} ;
- La constante quadripolaire C_Q ;
- Le paramètre d'asymétrie η_Q .

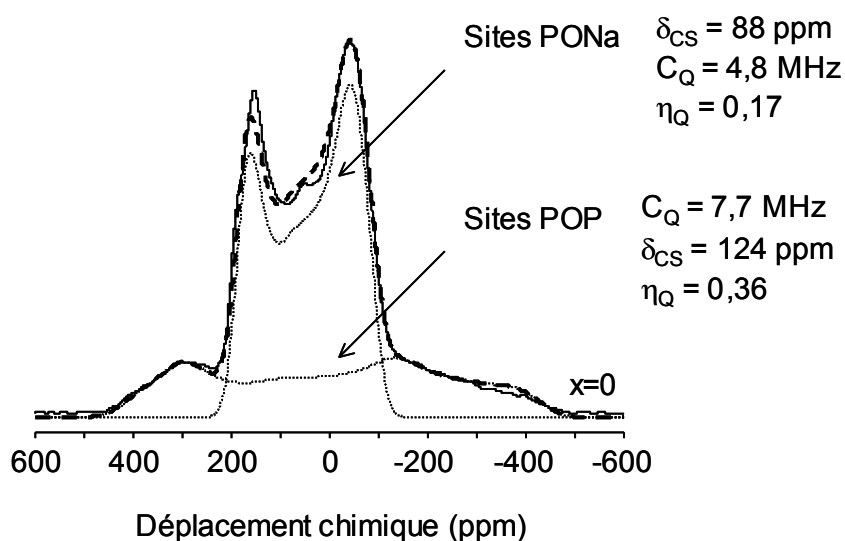


Figure 17: Spectre RMN-Echo statique de ¹⁷O effectué à 9,4 T du verre NaPO₃. La déconvolution spectrale montre deux sites oxygènes : sites P-O-P et sites P-O-Na. Traits en pointillés : spectres calculés ; trait continu : spectre expérimental. Spectre enregistré sur un AV400WB à la fréquence de Larmor de 54,2 MHz, avec une sonde 4 mm. Le nombre d'accumulation était de 28800 avec un temps de répétition de 1 s.

En rotation à l'angle magique, l'élargissement des résonances est seulement lié à la contribution quadripolaire au 2nd ordre. Les raies sont plus étroites d'un facteur 3-4 par rapport en condition statique, ce qui habituellement augmente la résolution. Malheureusement, dans le cas de notre échantillon, il est difficile de différencier les deux sites oxygènes attendus sur le spectre Echo MAS de ^{17}O enregistré à un champ magnétique B_0 identique parce qu'ils se superposent (*cf.* Figure 18(a)). Par contre, l'enregistrement d'un spectre à haut champ magnétique (ici 18,8 T) diminue la contribution quadripolaire au 2nd ordre. Rappelons que les effets quadripolaires au 2nd ordre sont inversement proportionnels au champ magnétique B_0 . Par conséquent, les résonances des deux sites oxygènes à 18,8 T sont quatre fois moins larges en ppm qu'à 9,4 T et présentent des formes de raies dont l'élargissement au 2nd ordre a pratiquement disparu (*cf.* Figure 18(b)). Dans ces conditions, il est donc plus aisé de distinguer les sites P-O-P des sites P-O-Na sur le spectre MAS à 18,8 T. A signaler que sur les spectres de RMN enregistrés en rotation à l'angle magique, le déplacement chimique réel (δ_{CS}) se lit directement sur le spectre de RMN : il correspond à la valeur située à gauche du pied de la résonance.

Il est à noter que l'élargissement quadripolaire au 2nd ordre pourrait encore être réduit par le facteur 24/7 pour les noyaux à spin 5/2 en employant la technique 1D DQF-SATRAS [43'].

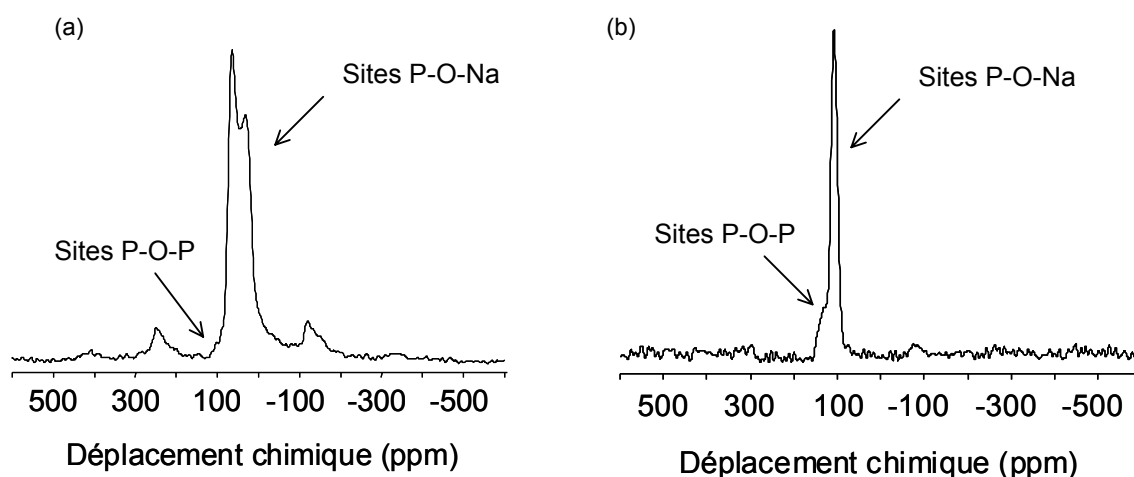


Figure 18: Spectres RMN-Echo MAS de ^{17}O effectués à 9,4 T (a) et 18,8 T (b) du verre NaPO_3 . Le nombre d'accumulation était de 512 avec un temps de répétition de 1 s pour le spectre enregistré à 9,4 T (AV400WB à la fréquence de Larmor de 54,2 MHz) avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz. Le nombre d'accumulation était de 128 avec un temps de répétition de 1 s pour le spectre enregistré à 18,8 T (AV800SB à la fréquence de Larmor de 108,4 MHz) avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 20 kHz.

I.3. Techniques RMN utilisées

Parmi les techniques que nous avons utilisées, seules deux seront décrites ici : la méthode des écho de Hahn et la méthode 2QMAS. Les méthodes 3QMAS et STMAS seront détaillées dans la partie suivante parce qu'elles font l'objet d'une étude pour augmenter leur sensibilité.

I.3.1. Séquence d'impulsion « Echo de Hahn »

La séquence d'Echo de Hahn [44] est utilisée pour résoudre le problème du temps mort (temps nécessaire pour passer de l'excitation à la détection) qu'on ne peut éviter après chaque impulsion RF. En effet, elle permet de récupérer tout le signal contrairement à une séquence à une impulsion, en effectuant un écho en fin de séquence. Cette méthode est surtout recommandée pour l'étude des noyaux quadripolaires qui présentent des résonances caractérisées par une large distribution en fréquence [45] : une FID courte correspond à une résonance large.

Il existe deux types d'enregistrement du signal : l'écho et le full écho. La séquence est la même dans les deux cas, seul diffère le point de départ de l'acquisition du signal. La séquence d'Echo de Hahn que nous avons utilisée est composée de deux impulsions, l'une à $\pi/2$ et l'autre à π , séparées d'un délai δ (de l'ordre de quelques dizaines de μs) (cf. Figure 19).

Dans le cas de la séquence d'écho classique, l'observation du signal commence au sommet de l'écho (aq(1) sur la figure 19), alors que dans la séquence de full écho, l'acquisition commence dès le début (aq(2) sur la figure 19). L'avantage de cette dernière par rapport à la séquence d'écho classique est d'augmenter le rapport signal sur bruit d'un facteur $\sqrt{2}$.

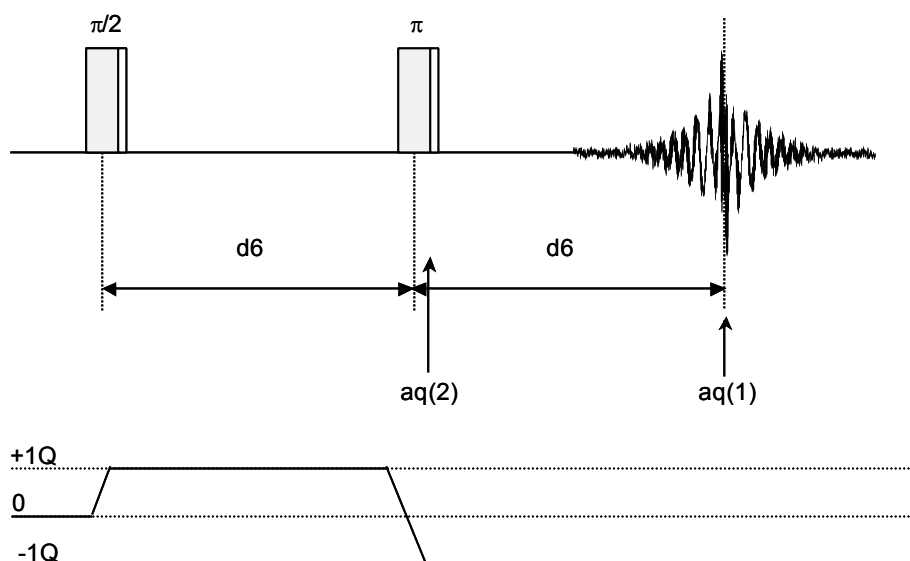


Figure 19: Schéma et chemins de cohérences de la séquence d'impulsions d'Echo de Hahn.

Le délai $d6$ est un paramètre important dans cette séquence. Une durée trop longue conduit à une perte de signal c'est-à-dire à une diminution du rapport signal sur bruit. Par contre, un délai trop court signifie également une perte de signal dans le cas du full écho car la FID sera tronquée au départ.

L'optimisation des impulsions est également essentielle pour l'obtention d'un spectre RMN correct. Dumazy [45] a montré que la séquence d'impulsion $\pi/2 - d6 - \pi$ favorise l'intensité du signal alors que la séquence d'impulsion $\pi/2 - d6 - \pi/2$ favorise la forme de raie. Quant à la séquence $\pi/4 - d6 - \pi/4$, elle donne une forme de raie similaire à celle enregistrée avec la séquence $\pi/2 - d6 - \pi/2$ mais le rapport signal sur bruit est nettement moins bon [45].

Nous avons choisi la séquence d'impulsion $\pi/2 - d6 - \pi$ pour nos expériences sur la RMN de l'oxygène-17 car la priorité est l'amplitude du signal en raison du faible signal du noyau ^{17}O (cf. Chapitre 2 et 3). Nous avons utilisée un champ RF faible, sélectif pour la transition centrale, dont la longueur de l'impulsion $\pi/2$ est définie par :

$$t_1(\mu\text{s}) = \frac{250}{(I + 1/2) \times \nu_{\text{RF}}(\text{kHz})} \quad (1.25)$$

I.3.2. Double quanta - Magic Angle Spinning (2Q-MAS)

C'est une technique qui permet de sonder les connectivités dipolaires entre noyaux de même nature et de spin $\frac{1}{2}$ [19-22]. De même, cette technique est employée dans la détermination des distances internucléaires entre les noyaux dans les matériaux cristallins.

Le principe est de réintroduire, mais de manière sélective, les interactions dipolaires (éliminées par le MAS) via des cohérences à double quanta. Ces transitions à deux quanta sont inobservables et elles n'existent que si les deux spins nucléaires sont proches spatialement. L'expérience se déroule de la façon suivante (*cf.* Figure 20) : tout d'abord, les cohérences 2Q sont excitées par une série d'impulsions afin de réintroduire le couplage dipolaire moyenné par la rotation à l'angle magique, puis elles évoluent durant le temps d'évolution t_1 avant d'être reconverties en cohérences zéro quantum à l'aide d'une série d'impulsions symétrique à celle utilisée lors de la création des 2Q. Enfin, après un délai, une impulsion de 90° transfère les cohérences 0Q en -1Q qui sont détectées durant le temps d'évolution t_2 .

Les spectres 2Q-MAS sont réalisés en utilisant la séquence Back to Back (BABA) [46] ou la séquence C7 [47] dont la description dépasserait le cadre de ce mémoire.

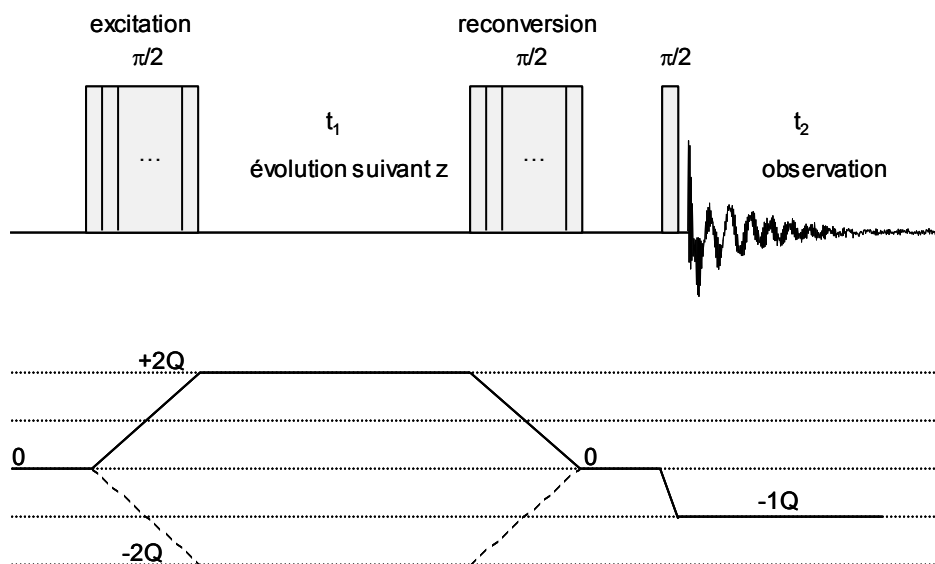


Figure 20: Séquence d'impulsions (A) et chemins de cohérences (B) de la séquence Back to Back (BABA).

La figure 21 montre un exemple de corrélation homonucléaire du noyau- ^{31}P réalisé sur le trimétaphosphate de sodium cristallin $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$. Ce composé, étudié dans le chapitre suivant, contient deux sites phosphores différents : un site phosphore noté P et un site phosphore situé sur un plan de symétrie noté Pm [48] (cf. Figure 21(a)). La proximité spatiale des différents sites Q^n présents dans ce phosphate cristallisé est établie à l'aide d'un spectre 2QMAS du ^{31}P (cf. Figure 21(b)). Les sites Q^n de même nature corrélés entre eux (dans ce cas, les sites P) sont localisés sur la diagonale. Les sites Q^n de nature différente sont situés hors diagonale : ici, les sites Pm connectés aux groupes P [49].

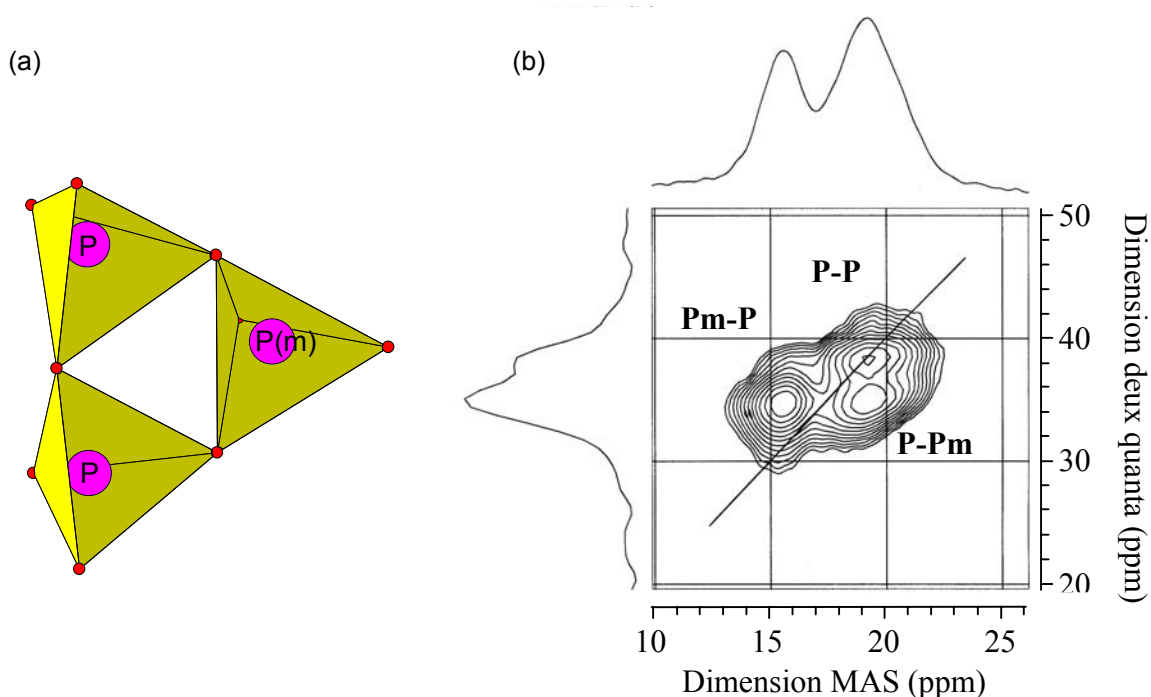


Figure 21: (a) Structure (b) et spectre RMN 2Q-MAS du ^{31}P (2,34 T) du trimétaphosphate de sodium cristallisé $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$. Spectre enregistré sur ASX100 à la fréquence de Larmor de 40,53 MHz avec une sonde 7 mm à la vitesse de rotation de 5 KHz.

II. Contribution aux développements méthodologiques

La caractérisation structurale par résonance magnétique nucléaire de composés phosphates de niobium (amorphes et cristallisés) a nécessité de développer des techniques permettant d'obtenir une bonne résolution pour le noyau phosphore-31 et une bonne sensibilité pour le noyau oxygène-17.

Les spectres RMN de haute résolution pour les noyaux quadripolaires peuvent être obtenus avec les méthodes MQMAS (1995) et STMAS (2000) Cependant, la technique MQMAS appliquée aux verres de niobiophosphate de sodium qui seront présentés dans le chapitre 3 présentait un problème de sensibilité pour des concentrations importantes en oxyde de niobium (Nb_2O_5). Nous avons donc eu recours au STMAS, plus efficace mais aussi plus difficile à mettre en place. Ces méthodes à deux dimensions requièrent toutefois des temps d'enregistrement beaucoup plus longs que les expériences à une dimension. Dans notre cas, le manque de sensibilité était d'autant plus prononcé que nous observions un noyau peu sensible : l'oxygène-17. C'est pourquoi, il était indispensable d'améliorer encore la sensibilité de ces deux techniques. Nous avons ainsi participé au développement des méthodes dérivées du MQMAS et STMAS par modification du cyclage de phase (SPAM). Dans un premier temps, nous ferons un rappel des méthodes MQMAS et STMAS. Ensuite, nous présenterons ces deux techniques lorsqu'elles sont associées à la méthode SPAM et leurs applications sur des matériaux cristallisés et amorphes.

II.1. SPAM associé aux séquences 3QMAS et STMAS

II.1.1. Introduction

Les spectres de RMN des noyaux quadripolaires sont caractérisés par des formes de raies complexes dont le centre de gravité est au déplacement chimique augmenté du déplacement quadripolaire induit.

L'élimination complète de l'élargissement quadripolaire au 2nd ordre est possible en MAS, à la condition d'utiliser plusieurs cohérences du noyau observé. Les techniques MQMAS et STMAS sont des expériences à deux dimensions qui permettent de séparer les interactions isotropes des interactions anisotropes induites par l'effet quadripolaire. Il est ainsi possible de mettre en évidence et de caractériser les différents sites présents dans un solide

cristallin ou désordonné alors que la méthode MAS, à une dimension, conduit souvent à une superposition des résonances correspondant aux différents sites.

II.1.2. Rappel des techniques MQMAS et STMAS

A) Présentation du MQMAS [50-51]

La technique MQMAS (Multi-Quanta Magic Angle Spinning) a été proposée par Frydman et Hardwood [52] en 1995, puis optimisée par différents groupes [53-56]. Elle consiste à corréler en rotation à l'angle magique des cohérences à multiple et simple quanta.

(a) Acquisition d'un spectre 3QMAS

Une séquence 3QMAS est composée d'une période d'évolution des spins (t_1), d'une période d'acquisition (t_2) et d'au moins deux fortes impulsions radiofréquences RF qui vont permettre l'excitation et la conversion des cohérences 3Q en $-1Q$ [52] (*cf.* Figure 22).

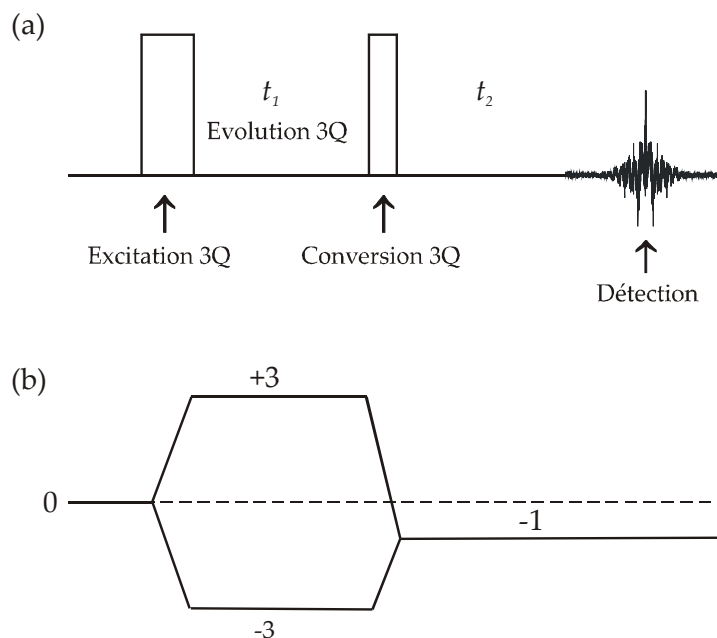


Figure 22: (a) Séquence 3QMAS à deux impulsions (b) et chemins de transferts de cohérences.

Pour un couple (t_1, t_2), l'anisotropie liée à l'interaction quadripolaire au 2nd ordre est éliminée au sommet de l'écho observé pendant t_2 . Rappelons, que pour un échantillon en rotation rapide, la fréquence de résonance liée à l'interaction quadripolaire au 2nd ordre pour la cohérence ($-m/2, m/2$) de chaque cristallite est de la forme [43] :

$$\begin{aligned} \omega_{-m \leftrightarrow +m}^2 = & \frac{\omega_Q^2}{\omega_0} A_0(I,p) B_0^Q(\eta_Q) + \\ & \frac{\omega_Q^2}{\omega_0} A_2(I,p) B_2^Q(\eta_Q, \alpha_Q, \beta_Q) P_2(\cos\theta) + \\ & \frac{\omega_Q^2}{\omega_0} A_4(I,p) B_4^Q(\eta_Q, \alpha_Q, \beta_Q) P_4(\cos\theta) \end{aligned} \quad (1.26)$$

Rappelons que le terme $P_2(\cos\theta)$ est moyenné par la rotation à l'angle magique ($\theta_r = 54,74^\circ$). Pour chaque valeur de t_1 , le terme anisotrope proportionnel à $P_4(\cos\theta)$ (troisième terme de l'équation 1.26) s'annule au sommet de l'écho (t_{2e}) :

$$A_4(I,p)t_1 + A_4(I, -1)t_{2e} = 0 \quad (1.27)$$

$$\text{Soit } t_{2e} = - \frac{A_4(I, p)}{A_4(I, -1)} t_1 \quad (1.28)$$

C'est pourquoi, un spectre MQMAS permet d'obtenir des résonances isotropes (élimination de l'élargissement quadripolaire au 2nd ordre).

Pour réaliser un spectre MQMAS, il faut incrémenter le temps t_1 d'évolution des cohérences multi-quanta afin d'engendrer une série de FIDs. Le spectre MQMAS est alors obtenu par une double transformation de Fourier : les cohérences MQ sont corrélées aux cohérences $-1Q$. D'après l'équation (1.28), le signal obtenu correspondant au signal de l'écho (E), s'étend le long d'un axe de pente $R(I,p)$:

$$R(I,p) = - \frac{A_4(I, p)}{A_4(I, -1)} = \frac{p[36I(I+1) - 17p^2 - 10]}{36I(I+1) - 27} \quad (1.29)$$

Le signal appelé antiécho (AE) correspond au symétrique du signal de l'écho et il provient du niveau $-pQ$ pendant t_1 . La figure 23 montre l'évolution temporelle en t_2 et t_1 des cohérences de l'écho (a) et de l'antiécho (b). Nous pouvons remarquer que le signal de l'antiécho est uniquement détecté pour de faibles valeurs de t_1 . Nous verrons que c'est un élément essentiel de l'adaptation du SPAM à la séquence 3QMAS (et STMAS).

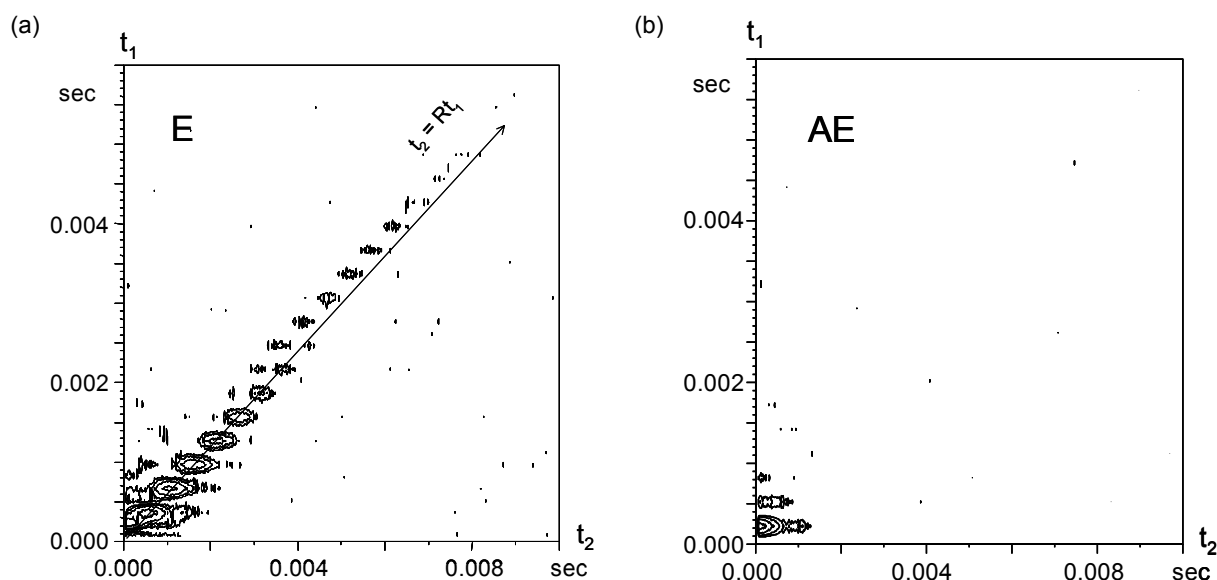


Figure 23: Evolution temporelle en t_2 et t_1 des cohérences (a) écho (b) et antiécho. Le noyau observé est l'aluminium-27 (fréquence de Larmor de 104,3 MHz) dans la berlinite $AlPO_4-14$. Les expériences ont été effectuées avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz.

(b) Spectre 3QMAS en absorption pure

D'après la figure 23, nous pouvons remarquer que pour des faibles valeurs de t_1 , le signal d'écho est tronqué (à t_2 négatif). La transformée du seul signal d'écho donne alors un spectre 2D impossible à phaser et comportant des parties dispersives. Pour résoudre ce problème de phasage, il sera nécessaire d'enregistrer le signal d'antiécho. De plus, afin d'éliminer complètement les parties dispersives, il faut que les chemins d'écho et d'antiécho aient la même amplitude. Or, dans une séquence 3QMAS à deux impulsions (cf. Figure 22) les 2

chemins de cohérences ne contribuent pas avec la même efficacité au signal final : le transfert du chemin de cohérence $0 \rightarrow -3 \rightarrow -1$ est plus efficace que celui du chemin de cohérence $0 \rightarrow +3 \rightarrow -1$ pour la deuxième impulsion RF (le passage de $-3Q$ à $-1Q$ est plus facile que le passage $+3Q$ à $-1Q$).

Rappelons que dans le cas d'un spin $I = 3/2$, le chemin de cohérence $0 \rightarrow -3 \rightarrow -1$ correspond au signal de l'écho et le chemin $0 \rightarrow +3 \rightarrow -1$ à celui de l'antiécho. Inversement, dans le cas de spins $5/2$, $7/2$ et $9/2$, le chemin de cohérence de l'écho est $0 \rightarrow +3 \rightarrow -1$ et l'antiécho $0 \rightarrow -3 \rightarrow -1$ pour les expériences 3QMAS.

L'acquisition d'un spectre 3QMAS en absorption pure, c'est-à-dire sans parties dispersives sur le spectre RMN, est réalisable à l'aide de deux catégories de méthodes :

- ✓ Par modulation d'amplitude (AM) : la technique 3QMAS filtre en z . C'est la technique la plus couramment employée. Dans ce cas, les deux chemins (écho et antiécho) sont symétriques grâce à un filtre en z qui est appliqué. Il est également nécessaire d'employer une méthode supplémentaire qui peut être la méthode hypercomplexe (aussi appelée States) [57] ou la méthode TPPI (Time Proportional Phase Increment) [58] pour différencier la bonne résonance de son symétrique dans la dimension indirecte. Avec cette technique, les **signaux d'écho et d'antiécho sont enregistrés simultanément** ;
- ✓ Par modulation de phase (PM) qui présente deux possibilités :
 - La technique de Full-echo qui présente trois cas : enregistrement uniquement du signal de l'écho ou de l'antiécho ou des deux à la fois (E + AE). Bien que cette technique soit plus sensible que la précédente (3QMAS filtre en z), son intérêt est limité car elle est trop sensible à la relaxation en T_2 et par conséquent au type d'échantillons;
 - La technique Echo/Antiécho avec une séquence identique à celle du 3QMAS filtre en z , présentant les mêmes avantages (méthode robuste et facile à optimiser) et inconvénient (peu sensible). L'unique différence est que les **signaux d'écho et d'antiécho sont enregistrés séparément, mais traités simultanément**. Ici, les méthodes States ou TPPI ne sont pas utiles. A noter que l'enregistrement séparé de ces deux signaux engendre une légère

augmentation du niveau de bruit (facteur $\sqrt{2}$) sur le spectre de RMN. C'est une des raisons qui explique pourquoi l'expérience MQMAS filtre en z (AM) est préférée à celle Echo/Antiécho. Par contre, nous verrons plus loin que l'adaptation du SPAM au 3QMAS est impossible en méthode d'acquisition par modulation d'amplitude. Par conséquent, c'est la technique Echo/Antiécho qui sera utilisée, comme nous le verrons plus loin.

(c) Méthode 3QMAS filtre en z

La figure 24 montre l'expérience 3QMAS filtre en z à trois impulsions [59]. Cette séquence comprend :

- deux impulsions fortes (HP_1 et HP_2) d'amplitude maximale (champs radiofréquences compris entre 50 et 200 kHz) : ces impulsions affectent toutes les cohérences ;
- une impulsion sélective d'amplitude modérée (SP_2) car la puissance du champ RF est faible (de l'ordre de 5 à 20 kHz) : seules les cohérences de la transition centrale sont affectées.

Le principe est le suivant :

L'impulsion HP_1 doit être très intense pour créer le maximum de cohérences 3Q, lesquelles évoluent durant la période t_1 . Les signaux venant des autres niveaux de quanta sont éliminés par cyclage de phase. Puis, l'impulsion HP_2 (aussi d'amplitude maximale) convertit ces cohérences 3Q en 0Q, ce qui consiste à basculer l'aimantation le long du champ statique B_0 . Le délai $d20$ correspond au filtre en z : il permet d'égaliser les efficacités des chemins de l'écho et de l'antiécho et par conséquent de limiter les parties dispersives sur le spectre de RMN. Enfin, après l'impulsion sélective SP_2 , l'aimantation est transférée vers les cohérences $-1Q$ pour l'acquisition du signal en t_2 .

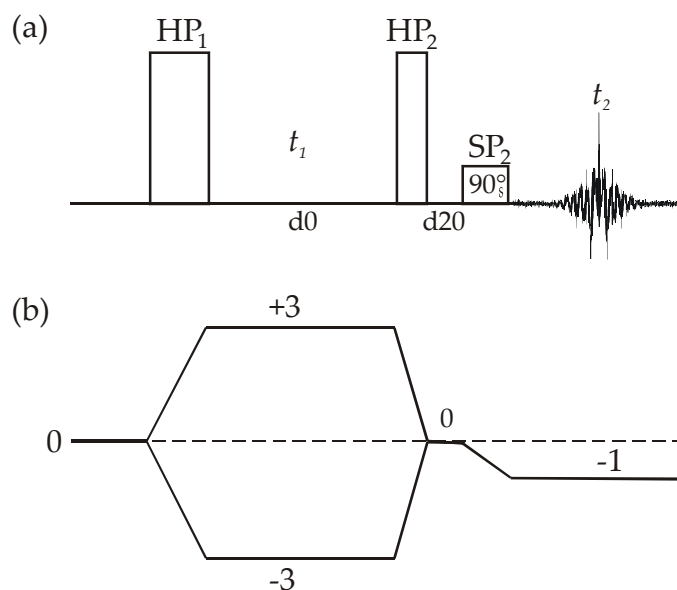


Figure 24: Expérience 3QMAS filtre en z (a) séquence d'impulsions (b) chemins de transferts de cohérences.

Il est important de signaler que les spectres 3QMAS peuvent être obtenus en synchronisant l'évolution en t_1 sur la période du rotor. Le but est d'éliminer dans la dimension isotrope, les bandes de rotation qui sont provoquées par l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre. En effet, ces bandes de rotation peuvent compliquer l'analyse du spectre RMN car il devient alors difficile de les différencier de la bande centrale. Avec la méthode de synchronisation du rotor en t_1 [60], toutes les bandes de rotation se replient sur la raie isotrope engendrant de nombreux avantages :

- une intensité maximale du signal puisqu'il est réparti uniquement sur la bande centrale, d'où un meilleur rapport signal sur bruit ;
- les distorsions de la bande centrale dans la dimension MAS sont réduites ;
- une diminution du temps d'expérience puisque la largeur de la fenêtre spectrale en ω_1 est alors réduite à son quasi-minimum.

(d) Interprétation d'un spectre 3QMAS [61]

Sur un spectre 3QMAS, les contributions dues au déplacement chimique réel δ_{CS} et au déplacement quadripolaire induit δ_{QIS} sont séparées. Cependant, les raies de résonances s'étendent le long d'un axe (noté A : Anisotrope) de pente $R(I,p)$, correspondant à la pente de l'évolution du signal d'écho (Eq. 1.29). Ainsi, pour faciliter l'interprétation du spectre 3QMAS, il est souhaitable d'effectuer une transformation de cisaillement (shearing) qui va

aligner l'axe anisotrope (A) parallèle à l'axe horizontal (dimension MAS : δ_2) et crée la dimension isotrope δ_{iso} (cf. Figure 25). L'avantage d'employer cette représentation est que la projection du spectre dans la dimension isotrope n'est soumise à aucun effet anisotrope (débarrassée des élargissements quadripolaires).

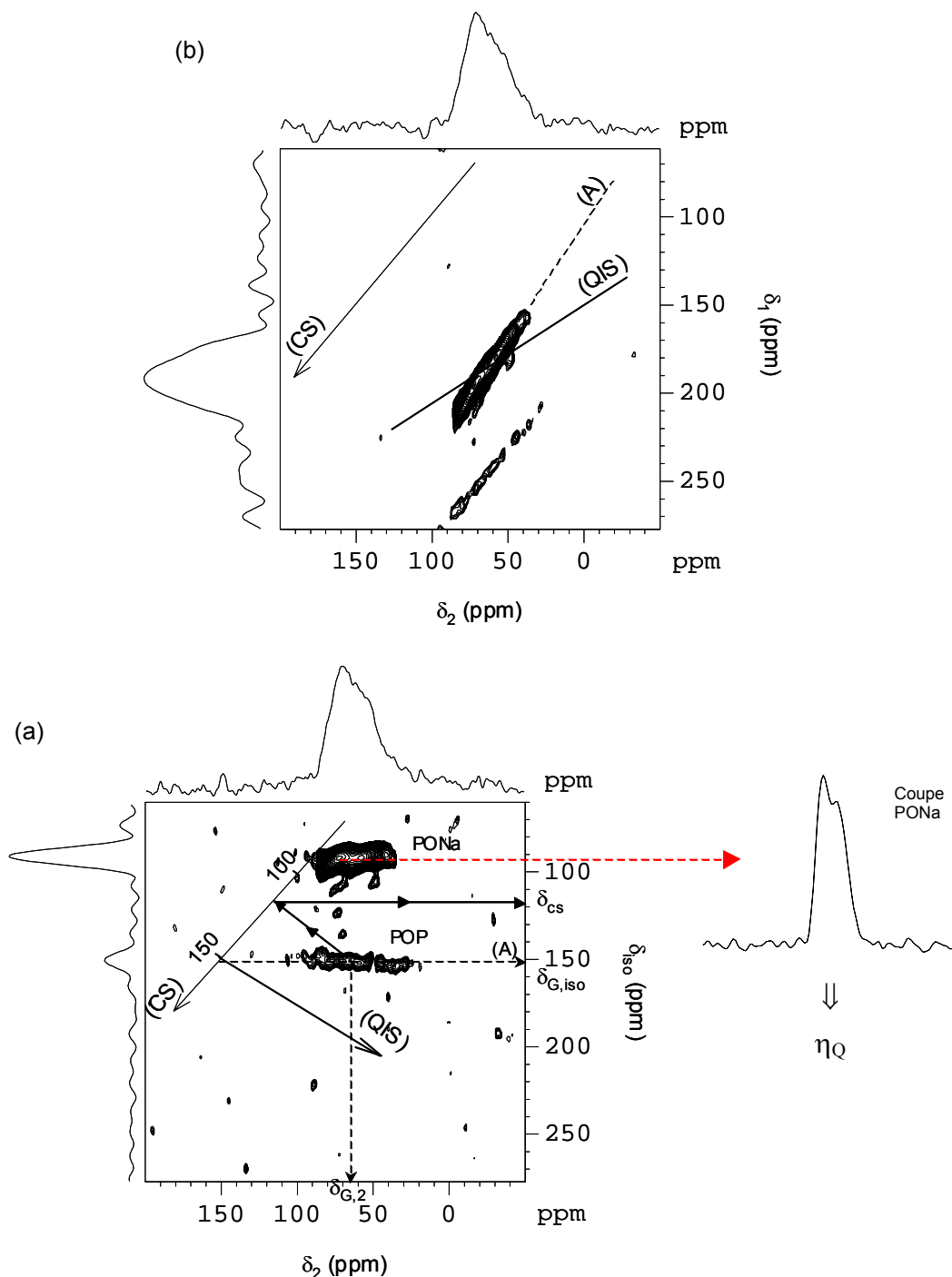


Figure 25: Spectres 3QMAS filtre en z de l'oxygène-17 du verre de métaphosphate de sodium NaPO_3 à 14,1 T (b) avant shearing (a) après shearing. Spectres enregistrés sur AV600 à la fréquence de Larmor de 81,3 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 25 kHz. Le nombre d'accumulation était de 120 avec un temps de répétition de 0,5 s à 64 incréments de t_1 .

Dans le cas d'un spectre en rotation à l'angle magique d'un noyau quadripolaire, nous avons vu que le centre de gravité (δ_G) d'une résonance était déplacé du déplacement chimique réel (δ_{CS}), d'une valeur δ_{QIS} (contribution du déplacement quadripolaire induit) (cf. Eq. 1.30) :

$$\delta_G = \delta_{CS} + \delta_{QIS} \quad (1.30)$$

avec

$$\delta_{QIS} = - \frac{3(4I(I+1) - 3)}{(4I(2I - 1))^2} \times \frac{C_Q^2}{\nu_0^2} \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3} \right) 10^5 \quad (1.31)$$

$$= - \frac{3(4I(I+1) - 3)}{(4I(2I - 1))^2} \times \frac{P_Q^2}{\nu_0^2} \times 10^5 \quad (1.31')$$

où I est le nombre quantique de spin.

Ces équations montrent que δ_{QIS} est :

- proportionnel à ν_0^{-2} signifiant que les positions des centres de gravité des différentes espèces sont dépendantes du champ magnétique B_0 : une montée en champ magnétique signifie un rapprochement des centres de gravité des résonances de leur déplacement chimique réel.
- proportionnel à C_Q^2 . Ainsi plus la constante quadripolaire est élevée et plus le centre de gravité des résonances est éloigné du déplacement chimique réel.
- toujours de signe négatif. Ainsi, tous les centres de gravités des résonances se situent à droite du déplacement chimique réel.

Le centre de gravité des sites dans le spectre MQMAS après transformation (shearing) est défini dans chacune des dimensions :

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{G,2} = \delta_{CS} + \delta_{QIS} \\ \delta_{G,iso} = \delta_{CS} - \frac{10}{17} \delta_{QIS} \end{array} \right. \quad (1.32)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{G,2} = \delta_{CS} + \delta_{QIS} \\ \delta_{G,iso} = \delta_{CS} - \frac{10}{17} \delta_{QIS} \end{array} \right. \quad (1.33)$$

Les pentes de l'axe CS et de la direction QIS sont respectivement de 1 et $-10/17$, quelque soit le noyau étudié et le type d'expériences réalisées (indépendant du spin I et de la cohérence

excitée p). Il est alors possible **d'évaluer** graphiquement **le déplacement chimique réel (δ_{CS})** des résonances à l'aide des positions de leur centre de gravité (cf. Figure 25(a)).

Dans le cas du verre NaPO_3 , l'estimation graphique de ces deux paramètres pour le site P-O-P est : $\delta_{CS} = 118$ ppm (cf. Figure 25(a)).

Pour éviter de tracer les axes (CS) et (QIS) sur le spectre, on peut aussi calculer **le déplacement chimique réel (δ_{CS}) et l'effet quadripolaire au 2nd ordre (SOQE) défini par P_Q** à partir des projections des centres de gravité des résonances sur les axes δ_2 et δ_{iso} .

Le déplacement chimique réel δ_{CS} et le déplacement quadripolaire induit δ_{QIS} sont déduits des équations 1.32 et 1.33 :

$$\delta_{CS} = \frac{17\delta_{G,iso} + 10\delta_{G,2}}{27} \quad (1.34)$$

$$\delta_{QIS} = \frac{17}{27} \delta_{G,2} - \delta_{G,iso} \quad (1.35)$$

Le produit quadripolaire P_Q regroupant les paramètres quadripolaires C_Q et η_Q est défini par :

$$P_Q = C_Q(1 + \eta_Q^2/3)^{1/2} \quad (1.36)$$

Le déplacement quadripolaire induit peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$\delta_{QIS} = - \frac{3}{10} \times \frac{P_Q^2}{\nu_0^2} \times \frac{1}{K} \times 10^6 \quad (1.37)$$

$$\text{Avec } K = \frac{[4I(2I - 1)]^2}{4I(I+1) - 3} \quad (1.38)$$

De même, le produit quadripolaire à partir des équations 1.35 et 1.37 peut être réécrit :

$$P_Q = \frac{\nu_0}{9000} [170 \times K \times (\delta_{G,iso} - \delta_{G,2})]^{1/2} \quad (1.39)$$

La valeur de déplacement chimique réel δ_{CS} du site P-O-P dans le verre NaPO_3 obtenue à partir de l'équation 1.34 est proche de celle obtenue graphiquement. En effet, pour un $\delta_{G,iso} = 150$ ppm et un $\delta_{G,2} = 65$ ppm (*cf.* Figure 25(a)), on obtient : $\delta_{CS} = 118,5$ ppm (Eq. 1.34).

Le produit quadripolaire, calculé à partir de l'équation 1.39, vaut $P_Q = 7,7$ MHz avec $\nu_{0(14,1 T)} = 81,3$ MHz (fréquence de Larmor de l' ^{17}O) et $K = 50$ ($I = 5/2$).

Il sera également possible de déduire la valeur de la constante quadripolaire C_Q à 15% près pour chacun des sites car le paramètre d'asymétrie quadripolaire η_Q ne varie qu'entre 0 et 1. Il est évident que ces formules ainsi que l'évaluation graphique ne donneront que des valeurs approximatives de δ_{CS} et P_Q . Comme les spectres 3QMAS ne sont pas quantitatifs, ces valeurs seront alors utilisées pour déconvoluer les spectres MAS. De plus, la section des bandes de résonance prise selon l'axe δ_2 pourra donner une idée de leur paramètre η_Q (*cf.* Figure 25(a)).

(e) Utilisation de différents champs magnétiques

La principale faiblesse de la technique 3QMAS est son manque de sensibilité. Une manière de la rendre plus sensible est d'utiliser des hauts champs magnétiques. En effet, nous avons vu que l'aimantation à l'équilibre est proportionnelle à B_0 , et donc le signal électrique dans la bobine est proportionnel à B_0^2 (lois de Lenz). De plus, nous avons vu dans la partie I.2.4. que l'interaction quadripolaire au 2nd ordre est inversement proportionnelle au champ B_0 lorsqu'elle est exprimée en Hz. Il en résulte un gain en résolution (liée à la diminution des largeurs des résonances), engendrant une augmentation globale de la sensibilité proportionnelle à B_0^3 . Par ailleurs, lorsque l'on monte en champ magnétique, la fréquence de Larmor croît, et il est plus facile d'avoir un champ RF élevé suite à l'utilisation de petits rotors, ce qui va permettre d'exciter des sites avec de fortes constantes quadripolaires C_Q .

Les spectres RMN 3QMAS de l'oxygène-17 enregistrés à deux champs magnétiques différents sur le verre de métaphosphate de sodium NaPO_3 illustrent cet effet (*cf.* Figure 26). Ce verre contient deux sites oxygènes : les oxygènes pontants (P-O-P) et les oxygènes non pontants (P-O-Na) qui ont des constantes quadripolaires respectives de $\sim 7,7$ et $\sim 4,8$ MHz. A

9,4 T le spectre 3QMAS de l'oxygène-17 (*cf.* Figure 26(a)) montre une seule résonance correspondant aux sites avec la constante quadripolaire la plus faible, soit les sites P-O-Na. Les sites P-O-P ne sont pas excités à bas champ B_0 en raison de leur C_Q élevée. Il faut donc augmenter le champ magnétique pour pouvoir les observer. C'est pourquoi à 18,8 T le spectre 3QMAS de l' ^{17}O montre deux composantes attribuées aux oxygènes pontants et non pontants (*cf.* Figure 26(b)). A noter également l'amélioration de la résolution sur la dimension δ_2 (MAS) à 18,8 T.

Le problème de sensibilité de la méthode 3QMAS, pour les échantillons qui ont des C_Q importants, peut donc être amélioré comme le montre cet exemple en utilisant des champs magnétiques B_0 élevés.

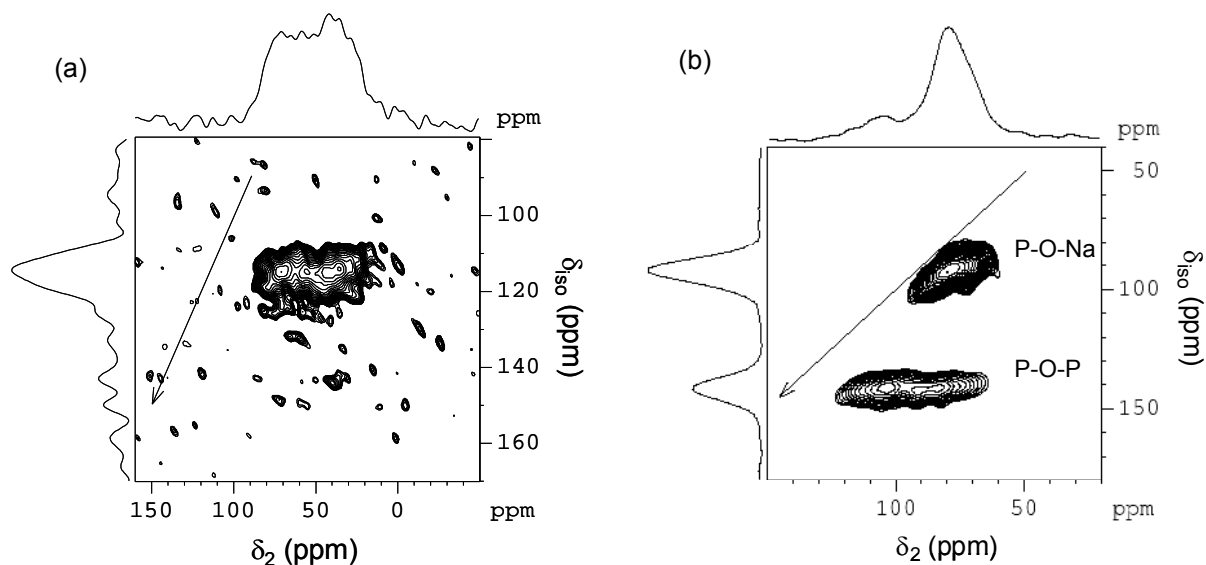


Figure 26: Spectres 3QMAS filtrés en z de l'oxygène-17 du verre de métaphosphate de sodium NaPO_3 (a) à 9,4 T (b) à 18,8 T. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 54,2 MHz, avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz et sur AV800SB à la fréquence de Larmor de 108,5 MHz, avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 33,333 kHz. Le nombre d'accumulation, pour les deux spectres, était de 96 avec un temps de répétition de 1 s à 64 incréments de t_1 .

Rappelons que l'écart du centre de gravité des résonances par rapport au déplacement chimique est, en ppm, inversement proportionnel à ν_0^2 et proportionnel à P_Q^2 (équations 1.30 et 1.31). Ainsi, la comparaison des spectres 3QMAS enregistrés à différents champs magnétiques nécessite d'exprimer le déplacement chimique réel (δ_{CS}) et l'effet quadripolaire au 2nd ordre (P_Q) en fonction des valeurs déterminées à deux champs B_0 différents.

Nous avons réalisé les calculs pour des champs B_0 de 9,4T et 18,8 T. Pour cela, il est nécessaire de distinguer la position du centre de gravité en fonction du champ appliqué :

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{G,2}^{(9,4 T)} = \delta_{CS} + \delta_{QIS}^{(9,4 T)} \\ \delta_{G,2}^{(18,8 T)} = \delta_{CS} + \delta_{QIS}^{(18,8 T)} \end{array} \right. \quad (1.40)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{G,2}^{(9,4 T)} = \delta_{CS} + \delta_{QIS}^{(9,4 T)} \\ \delta_{G,2}^{(18,8 T)} = \delta_{CS} + \delta_{QIS}^{(18,8 T)} \end{array} \right. \quad (1.41)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{QIS}^{(9,4 T)} = - \frac{3 \times 10^6}{10 \times K \times \nu_0^2(9,4 T)} \times P_Q^2 \\ \delta_{QIS}^{(18,8 T)} = - \frac{3 \times 10^6}{10 \times K \times \nu_0^2(18,8 T)} \times P_Q^2 \end{array} \right. \quad (1.42)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{QIS}^{(9,4 T)} = - \frac{3 \times 10^6}{10 \times K \times \nu_0^2(9,4 T)} \times P_Q^2 \\ \delta_{QIS}^{(18,8 T)} = - \frac{3 \times 10^6}{10 \times K \times \nu_0^2(18,8 T)} \times P_Q^2 \end{array} \right. \quad (1.43)$$

Par soustraction des déplacement chimiques dans la 2^{ème} dimension (δ_2) et en remplaçant le terme δ_{QIS} par son terme développé, nous obtenons l'expression du produit quadripolaire P_Q :

$$P_Q = \left(\frac{\delta_{G,2}^{(9,4 T)} - \delta_{G,2}^{(18,8 T)}}{\frac{3 \times 10^6}{10 \times K} \left(\frac{1}{\nu_0^2(18,8 T)} - \frac{1}{\nu_0^2(9,4 T)} \right)} \right)^{1/2} \quad (1.44)$$

avec

$$K = \frac{[4I(2I - 1)]^2}{4I(I+1) - 3} \quad (1.45)$$

Le déplacement chimique réel δ_{CS} est obtenu en remplaçant le produit quadripolaire de l'équation 1.44 dans l'expression développée du déplacement chimique $\delta_{G,2}$ (à 9,4 T par exemple) ce qui nous donne :

$$\delta_{CS} = \delta_{G,2}^{(9,4 T)} - \left(\frac{\delta_{G,2}^{(18,8 T)} - \delta_{G,2}^{(9,4 T)}}{\frac{\nu_0^2(9,4 T) - \nu_0^2(18,8 T)}{\nu_0^2(18,8 T)}} \right) \quad (1.46)$$

sachant que $\nu_0(18,8 T) = 2\nu_0(9,4 T)$

$$\delta_{CS} = \frac{4\delta_{G,2}^{(18,8 T)} - \delta_{G,2}^{(9,4 T)}}{3} \quad (1.46')$$

et

$$P_Q = \left(\frac{\delta_{G,2}^{(18,8 T)} - \delta_{G,2}^{(9,4 T)}}{\frac{9 \times 10^5}{4 \times K} \left(\frac{1}{\nu_0^2(9,4 T)} \right)} \right)^{1/2} \quad (1.44')$$

Comparons les spectres 3QMAS de l' ^{17}O enregistrés à 9,4 T et 18,8 T présentés sur la figure 26. Etant donné que le spectre à 9,4 T ne présente qu'une seule résonance, les valeurs de δ_{CS} et de P_Q ne seront calculées que pour cette espèce (site P-O-Na).

Les équations 1.44 et 1.46' donnent les résultats suivants :

$$\delta_{CS} = 85 \text{ ppm et } P_Q = 3.87 \text{ MHz}$$

avec $\nu_0(9,4 T) = 54,24 \text{ MHz}$ et $\nu_0(18,8 T) = 108,47 \text{ MHz}$ (fréquences de Larmor de l' ^{17}O)

$$K = 50 \text{ pour } I = 5/2$$

$$\delta_{G,2}^{(9,4 T)} = 55 \text{ ppm et } \delta_{G,2}^{(18,8 T)} = 78 \text{ ppm}$$

Un autre intérêt de l'utilisation de plusieurs champs statiques B_0 est illustré sur la figure 27. Elle présente les spectres 3QMAS du sodium-23 d'un verre de niobiophosphate de sodium $40\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}60\text{NaPO}_3$, enregistrés à différents champs magnétiques. Les trois spectres RMN 3QMAS qui reflètent les distributions d'environnement local du noyau ^{23}Na montrent l'influence du champ magnétique sur ces distributions. En effet, l'élargissement spectral est différent selon le champ utilisé : à haut champ magnétique c'est la distribution de déplacement chimique (CS) qui est dominante alors qu'à bas champ B_0 c'est la distribution de déplacement quadripolaire induit (QIS).

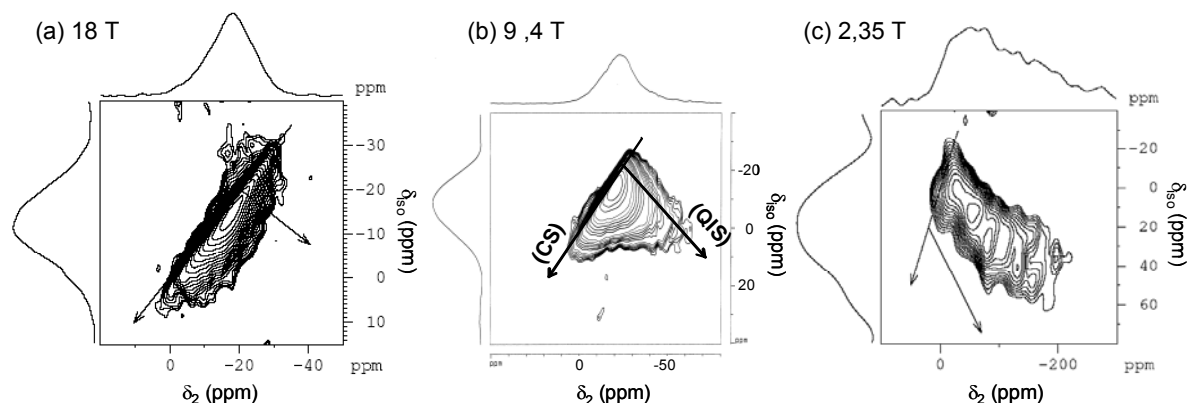


Figure 27: Spectres ^{23}Na 3QMAS filtre en z du verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}60\text{NaPO}_3$ (a) à 18,8 T (b) à 9,4 T (c) à 2,35 T. Spectres enregistrés sur AV800SB (fréquence de Larmor de 211,6 MHz) avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 33333 Hz, sur AV400 (fréquence de Larmor de 105,8 MHz) avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 12500 Hz et sur ASX100 (fréquence de Larmor de 26,4 MHz) avec une sonde 7 mm à la vitesse de rotation de 6250 Hz. Le nombre d'incrément dans la dimension t_1 était de 64 pour chacun des spectres mais avec un temps d'incrément de $15\mu\text{s}$ pour le spectre enregistré à 18,8 T et de $16\mu\text{s}$ pour les spectres enregistrés à 9,4 et 2,35 T. 48 accumulations avec un temps de répétition de 2s ont été effectuées pour le spectre enregistré à 18,8 T et 480 accumulations avec un temps de répétition de 2s ont été effectuées pour les spectres enregistrés à 9,4 et 2,35 T.

(f) Conclusion

La technique MQMAS est une méthode qui a été énormément appliquée aussi bien dans l'étude des matériaux cristallins que des matériaux amorphes. La raison de son succès s'explique surtout par la simplicité de sa mise en oeuvre. Cependant, contrairement aux spectres MAS, les spectres 2D MQMAS ne sont pas quantitatifs. En effet, l'efficacité de l'excitation et de la reconversion des cohérences dépend de la constante quadripolaire C_Q . De même, si cette méthode marche très bien pour les composés cristallisés, elle est beaucoup moins efficace pour les composés désordonnés. En effet, les spectres MQMAS des verres sont caractérisés par des résonances larges reflétant la distribution d'environnement local du noyau quadripolaire étudié. Lorsque ceux-ci contiennent plusieurs sites différents, il est alors quelques fois difficile (voir impossible) de les distinguer à cause des élargissements liés aux distributions. Par contre, si les sites sont séparés dans la dimension isotrope, les spectres MQMAS peuvent renseigner sur la nature du désordre structural présent dans ces matériaux. Le manque de sensibilité de cette méthode est son principal inconvénient. Une solution à ce

problème est l'utilisation de champs magnétiques intenses. Ainsi, des sites à forte constante quadripolaire C_Q pourront être excités à haut champ et seront donc détectables sur le spectre MQMAS. Une seconde solution qui permet d'augmenter la sensibilité est l'utilisation d'une autre expérience à deux dimensions comme la technique STMAS.

B) Présentation du STMAS et DQF-STMAS

La méthode STMAS (Satellite Transition - Magic Angle Spinning) proposée par Gan [62] en 2000 est basée sur la corrélation de l'évolution des cohérences correspondant aux transitions satellites internes ($\pm 3/2, \pm 1/2$) avec celle de la transition centrale.

Si la méthode STMAS est beaucoup plus efficace que la méthode MQMAS, elle est aussi beaucoup plus sensible à la mobilité [63]. Ainsi, les échantillons présentant une mobilité importante, comme les zéolites, ne pourront pas être caractérisés avec cette méthode.

(a) Séquences d'impulsions

La figure 28 montre une séquence STMAS en modulation d'amplitude permettant d'obtenir un spectre quadripolaire haute résolution en absorption pure. Son principe est similaire à celui de la technique 3QMAS filtre en z mis à part que ce sont les transitions satellites qui sont excitées et non plus des cohérences à multi-quanta.

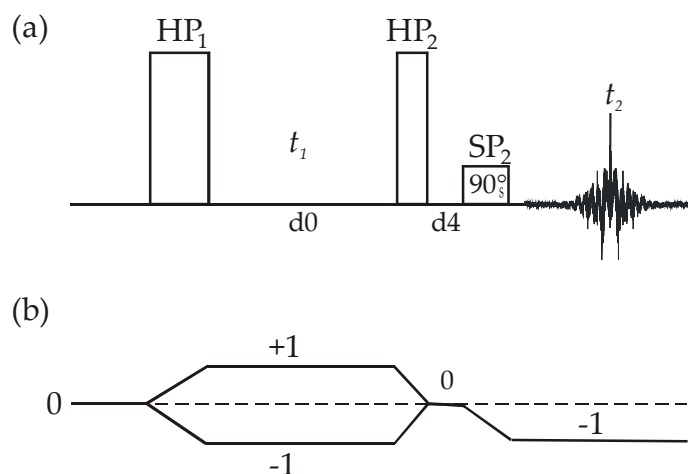


Figure 28: Expérience STMAS filtre en z (a) séquence d'impulsions (b) chemins de transferts de cohérences.

Cependant, le spectre de RMN obtenu à partir de cette séquence présente des signaux indésirables [62]. En effet, lors de la première impulsion (HP_1), des transitions satellites internes (notées ST_i) ($\pm 3/2$, $\pm 1/2$) mais aussi externes (notées ST_e) pour les noyaux dont le spin I est supérieur à $3/2$, sont créées en plus de la transition centrale (notée CT). Puis, **toutes** ces cohérences $1Q$ sont transférées par application de la deuxième impulsion (HP_2) : en plus d'avoir le transfert de cohérence souhaité $ST_i \rightarrow CT$, d'autres transferts indésirables, tels que $ST_e \rightarrow CT$ et $CT \rightarrow CT$, sont également effectués. Malheureusement, ils ne peuvent pas être éliminés par cyclage de phase puisqu'ils se situent au même niveau de quanta ($\pm 1Q$) que celui désiré [64]. Les transferts de cohérence $ST_e \rightarrow CT$ ne sont pas très gênants car généralement leur intensité est faible, ce qui n'est pas le cas pour l'autocorrélation $CT \rightarrow CT$. La résonance $CT \rightarrow CT$ sur le spectre RMN peut recouvrir les résonances attendues $ST_i \rightarrow CT$ pour les composés avec de faibles C_Q ou présentant une distribution d'environnement.

La méthode proposée par Kwak et Gan [65] pour éliminer les signaux $CT \rightarrow CT$ et $ST_e \rightarrow CT$ est la séquence STMAS utilisée avec un Filtre Double Quanta (*cf.* Figure 29). La quatrième impulsion ajoutée juste avant l'impulsion HP_2 est une impulsion sélective de 180° qui a pour but de transférer les cohérences ($\pm 3/2$, $\pm 1/2$) au niveau $\pm 2Q$. Cette impulsion de 180° de faible amplitude inverse juste les cohérences de la transition centrale du niveau $1Q$ au niveau $-1Q$ alors que les transitions satellites externes ne sont pas affectées. Ainsi, par cyclage de phase, seules les cohérences $2Q$ sont transférées pour l'observation durant t_2 . L'efficacité de cette méthode par rapport à la précédente est légèrement diminuée ($\sim 10\%$) mais elle a l'avantage d'éliminer tous les signaux indésirables ($CT \rightarrow CT$ et $ST_e \rightarrow CT$) [65].

Il est à noter que le signal final enregistré pour les expériences réalisées en modulation d'amplitude provient principalement du chemin de l'écho puisque le signal de l'antiécho s'élimine après quelques tranches de t_1 (*cf.* Figure 23). Ainsi, sa contribution absorptive dans le spectre 2D est faible. En fait, le chemin de l'antiécho sert principalement à minimiser les parties dispersives provenant du chemin de l'écho.

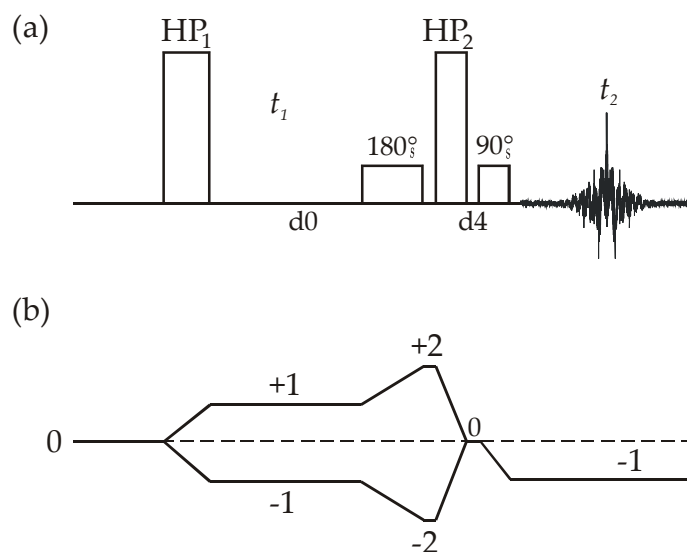


Figure 29: Expérience STMAS filtre en z avec un Filtre Double Quanta (a) séquence d'impulsions (b) chemins de transfert de cohérences.

Les expériences DQF-STMAS qu'elles soient enregistrées par modulation d'amplitude ou de phase présentent toujours une meilleure sensibilité (facteur ~ 3 à 4) que celles équivalentes obtenues avec les méthodes 3QMAS (AM ou PM) lorsque les noyaux sont peu mobiles [66, 69]. Ceci s'explique par le fait que les cohérences qui sont excitées durant t_1 sont au même niveau que les observables ($\pm 1Q$).

(b) Acquisition

En STMAS, le terme quadripolaire proportionnel au polynôme de Legendre d'ordre 2 ne peut pas être aussi facilement moyenné durant t_1 qu'avec la méthode 3QMAS. Sachant que ce sont les transitions satellites qui sont créées et utilisées durant t_1 , et que celles-ci sont affectées par l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre (de l'ordre de plusieurs MHz), le moindre écart à $\theta = 54,736^\circ$ entraîne un élargissement conséquent. De plus, cette interaction étant très forte, il est impossible de tourner plus vite qu'elle, ce qui conduit à la présence de très nombreuses bandes de rotation dans la dimension isotrope d'un spectre STMAS. Le seul moyen d'éliminer l'effet quadripolaire au 1^{er} ordre est donc d'une part de synchroniser le temps d'évolution t_1 sur la période de rotor et d'autre part d'ajuster très précisément l'angle magique. Il est indispensable de tenir compte de ces deux paramètres afin d'obtenir un spectre STMAS correct, c'est-à-dire sans élargissement quadripolaire au 1^{er} ordre.

La méthode STMAS requiert donc quelques ajustements préalables à l'acquisition du spectre RMN [67] :

- Une synchronisation de t_1 sur le rotor inférieure à **la microseconde** (équivalent à une vitesse de rotation ajustée à 1 Hz près) est obligatoire : nécessité d'une stabilisation parfaite de la vitesse du rotor. Ceci nécessite un très bon système pneumatique afin de ne pas perdre du signal dans des bandes de rotation ;
- Un ajustement précis de l'angle magique au **millième de degré près**, c'est-à-dire $\theta = 54,736^\circ \pm 0,003^\circ$. Ceci nécessite une sonde MAS spéciale ayant un réglage de l'angle magique amélioré.

La figure 30 montre les spectres DQF-STMAS de l'aluminium-27 de la berlinite enregistrés avec et sans écart de l'axe de rotation par rapport à l'angle magique. Un léger écart à l'angle magique se traduit par un élargissement de la projection isotrope dû à un dédoublement de la bande de résonance (cf. Figure 30(a)). Ce phénomène disparaît lors d'un réglage parfait (cf. Figure 30(b)).

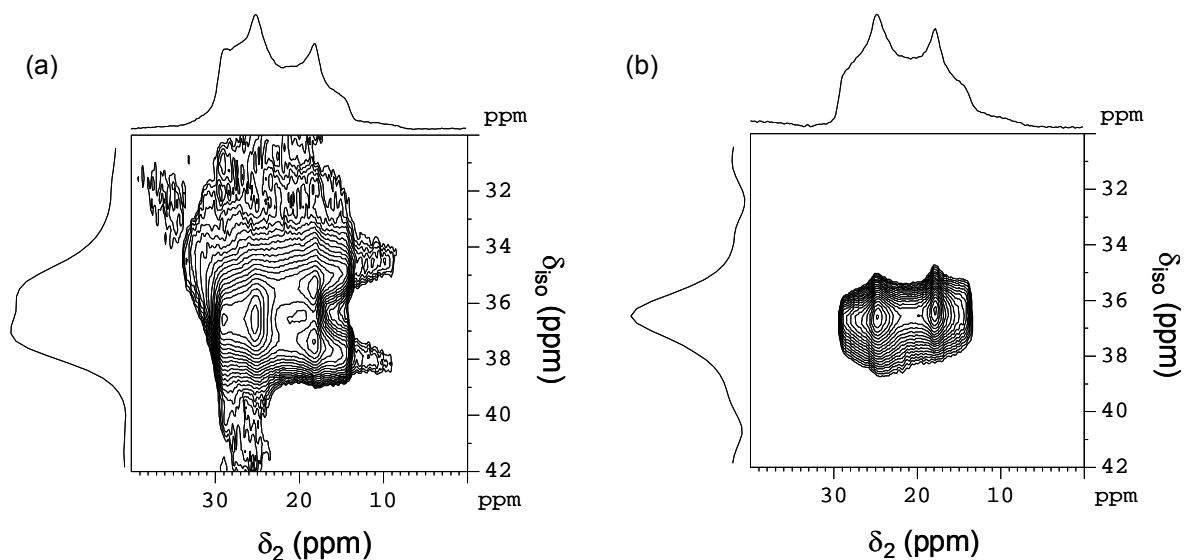


Figure 30: Spectres ^{27}Al DQF-STMAS de la berlinite à 9,4 T (a) avant (b) et après le réglage de l'angle magique. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 104,3 MHz, avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz. Le nombre d'accumulation, pour les deux spectres, était de 16 avec un temps de répétition de 1 s à 64 incréments de t_1 .

(c) Interprétation

L'interprétation des spectres STMAS se fait de la même façon que pour les spectres MQMAS, grâce à l'utilisation d'une représentation unique en ppm [68]. Le déplacement chimique et les paramètres quadripolaires peuvent être extraits de la position du centre de gravité des résonances selon la procédure décrite en II.A.2.a.

(d) Avantages et limites de la technique

La méthode STMAS présente de nombreux avantages par rapport à la technique MQMAS :

- Elle est à peu près trois à quatre fois plus efficace que le 3QMAS. Ceci permet de gagner un rapport en temps allant de neuf à seize [69] ;
- La sensibilité de l'expérience STMAS [70] augmente légèrement avec la vitesse de rotation contrairement à la technique MQMAS [71] [66] ;
- Le STMAS est moins sensible au CSA que le MQMAS [72] spécialement pour de faibles champs RF ce qui est un grand avantage pour l'étude à hauts champs magnétiques [66] .
- La largeur spectrale dans la dimension isotrope est doublée en STMAS par rapport au 3QMAS pour une vitesse de rotation identique et une synchronisation du rotor [68]. Sachant que la fenêtre spectrale dans la dimension isotrope est inversement proportionnelle au champ magnétique, la technique STMAS est très intéressante pour les champs magnétiques élevés.

Néanmoins, la méthode STMAS est soumise à des problèmes d'élargissements dans la dimension isotrope. Leurs origines sont les suivantes :

- Les interactions quadripolaires peuvent se corrélérer avec le CSA [73] et les interactions dipolaires [67]. Ces élargissements au 2nd ordre sont inversement proportionnels à B_0 , mais ils ne peuvent être totalement éliminés pas le MAS) ;
- Les interactions quadripolaires au 3^{ème} ordre qui interviennent sur les transitions satellites internes ST_i pendant t_1 [74].

Ces élargissements, à l'exception du CSA, peuvent être réduits en utilisant des hauts champs magnétiques puisqu'ils sont inversement proportionnels à la fréquence de Larmor [67].

Cependant, le principal élargissement rencontré dans les spectres RMN STMAS provient de la sensibilité des cohérences des transitions satellites à la mobilité dans les solides [63].

C) Conclusion

La résolution spectrale pour les noyaux quadripolaires est possible à l'aide des techniques de haute résolution telles que le MQMAS et le STMAS, même si ce ne sont pas des méthodes quantitatives.

Nous avons comparé les spectres 3QMAS et DQF-STMAS de l'oxygène-17 sur le verre NaPO_3 enregistré dans des conditions expérimentales similaires. Nous voyons que le spectre 3QMAS est mieux résolu (élargissement moins important) que le STMAS dans la dimension isotrope (*cf.* Figure 31) pour des raisons liées au réglage fin de l'angle magique. Par contre, la méthode STMAS montre une meilleure sensibilité que le 3QMAS. De même, précédemment nous avons vu pour la méthode 3QMAS que l'observation des deux sites oxygènes (P-O-P et P-O-Na) de ce verre nécessitait l'utilisation de hauts champs magnétiques. Le STMAS qui est une technique beaucoup plus efficace que le MQMAS ne permet pas non plus d'exciter les sites avec des constantes quadripolaires élevées. Ainsi, il vaut mieux utiliser la méthode 3QMAS lorsque les échantillons ne présentent pas de problème de sensibilité car c'est une méthode fiable et simple à mettre en œuvre (pas besoin d'avoir une vitesse de rotation stable et d'être parfaitement réglé à l'angle magique). Par contre, lorsque l'on réalise la RMN 2D de l'oxygène-17 des verres de composition $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$, la méthode STMAS est préférable pour obtenir une sensibilité suffisante à l'observation des différents sites oxygènes présents dans ces matériaux amorphes.

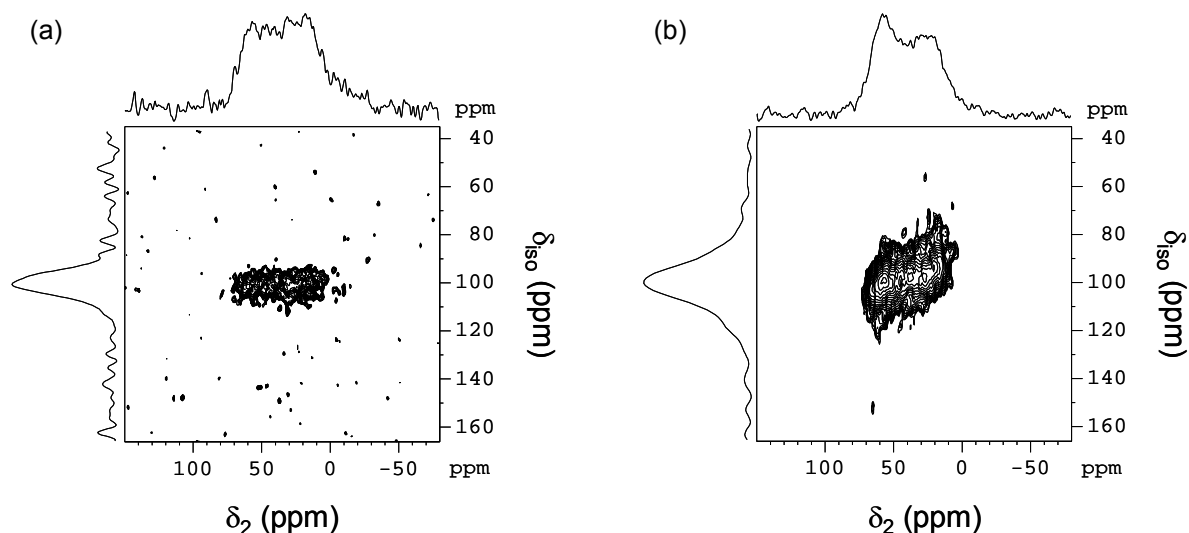


Figure 31: Spectres de l'oxygène-17 du verre de métaphosphate de sodium NaPO_3 à 9,4 T (a) 3QMAS filtre en z (b) DQF-STMAS. A 9.4 T, seul le site des oxygènes non pontants (P-O-Na) avec un C_Q de $\sim 4,8$ MHz est observable, la constante quadripolaire ($C_Q = \sim 7,7$ MHz) des oxygènes pontants (P-O-P) est trop élevée pour pouvoir être excitée. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 54,2 MHz, avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz. Le nombre d'accumulation était de 36 et de 32 pour respectivement les spectres 3QMAS et DQF-STMAS, avec un temps de répétition de 1 s à 64 incréments de t_1 .

II.1.3. La méthode SPAM pour augmenter la sensibilité

A) Introduction

Précédemment, nous avons vu que l'expérience MQMAS était peu sensible et que la méthode STMAS pouvait être utilisée comme technique alternative.

Il existe également d'autres techniques pour augmenter la sensibilité des spectres de haute résolution pour les noyaux quadripolaires. En effet, les nombreuses recherches de ces dernières années en méthodologie ont été principalement consacrées à ce problème de sensibilité. Les méthodes proposées tentent d'améliorer l'efficacité des transferts $\pm 3Q \leftrightarrow \pm 1Q$ et sont donc surtout utilisables avec des méthodes par modulation de phase (PM) de Full-echo.

Deux méthodes, DFS (Double Frequency Sweep) [75] et FAM (Fast Amplitude Modulation) [76-77], utilisent des impulsions adiabatiques lors de l'étape de conversion au lieu d'une très courte impulsion RF forte (CW) afin d'augmenter la sensibilité des expériences MQMAS.

Une autre méthode, le RIACT (Rotation Induced Adiabatic Coherence Transfer) [78-79] a aussi été proposée pour les spins 3/2.

La méthode CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) a été proposée dans le but de réutiliser de façon extensive la FID [80].

Très récemment, Gan et Kwak [81] ont proposé un nouveau principe pour augmenter l'efficacité du MQMAS. Son originalité est d'utiliser les signaux d'écho et d'antiécho provenant des multiples chemins de transferts de cohérences entre les impulsions HP_2 et SP_2 . En effet, jusqu'à maintenant les signaux utilisés provenaient d'un seul niveau de cohérence entre HP_2 et SP_2 , les autres signaux étant éliminés par cyclage de phase. La première méthode utilisant ce concept enregistre simultanément les signaux d'écho et d'antiécho. Elle correspond à la séquence 3QMAS filtre en z classique sans cyclage de phase final. La différence est que les signaux provenant de tous les niveaux de cohérences après la seconde impulsion HP_2 sont stockés individuellement puis utilisés à posteriori. Leur traitement « Multiplex » permet alors l'obtention d'un spectre 2D d'absorption pure. La deuxième méthode, appelée SPAM (Soft Pulse Added Mixing), permet d'obtenir soit le signal d'écho soit le signal d'antiécho, lesquels sont construits à l'aide de l'ensemble des différents ordres de cohérences entre HP_2 et SP_2 [81].

La méthode que nous avons utilisée est basée sur le concept SPAM introduit par Gan [81]. Dans un premier temps, nous présenterons cette méthode et nous verrons qu'elle peut être appliquée aussi bien à la séquence 3QMAS [59] qu'à la séquence DQF-STMAS [65]. Nous illustrerons ensuite son utilisation sur des échantillons cristallisés et vitreux.

B) SPAM combiné au 3QMAS et DQF-STMAS

Le concept du SPAM a été incorporé dans la technique Echo/Antiécho [82]. Gan par contre l'avait associé à la méthode filtre en z, traitée à posteriori par Multiplex [81]. Dans la méthode adaptée par J.P. Amoureux, **les spectres 2D d'absorption pure sont obtenus par modulation de phase des signaux d'écho et d'antiécho.**

(a) Séquences d'impulsions

La figure 32 montre les séquences d'impulsions et chemins de cohérence des expériences 3QMAS filtre en z associés à la méthode SPAM (notée 3QMAS-SPAM_{E/AE}) [82]. Un seul chemin est représenté sur cette séquence, chemin qui peut être l'écho ou l'antiécho selon la valeur du nombre quantique de spin considéré.

La séquence du 3QMAS-SPAM_{E/AE} (cf. Figure 32(a)) est identique à une expérience 3QMAS classique (cf. Figure 24). La différence réside dans les chemins de transferts de cohérences conservés après l'impulsion forte HP₂ : tous les niveaux de cohérences sont cette fois-ci utilisés et reconvertis. Cependant, seuls les transferts vers les niveaux 0Q et ±1Q sont représentés sur la figure 32(b) car l'intensité des autres signaux est négligeable comme nous le verrons un peu plus loin.

Les niveaux de quanta des signaux d'écho et d'antiécho sont symétriques pendant la période d'évolution t₁. Contrairement à la méthode 3QMAS filtre en z (AM), **ces deux signaux ne peuvent plus être enregistrés simultanément avec les expériences basées sur le SPAM** parce que leur caractère symétrique implique un changement de signe pour la phase de l'impulsion sélective SP₂ [81]. Cela représente un avantage, surtout lors de l'acquisition de matériaux présentant une large distribution d'environnement (et par conséquent de larges résonances), puisque peu de tranches du signal d'antiécho sont utiles pour obtenir un spectre 2D correct, le signal provenant majoritairement du chemin de l'écho.

Le SPAM peut également être facilement incorporé dans la séquence DQF-STMAS filtre en z. Comme pour le 3QMAS-SPAM, un seul chemin est représenté sur la séquence DQF-STMAS-SPAM_{E/AE} (cf. Figure 33).

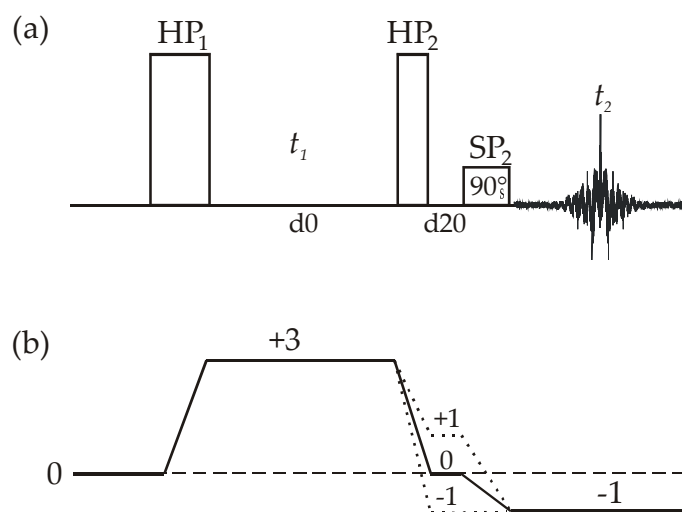


Figure 32: Expérience 3QMAS-SPAM_{E/AE} (a) séquence d'impulsions (b) chemins de transferts de cohérences de l'écho ($I > 3/2$) ou l'antiécho ($I = 3/2$).

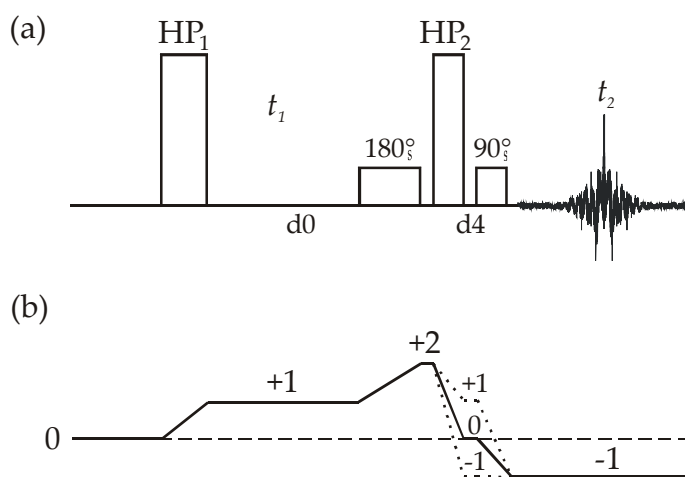


Figure 33: Expérience DQF-STMAS-SPAM_{E/AE} (a) séquence d'impulsions (b) chemins de transferts de l'écho ($I > 3/2$) ou l'antiécho ($I = 3/2$).

(b) Principe des séquences SPAM-MQMAS et SPAM-DQF-STMAS

L'augmentation de la sensibilité des expériences MQMAS et DQF-STMAS lorsqu'elles sont associées au SPAM résulte de l'utilisation de tous les signaux d'écho (ou d'antiécho) juste après l'impulsion forte HP_2 , engendrant un signal total beaucoup plus important. En effet, chacun des transferts $\pm x$ à $-1Q$ contribue au signal final comme le montre la figure 34(b et c).

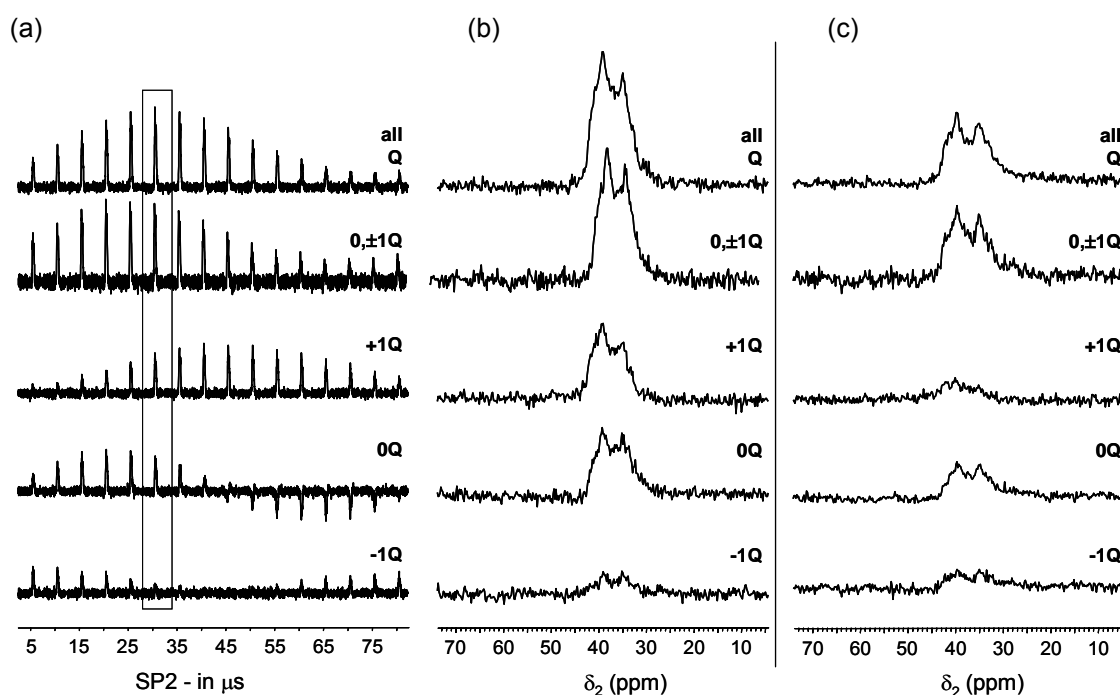


Figure 34: Expériences RMN DQF-STMAS-SPAM_{E/AE} de l'aluminium-27 de la berlinite AlPO_4 . (a) signaux du chemin d'écho en fonction de l'impulsion sélective SP_2 (b) spectres du chemin de l'écho (c) spectres du chemin de l'antiécho, pour une longueur d'impulsion $SP_2 = 30 \mu\text{s}$ correspondant au maximum de l'écho. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 104,3 MHz, avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz.

Sur celle-ci, les spectres RMN DQF-STMAS-SPAM_{E/AE} de l'aluminium-27 de la berlinite AlPO_4 ont été enregistrés pour une longueur de la seconde impulsion sélective (SP_2) de 30 μs , optimale pour le signal total de l'écho (cf. Figure 34(a)). A noter que les impulsions fortes (HP_1 et HP_2) ont été préalablement optimisées pour les signaux d'écho et d'antiécho. L'intensité du signal provenant des trois chemins de transferts de cohérences (0Q et $\pm 1Q$ à –

1Q), la somme de ces trois signaux (notée 0, $\pm 1Q$) ainsi que le signal total (noté all Q) sont représentés dans le cas du chemin de l'écho (b) et de l'antiécho (c). On observe dans les deux cas que l'intensité des signaux issue des transferts 0, $\pm 1Q$ et de tous les niveaux de cohérences est quasi-identique. Cela signifie que les transferts des signaux non localisés sur les niveaux 0 et $\pm 1Q$ sont très faibles et donc négligeables (dus au faible champ RF de l'impulsion SP_2). On remarquera également que l'intensité totale du chemin de l'écho est deux fois plus importante que celui du chemin de l'antiécho (*cf.* Figure 34(b et c)).

(c) Efficacité

La méthode **3QMAS-SPAM_{E/AE}** permet d'augmenter le rapport signal sur bruit (S/B), dans une expérience 2D par rapport à la méthode classique **3QMAS z-filter** [82]:

- environ d'un **facteur 2,8** pour un nombre d'incrément t_1 pour l'antiécho peu important dans la dimension t_1 ;
- environ d'un **facteur 1,4** pour un nombre d'incrément t_1 pour l'antiécho identique à celui de l'écho dans la dimension t_1 .

Pour la méthode **SPAM-DQF-STMAS_{E/AE}**, le gain d'efficacité a été démontré uniquement sur un échantillon test : $RbNO_3$ [66] :

- il est de **2** entre les expériences **DQF-STMAS States (AM)** et **DQF-STMAS SPAM_{E/AE}** (avec $E = AE$) ;
- entre les expériences **3QMAS filtre en z (AM)** et **DQF-STMAS SPAM_{E/AE}**, il est de **9** avec tout le signal d'antiécho ($E = AE$) et de **18** sans enregistrer le signal d'antiécho.

C) Application à nos matériaux

L'efficacité de la méthode MQMAS-SPAM_{E/AE} a été établie à la fois sur des échantillons bien cristallisés et sur des échantillons amorphes [66]. Par contre, cela n'a pas été le cas pour la méthode DQF-STMAS-SPAM_{E/AE} puisque l'augmentation de la sensibilité n'a été montrée que sur deux échantillons modèles (AlPO₄-14 et RbNO₃) [66]. Ainsi, nous avons voulu savoir si l'utilisation du SPAM_{E/AE} avec la méthode DQF-STMAS était toujours aussi intéressante dans le cas d'échantillons distribués ou présentant de nombreux sites cristallographiques différents. Nous nous proposons ici de comparer les méthodes 3QMAS filtre en z (AM), 3QMAS-SPAM_{E/AE}, DQF-STMAS filtre en z (AM) et DQF-STMAS-SPAM_{E/AE} sur deux composés phosphate de niobium dont l'un est cristallisé et l'autre vitreux.

Conditions expérimentales :

Les spectres RMN 2D de l'¹⁷O de ces deux matériaux ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400 opérant à 9,4 T (fréquence de Larmor de 54,2 MHz) à une vitesse de rotation de 12 kHz sur une sonde 4 mm. Les champs RF sont approximativement de 100 kHz pour les impulsions fortes (notées HP) et de 5 kHz pour les impulsions sélectives (notées SP). NaPO₃ a été choisit comme référence secondaire en déplacement chimique ($\delta_{\text{obs}} = +157$ ppm).

(a) Etude du composé cristallisé Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂

Le matériau cristallin Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ a été choisi parce qu'il servira comme composé de référence lors de notre étude en RMN de l'oxygène-17 sur les verres de niobiophosphate de sodium (*cf.* Chapitre 3). La synthèse et la structure de ce composé sont décrites en annexe. Néanmoins, nous rappelons qu'il contient six sites oxygène différents.

La figure 35 montre les spectres 3QMAS-SPAM_{E/AE} (a), DQF-STMAS filtre en z (AM) (b) et DQF-STMAS-SPAM_{E/AE} (c) de l'oxygène-17 du matériau Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂. Pour les techniques combinées au SPAM_{E/AE} (a) et (c), seul le signal d'écho a été enregistré. Le spectre 3QMAS filtre en z n'a pas été enregistré puisque le temps d'acquisition pour obtenir un spectre 3QMAS-SPAM_{E/AE} correct est de 64 heures, ce qui est déjà long (*cf.* Figure 35(a)). Nous pouvons remarquer sur ce dernier que la fenêtre spectrale dans la dimension isotrope est trop petite en raison d'une vitesse de rotation insuffisante. Cela se traduit par un repliement des résonances : la résonance observée à $\delta_2 = 50$ ppm est repliée à $\delta_{\text{iso}} = 250$ ppm, c'est pourquoi la projection isotrope n'est pas représentée. Le temps d'acquisition total des spectres DQF-STMAS, combinés ou non avec la méthode SPAM, a été de 17 heures dans les deux cas. Le rapport signal sur bruit du spectre DQF-STMAS filtre en z par modulation d'amplitude (*cf.* Figure 35(b)) est assez mauvais alors qu'il devient correct lorsque le SPAM est utilisé (*cf.* Figure 35(c)). Etant donné qu'avec la méthode STMAS la fenêtre spectrale dans la dimension isotrope est doublée par rapport à la méthode MQMAS, cette fois-ci la largeur spectrale isotropique est suffisante [68]. Le composé cristallisé Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ est caractérisé par des résonances larges, ce qui explique pourquoi les parties dispersives ne sont pas détectables sur les spectres SPAM_{E/AE} enregistrés sans signal d'antiécho pendant la période t_1 . En comparant ces trois spectres RMN 2D, il est évident que c'est la méthode DQF-STMAS-SPAM_{E/AE} qui est la plus efficace. Voyons maintenant ce qu'il en est pour un matériau vitreux.

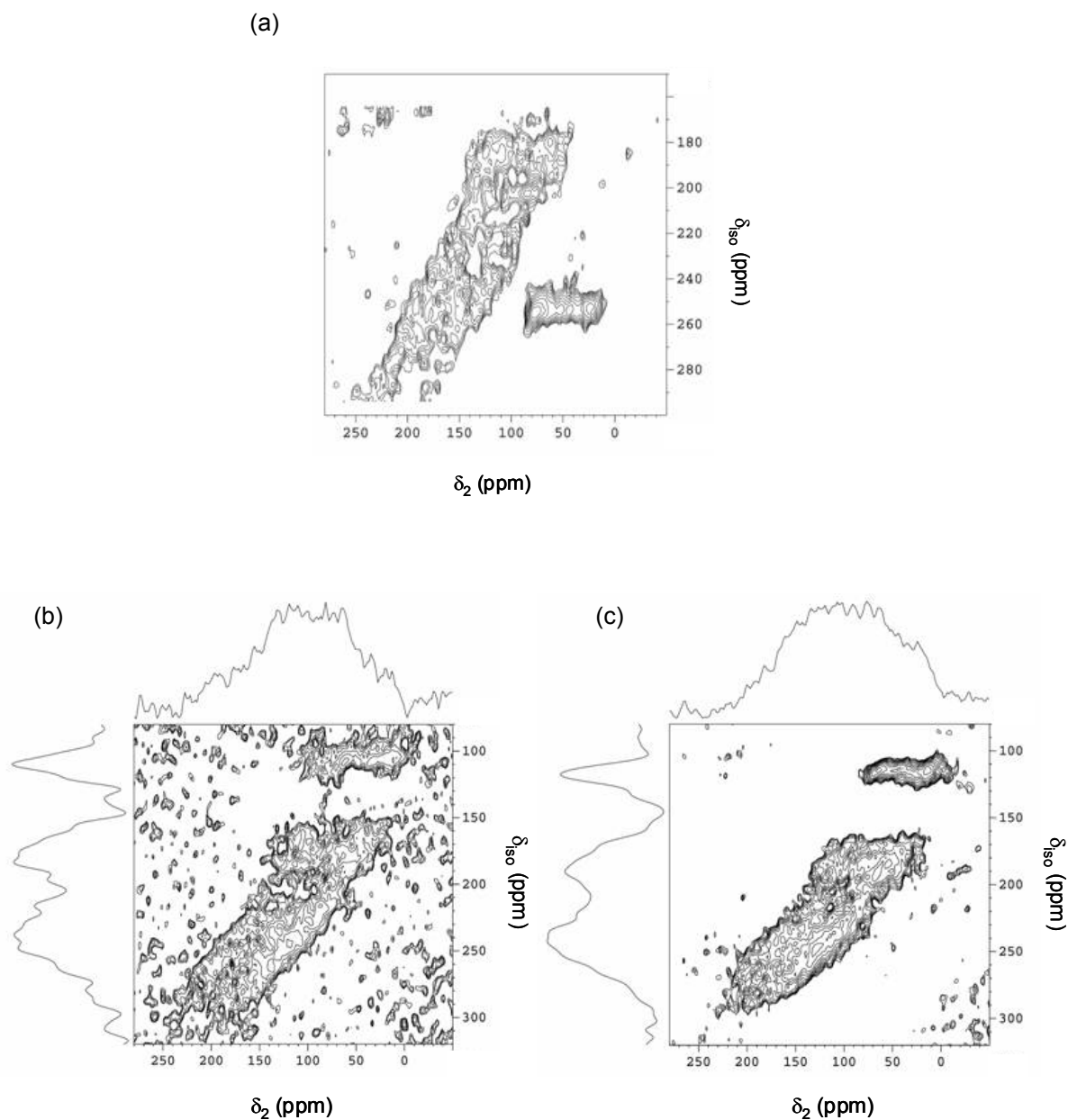


Figure 35: Spectres RMN de ^{17}O du matériau cristallisé $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$ (a) 3QMAS-SPAM_{E/AE} enregistré en 64h sans signal d'antiécho (b) DQF-STMAS filtre en z (AM) enregistré en 17h (c) DQF-STMAS-SPAM_{E/AE} enregistré en 17h sans signal d'antiécho. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 54,2 MHz à une vitesse de rotation de 12 kHz.

(b) Etude du verre 40Nb₂O₅-60NaPO₃

L'enregistrement d'un spectre 3QMAS de l'¹⁷O d'un verre de métaphosphate de sodium (NaPO₃) est relativement rapide (entre 1 et 8 heures selon son taux d'enrichissement isotopique en oxygène-17). Par contre, ce n'est plus le cas lorsqu'il s'agit d'un verre du système binaire xNb₂O₅-(100-x)NaPO₃ et c'est d'autant plus difficile pour des concentrations (molaires) croissantes en Nb₂O₅. Puisque le chapitre 3 est consacré à la caractérisation structurale de ces verres, il nous a semblé judicieux de choisir le verre le plus chargé en Nb₂O₅, soit le verre de composition 40Nb₂O₅-60NaPO₃. Sa synthèse et sa structure sont détaillées dans le dernier chapitre.

Les spectres 3QMAS filtre en z (a), 3QMAS-SPAM_{E/AE} (b), DQF-STMAS filtre en z (AM) (c) et DQF-STMAS-SPAM_{E/AE} (d) de l'oxygène-17 du verre 40Nb₂O₅-60NaPO₃ sont présentés sur la figure 36. Comme pour le matériau cristallisé Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ les spectres SPAM_{E/AE} ont été enregistrés uniquement avec le signal d'écho sans compromettre la qualité du spectre. Le temps d'acquisition est de 17 heures pour chacun des spectres. La fenêtre spectrale dans la dimension isotrope est à nouveau insuffisante pour les spectres RMN-3QMAS filtre en z (*cf.* Figure 36(a)) et 3QMAS-SPAM_{E/AE} (*cf.* Figure 36(b)). La comparaison de ces quatre spectres montre que l'on obtient une meilleure sensibilité lorsque l'on utilise le SPAM. Encore une fois, le spectre RMN le plus convenable est obtenu à l'aide de la méthode DQF-STMAS-SPAM_{E/AE} (*cf.* Figure 36(d)).

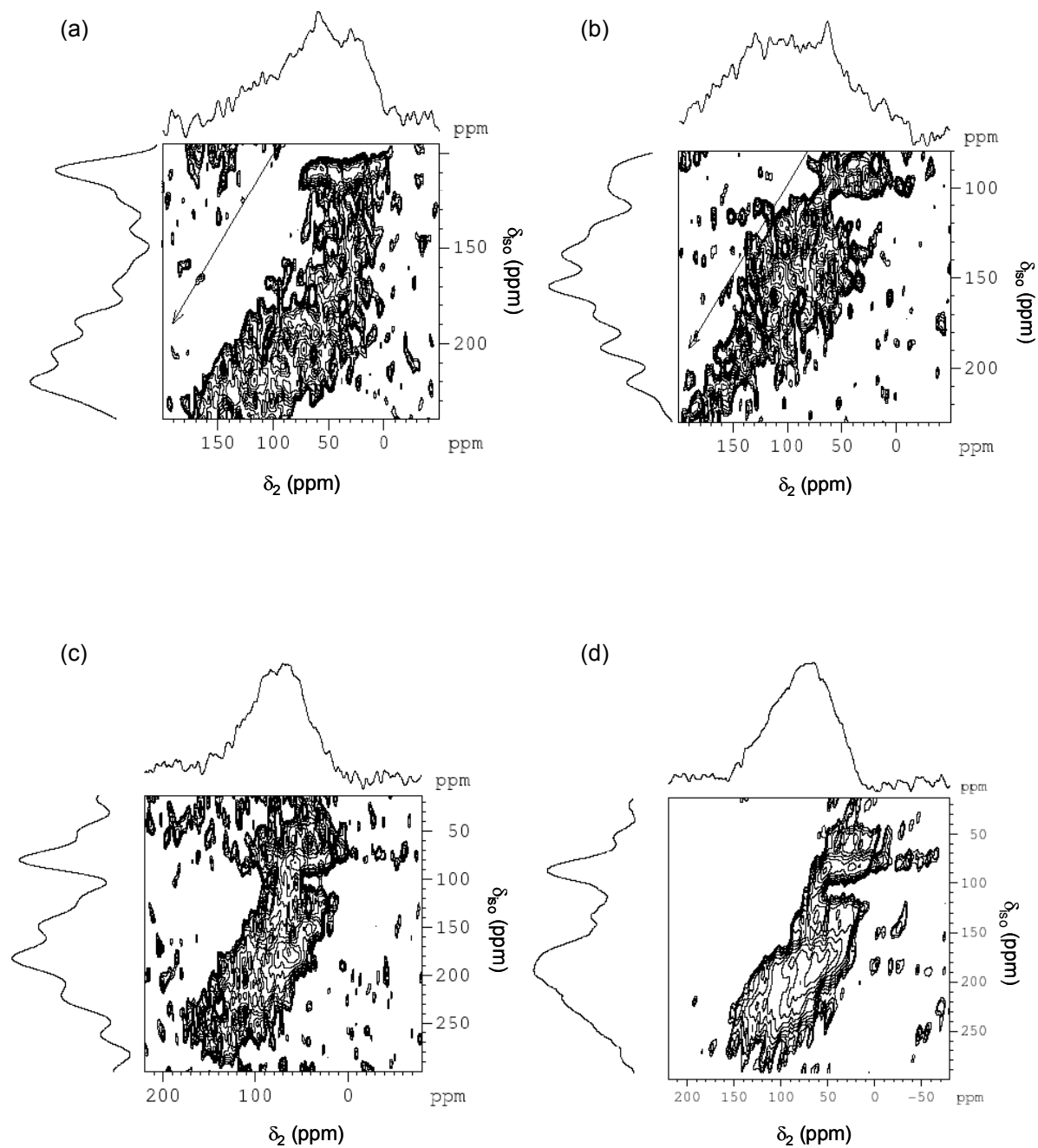


Figure 36: Spectres RMN de ^{17}O à 9,4 T du verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5 - 60\text{NaPO}_3$ enregistrés en 17h (a) 3QMAS filtre en z (AM) (b) 3QMAS-SPAM_{E/AE} sans signal d'antiécho (c) DQF-STMAS filtre en z (AM) (d) DQF-STMAS-SPAM_{E/AE} sans signal d'antiécho. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 54,2 MHz à une vitesse de rotation de 12 kHz.

II.1.4. Conclusion

Les méthodes 2D de haute résolution pour les noyaux quadripolaires étaient encore limitées il y a quelques années à la technique MQMAS. Cependant, le principal défaut du MQMAS, le manque de sensibilité, a induit le développement d'autres techniques, mais c'est surtout la méthode DQF-STMAS qui s'est montrée la plus efficace. Cependant, celle-ci requiert des précautions expérimentales rigoureuses, avec un ajustage très précis de l'angle magique et une stabilisation parfaite de la vitesse de rotation. Aujourd'hui, le concept du SPAM_{E/AE} va permettre d'augmenter davantage la sensibilité de ces deux techniques puisqu'il peut facilement leur être associé. Toutefois, le gain en sensibilité est différent selon la séquence utilisée. La méthode 3QMAS-SPAM_{E/AE} permet de tripler l'efficacité (pour un nombre d'antiécho nul ou peu élevé) par rapport à la méthode 3QMAS filtre en z classique, mais elle présente les mêmes inconvénients que celle-ci (sensible à la vitesse de rotation, au CSA...). Comme prévu, la méthode DQF-STMAS-SPAM_{E/AE} est beaucoup plus efficace que la précédente (3QMAS filtre en z sans le SPAM). De plus, le SPAM peut aussi bien être utilisé pour l'étude de matériaux cristallins que vitreux, avec tout de même une meilleure efficacité pour ces derniers. En effet, le principal inconvénient du SPAM est la détection de signaux dispersifs sur le spectre RMN 2D de matériaux parfaitement cristallisés avec de multiples résonances bien distinctes, rendant l'interprétation plus difficile. Il peut être néanmoins facilement diminué en enregistrant le spectre de RMN avec quelques incréments d'antiécho.

II.2. Le découplage indirect J hétéronucléaire $\{^{93}\text{Nb}\} \text{}^{31}\text{P}$

II.2.1. Introduction

Dans le cadre de notre étude sur les verres de niobiophosphate de sodium (*cf.* Chapitre 3), nous avons été amené à étudier des composés cristallisés de référence, à base de phosphate de niobium. En effet, ces références cristallines sont nécessaires à l'attribution des différentes résonances observées sur nos verres, notamment par RMN-MAS du ^{31}P . Ainsi, une série d'échantillons cristallins, dont les conditions de synthèses sont reportées en annexe I, a été étudiée par RMN-MAS du phosphore-31. Cependant, bien que ce soit des matériaux cristallisés et que le noyau observé par RMN possède un spin $I = \frac{1}{2}$, les spectres en rotation à l'angle magique du phosphore-31 présentent une faible résolution. Sur la figure 37 sont représentés les spectres RMN-MAS du ^{31}P enregistrés à une vitesse de rotation de 10 kHz de cinq échantillons niobiophosphate (de sodium) et le nombre de sites cristallographiques phosphore-31 déterminé par Diffraction de Rayons X (DRX).

Les différents sites phosphore attendus ne sont pas résolus sur les spectres de RMN. De plus, les échantillons ne possédant qu'un seul site phosphore (NbPO_5 et $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$) présentent des résonances étrangement larges (~ 1600 Hz à mi-hauteur) pour des matériaux aussi bien cristallisés. Par ailleurs, l'analyse par DRX a permis de vérifier le caractère parfaitement cristallisé des synthèses réalisées, comme le montre par exemple le diffractogramme de RX (*cf.* Figure 38) obtenu pour le composé cristallin NbPO_5 .

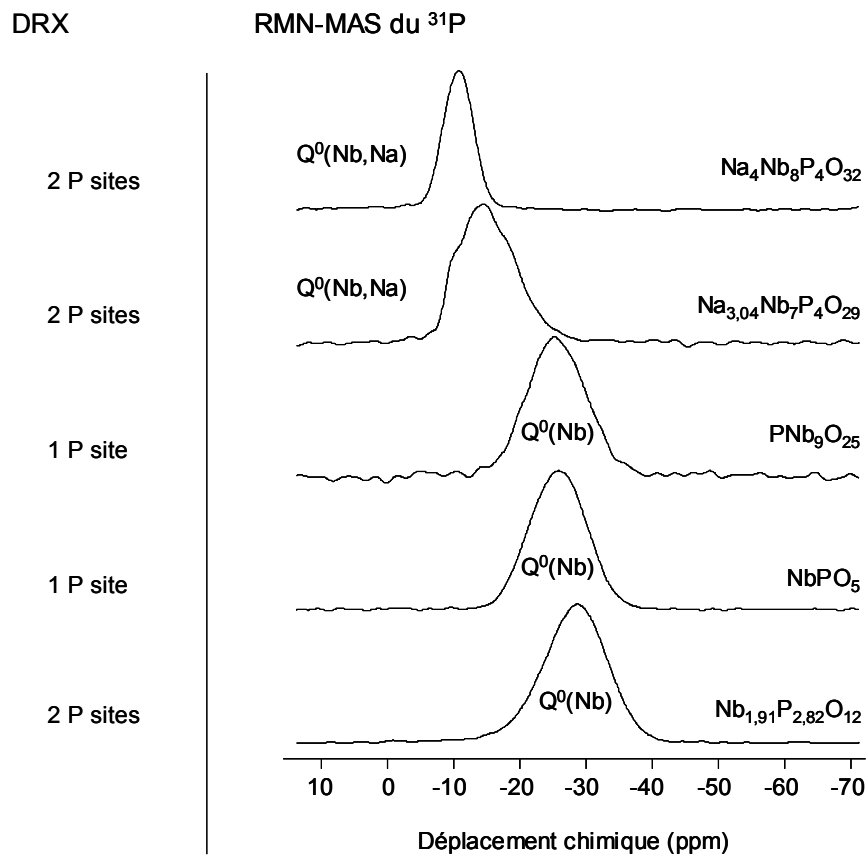


Figure 37: Nombre de sites cristallographiques phosphore-31 déterminé par Diffraction de Rayons X et spectres RMN-MAS du ^{31}P de niobiophosphates (de sodium) cristallisés. Le champ magnétique statique était de 9.4 T ($\nu_r = 10$ kHz). Le nombre d'accumulation, pour chacun des spectres, était de 16 avec un temps de répétition de 120 s.

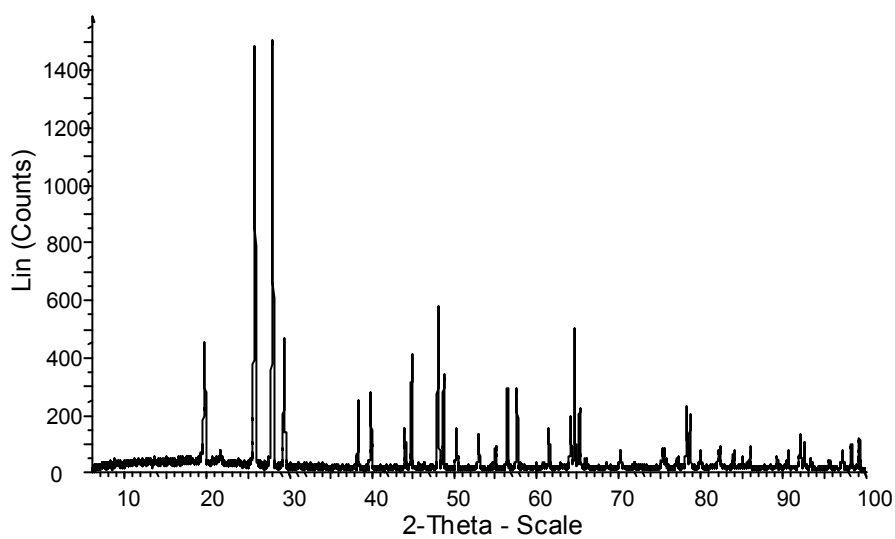


Figure 38: Diffractogramme du composé cristallin NbPO_5 .

Nous avons alors voulu comprendre l'origine de ces élargissements. Des spectres enregistrés à différentes vitesses de rotation (10 et 28 kHz) ont montré qu'ils n'étaient pas d'origine dipolaire. En effet, quelque soit la vitesse de rotation utilisée, les résonances gardent la même largeur à mi-hauteur, signifiant que l'interaction dipolaire (homonucléaire ou hétéronucléaire) est déjà moyennée par la rotation à l'angle magique de 10 kHz, comme illustré sur la figure 39.

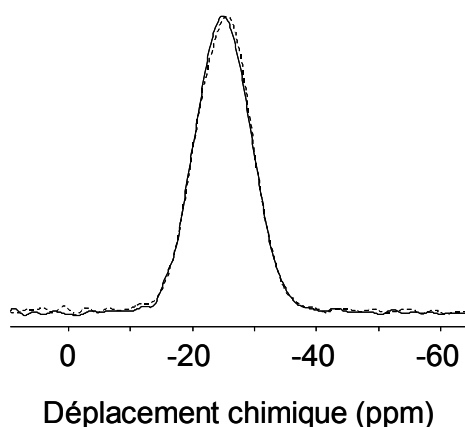


Figure 39: Spectres RMN-MAS du ^{31}P du composé cristallin NbPO_5 , enregistrés à 9.4 T pour des vitesses de rotation MAS de 10 kHz (trait plein) et 28 kHz (trait en pointillés). Le nombre d'accumulation, pour les deux spectres, était de 16 avec un temps de répétition de 120 s.

La seule explication réside dans un effet du noyau quadripolaire (niobium-93) sur le ^{31}P par l'intermédiaire du couplage J. Quelques travaux antérieurs ont déjà montré l'effet du couplage scalaire entre le niobium-93 et d'autres noyaux, sur des spectres ^{31}P en solution [83] ou sur des spectres RMN-MAS ^{19}F [84] et ^{29}Si [85] de poudres. En 2002, la résolution du phosphore-31 a été améliorée sur des aluminophosphates cristallisés grâce à des expériences de découplage en aluminium-27 [86]. Un effet de compétition entre deux couplages différents (dipolaire et J) a aussi été démontré. Nous avons donc réalisé des expériences de découplage en niobium-93 pour chacun de nos échantillons et un effet immédiat sur la résolution a été observé.

Dans un premier temps, la séquence de découplage hétéronucléaire utilisée sera décrite. Puis, nous rappellerons les résultats obtenus sur le phosphate d'aluminium cristallin, l' $\text{AlPO}_4\text{-14}$. L'optimisation des paramètres de découplage en niobium-93 effectuée sur un phosphate de niobium modèle, NbPO_5 , sera ensuite présentée. Ces résultats encourageants,

nous ont conduit à développer une nouvelle séquence plus performante de découplage de l'interaction scalaire J en présence d'un noyau quadripolaire. Les particularités de cette séquence, ainsi que son optimisation sur les deux composés cristallisés précédents, seront présentées dans une 2^{ème} partie.

Dans un second temps, nous appliquerons des expériences de découplage en niobium-93 sur d'autres phosphates de niobium cristallisés. Pour rendre l'étude méthodologique plus attrayante, nous utiliserons des échantillons présentant plusieurs sites phosphore couplés scalairement à différents sites niobium. Les résultats seront développés en mettant l'accent sur la comparaison et la complémentarité des techniques RMN et DRX.

Les conditions d'acquisition des spectres sont les suivants :

Les spectres RMN du ^{31}P ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker aux champs magnétiques B_0 de 9,4 T (AV400WB) et de 11,7 T (AV500WB) pour des fréquences de Larmor respectives de 161,97 et 202,4 MHz. Une sonde 4mm à trois canaux, ainsi que des filtres sur le canal du ^{31}P , de ^{27}Al et du ^{93}Nb ont été utilisés pour effectuer les expériences de découplages. A noter que nous avons utilisé un rotor HRMAS (échantillon limité au centre du rotor) afin de minimiser les effets possibles d'inhomogénéité des champs RF. Les conditions d'acquisition pour chacun des spectres sont données dans la légende des figures. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4) à 85%.

II.2.2. Techniques de découplage

A) Séquence de découplage CW

(a) Présentation de la séquence CW

La séquence de découplage CW entre le noyau phosphore-31 et le niobium-93 (ou l'aluminium-27) est schématisée sur la figure 40. Le principe est le même qu'une séquence classique : une impulsion $\pi/2$ est appliquée au ^{31}P puis le signal est enregistré pendant t_2 . Le découplage CW consiste à appliquer une impulsion radiofréquence *continue* à la fréquence de résonance du ^{93}Nb (ou de ^{27}Al), ayant pour conséquence d'annuler l'aimantation du ^{93}Nb (ou de ^{27}Al), durant l'acquisition du spectre en ^{31}P . Classiquement, dans le cas de 2 noyaux de

spin $\frac{1}{2}$, le découplage permet d'éliminer les élargissements dus aux couplages *dipolaires et scalaires hétéronucléaires* entre les noyaux observés et découplés. De plus, l'application d'un découplage de n noyaux quadripolaires, liés par liaisons covalentes à un noyau de spin $\frac{1}{2}$, est intéressante puisqu'il permet d'éliminer le multiplet dû aux couplages *scalaires hétéronucléaires*. En effet, plus le nombre de noyaux quadripolaires et la valeur de leur spin I sont grands et plus l'élargissement de la raie de résonance sur le spectre RMN du noyau de spin $\frac{1}{2}$ sera conséquent car le nombre de résonances observées $(2nI+1)$ est d'autant plus important que n et I sont élevés (*cf.* partie I.2.3.).

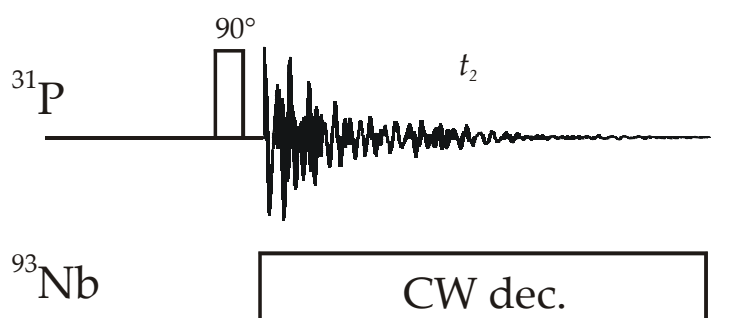


Figure 40: Principe de la séquence de découplage CW.

(b) Cas du spin $5/2$: $\text{AlPO}_4\text{-14}$

Le découplage de l'aluminium-27 avait déjà été utilisé pour éliminer partiellement les interactions dipolaires et de couplage J entre le phosphore-31 et l'aluminium-27 dans des aluminophosphates cristallisés, $\text{AlPO}_4\text{-14}$ et $\text{AlPO}_4\text{-40}$ [86]. Un rappel des résultats obtenus sur l' $\text{AlPO}_4\text{-14}$, notamment les effets de champ RF et effets de type Bloch-Siegert [87] sera présenté.

□ *Effet du champ RF*

Delevoye *et al.* ont utilisé la séquence de découplage CW pour augmenter la résolution des spectres RMN-MAS du phosphore-31 sur l'aluminophosphate $\text{AlPO}_4\text{-14}$ [86]. Ils ont montré que l'efficacité de cette séquence de découplage entre le ^{31}P et l' ^{27}Al était fortement dépendante de la puissance du champ RF appliqué à l' ^{27}Al . De même, ils ont observé un effet de compétition entre le couplage scalaire et le couplage dipolaire. La figure 41 présente les résultats qu'ils ont obtenus. La première partie de la courbe (champ RF en ^{27}Al inférieur à 10

kHz) montre une nette amélioration de la résolution (largeur à mi-hauteur réduite de 170 à 63 Hz), grâce au découplage de l'interaction de scalaire J. La résolution est optimale pour des champs RF de ^{27}Al compris entre 10 et 15 kHz. Au-delà de 15 kHz, l'augmentation progressive de la largeur à mi-hauteur de la résonance provient de la réintroduction du couplage dipolaire : effet TRAPDOR [14].

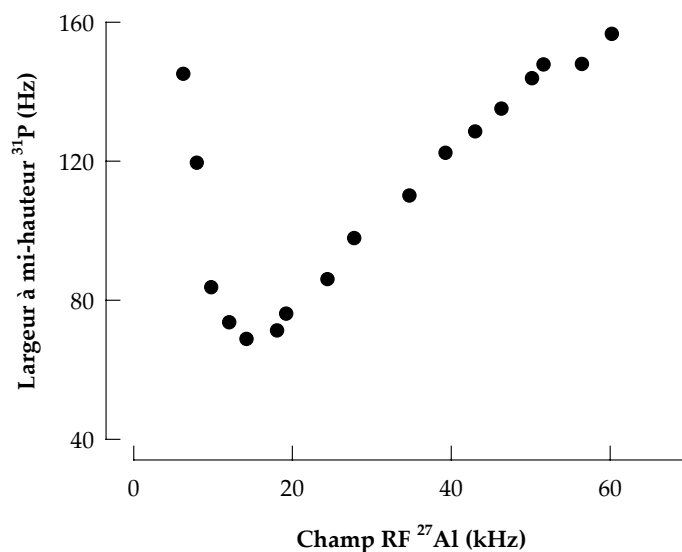


Figure 41: Influence du champ RF ^{27}Al de découplage CW sur la largeur à mi-hauteur des spectres RMN-MAS ^{31}P du composé cristallin $\text{AlPO}_4\text{-14}$. Les spectres ont été enregistrés sur un AV400WB à la fréquence de Larmor de 161,9 MHz, avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz.

Pour expliquer ce phénomène de recouplage dipolaire, Vega [78] et Grey [14] ont introduit le paramètre d'adiabaticité α , défini par :

$$\alpha = \frac{\nu_1^2}{\nu_R \nu_Q} \quad (1.47)$$

avec ν_1 le champ RF appliqué sur le noyau quadripolaire ;

ν_R la vitesse de rotation ;

ν_Q la fréquence quadripolaire (Eq. 1.18).

Quand $\alpha \gg 1$: la réintroduction du couplage dipolaire est optimal ;

$\alpha \ll 1$: la réintroduction du couplage dipolaire est très faible.

Ainsi, à vitesse de rotation et fréquence quadripolaire constantes, plus la puissance de champ RF appliquée sur ^{27}Al est importante et plus le paramètre d'adiabaticité α est grand et donc moins l'interaction dipolaire est éliminée.

Delevoye *et al.* ont montré que le plateau trouvé entre 10 et 15 kHz correspondait à une valeur α proche de l'unité ($\alpha = 1$) (*cf.* Figure 41). Dans cette région, l'élargissement de la résonance à mi-hauteur du ^{31}P n'évolue pas, parce que le moyennage du couplage J est compensé par la réintroduction (certes faible) du couplage dipolaire. L'efficacité du découplage CW sur un noyau quadripolaire résulte donc d'un effet compétitif des interactions hétéronucléaires scalaires et dipolaires.

□ *Effet Bloch-Siegert*

La fréquence de résonance d'un noyau se déplace quand un champ RF est appliqué à une autre fréquence [8, 88]. L'effet résultant correspond au déplacement Bloch-Siegert. Dans le cas d'une expérience de découplage, cet effet se manifeste par le déplacement de la fréquence de Larmor du noyau observé. Vierkötter [87] a observé et étudié le déplacement Bloch-Siegert (noté Δ) sur des expériences de découplage dipolaire entre le ^1H et le ^{19}F .

Dans le cas d'un découplage entre le ^{31}P et ^{27}Al , l'effet Bloch-Siegert peut être décrit par la relation :

$$\Delta \text{ (ppm)} = \left(\frac{\gamma_{\text{P}}}{\gamma_{\text{Al}}} \right)^2 \frac{(\nu_{\text{rf}}^{\text{Al}})^2}{\nu_{\text{P}}^2 - \nu_{\text{Al}}^2} = \left(\frac{\gamma_{\text{P}}}{\gamma_{\text{Al}}} \right)^2 \frac{(\nu_{\text{rf}}^{\text{Al}})^2}{\gamma_{\text{P}}^2 - \gamma_{\text{Al}}^2} \times \frac{1}{B_0^2} \quad (1.48)$$

où $\nu_{\text{rf}}^{\text{Al}}$ est le champ RF de l'aluminium (noyau découplé) ;

ν_{P} est la fréquence de Larmor du phosphore (noyau observé) ;

ν_{Al} est la fréquence de Larmor de l'aluminium (noyau découplé).

A partir de la relation (1.48), nous avons calculé le déplacement Bloch-Siegert pour différentes valeurs de champ RF à un champ magnétique B_0 de 9,4 T. Nous avons ensuite comparé ces valeurs calculées aux valeurs expérimentales obtenues par différence du déplacement chimique entre les spectres découplés et non découplés de l' $\text{AlPO}_4\text{-14}$. La figure

42 présente l'évolution du déplacement Bloch-Siegert en fonction du champ RF ^{27}Al . Les valeurs calculées et théoriques sont en accord, malgré un léger écart observé à partir de 40 kHz. Ces résultats montrent que le déplacement Bloch-Siegert est d'autant plus prononcé, que le champ RF est fort. Cet effet est surtout un inconvénient lorsque l'on étudie des noyaux présentant de nombreux sites dont les résonances sont proches les unes des autres (< 1 ppm). En effet, toutes les raies de résonances seront déplacées, d'une même valeur Δ , mais il sera plus difficile de déterminer précisément leur valeur de déplacement chimique isotrope.

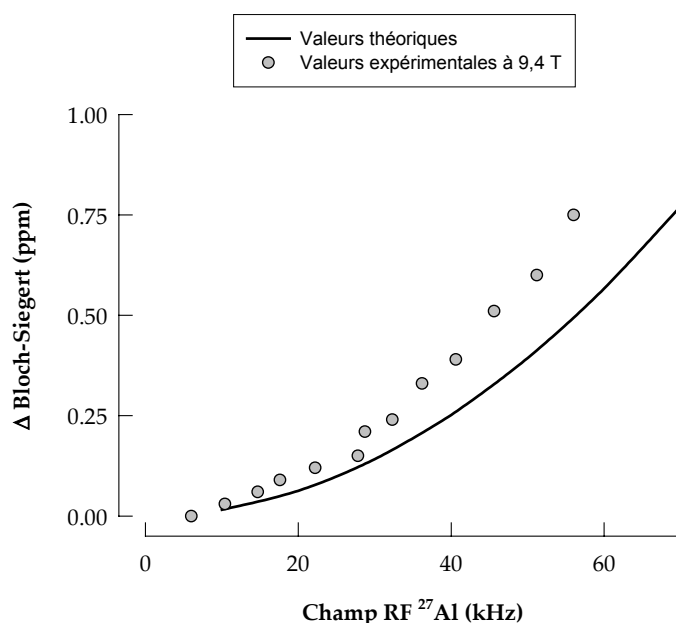


Figure 42: Influence du champ RF ^{27}Al sur le déplacement Bloch-Siegert des spectres RMN-MAS découplés $\{^{27}\text{Al}\}^{31}\text{P}$ du composé cristallin $\text{AlPO}_4\cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Les spectres ont été enregistrés sur un AV400WB à la fréquence de Larmor de 161,9 MHz avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz.

(c) Cas du spin 9/2 : NbPO_5

Précédemment, nous avons vu que l'efficacité du découplage entre un noyau de spin $1/2$ (dans notre cas le ^{31}P) et un noyau quadripolaire de spin $5/2$ (^{27}Al) était fortement dépendante du champ RF appliqué sur le noyau quadripolaire. Afin d'obtenir une résolution optimale sur nos composés à base de phosphates de niobium, il était donc nécessaire de réaliser une étude comparable. Ainsi, nous nous sommes intéressés à l'effet du champ RF, à l'effet Bloch-

Siegert mais aussi à l'effet de l'offset en ^{93}Nb . Ces expériences ont été réalisées à deux champs magnétiques B_0 , de 9,4 T et 11,7 T.

Le composé cristallin NbPO_5 a été choisi comme composé test pour optimiser l'efficacité de la séquence de découplage CW. En effet, d'un point de vue cristallographique, il ne contient qu'un seul site phosphore et niobium (*cf.* Tableau 2). Par ailleurs, NbPO_5 est un orthophosphate : chaque tétraèdre de phosphate est relié à quatre octaèdres de niobium (*cf.* Figure 43).

Echantillon	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Nombre de sites X	sites	Taux d'occupation
NbPO_5	tétraogonal	$P 4/n$	$a = 6,3907 \text{ \AA}$ $c = 4,1042 \text{ \AA}$	P : 1 Nb : 1 O : 2	2b 2c 2c et 8g	– – –

Tableau 2: Données cristallographiques du composé cristallin NbPO_5 .

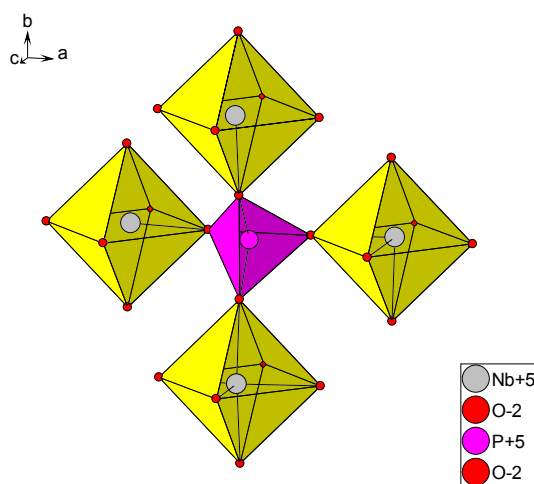


Figure 43: Environnement du phosphore du composé cristallin NbPO_5 .

La figure 44 montre les spectres RMN-MAS du ^{31}P et RMN-MAS découplés $\{^{93}\text{Nb}\} ^{31}\text{P}$ de NbPO_5 . Comme attendue, une seule résonance attribuée aux sites $\text{Q}^0(\text{Nb})$ est détectée pour chacun des spectres : à -24 ppm et à -23 ppm pour les spectres non découplés (traits en pointillés) et découplés (trait plein) avec le niobium-93, respectivement. Le léger déplacement chimique vers les champs faibles de la résonance du spectre découplé est dû à l'effet Bloch-

Siegert, déjà observé sur l' $\text{AlPO}_4\text{-14}$ (cf. Figure 41). La largeur à mi-hauteur de la résonance du spectre RMN du ^{31}P , sans découplage niobium-93, est de l'ordre de 1600 Hz, ce qui est une valeur élevée pour un composé cristallisé. Par contre, la largeur à mi-hauteur diminue fortement (~ 550 Hz) lorsque l'on enregistre un spectre de RMN du ^{31}P en découplant le niobium-93. Ainsi, le découplage hétéronucléaire, comme pour les aluminophosphates, conduit à une meilleure résolution spectrale, confirmant la présence d'un couplage indirect J entre le phosphore-31 et le niobium-93. Nous rappelons qu'il n'y a pas d'effet du couplage dipolaire sur l'élargissement puisque nous avons montré que celui-ci était indépendant de la vitesse de rotation (cf. Figure 39). A noter le profil purement lorentzien du spectre de RMN du ^{31}P découplé avec le niobium-93.

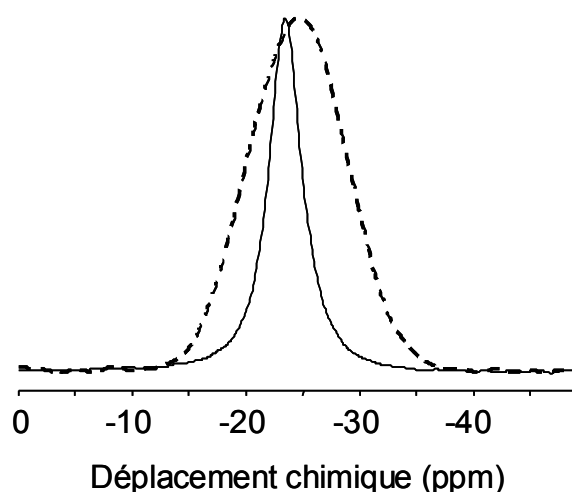


Figure 44: Spectres RMN-MAS du ^{31}P (pointillés) et RMN-MAS découplé $\{^{93}\text{Nb}\}^{31}\text{P}$ (trait continu) du composé cristallin NbPO_5 . Les spectres étaient enregistrés à 9,4 T à la vitesse de rotation de 10 kHz. Le nombre d'accumulation, pour les deux spectres, était de 16 avec un temps de répétition de 120 s. Le champ RF de découplage pour le ^{93}Nb était de 55 kHz.

□ Effet Bloch-Siegert

Comme attendu, le spectre RMN-MAS découplé $\{^{93}\text{Nb}\}^{31}\text{P}$ de NbPO_5 cristallisé est légèrement décalé du spectre RMN-MAS du ^{31}P (cf. Figure 44). Le déplacement Bloch-Siegert pour un phosphate de niobium s'écrit :

$$\Delta \text{ (ppm)} = \left(\frac{\gamma_P}{\gamma_{Nb}} \right)^2 \frac{(\nu_{rf}^{Nb})^2}{\nu_P^2 - \nu_{Nb}^2} \quad (1.49)$$

où ν_{rf}^{Nb} est le champ RF du niobium (noyau découplé) ;

ν_P est la fréquence de Larmor du phosphore (noyau observé) ;

ν_{Nb} est la fréquence de Larmor du niobium (noyau découplé).

Des expériences de découplage ont été réalisées à 9,4 et 11,7 T. Il est alors intéressant de comparer nos valeurs expérimentales aux valeurs calculées (Eq. 1.49). Nous avons également calculé le déplacement Bloch-Siegert à un champ magnétique B_0 de 18,8 T. Les résultats sont présentés sur la figure 45.

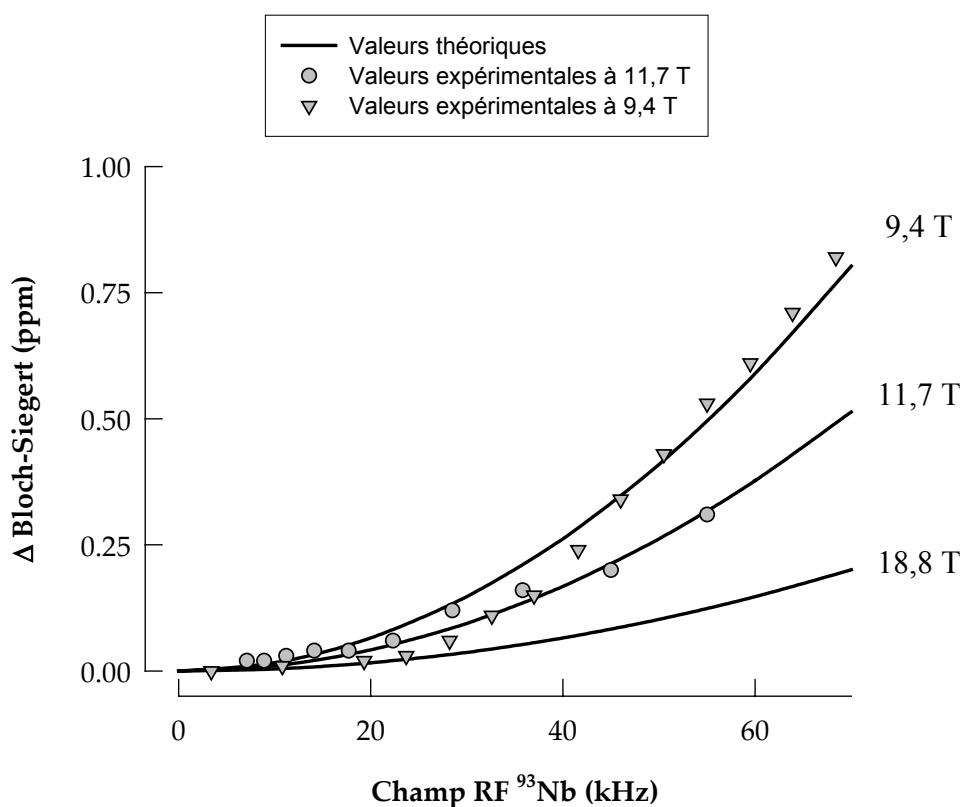


Figure 45: Influence du champ RF ^{93}Nb sur le déplacement Bloch-Siegert des spectres RMN-MAS découplés $\{^{93}\text{Nb}\} ^{31}\text{P}$ du composé cristallin NbPO_5 , à 9,4 T et à 11,7 T. Les valeurs théoriques (traits continus) ont été calculées à trois champs magnétiques différents (9,4, 11,7 et 18,8 T) avec l'équation (2.20). Les spectres ont été enregistrés sur un AV400WB à la fréquence de Larmor de 161,97 MHz et sur un AV500WB à la fréquence de Larmor de 202,4 MHz, avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz.

Nous remarquons d'abord un bon accord entre valeurs théoriques et expérimentales. De légères différences sont uniquement observées à faible puissance du champ RF du ^{93}Nb , région pour laquelle la différence de déplacement chimique entre les spectres découplés et non découplés reste très faible. La tendance observée est similaire à celle rencontrée dans les phosphates d'aluminium (*cf.* Figure 42) : le déplacement Bloch-Siegert augmente avec le champ RF appliqué au ^{93}Nb . L'étude à différents champs magnétiques apporte une information supplémentaire : l'effet Bloch-Siegert est beaucoup moins prononcé à haut champ magnétique. En effet, à 18,8 T le déplacement Bloch-Siegert n'atteint pas les 0,25 ppm alors qu'il est supérieur à 0.8 ppm à 9,4 T. Ainsi, il est préférable de réaliser ce type d'expériences à des champs magnétiques élevés pour d'une part minimiser l'effet Bloch-Siegert et d'autre part améliorer la résolution.

□ *Effet du champ RF*

La puissance du champ RF du ^{93}Nb est le paramètre important pour obtenir un découplage efficace entre le ^{31}P et le ^{93}Nb . La figure 46 présente l'évolution de la largeur de raie à mi-hauteur en fonction du champ RF appliqué au ^{93}Nb pour le composé cristallisé NbPO_5 .

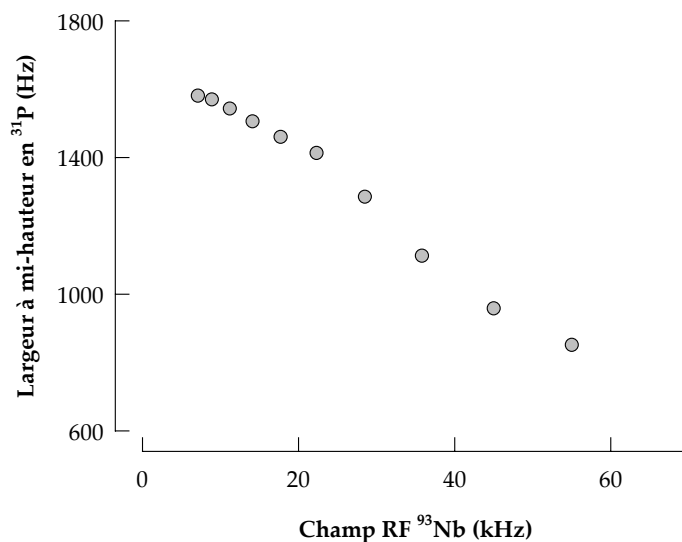


Figure 46: Influence du champ RF ^{93}Nb sur la largeur à mi-hauteur des spectres RMN-MAS découplés $\{^{93}\text{Nb}\}^{31}\text{P}$ du composé cristallin NbPO_5 . Les spectres ont été enregistrés sur un AV500WB à la fréquence de Larmor de 202,4 MHz, avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz.

Nous observons que la largeur à mi-hauteur de la résonance ne cesse de diminuer avec l'application de champs RF croissants. La résolution optimale n'est donc pas atteinte puisque, contrairement aux résultats obtenus sur le découplage en aluminium-27 (spin 5/2), il n'y a pas de présence d'un palier. Cependant, il est important de signaler que nous avons été contraints de limiter le champ RF de découplage à 55 kHz qui constitue la puissance maximale supportée par notre sonde (limite d'arquage de la sonde). Le comportement expérimental observé sur le niobium-93, noyau à spin 9/2, est donc tout à fait différent de celui obtenu sur les phosphates d'aluminium, en découplant l'aluminium-27. Il semble en effet que, même à champ RF ^{93}Nb élevé, le couplage dipolaire ne soit pas, ou très peu réintroduit. Les expériences de découplage ^{27}Al et ^{93}Nb ont été réalisées à champs RF de même amplitude et une vitesse de rotation identique. Par conséquent, d'après la relation (Eq. 1.47) qui définit l'efficacité du recouplage dipolaire, par l'intermédiaire du paramètre d'adiabaticité α , seule la fréquence quadripolaire ν_Q du niobium-93 par rapport à l'aluminium-27, peut être à l'origine d'un comportement différent. C'est pourquoi, nous avons enregistré le spectre full-écho MAS du niobium-93 sur NbPO_5 (cf. Figure 47). Nous pouvons remarquer que la transition centrale, s'étend déjà sur un large domaine spectral (~ 100 kHz), bien plus important que l'aluminium-27 sur AlPO_4 -14. La valeur de fréquence quadripolaire ν_Q , très élevée, contribue donc à diminuer fortement la valeur du paramètre d'adiabaticité α (cf. Eq 1.47), limitant par conséquent, la réintroduction du couplage dipolaire. L'utilisation d'un champ RF appliqué au ^{93}Nb plus important augmenterait la valeur du paramètre α . Ceci conduirait à une allure de courbe sur la figure 46 similaire à celle de la figure 41, ce qui indiquerait que le couplage dipolaire serait réintroduit. La valeur limitée du paramètre α , liée à la limite du champ RF appliqué sur le ^{93}Nb , paraît donc être une bonne chose pour à priori rendre plus efficace le découplage en ^{93}Nb . Cependant, il faut aussi considérer que le découplage de l'interaction scalaire est d'autant plus efficace que l'ensemble des cristallites du spectre de la figure 46 est irradié, à savoir pour des champs RF en ^{93}Nb très intenses. C'est cette contradiction qui, comme dans le cas du découplage en ^{27}Al , nous conduira dans la partie II.2.2.B. à proposer une nouvelle séquence de découplage des noyaux quadripolaires.

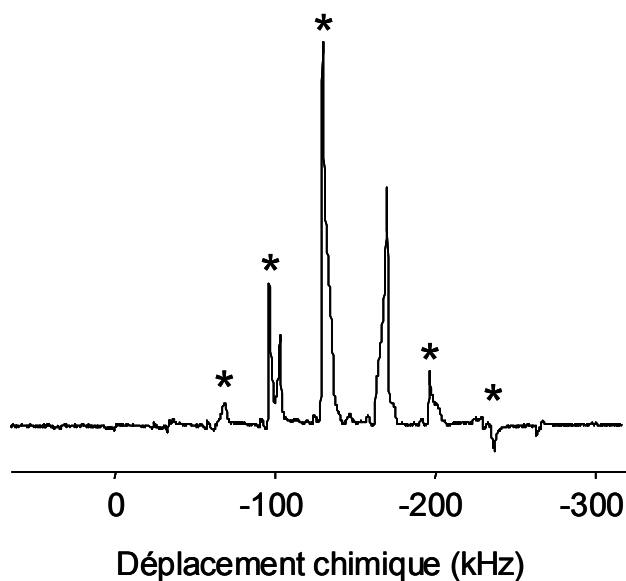


Figure 47: Spectre full-écho MAS du ^{93}Nb (9,4 T) du composé cristallin NbPO_5 . Spectre enregistré sur AV500WB à la fréquence de Larmor de 122,4 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 33,333 kHz. Les astérisques indiquent les bandes de rotation.

□ *Effet de l'offset*

Etant donné l'importance de la largeur spectrale du spectre de RMN du ^{93}Nb , il était intéressant de savoir si l'offset avait une influence sur l'efficacité du découplage. Les résultats obtenus à partir des spectres découplés, en faisant varier l'offset, à une vitesse de rotation de 10 kHz et à un champ RF de 55 kHz, sont présentés sur la figure 48. La meilleure résolution apparaît quand l'offset est situé au centre du spectre RMN-MAS ^{93}Nb .

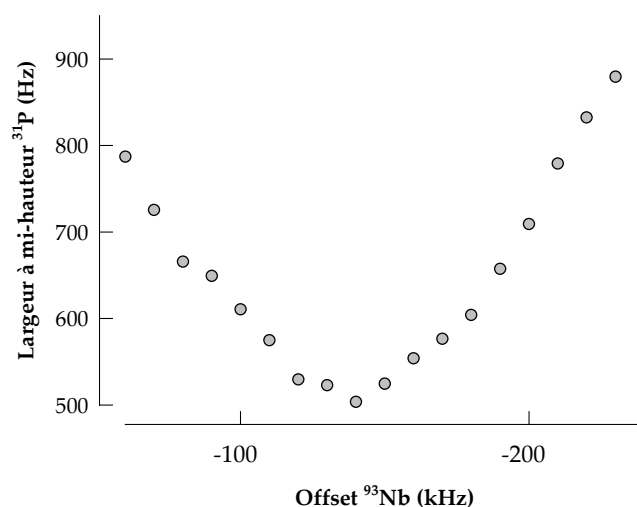


Figure 48: Influence de l'offset du noyau niobium-93 sur la largeur à mi-hauteur des spectres RMN-MAS découplés $\{^{93}\text{Nb}\} ^{31}\text{P}$ sur l'échantillon NbPO_5 . Les spectres ont été enregistrés sur un AV400WB à la fréquence de Larmor de 161,9 MHz avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz.

B) Nouvelle séquence de découplage : séquence Multi-Impulsions (MP)

La séquence de découplage CW nous a permis d'augmenter la résolution des spectres de RMN du ^{31}P sur des phosphates d'aluminium mais aussi sur des phosphates de niobium. Cependant, dans le cas des aluminophosphates, la résolution était limitée en raison de la réintroduction du couplage dipolaire entre l' ^{27}Al et le ^{31}P . Si ce problème n'a pas été rencontré dans les niobiophosphates, du fait d'un champ RF trop faible par rapport à la fréquence quadripolaire, la résolution optimale n'a pas pour autant été atteinte. Nous avons donc cherché à mettre au point une nouvelle séquence de découplage qui permettrait d'améliorer le découplage de l'interaction scalaire sans réintroduire l'interaction dipolaire. Nous présenterons les résultats obtenus sur les mêmes composés cristallins : $\text{AlPO}_4\text{-14}$ et NbPO_5 .

(a) Séquence Multi-Impulsions (MP)

La séquence MP (Multi-Impulsions) diffère de la séquence CW (*cf.* Figure 40) par l'irradiation du niobium-93 qui n'est plus effectuée par une seule impulsion RF forte appliquée en continu mais par plusieurs impulsions RF courtes (*cf.* Figure 49). Ces impulsions courtes sont espacées par la période de rotation MAS (τ_R).

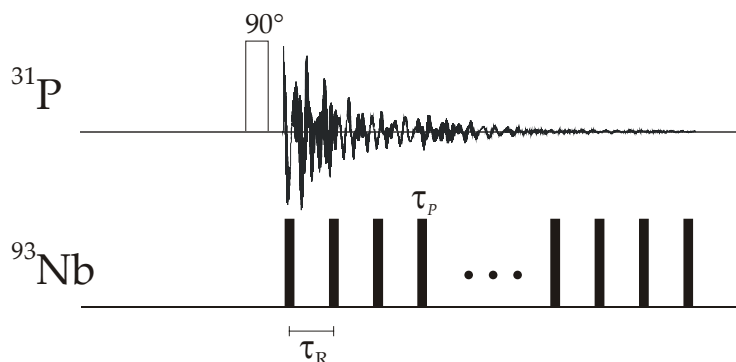


Figure 49: Principe de la séquence du découplage MP.

L'efficacité de cette séquence repose sur l'amplitude et la durée (τ_p) des impulsions et sur la période de rotor (τ_R) utilisées. Nous chercherons donc à les optimiser.

Par ailleurs, la séquence MP devrait apporter une meilleure résolution que la séquence CW. En effet, l'application d'un champ RF non continu limitera la réintroduction du couplage dipolaire tout en gardant une efficacité certaine pour le découplage de l'interaction scalaire J ($\nu_D \approx 400 \text{ Hz} \gg \nu_J \approx 20 \text{ Hz}$ pour le couple Al-P dans l' $\text{AlPO}_4\text{-14}$), et permettra par conséquent d'appliquer une puissance RF plus élevée pour augmenter l'efficacité du découplage J. Par ailleurs, nous pouvons espérer améliorer sensiblement la résolution en augmentant l'amplitude du champ RF de découplage, la sonde étant moins sollicitée par des impulsions de courtes durées).

(b) Cas du spin 5/2 : $AlPO_4-14$ □ *Comparaison CW/MP*

Comme pour la séquence de découplage CW, nous avons observé pour la séquence MP, l'influence du champ RF de l' ^{27}Al sur la résolution des spectres découplés. La figure 50 montre les résultats obtenus pour chacune des méthodes. Par comparaison, la séquence de découplage MP est la plus efficace. En effet, avec cette séquence, le couplage dipolaire n'étant plus réintroduit, seule la contribution du couplage scalaire J intervient. Ainsi, la meilleure résolution apparaît pour une puissance de découplage maximale de 60kHz appliquée sur l' ^{27}Al .

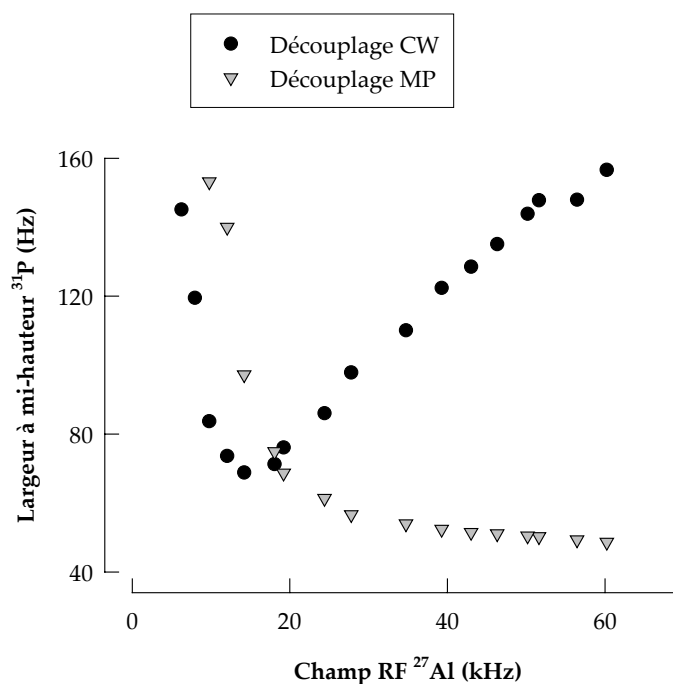


Figure 50: Influence du champ $rf^{27}Al$ sur la largeur à mi-hauteur des spectres RMN-MAS découplés $\{^{27}Al\}^{31}P$ sur l'échantillon $AlPO_4-14$, pour des séquences de découplage CW et MP. Les spectres ont été enregistrés sur un AV400WB à la fréquence de Larmor de 161,9 MHz avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz. La valeur du rapport τ_P / τ_R était de 0,15.

□ Optimisation MP

La période de rotor τ_R , qui définit la durée entre deux impulsions RF, et la longueur des impulsions RF τ_P sont des paramètres importants dans la séquence MP. En effet, une longueur d'impulsion trop longue par rapport à la période du rotor aura pour conséquence de réintroduire l'interaction dipolaire, conduisant à une perte de résolution. Afin d'éviter la réintroduction du couplage dipolaire, il est nécessaire d'optimiser le rapport τ_P / τ_R lors de l'expérience de découplage. L'évolution de la largeur à mi-hauteur du ^{31}P en fonction du rapport τ_P / τ_R pour l' $\text{AlPO}_4\text{-14}$ est présentée sur la figure 51. La meilleure résolution est obtenue pour une valeur de $\tau_P / \tau_R = 0,15$. Il faut donc se situer à 15% de la période de rotor pour minimiser le recouplage dipolaire.

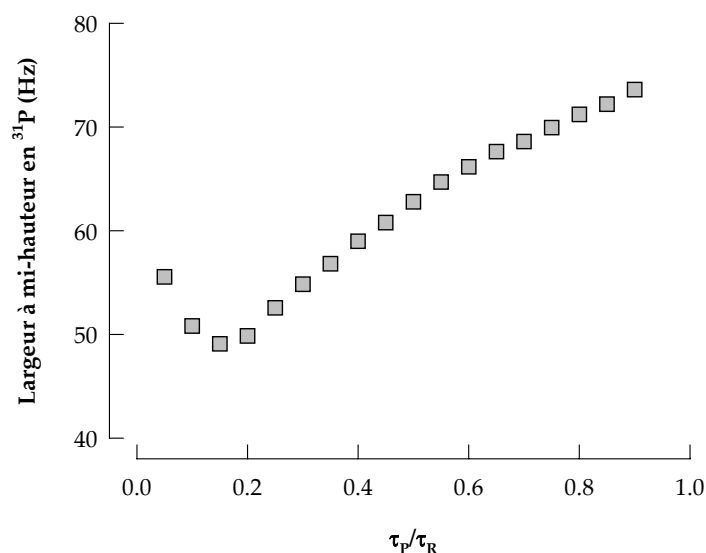


Figure 51: La largeur à mi-hauteur des spectres RMN-MAS découplés $\{^{27}\text{Al}\} ^{31}\text{P}$ en fonction du rapport τ_P / τ_R pour l'échantillon $\text{AlPO}_4\text{-14}$. Les spectres ont été enregistrés sur un AV400WB à la fréquence de Larmor de 161,9 MHz avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz. Le champ RF appliqué en ^{27}Al était de 60 kHz.

□ Effet de l'offset

Nous avons aussi mesuré la variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'offset en aluminium-27, pour les 2 séquences CW et MP de découplage (cf. Figure 52). Nous observons d'abord une dégradation de la résolution en ^{31}P dès que l'offset en ^{27}Al est supérieur à la valeur du champ RF de découplage. Par contre, la séquence de découplage MP est bien

moins sensible à l'offset puisqu'elle utilise un champ RF beaucoup plus important, et pendant un temps beaucoup plus court.

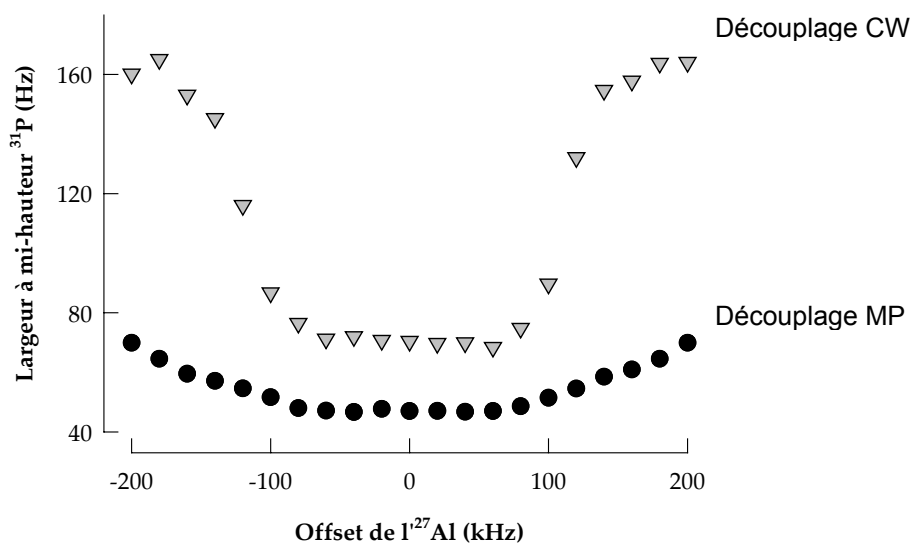


Figure 52: Largeur à mi-hauteur des spectres RMN-MAS découplés $\{^{27}\text{Al}\} ^{31}\text{P}$ sur l'échantillon $\text{AlPO}_4\text{-14}$ en fonction de l'offset sur le noyau aluminium-27 pour les séquences de découplage CW et MP. Les spectres ont été enregistrés sur un AV400WB à la fréquence de Larmor de 161,9 MHz avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz. Les valeurs du champ RF de découplage CW et MP pour le ^{27}Al étaient respectivement de 10 et 60 kHz.

(c) Cas du spin 9/2 : NbPO_5

□ Optimisation MP

Dans le cas du découplage en ^{93}Nb , nous avons suivi l'élargissement de la résonance en ^{31}P en fonction du rapport τ_P / τ_R (cf. Figure 53). Le comportement observé avec le composé NbPO_5 est différent de celui rencontré avec l' $\text{AlPO}_4\text{-14}$ (cf. Figures 51 et 53). En effet, la largeur à mi-hauteur de la résonance du ^{31}P diminue progressivement pour ensuite stagner lorsque le rapport τ_P / τ_R est supérieur à 0,60. Ce résultat confirme que le découplage de l'interaction scalaire J requiert l'utilisation d'une impulsion RF en ^{93}Nb suffisamment longue afin d'irradier le maximum de cristallites. Le palier observé pour des valeurs supérieures à 0.6, correspond peut-être à la région où il y a une compétition entre le découplage de l'interaction J et le recouplage dipolaire. En tout cas, l'amplitude importante de l'interaction quadripolaire dans le cas du découplage ^{93}Nb peut expliquer les résultats différents obtenus par découplage MP, par

rapport au découplage ^{27}Al sur l' $\text{AlPO}_4\text{-14}$. Aujourd'hui, le seul avantage de la méthode de découplage MP, dans le cas du ^{93}Nb , réside dans le fait de pouvoir augmenter un peu la puissance de découplage sans risque d'arquage, puisque les impulsions de découplage ne sont appliquées que pendant 60% de la période de rotation.

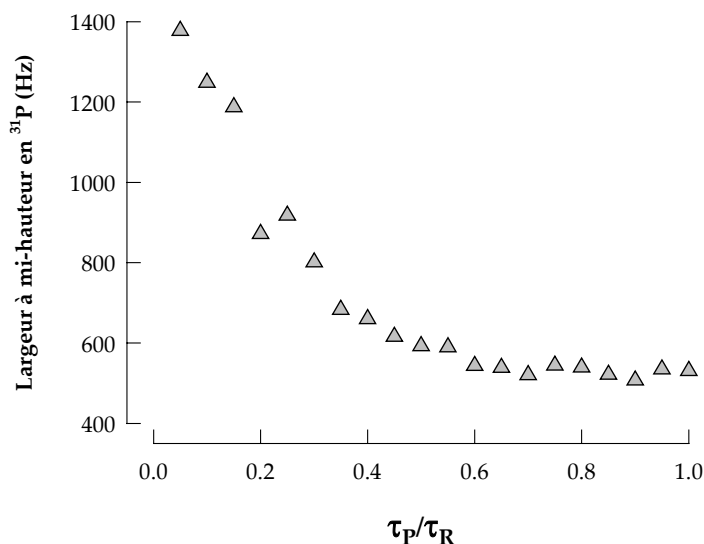


Figure 53: Largeur à mi-hauteur des spectres RMN-MAS découplés $\{^{93}\text{Nb}\} \ ^{31}\text{P}$ en fonction du rapport τ_P / τ_R pour l'échantillon NbPO_5 . Les spectres ont été enregistrés sur un AV400WB à la fréquence de Larmor de 161,9 MHz avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz. Le champ RF de découplage pour le ^{93}Nb était de 55 kHz.

II.2.3. Application du découplage ^{93}Nb

Le composé cristallin NbPO_5 nous a permis d'optimiser les méthodes de découplage en niobium-93. Nous avons choisi la séquence de découplage CW ($\tau_P / \tau_R = 1$) pour améliorer la résolution des spectres RMN-MAS du ^{31}P des phosphates de niobium cristallisés. Les expériences de découplage en ^{93}Nb n'ont pas été réalisées à partir de la séquence MP ($\tau_P < \tau_R$) en raison du manque de temps.

Dans cette partie, nous montrerons trois études par RMN-MAS du ^{31}P , avec découplage ^{93}Nb , de phosphates de niobium cristallisés. Nous verrons que le gain en résolution lié au découplage ^{93}Nb dépend fortement de l'échantillon. Par conséquent, nous avons choisi trois phosphates de niobium (et de sodium) cristallisés $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$, $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$ et $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$, pour lesquels l'efficacité du découplage est différente. Ces matériaux ont la particularité, comme NbPO_5 , d'être des orthophosphates (Q^0) (cf. Annexe). Ainsi, les atomes de phosphores ont tous le même environnement : quatre octaèdres NbO_6

connectés à un tétraèdre PO₄ (semblables à la structure de la figure 43). Seuls diffèrent la longueur et l'angle de liaison P-O-Nb.

Nous présenterons donc pour chacun des composés, les spectres RMN-MAS du ³¹P découplés CW et non découplés du niobium-93, enregistrés à deux champs magnétiques B₀ (9,4 et 11,7 T). Puis, nous interpréterons en relation avec les données de diffraction des rayons X, les spectres RMN-MAS découplés {⁹³Nb} ³¹P.

A) Cas où le découplage est limité

□ Structure et spectre RMN-MAS du ³¹P de Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂

Deux sites phosphore cristallographiques de multiplicités différentes (4c et 8d) sont dénombrés pour le composé Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ (cf. Tableau 3).

Echantillon	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Nombre de sites X	sites	Taux d'occupation
Nb _{1,91} P _{2,82} O ₁₂	orthorhombique	P b c n	a = 12,0819 Å	P : 2	4c et 8d	0,94
			b = 8,6848 Å	Nb : 1	8d	0,955
			c = 8,7452 Å	O : 6	8d	–

Tableau 3: Données cristallographiques du composé cristallin Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂.

Une légère différence est observée entre le spectre RMN-MAS du ³¹P découplé et non découplé avec le niobium-93 (cf. Figure 54). De plus, une seule résonance dissymétrique, sur les deux attendues, est observée à –27 ppm sur le spectre découplé (trait plein). Ce dernier est décomposé en deux composantes (cf. Figure 55). Le tableau 4 présente les résultats de la déconvolution.

δ _{iso} (ppm)	Largeur mi-hauteur (ppm)	Rapport gaussien sur lorentzien : xG/(1-x)L	Surface des pics après intégration (%)
-30,0	5,1	0,74	33
-26,4	7,7	0,39	67

Tableau 4: Paramètres résultants obtenus de la déconvolution du spectre RMN-MAS découplé {⁹³Nb} ³¹P enregistré à 11,7 T du composé cristallin Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂.

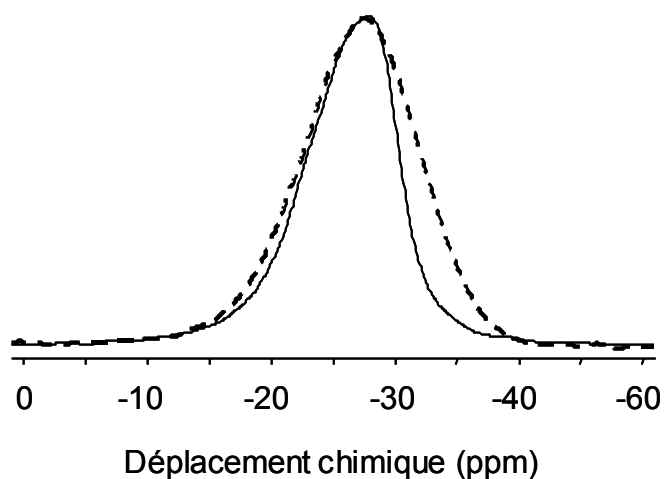


Figure 54: Spectres RMN-MAS du ^{31}P (pointillés) et RMN-MAS découplé $\{^{93}\text{Nb}\}^{31}\text{P}$ (trait continu) du composé cristallin $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$. Spectres enregistrés sur AV500WB à la fréquence de Larmor de 202,4 MHz, avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz. Le nombre d'accumulation, pour les deux spectres, était de 16 avec un temps de répétition de 120 s. Le champ RF appliqué au ^{93}Nb était de 55 kHz.

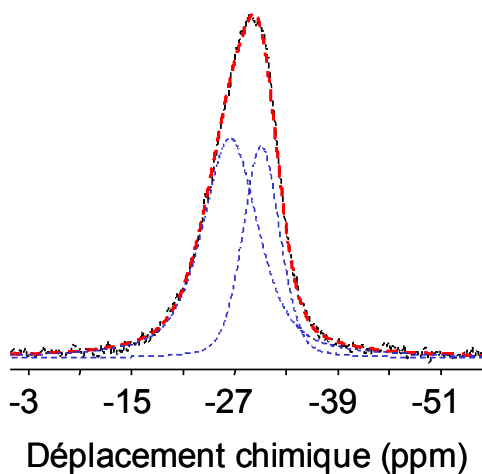


Figure 55: Déconvolution du spectre RMN-MAS découplé $\{^{93}\text{Nb}\}^{31}\text{P}$ du composé cristallin $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$. Traits en pointillés : spectres calculés ; trait continu : spectre expérimental. Spectre enregistré sur AV500WB à la fréquence de Larmor de 202,4 MHz, avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz.

La proportion des sites phosphore obtenue par déconvolution spectrale, 33 et 66%, est la même que celle déterminée par diffraction de rayons X. En effet, la multiplicité des sites phosphore, pour ce composé, est de 4c pour P1 et 8d pour P2 (*cf.* Tableau 3). Ainsi, la résonance à $-30,0$ ppm peut être attribuée au site P1 et la seconde résonance localisée à $-26,4$ ppm, au site P2. On remarquera que la composante attribuée au site P2 à une largeur à mi-hauteur plus grande que le site P1 (*cf.* Tableau 4). Comme nous attribuons la largeur des résonances en ^{31}P à un effet de couplage scalaire entre ^{31}P et ^{93}Nb , nous pouvons en déduire que le découplage J n'est pas optimum, notamment pour le site P2. Des puissances de champs RF en ^{93}Nb plus importantes permettraient certainement l'obtention d'une meilleure résolution.

sites P	Distance P-O (Å)	Distance moyenne P-Nb (Å) et Constante de couplage dipolaire (Hz) ^a	Distance moyenne Nb-O (Å)	Angle PONb
P ₁	d P ₁ -O = 1,513 (*2) 1,526 (*2)	d P ₁ -Nb (via espace) = 3,424 d ≈ 295 d P ₁ -Nb (via liaison) = 3,497 d ≈ 277	d Nb-O = 1,939 à 1,985	P ₁ ONb ₁ = 152° (*2) et 162° (*2)
P ₂	d P ₂ -O = 1,510 1,531 1,534 1,556	d P ₂ -Nb (via espace) = 3,391 d ≈ 304 d P ₂ -Nb (via liaison) = 3,497 d ≈ 277	d Nb-O = 1,939 à 1,985	P ₂ ONb ₁ = 144°, 149°, 149° et 171°

^aLa constante de couplage dipolaire est calculée à partir de la relation $d(\text{Hz}) = (11,958 \times \nu_{\text{P}}\nu_{\text{Nb}}) / 25r^3$ dérivée de l'équation 1.14'.

Tableau 5: Paramètres cristallographique des deux sites phosphore du composé cristallin $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$.

B) Cas où le découplage fonctionne bien

□ Structure et spectre RMN-MAS du ^{31}P de $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$

Le composé $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ contient deux sites cristallographiques pour le phosphore et le sodium et quatre sites cristallographiques pour le niobium (cf. Tableau 6).

Echantillon	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Nombre de sites X	sites	Taux d'occupation
$\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$	monoclinique	$P 1 2 1 1$	a = 6,6350 Å b = 5,3520 Å c = 17,9670 Å $\beta = 90,33^\circ$	P : 2 Nb : 4 Na : 2 O : 16	2a 2a 2a 2a	– – – –

Tableau 6: Données cristallographiques du composé cristallin $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$.

La figure 56 montre les spectres RMN-MAS du ^{31}P avec (trait plein) et sans (trait en pointillés) découplage du ^{93}Nb enregistrés à 9,4 et 11,7 T. Les deux résonances attendues, correspondant aux deux sites phosphore, sur les spectres non découplés ne sont pas résolues quelque soit le champ magnétique utilisé. Une seule raie attribuée aux sites $\text{Q}^0(\text{Nb},\text{Na})$ apparaît à -10 ppm. Lorsque l'on applique le découplage du niobium-93, à 9.4 T, les deux sites phosphore ne sont toujours pas séparés. Par contre, à 11.7 T, deux pics sont visibles révélant la présence des deux phosphores. La décomposition des spectres découplés, présentée sur la figure 57, fait apparaître deux résonances distinctes. Les paramètres obtenus par déconvolution du spectre découplé à 11,7 T sont rassemblés dans le tableau 7.

δ_{iso} (ppm)	Largeur mi-hauteur (ppm)	Rapport gaussien sur lorentzien : $xG/(1-x)L$	Surface des pics après intégration (%)
-9,3	1,34	0,05	49
-10,4	1,52	0,02	51

Tableau 7: Paramètres obtenus par déconvolution du spectre RMN-MAS découplé $\{^{93}\text{Nb}\}^{31}\text{P}$ enregistré à 11,7 T du composé cristallin $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$.

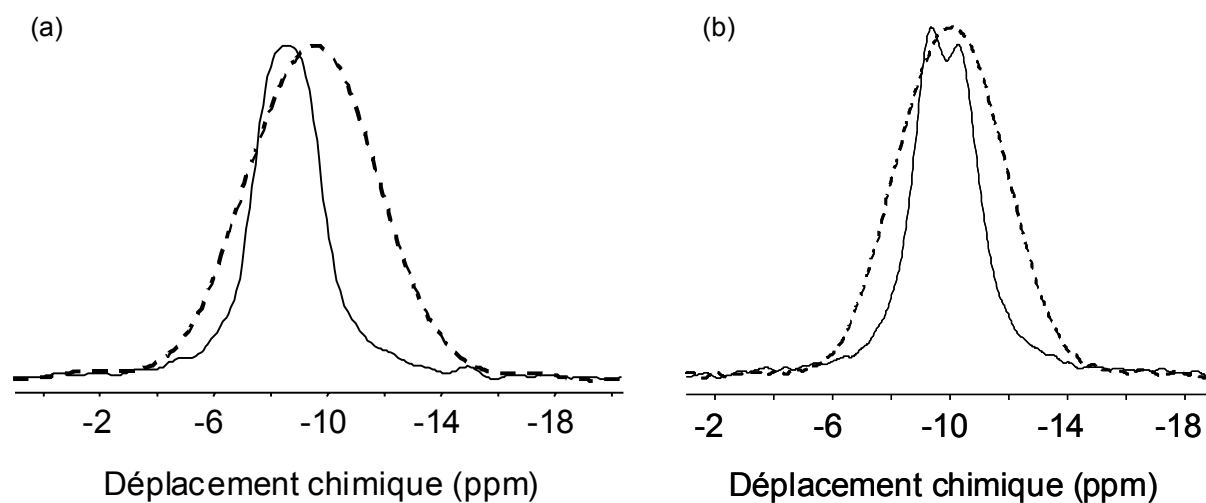


Figure 56: Spectres RMN-MAS du ^{31}P (pointillés) et RMN-MAS découplé $\{^{93}\text{Nb}\}^{31}\text{P}$ (trait continu) enregistrés (a) à 9,4 T (b) et 11,7 T du composé cristallin $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$. Les spectres ont été enregistrés avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz. Le nombre d'accumulation, pour chacun des spectres, était de 16 avec un temps de répétition de 120 s. Le champ RF appliqué au ^{93}Nb était de 55 kHz.

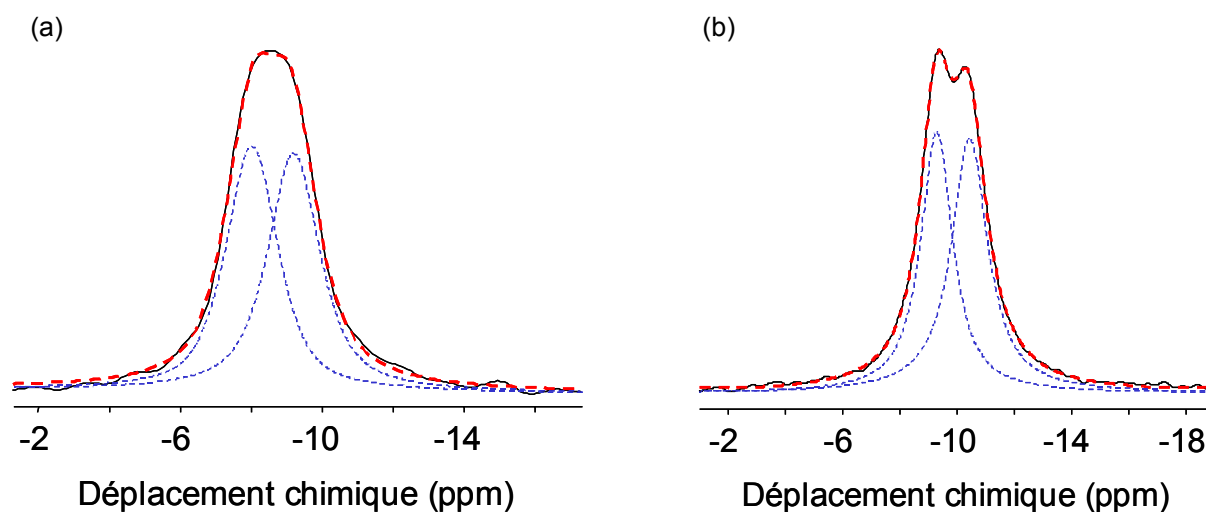


Figure 57: Déconvolution des spectres RMN-MAS découplés $\{^{93}\text{Nb}\}^{31}\text{P}$ enregistrés (a) à 9,4 T (b) et 11,7 T du composé cristallin $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$. Traits en pointillés : spectres calculés ; trait continu : spectre expérimental. Les spectres ont été enregistrés avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz.

La proportion des composantes situées à $-9,3$ et $-10,4$ ppm sont respectivement de 49 et 51%. Elles sont en accord avec les données cristallographiques puisque la multiplicité de chacun des sites phosphore est la même (*cf.* Tableau 6). Toutefois, l'environnement semblable (*cf.* Tableau 8) des deux sites phosphore rend l'attribution de ces deux composantes délicate. En effet, il n'y a pas de variation notable des paramètres cristallins : les angles P-O-Nb et les distances (P-Na, P-Nb et Nb-O) sont similaires. Seules les distances P-O diffèrent sensiblement entre les deux phosphores. Ainsi, nous pouvons considérer mais sous réserve, par analogie avec l'étude précédente (*cf.* II.B.3.a), que les phosphores P2 et P1 correspondent respectivement aux résonances situées à $-9,3$ ppm et $-10,4$ ppm. En effet, avec le composé $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$, le déplacement chimique le plus déblindé correspond à des distances P-O importantes.

sites P	Distance P-O (Å)	Distance P-Na (Å)	Distance moyenne P-Nb (Å) et Constante de couplage dipolaire (Hz) ^a	Distance moyenne Nb-O (Å)	Angle PONb
P ₁	d P ₁ -O = 1,512 1,522 1,537 1,553	d P ₁ -Na ₁ = 3,277 et 3,452 d P ₁ -Na ₂ = 3,153 et 3,225	d P ₁ -Nb (via espace) = 3,568 d ≈ 261 d P ₁ -Nb (via liaison) = 3,649 d ≈ 244	d Nb-O = 1,818 à 2,200	P ₁ ONb ₁ = 147° et 155° P ₁ ONb ₂ = 155° P ₁ ONb ₄ = 171°
P ₂	d P ₂ -O = 1,500 1,524 1,543 1,576	d P ₂ -Na ₁ = 3,150 et 3,231 d P ₂ -Na ₂ = 3,288 et 3,440	d P ₂ -Nb (via espace) = 3,566 d ≈ 261 d P ₂ -Nb (via liaison) = 3,661 d ≈ 242	d Nb-O = 1,818 à 2,200	P ₂ ONb ₁ = 170° P ₂ ONb ₃ = 152° P ₂ ONb ₄ = 146° et 152°

^aLa constante de couplage dipolaire est calculée à partir de la relation $d(\text{Hz}) = (11,958 \times v_P v_{\text{Nb}}) / 25r^3$ dérivée de l'équation 1.14'.

Tableau 8: Paramètres cristallographiques des deux sites phosphore du composé cristallin $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$.

C) Cas où le découplage est intéressant

□ *Structure et spectre RMN-MAS du ^{31}P de $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$*

Les données cristallographiques du composé $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$ sont regroupés dans le tableau 9. Comme pour les autres échantillons, deux sites phosphore cristallographiques sont dénombrés. Par ailleurs, nous insisterons, ici, sur les deux sites sodium cristallographiques dont le taux d'occupation est de 0,52 pour le sodium noté Na2.

Echantillon	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Nombre de sites X	sites	Taux d'occupation
$\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$	monoclinique	C 1 2/c 1	a = 32,8500 Å b = 5,3484 Å c = 13,2520 Å $\beta = 97,79^\circ$	P : 2 Nb : 4 Na : 2 O : 15	8f 8f sauf pour Nb1 : 4a 8f 8f sauf pour O12 : 4e	– – 0,52 pour Na2 –

Tableau 9: Données cristallographiques du composé cristallin $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$.

Les spectres de RMN du ^{31}P enregistrés avec et sans découplage du ^{93}Nb , à 9.4 et 11.7 T, sont présentés sur la figure 58. Plusieurs composantes (au moins trois) sont visibles sur les spectres non découplés (trait en pointillés), alors que les spectres découplés (trait plein) montrent clairement la présence d'au moins six résonances. Or, les données structurales n'indiquent la présence que de deux sites phosphore. Afin de comprendre l'origine de tous ces pics, il était nécessaire de regarder plus en détail la structure de ce composé et de réaliser la déconvolution des spectres RMN-MAS découplés $\{^{93}\text{Nb}\}^{31}\text{P}$.

□ *Complémentarité RMN/RX*

La déconvolution des spectres découplés montrent six composantes quelque soit le champ magnétique B_0 employé (cf. Figure 59). Leur proportion, leur largeur à mi-hauteur ainsi que leur rapport Gaussien/Lorentzien (G/L) établies à partir de la déconvolution du spectre découplé enregistré à 11,7 T sont regroupés dans le tableau 10.

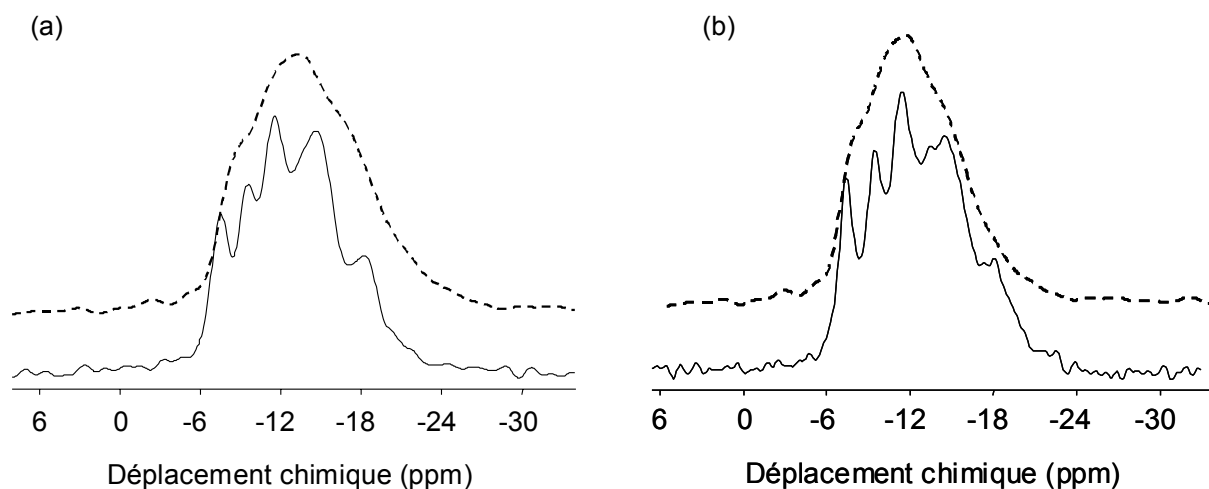


Figure 58: Spectres RMN-MAS du ^{31}P (pointillés) et RMN-MAS découplé $\{^{93}\text{Nb}\}^{31}\text{P}$ (trait continu) enregistrés (a) à 9,4 T (b) et 11,7 T du composé cristallin $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$. Les spectres ont été enregistrés avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz. Le nombre d'accumulation, pour chacun des spectres, était de 16 avec un temps de répétition de 120 s. Le champ RF appliqué au ^{93}Nb était de 55 kHz.

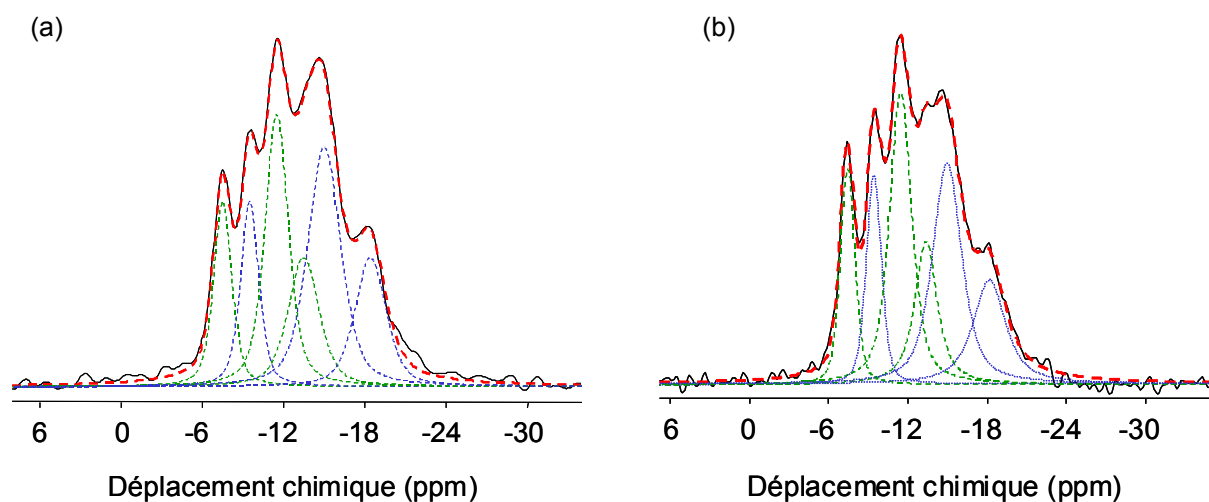


Figure 59: Déconvolution des spectres RMN-MAS découplés $\{^{93}\text{Nb}\}^{31}\text{P}$ enregistrés (a) à 9,4 T (b) et 11,7 T du composé cristallin $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$. Traits en pointillés : spectres calculés ; trait continu : spectre expérimental. Les spectres ont été enregistrés avec une sonde 4 mm et un rotor HRMAS à la vitesse de rotation de 10 kHz.

δ_{iso} (ppm)	Largeur mi-hauteur (ppm)	Rapport gaussien sur lorentzien : $xG/(1-x)L$	Surface des pics après intégration (%)
-7,4	1,32	0,63	11,48
-9,4	1,35	0,63	11,34
-11,4	1,97	0,40	24,95
-13,3	2,00	0,20	13,29
-14,9	2,63	0,40	25,08
-18,1	2,90	0,20	13,87

Tableau 10: Paramètres obtenus par déconvolution du spectre RMN-MAS découplé $\{^{93}\text{Nb}\} \text{ } ^{31}\text{P}$ à 11,7 T du composé cristallin $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$.

Nous remarquons que quelques similitudes apparaissent. En effet, les différentes composantes peuvent être regroupées par paires d'après notamment leur proportion :

~11,4% ($\delta_{\text{iso}} = -7,4$ et $-9,4$ ppm),

~25,0% ($\delta_{\text{iso}} = -11,4$ et $-14,9$ ppm),

~13,5% ($\delta_{\text{iso}} = -13,3$ et $-18,1$ ppm).

L'explication de la présence de ces six composantes (au lieu de deux d'après les données cristallographiques) réside dans l'occupation partielle des deux sites sodium : le premier à 100% (Na1) et le second à 52% (Na2) (*cf.* Tableau 9). Sachant que chaque phosphore est entouré de quatre sodiums (*cf.* Tableau 11), dont deux Na1 et deux Na2, ainsi chaque phosphore a quatre configurations différentes comme illustré sur la figure 60. Cependant, dans les deux cas où le phosphore est entouré de deux sites Na1 et d'un seul site Na2, nous considérons que la RMN du phosphore-31 ne distingue pas ces deux configurations (trop similaires). Par conséquent, chacun des phosphores fait apparaître trois résonances distinctes dans les proportions 13,5, 25 et 11,5 % dans le cas où le phosphore voit respectivement deux Na2, puis un seul Na2 et aucun Na2 (*cf.* Figure 60).

sites P	Distance P-O (Å)	Distance P-Na (Å)	Distance moyenne P-Nb (Å) et Constante de couplage dipolaire (Hz) ^a	Distance moyenne Nb-O (Å)	Angle PONb
P ₁	d P ₁ -O = 1,518 à 1,544	d P ₁ -Na ₁ = 3,337 et 3,377 d P ₁ -Na ₂ = 3,123 et 3,160	d P ₁ -Nb (via espace) = 3,523 d ≈ 271 d P ₁ -Nb (via liaison) = 3,634 d ≈ 247	d Nb-O = 1,791 à 2,189	P ₁ ONb ₂ = 147° et 152° P ₁ ONb ₃ = 144° P ₁ ONb ₄ = 172°
P ₂	d P ₂ -O = 1,510 à 1,547	d P ₂ -Na ₁ = 3,173 et 3,209 d P ₂ -Na ₂ = 3,314 et 3,431	d P ₂ -Nb (via espace) = 3,544 d ≈ 266 d P ₂ -Nb (via liaison) = 3,614 d ≈ 251	d Nb-O = 1,791 à 2,189	P ₂ ONb ₁ = 167° P ₂ ONb ₂ = 165° P ₂ ONb ₄ = 145° et 160°

^aLa constante de couplage dipolaire est calculée à partir de la relation $d(\text{Hz}) = (11,958 \times v_P v_{\text{Nb}}) / 25r^3$ dérivée de l'équation 1.14'.

Tableau 11: Paramètres cristallographique des deux sites phosphore du composé cristallin $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$.

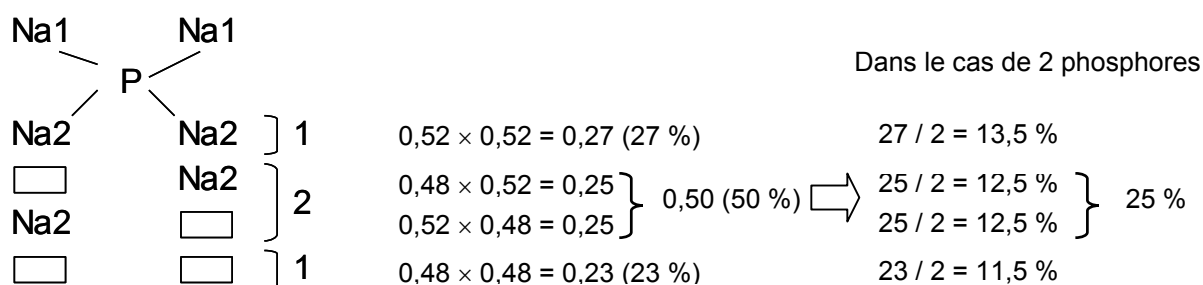


Figure 60: Illustration des différents environnements du phosphore avec le sodium et proportion des différentes configurations que peut avoir le phosphore dans le composé cristallin $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$.

Par comparaison, les résultats obtenus par RMN sont proches des valeurs déduites à partir des données DRX. Ainsi, les phosphores entourés de quatre sodiums sont plus blindés (champ fort) que ceux présentant trois sodiums et une lacune, eux même plus blindés que ceux présentant deux sodiums et deux lacunes. Cependant, il nous est difficile de distinguer les sites phosphores P1 des P2. Ainsi, nous pouvons juste dire que les résonances à :

–7,4 et –9,4 ppm correspondent aux sites P1/P2 associés à 2 Na1 ;

–11,4 et –14,9 ppm correspondent aux sites P1/P2 associés à 2 Na1 et 1 Na2 ;

–13,3 et –18,1 ppm correspondent aux sites P1/P2 associés à 2 Na1 et 2 Na2 ;

II.2.4. Conclusion

Les élargissements des résonances sur le spectre du ^{31}P dans des composés phosphates d'aluminium et de niobium cristallisés sont causés principalement par l'interaction scalaire J entre le ^{31}P et le noyau quadripolaire (dans notre cas l' ^{27}Al ou le ^{93}Nb). L'utilisation de méthodes de découplage de l'interaction scalaire J en présence d'un noyau quadripolaire a donc permis d'obtenir des spectres de RMN du ^{31}P de meilleure résolution. Les différents sites phosphore présents dans des niobiophosphates (de sodium) cristallins ont pu alors être résolus et quantifiés. Les résultats obtenus par découplage ^{93}Nb ont été analysés par comparaison avec les données de diffraction de rayons X. Ce travail montre, une fois de plus, la complémentarité des techniques RMN / RX, notamment dans l'étude de $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$. Néanmoins, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer pourquoi l'efficacité du découplage en ^{93}Nb est différente selon les phosphates de niobium cristallisés étudiés.

Par ailleurs, nous avons montré qu'il était possible d'améliorer la résolution en phosphore, en utilisant une nouvelle séquence de découplage (séquence MP) plus performante que la séquence CW. En effet, cette dernière présente l'inconvénient de réintroduire le couplage dipolaire sur les composés cristallisés présentant un noyau quadripolaire dont la fréquence quadripolaire reste modérée (^{27}Al dans les aluminophosphates). Par contre, dans le cas de composés cristallisés, comme les niobiophosphates (NbPO_5), l'effet d'offset sur le ^{93}Nb est tellement important que l'interaction dipolaire n'est pratiquement pas réintroduite, limitant par conséquent l'intérêt d'une séquence de découplage MP. Cela convient à considérer le champ RF de découplage possible sur une sonde actuelle comme insuffisant. Le développement de sondes permettant d'atteindre des champs RF plus importants sera certainement un des prochains challenges technologiques en RMN des solides. Alors seulement, l'utilisation des nouvelles séquences de découplage telles que la séquence MP conduira à une nette amélioration de la résolution lorsqu'elles seront appliquées à des noyaux à forts moments quadripolaires (^{93}Nb , ^{203}Bi ,...).

Références Bibliographiques

- [1] : E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, *Nature* 182 (1958) 1659.
- [2] : I. Lowe, *J. Phys. Rev. Letters* 2 (1959) 285.
- [3] : A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press Oxford, 1961.
- [4] : R. Ernst, *Adv. Magn. Reson.* 2 (1966) 1.
- [5] : I. Rabi, J. Kellog, J. Zacharias, *Phys. Rev.* 53 (1938) 318.
- [6] : S. Vega, *Phys. Rev.* 23 (1981) 3152.
- [7] : F. Bloch, *Phys. Rev.* 70 (1960) 460.
- [8] : M. Mehring, "High Resolution NMR Spectroscopy in Solids", Springer-Verlag, 1976.
- [9] : W. Lamb, *Phys. Rev.* 60 (1941) 817.
- [10] : N. Ramsey, *Phys. Rev.* 78 (1950) 699.
- [11] : T. Gullion, J.S. Schaefer, *J. Magn. Reson.* 81 (1989) 196.
- [12] : T. Gullion, J.S. Schaefer, *Chem. Phys. Lett.* 194 (1992) 423.
- [13] : E.R.H. Van Eck, W.S. Veeman, *Solid State NMR* 2 (1993) 307.
- [14] : C.Grey, A. Vega, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 8232.
- [15] : C.Grey, W.S. Veeman, *Chem. Phys. Lett.* 192 (1992) 379.
- [16] : C.Grey, W.S. Veeman, A.J. Vega, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 7711.
- [17] : T. Gullion, *Chem. Phys. Lett.* 246 (1995) 325.
- [18] : T. Gullion, *J. Magn. Reson. A* 117 (1995) 326.
- [19] : B.H. Meier, W.L. Earl, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 4905.
- [20] : Y.K. Lee, N.D. Kurur, M. Elm. O.G. Johannessen, N.C. Nielsen, M.H. Levitt, *Chem. Phys. Lett.* 242 (1995) 304.
- [21] : M. Feike, R. Graf, I. Schnell, C. Jäger, H.W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9631.
- [22] : M. Feike, C. Jäger, H.W. Spiess, *J. Non-Cryst. Solids* 223 (1998) 200.
- [23] : T.M. Alam, R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* 223 (1,2) (1998) 1.
- [24] : C. Jäger, M. Feike, R. Born, H.W. Spiess, *J. Non-Cryst. Solids* 180 (1994) 91.
- [25] : R. Born, M. Feike, C. Jäger, H.W. Spiess, *Z. Naturforsch A* 50 (1995) 169.
- [26] : A.E. Bennett, J.H. Ok, R.G. Griffin, S. Vega, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 8624.
- [27] : C.A. Fyfe, H. Grondey, K.T. Mueller, K.C. Wong-Moon, T. Markus, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5876.
- [28] : C.A. Fyfe, K.T. Mueller, H. Grondey, K.C. Wong-Moon, *J. Chem. Phys.* 97 (1993) 13484.
- [29] : W.P. Aue, E. Bartholdi, R.R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229.
- [30] : A. Bax, D.G. Davis, *J. Magn. Reson.* 65 (1985) 355.
- [31] : D.T. Pegg, M.R. Bendall, *J. Magn. Reson.* 58 (1984) 14.
- [32] : A. Bax, R.H. Griffey, B.L. Hawkins, *J. Magn. Reson.* 55 (1983) 301.

- [33] : F. Fayon, G. Le Saout, L. Emsley, D. Massiot, *Chem. Commun.* (2002) 1702.
- [34] : A. Lesage, M. Bardet, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 10987.
- [35] : C.A. Fyfe, Y. Feng, H. Gies, H. Grondey, G.T. Kokotailo, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3264.
- [36] : C.A. Fyfe, K.C. Wong-Moon, Y. Huang, H. Grondey, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 10397.
- [37] : C.A. Fyfe, H. Meyer, *Solid State NMR* 9 (1997) 97.
- [38] : H.M. Kao, C.P. Grey, *J. Magn. Reson.* 133 (1998) 313.
- [39] : J.W. Wiench, M. Pruski, *Solid State Nucl. Mag. Res.* 26 (2004) 51.
- [40] : A. Lesage, D. Sakellariou, S. Steuernagel, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 13194.
- [41] : D. Massiot, F. Fayon, B. Alonso, J. Trebosc, J-P. Amoureux, *J. Mag. Reson.* 164 (2003) 364.
- [42] : M. Cohen, *Sol. St. Phys.* 5 (1957) 321.
- [43] : J.P. Amoureux, *Solid-State NMR* 2 (1993) 83.
- [43'] : S.E. Ashbrook, S. Wimperis, *J. Magn. Reson.* 177 (2005) 44.
- [44] : E.L. Hahn, *Phys. Rev.* 80 (1950) 580.
- [45] : Y. Dumazy, Thèse, Université des sciences et technologies de Lille, 1997.
- [46] : M. Feike, D.E. Demco, R. Graf, J. Gottwald, S. Hafner, H.W. Spiess, *J. Magn. Res. Ser. A* 122 (1996) 214.
- [47] : Y.K. Lee, N.D. Kurur, M. Helmle, O.G. Johannessen, N.C. Nielsen, M.H. Levitt, *Chem. Phys. Lett.* 242 (1995) 304.
- [48] : H.M. Ondik, *Acta Cryst.* 18 (1965) 226.
- [49] : M. Zeyer, L. Montagne, C. Jäger, G. Palavit, *Phosphorus research bulletin* 13 (2002) 275.
- [50] : L. Frydman, "Fundamentals of MQMAS NMR on half-integer quadrupolar nuclei", in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, edited by D.M. Grant and R.K. Harris, (J. Wiley, Chichester, Vol. 9, 262-274, 2002).
- [51] : J.P. Amoureux, M. Pruski, "Advances in MQMAS NMR", in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, edited by D.M. Grant and R.K. Harris, (J. Wiley, Chichester, Vol. 9, 226-251, 2002).
- [52] : L. Frydman, J.S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 5367.
- [53] : A. Medeck, J.S. Harwood, L. Frydman, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 12779.
- [54] : C. Fernandez, J.P. Amoureux, *Chem. Phys. Lett.* 242 (1995) 449.
- [55] : D. Massiot, B. Touzo, D. Trumeau, J.P. Coutures, J. Virlet, P. Florian, P.J. Grandinetti, *Solid State NMR* 6 (1996) 73.
- [56] : G. Wu, D. Rovnyak, B. Sun, R.G. Griffin, *Chem. Phys. Lett.* 249 (1996) 210.
- [57] : D.J. States, R.A. Haberkorn, D.J. Ruben, *J. Magn. Reson.* 48 (1982) 286.
- [58] : A. Bax, R. Freeman, S.P. Kempell, *J. Magn. Reson.* 41 (1980) 349.
- [59] : J.P. Amoureux, C. Fernandez, S. Steuernagel, *J. Magn. Reson.* 123 (1996) 116.
- [60] : D. Massiot, *J. Magn. Reson.* 122 (1996) 240.
- [61] : L. Delevoye, Thèse, Université des sciences et technologies de Lille, 1998.

- [62] : Z.H. Gan, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3242.
- [63] : S.E. Ashbrook, S. Antonijevic, A.J. Berry, S. Wimperis, *Chem. Phys. Lett.* 364 (2002) 634.
- [64] : R.R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, "Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions", Clarendon, Oxford, 1987.
- [65] : H.T. Kwak, Z.H. Gan, *J. Magn. Reson.* 164 (2003) 369.
- [66] : J.P. Amoureux, L. Delevoye, G. Fink, F. Taulelle, A. Flambard, L. Montagne, *J. Magn. Reson.* 175 (2005) 285.
- [67] : S.E. Ashbrook, S. Wimperis, *Prog. NMR. Spectrosc.* 45 (2004) 53.
- [68] : J.P. Amoureux, C. Huguenard, F. Engelke, F. Taulelle, *Chem. Phys. Lett.* 356 (2002) 497.
- [69] : S.E. Ashbrook, S. Wimperis, *J. Magn. Reson.* 162 (2003) 402.
- [70] : S.E. Ashbrook, S. Wimperis, *J. Magn. Reson.* 156 (2002) 269.
- [71] : J.P. Amoureux, M. Pruski, D.P. Lang, C. Fernandez, *J. Magn. Reson.* 131 (1998) 170.
- [72] : L. Marinelli, A. Medek, L. Frydman, *J. Magn. Reson.* 132 (1998) 88.
- [73] : S. Wi, S.E. Ashbrook, S. Wimperis, L. Frydman, *J. Chem. Phys.* 11 (2003) 3131.
- [74] : Z.H. Gan, P. Srinivasan, J.R. Quine, S. Steuernagel, B. Knott, *Chem. Phys. Lett.* 367 (2003) 163.
- [75] : A.P.M. Kentgens, R. Verhagen, *Chem. Phys. Lett.* 300 (1999) 435.
- [76] : P.K. Madhu, A. Goldbourn, L. Frydman, S. Vega, *Chem. Phys. Lett.* 307 (1999) 41.
- [77] : P.K. Madhu, A. Goldbourn, L. Frydman, S. Vega, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 2377.
- [78] : A.J. Vega, *J. Magn. Reson.* 96 (1992) 50.
- [79] : G. Wu, D. Rovnyak, R.J. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9326.
- [80] : R. Lefort, J.W. Wiench, M. Pruski, J.P. Amoureux, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 2493.
- [81] : Z. Gan, H.T. Kwak, *J. Magn. Reson. A* 168 (2004) 346.
- [82] : J.P. Amoureux, L. Delevoye, S. Steuernagel, Z. Gan, S. Ganapathy, L. Montagne, *J. Magn. Reson.* 172 (2005) 268.
- [83] : V.C. Gibson, R. Gobetto, R.K. Harris, C. Langdale-Brown, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* 479 (1994) 207.
- [84] : L.S. Du, R.W. Schurko, K.H. Lim, C.P. Grey, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 760.
- [85] : H.M. Kao, K.H. Lii, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 5644.
- [86] : L. Delevoye, C. Fernandez, C.M. Morais, J.P. Amoureux, V. Montouillout, J. Rocha, *Solid State NMR* 22 (2002) 501.
- [87] : S.A. Vierkötter, *J. Magn. Reson. Series A* 118 (1996) 84.
- [88] : F. Bloch, A. Siegert, *Phys. Rev.* 57 (1940) 552.

Chapitre 2

Enrichissement isotopique en oxygène-17

La RMN de l'oxygène-17 dans les composés *phosphates* amorphes ou cristallisés est quasi-inexistante [1-11]. Dans la littérature, les études par RMN de l'oxygène-17 concernent plutôt les verres de silicate [12-37], probablement parce que ces derniers sont plus répandus que les phosphates. Il nous a ainsi semblé intéressant d'avoir un équivalent pour les composés phosphates. En effet, au regard des informations structurales importantes qu'apporte la RMN de l'oxygène-17, il était important de pouvoir caractériser les matériaux phosphates. Toutefois, en raison de sa très faible abondance naturelle, il est nécessaire d'enrichir les échantillons en oxygène-17 pour pouvoir l'observer correctement (de l'ordre de 20 à 40% at. minimum pour la RMN). Une première méthode d'enrichissement par hydrolyse de PCl_5 avec de l'eau enrichie en oxygène-17 avait été mise au point au laboratoire [7], mais elle s'avérait complexe à mettre en œuvre. C'est pourquoi, pour pouvoir mener à bien notre démarche d'études structurales et méthodologiques par RMN de l'oxygène-17 de composés phosphates, nous avons adopté et mis au point une méthode d'enrichissement plus aisée et plus efficace.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter les caractéristiques du noyau oxygène et de ses isotopes. Nous passerons ensuite en revue les techniques d'enrichissement existantes. En effet, les méthodes de synthèses des composés enrichis en oxygène-17 étant relativement peu nombreuses, il est intéressant de décrire aussi les méthodes d'enrichissement en oxygène-18. Nous verrons que notre méthode d'enrichissement isotopique en oxygène-17 est dérivée directement d'une des méthodes utilisées pour enrichir en oxygène-18.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons le dispositif d'enrichissement et le protocole opératoire. Le mécanisme d'enrichissement sera ensuite discuté. Deux composés simples seront utilisés pour illustrer divers aspects de l'enrichissement. Notre choix s'est porté sur le métaphosphate de sodium dont nous connaissons bien le comportement lors de l'enrichissement par hydrolyse de PCl_5 , et le tripolyphosphate de sodium de degré de condensation inférieur au métaphosphate. Nous comparerons l'efficacité des différentes méthodes d'enrichissement isotopique en oxygène-17 dans le cas de composés amorphes ou cristallisés. Les problèmes d'homogénéité de l'enrichissement et la présence de groupements hydroxyles résiduels seront ensuite abordés.

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'application de notre méthode d'enrichissement à des matériaux phosphates et des matériaux oxydes.

Les conditions d'acquisition des spectres de RMN présentées dans ce chapitre sont les suivantes (sauf mention contraire dans la légende) :

Les spectres de RMN de l'oxygène-17, du phosphore-31 et du proton ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400 opérant à 9,4 T (les fréquences de Larmor de ^{17}O , de ^{31}P et de ^1H sont de 54,24 MHz, 161,97 MHz et 400,12 MHz respectivement), avec une sonde 4 mm. La vitesse de rotation, pour les spectres réalisés en condition de rotation à l'angle magique (MAS), était de 10 kHz.

Le temps de recyclage des spectres de RMN-MAS du ^{31}P était de 120 s avec une longueur d'impulsion de 1 μs ($\pi/9$). Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4) à 85%.

La durée de l'impulsion des spectres de RMN-MAS du ^1H était de 3,25 μs ($\pi/2$) avec un temps de répétition de 120 s. Les spectres de RMN-CPMAS $\{^1\text{H}\} ^{31}\text{P}$ ont été enregistrés dans les conditions de Hartmann-Hahn : le champ radiofréquence appliqué était de 55 kHz et le temps de contact était de 1 ms. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à une solution de TMS.

Les spectres de RMN de l'oxygène-17 ont été enregistrés en condition statique et non en rotation à l'angle magique (MAS) parce que ce mode permet de distinguer plus facilement, au champ magnétique utilisé (9,4 T), les sites oxygènes pontants des sites non pontants. La méthode des échos de spins avec la séquence $90^\circ - \tau_2 - 180^\circ$ en condition statique est

utilisée pour les spectres de RMN de l'oxygène-17. La longueur de l'impulsion sélective $\pi/2$ a été optimisée pour chacun des échantillons étudiés : elle était comprise entre 4,0 et 4,75 μs selon les cas, avec un temps de recyclage de 1 s.

La déconvolution des spectres de RMN a été effectuée à l'aide du logiciel DM-Fit [38]. Les spectres de RMN sont décomposés en tenant compte des bandes de rotation.

I. Les techniques d'enrichissement isotopique de l'oxygène

I.1. Les isotopes de l'oxygène

L'oxygène possède neuf isotopes dont seuls trois sont stables : l'oxygène-16, l'oxygène-17 et l'oxygène-18 (cf. Tableau 1). L'isotope le plus abondant est l'oxygène-16 avec un taux de 99,76%.

Isotopes stables de l'oxygène	Abondance naturelle (%)	Spin nucléaire I
^{16}O	99,76	0
^{17}O	0,037	5/2
^{18}O	0,2	0

Tableau 1: Isotopes stables de l'oxygène et leurs caractéristiques.

Les isotopes ne sont pas utilisés de la même façon. Certaines méthodes utilisent l'abondance naturelle de ces isotopes pour des mesures de datation (archives glaciaires). Par contre, d'autres méthodes (mesure des profils de diffusion d'un matériau) nécessitent un enrichissement en oxygène-18 afin de mesurer, par spectrométrie de masse, les rapports isotopiques de l'oxygène-16 et de l'oxygène-18. Quant à l'oxygène-17, il est utilisé pour des analyses structurales par Résonance Magnétique Nucléaire.

Pour des raisons pratiques, l'isotope ^{18}O a été largement plus utilisé que l'oxygène-17. En effet, l'oxygène-18 est utilisé dans de nombreux domaines : biologie, botanique, géologie, climatologie. Cet isotope est idéalement employé comme traceur. L'oxygène-17 est cependant utilisé en RMN car c'est le seul isotope de l'oxygène à être observable parce qu'il possède un moment magnétique (spin nucléaire $I = 5/2$). Cependant, son abondance naturelle est faible (0,037%) et c'est la raison pour laquelle il est nécessaire d'enrichir en oxygène-17 les composés que l'on veut analyser par RMN.

I.2. Enrichissement isotopique en oxygène-18

Parmi les méthodes utilisant un enrichissement isotopique, on peut citer celles dont le but est de mesurer le profil de pénétration de l'oxygène-18 dans les matériaux conducteurs ioniques (conducteurs par ions oxyde), mixtes (type perovskite) et composites [39-47]. Ces mesures permettent de définir :

- le coefficient de transfert qui caractérise la cinétique de transfert de l'oxygène en surface ;
- le coefficient de diffusion de l'oxygène au sein du matériau.

L'analyse des profils de diffusion est réalisée par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). L'oxygène-18 est utilisée comme traceur pour ce genre d'étude, car l'oxygène-17 ne permettrait pas de le différencier des groupes OH en spectrométrie de masse. La seconde raison d'utiliser l'isotope oxygène-18 est son abondance naturelle plus élevée par rapport à l'oxygène-17 engendrant un coût plus abordable des précurseurs.

Nous décrivons ici deux méthodes d'enrichissement isotopique en oxygène-18 utilisant d'une part le gaz $^{18}\text{O}_2$ et d'autre part l'eau enrichie H_2^{18}O .

I.2.1. Echange isotopique en oxygène-18 à partir du gaz $^{18}\text{O}_2$

Le principe de cet enrichissement en oxygène-18 est de mettre l'échantillon dans un four, à température et pression contrôlées, en présence d'un mélange gazeux contenant de l'oxygène ^{18}O . Les parties principales du dispositif d'échange (*cf.* Figure 1) sont le tube en quartz formant l'enceinte, le four amovible qui permet de réaliser des trempes et la pompe turbomoléculaire qui permet de faire le vide (10^{-8} bar) pour purger l'installation avant l'introduction de ^{18}O [48].

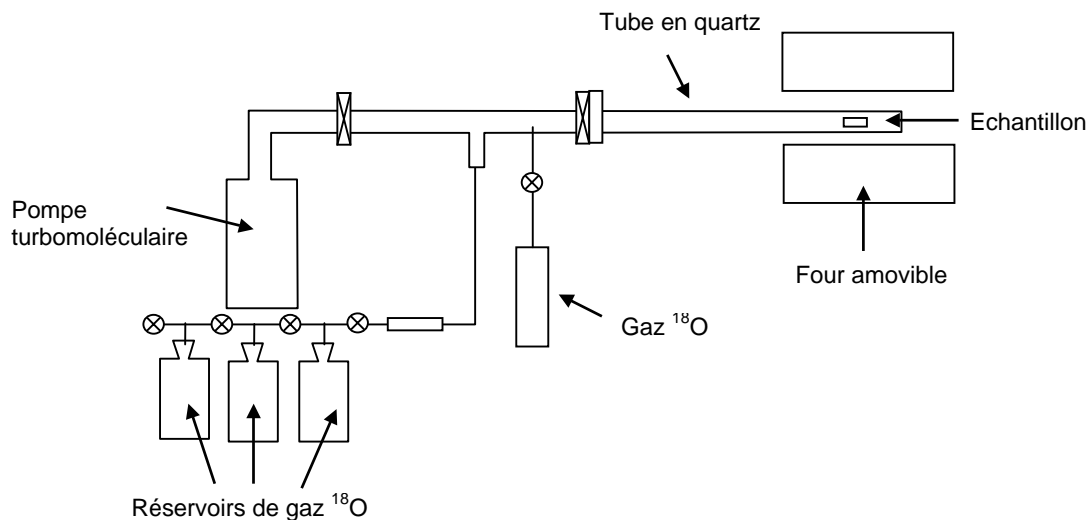


Figure 1: Schéma de l'appareil d'échange isotopique à partir de $^{18}\text{O}_2$ (Manning, 1997).

La figure 2 montre un autre montage d'enrichissement à partir du gaz $^{18}\text{O}_2$. La principale différence est la présence d'une chambre infrarouge et non plus d'un four amovible. La température est contrôlée par un thermocouple relié au creuset de platine, dans lequel est situé le matériau à enrichir. La circulation du gaz en oxygène-18 se fait à l'aide de deux connecteurs séparés à travers un dispositif de pompes et de vannes [49].

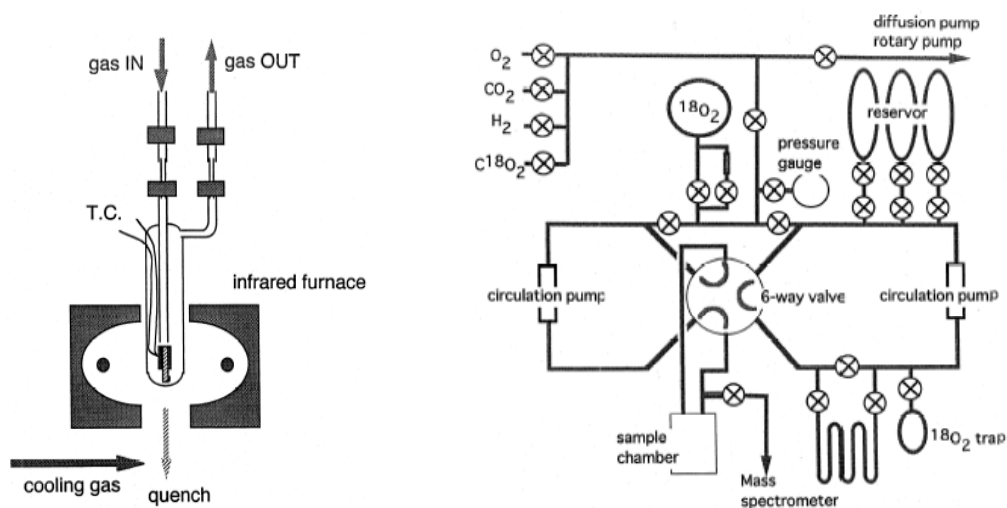


Figure 2: Schémas de la chambre d'échange isotopique à partir de $^{18}\text{O}_2$ et du système de circulation de gaz (Kawada, 1999).

I.2.2. Echange isotopique en oxygène-18 à partir de l'eau H_2^{18}O

L'appareillage (cf. Figure 3) où s'effectue l'échange isotopique $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ à partir de la vapeur d'eau H_2^{18}O , est similaire à celui utilisé lors de l'enrichissement à partir du gaz $^{18}\text{O}_2$ (cf. Figure 1). En effet, un réservoir contenant de l'eau enrichie en oxygène-18 remplace les réservoirs d' ^{18}O . Ce réservoir contenant l'eau H_2^{18}O est plongé dans un bain d'eau. Ce bain d'eau, chauffé à une température donnée, permet de transformer l'eau en vapeur d'eau enrichie en oxygène-18. L'ensemble du montage est maintenu à une température supérieure à 100°C dans le but d'éviter la condensation [50].

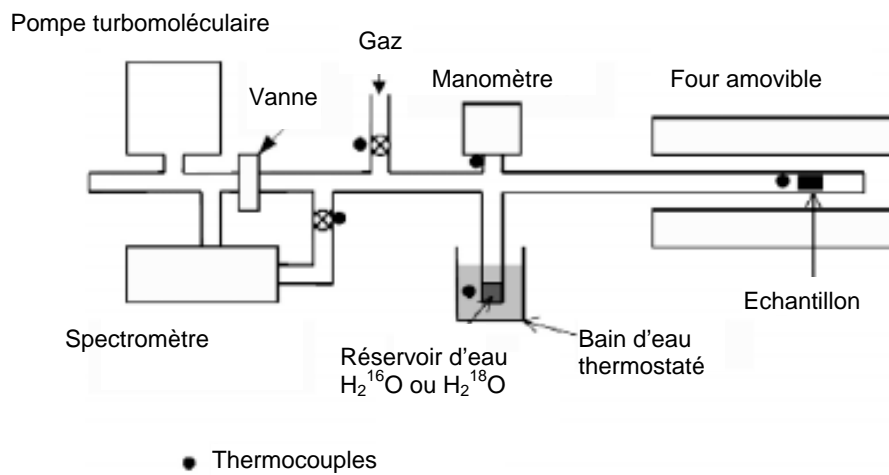


Figure 3: Schéma de l'appareil d'échange isotopique à partir d'eau enrichie en oxygène-18 (Atkinson, 2001).

Cette méthode d'enrichissement isotopique sous vapeur d'eau H_2^{18}O est plus efficace que celle qui utilise le gaz $^{18}\text{O}_2$. En effet, la molécule d'eau H_2^{18}O se dissocie plus facilement que le gaz $^{18}\text{O}_2$, engendrant une diffusion plus rapide dans le matériau étudié. Ceci nous a conduit à envisager la méthode d'enrichissement sous vapeur d'eau pour enrichir nos matériaux, non pas en oxygène-18 mais en oxygène-17. Cependant, nous ne savions pas si elle conduirait à un échange homogène car elle a été développée pour des mesures de diffusion à partir de surfaces. Notre but étant d'arriver à un enrichissement le plus homogène possible, leur problématique était donc différente de la notre. C'est pourquoi nous avons été amené à vérifier divers paramètres et en particulier l'homogénéité de l'enrichissement sur l'intégralité des échantillons : surface et cœur, ou pour différentes fonctions chimiques comme les oxygènes pontants (BO) et non pontants (NBO).

I.3. Enrichissement isotopique en oxygène-17

Nous présenterons dans un premier temps, les trois méthodes d'enrichissement isotopique en oxygène-17 existantes pour les composés inorganiques. Pour être complet, les problèmes d'enrichissement en oxygène-17 des composés organiques seront également abordés. Dans une deuxième partie, nous nous attarderons sur les techniques d'enrichissement appliquées plus spécifiquement aux composés phosphates.

I.3.1. Méthodes d'enrichissement isotopique en oxygène-17

A) Enrichissement isotopique en oxygène-17 par hydrolyse

Cette méthode d'enrichissement s'effectue en plusieurs étapes. La première consiste à la préparation de composés simples enrichis en oxygène-17, comme des oxydes ou des hydroxydes. Ces composés enrichis en oxygène-17 seront ensuite mélangés avec d'autres oxydes pour préparer des matériaux plus complexes.

La première étape est basée sur l'hydrolyse de précurseurs chlorés par de l'eau enrichie en oxygène-17 : $2M-Cl + 2H_2O \rightarrow 2M-OH + 2HCl$

puis un traitement thermique est effectué pour condenser les hydroxydes et former un oxyde :



Les oxydes les plus couramment enrichis en oxygène-17 sont :

- L'oxyde de silicium car il est le composé de base dans la préparation des verres de silicate [27]. La méthode habituellement employée pour enrichir l'oxyde de silicium $Si^{17}O_2$ est par hydrolyse de $SiCl_4$ par de l' $H_2^{17}O$ [51]. Une technique alternative est l'enrichissement de l'oxyde de silicium $Si^{17}O_2$ par hydrolyse du tétraéthylorthosilicate avec de l'eau $H_2^{17}O$.
- Une technique souvent employée pour l'enrichissement isotopique de l'oxyde d'aluminium $Al_2^{17}O_3$ est l'hydrolyse parce qu'un nombre important de précurseurs peuvent être utilisés (chlorure, nitrate, alcoxyde) [52].
- L'acide borique H_3BO_3 est utilisé pour enrichir les verres de borate ou encore les verres de borophosphate [11], d'aluminoborate [53]. H_3BO_3 est enrichi en oxygène-17 par hydrolyse ménagée de BCl_3 dans l'hexane.

De nombreux autres composés tel que des oxydes, des carbonates, des hydroxydes ainsi que des matériaux de type perovskite ont été enrichis en oxygène-17 par hydrolyse et étudiés par Schramm [54-55], Bastow [56] et Walter [57].

B) Enrichissement isotopique en oxygène-17 à partir du gaz $^{17}\text{O}_2$

Les techniques d'enrichissement à partir du gaz enrichi $^{17}\text{O}_2$ ont été essentiellement appliquées aux oxydes supraconducteurs. Les conditions expérimentales varient selon les matériaux. Pour le composé $\text{RuSr}_2\text{EuCu}_2\text{O}_8$, l'échange est réalisé dans une atmosphère de gaz $^{17}\text{O}_2$ pendant 6h à 700°C [58]. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ quant à lui, est chauffé à 500°C sous $^{17}\text{O}_2$ pendant 45h [59]. Ce dernier fait partie des oxydes supraconducteurs enrichis en oxygène-17 à partir du gaz $^{17}\text{O}_2$ analysés par RMN de l'oxygène-17 par Oldfield [59].

Les oxydes, comme $\text{Tl}_2^{17}\text{O}_3$, $\text{Bi}_2^{17}\text{O}_3$ et $\text{Y}_2^{17}\text{O}_3$, peuvent être facilement enrichis en oxygène-17 à partir du gaz $^{17}\text{O}_2$ à des températures modérées ($500\text{-}600^\circ\text{C}$) [60].

L'enrichissement isotopique en oxygène-17 à partir du gaz $^{17}\text{O}_2$ peut également être appliqué aux zéolites [60-61].

C) Enrichissement isotopique en oxygène-17 par autoclavage

Les enrichissements isotopiques en oxygène-17 réalisés par échange en condition hydrothermale ont des temps d'expérience longs et ils nécessitent une quantité significative d'eau enrichie en oxygène-17. De plus, le taux d'enrichissement en oxygène-17 du matériau obtenu dépend essentiellement du rapport molaire entre l'eau H_2^{17}O initiale et l'hydroxyde.

L'oxyde d'aluminium $\text{Al}_2^{17}\text{O}_3$ enrichi en oxygène-17 est obtenu par échange en condition hydrothermale entre l'eau H_2^{17}O et l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ [62]. Dans le cas de l'enrichissement en oxygène-17 de l'oxyde d'aluminium, il a été récemment proposé [52] une autre technique de synthèse hydrothermale basée sur la réaction directe de l'aluminium métal avec l'eau enrichie en oxygène-17. L'avantage de cette dernière méthode est la conservation du taux d'enrichissement en oxygène-17 de l'eau H_2^{17}O initiale.

Les zéolites sont souvent enrichies en oxygène-17 par traitement en autoclave. Dans le cas du composé cristallisé $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$, la synthèse se déroule pendant 10 jours à 400°C et à 0,1

GPa [63]. L'enrichissement de la muscovite $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ dure un mois à 500°C à 1 kbar [64].

D) Enrichissement isotopique en oxygène-17 des composés organiques

La RMN de l'oxygène-17 à l'état solide des composés organiques s'est développée récemment. Cependant, les auteurs se heurtent au problème d'enrichissement en oxygène-17 en raison d'un nombre limité de précurseurs disponibles. Jusqu'en 2001, les trois précurseurs disponibles étaient l'eau H_2^{17}O , le gaz $^{17}\text{O}_2$ et le monoxyde de carbone C^{17}O . Il est maintenant possible d'acheter des molécules organiques enrichies en ^{17}O tel que la benzophénone, le phénol et même des acides aminés, ce qui facilite les synthèses de molécules enrichies en oxygène-17 [65].

Toutefois, toutes les fonctions chimiques impliquant l'oxygène ne sont pas enrichies en oxygène-17 de façon similaire. Pour exemple, l'enrichissement des groupes carboxyliques est réalisé facilement (échange rapide), contrairement à d'autres groupes chimiques comme les alcools [65].

Un autre problème est la synthèse de peptides. La synthèse de peptides enrichis sélectivement est réalisable [66]. Par contre, les techniques employées pour synthétiser les peptides ne permettent pas un enrichissement homogène [65].

Néanmoins, les composés organiques peuvent être enrichis en oxygène-17 avec un taux d'enrichissement faible. Le plus bas taux d'enrichissement utilisé est de 6% at. pour des molécules organiques enrichies en oxygène-17 [67-69]. Cependant, un taux minimum de 10 à 15% at. est recommandé pour les cristaux de molécules organiques. Des taux élevés d'enrichissement (minimum 40% at.) sont préférables pour des phases organiques non cristallines [65].

I.3.2. Méthodes d'enrichissement isotopique en oxygène-17 des phosphates

Peu de travaux avaient été reportés avant 2001 sur la RMN de l'oxygène-17 dans le domaine des phosphates. Timken *et al.* [5] ont enrichi en ^{17}O des aluminophosphates cristallisés ($\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et $\text{AlPO}_4\text{-17}$) à partir d'acide orthophosphorique et d'eau enrichie en oxygène-17 mélangés à de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 . De même, des acides phosphomolybdiques ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) et des acides phosphotungstiques ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) enrichis

en ^{17}O ont été préparés en les mélangeant avec de l'eau enrichie H_2^{17}O [6]. Des phosphates de calcium ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ et $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de potassium (KH_2PO_4) et d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) étudiés par Wu [3] et Rovnyak [4] ont tous été enrichis en ^{17}O par des réactions d'hydrolyse avec de l' H_2^{17}O [70-71]. En ce qui concerne plus spécifiquement les verres de phosphate, Click *et al.* [1] ont utilisé le gaz $^{17}\text{O}_2$. Une méthode par hydrolyse de PCl_5 avec de l'eau enrichie en ^{17}O a été mise au point au laboratoire [7]. Ces deux dernières méthodes sont décrites ci-dessous.

A) Enrichissement isotopique en oxygène-17 à partir du gaz $^{17}\text{O}_2$

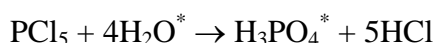
$\text{P}_2^{17}\text{O}_5$ enrichi en oxygène-17 a été synthétisé par réaction de phosphore rouge avec du gaz enrichi $^{17}\text{O}_2$ (85%). Le principe est de chauffer la poudre de phosphore rouge dans une boîte à gants, à une température de 300°C sous pression réduite (0,84 atm). Le phosphore rouge passe de l'état solide à l'état gazeux. Le gaz enrichi $^{17}\text{O}_2$ est introduit et maintenu à une pression constante de 1 atmosphère. Il réagit avec le phosphore rouge pour produire de la vapeur enrichie $\text{P}_2^{17}\text{O}_5$ qui est ensuite condensée pour former une phase primaire $\text{P}_4^{17}\text{O}_{10}$ hexagonale. Ce composé est alors purifié deux fois par sublimation à 300°C sous vide afin d'éliminer les impuretés résiduelles. Le produit final obtenu est $\text{P}_4^{17}\text{O}_{10}$ purifié [2]. C'est une technique efficace car l'enrichissement est maximal mais elle est très délicate à mettre en œuvre. En effet, elle nécessite de travailler en condition strictement anhydre et il n'est pas facile d'obtenir une réaction complète conduisant à P_2O_5 pur. De même, les conditions d'emballage et de stockage doivent être rigoureuses en raison de l'extrême sensibilité de P_2O_5 à l'eau.

B) Enrichissement isotopique en oxygène-17 par hydrolyse de PCl_5

La méthode d'enrichissement par hydrolyse de PCl_5 a été mise en place dans notre laboratoire par Valérie Kostoj [7]. L'enrichissement des verres de phosphate se déroule de la façon suivante :

- Le verre de métaphosphate de sodium NaPO_3 est synthétisé en plusieurs temps avec les montages des figures 4 et 5 (les astérisques indiquent les oxygènes enrichis en ^{17}O) :

Synthèse de H_3PO_4^* : hydrolyse de 2,8 g de PCl_5 avec 1,0 g d'eau enrichie en ^{17}O à 45%



Synthèse de $\text{NaH}_2\text{PO}_4^*$: neutralisation de l'acide phosphorique avec 0,72 g de Na_2CO_3

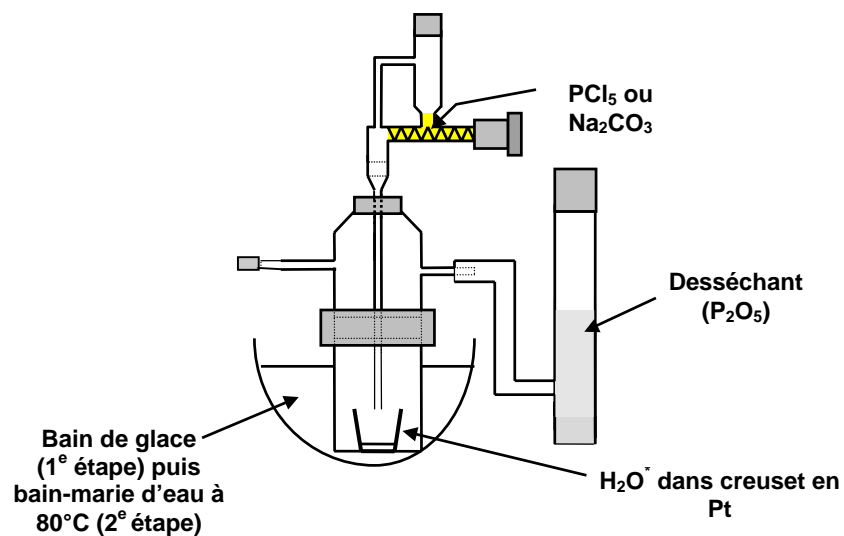


Figure 4: Montage de la synthèse de H_3PO_4^* et $\text{NaH}_2\text{PO}_4^*$.

Récupération de H_2O^* - Synthèse de NaPO_3^* cristallisé :

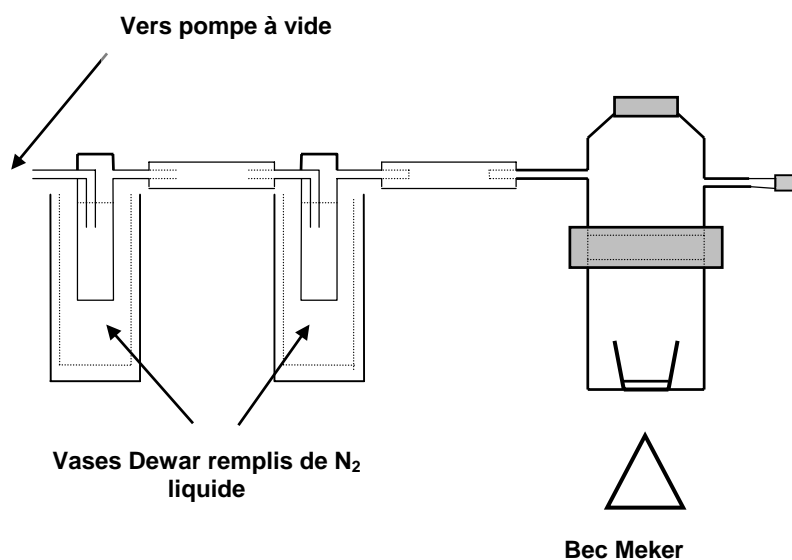
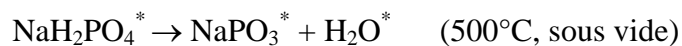


Figure 5: Montage pour la synthèse de NaPO_3^* et la récupération de H_2O^* .

Synthèse de NaPO_3^* amorphe : chauffage de NaPO_3^* cristallisé à 800°C pendant 15 heures (élimination des groupes P-OH). La quantité de verre NaPO_3 enrichi en ^{17}O récupéré est de l'ordre de 200 mg.

- D'autres verres de phosphate de sodium peuvent être ensuite préparés à partir du verre NaPO_3 enrichi en ^{17}O . Selon les compositions des verres à synthétiser, on ajoute du Na_2CO_3 ou du P_2O_5 (enrichis ou non en ^{17}O) et on chauffe à 800°C pendant 3 heures.

Cette technique d'enrichissement en oxygène-17 est délicate à mettre en œuvre :

- L'enrichissement du verre s'obtient après plusieurs étapes ;
- Les groupes hydroxyles ne sont éliminés qu'en respectant scrupuleusement le protocole (par exemple, un chauffage trop rapide lors de la condensation de NaH_2PO_4 provoque la formation de Na_2HPO_4 qu'il est difficile d'éliminer).

De plus, elle ne permet l'enrichissement que d'un nombre limité de compositions qui doivent avoir NaPO_3 comme base.

II. Notre nouvelle méthode d'enrichissement isotopique en oxygène-17 : sous H_2^{17}O vapeur

Les deux méthodes d'enrichissement en oxygène-17 appliquées aux phosphates, qui viennent d'être présentées, sont efficaces mais elles sont délicates à mettre en œuvre. La technique d'enrichissement en oxygène-18 à partir de la vapeur d'eau H_2^{18}O , nous a semblé intéressante par sa souplesse, par la possibilité de traiter plusieurs échantillons simultanément et d'enrichir des échantillons très différents (non basés sur NaPO_3). C'est pourquoi, nous avons adapté cette technique d'enrichissement isotopique à l'oxygène-17.

II.1. Aspects expérimentaux

II.1.1. Protocole expérimental

Le principe repose sur un enrichissement en oxygène-17 basé sur la réactivité des phosphates avec la vapeur d'eau, ce qui nécessite l'installation d'un montage étanche permettant l'obtention d'une atmosphère à humidité contrôlée. Le montage d'échange isotopique est schématisé sur la figure 6. Il est constitué :

- d'un four tubulaire, à l'intérieur duquel se trouve un tube en silice dans lequel sont introduits les échantillons,
- d'une pompe à vide permettant de purger le montage d'échange isotopique avant d'introduire de l'oxygène gazeux,
- d'un réservoir, contenant l'eau enrichie en ^{17}O , plongé dans un bain thermostaté afin de transformer l'eau liquide enrichie en ^{17}O en vapeur d'eau enrichie en ^{17}O .

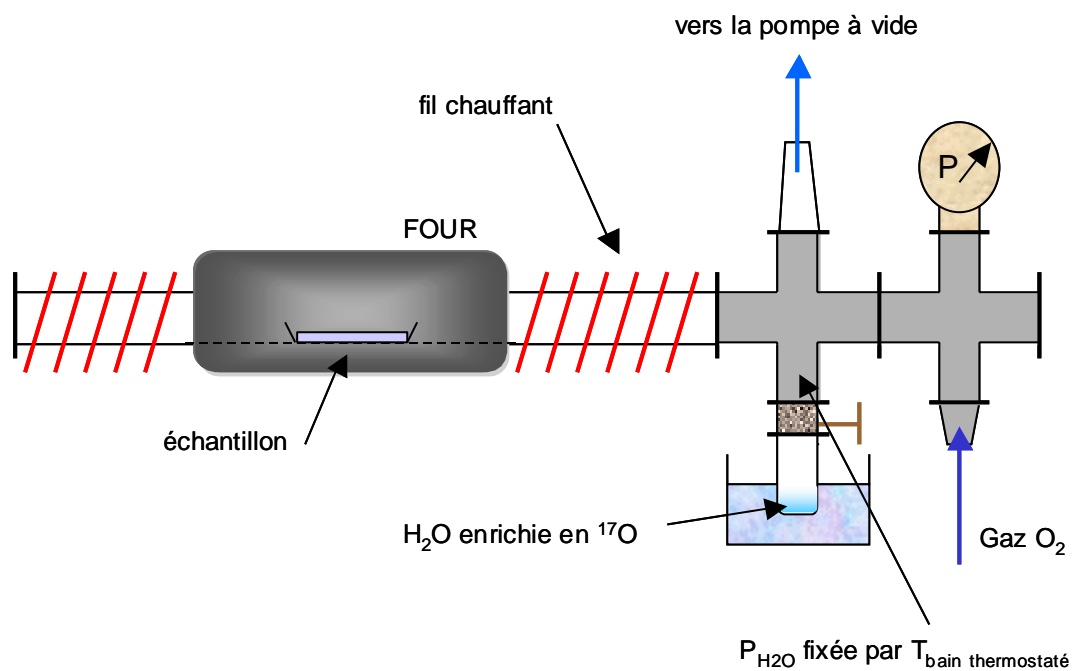


Figure 6: Schéma du montage à humidité contrôlée employé pour l'enrichissement en oxygène-17.

En nous inspirant des conditions utilisées pour les enrichissements isotopiques en oxygène-18 sous H_2^{18}O vapeur, nous avons utilisé les conditions suivantes :

- ✓ Faire le vide dans le montage puis introduire de l'oxygène gazeux sous une pression de 200 mbars ;
- ✓ Régler la température du bain-thermostaté à 29-33°C : la pression partielle de vapeur d'eau est comprise entre 40 et 50 mbar ;
- ✓ Maintenir, à l'aide d'un ensemble de fils chauffants, une température supérieure à 100°C sur l'ensemble du montage : la condensation de l'eau est ainsi évitée ;
- ✓ Fixer la température du four : elle est différente selon le type d'échantillons à enrichir en oxygène-17 ;

- ✓ Laisser réagir : le contact de la vapeur d'eau enrichie en ^{17}O avec les échantillons permet l'enrichissement isotopique en oxygène-17 ;
- ✓ Refroidir le récipient dans lequel se trouve l'eau enrichie H_2^{17}O à l'aide d'azote liquide pour condenser la vapeur d'eau appauvrie en oxygène-17.

Deux paramètres sont importants dans cette expérience :

- a) La température du four puisque c'est elle qui va permettre la réactivité de l'eau avec l'échantillon ;
- b) La durée de l'expérience car on conçoit que le taux d'enrichissement y est directement relié.

Les enrichissements isotopiques en oxygène-17 que nous avons effectués à une température donnée et dont le temps expérimental était compris entre 8 et 10 h ont conduit à une sensibilité correcte pour nos expériences de RMN. Nous avons donc décidé de ne pas optimiser ces deux paramètres pour pouvoir nous concentrer sur d'autres aspects comme l'homogénéité ou la pureté. Toutefois, les choix des températures et des temps d'expériences ont été motivés pour les raisons suivantes :

a) La température doit être la plus élevée possible puisque les réactions d'échange sont activées thermiquement. Mais nous avons choisi d'éviter la fusion car il s'est avéré difficile de récupérer l'échantillon fondu dans la nacelle (rappelons que la quantité est très faible). De plus, on peut s'attendre à ce que la surface d'échange d'un liquide soit très inférieure à celle d'un solide en poudre. A l'inverse, la diffusion est beaucoup plus rapide dans les liquides que dans les solides, on pourrait donc s'attendre à ce qu'une température élevée accélère l'enrichissement isotopique en oxygène-17. La température que nous avons choisie correspond à une température située juste avant la fusion, ce qui constitue un compromis. Les échantillons, dont la température de fusion est supérieure à 800°C , qui est la limite de la température du four, sont enrichis à $700\text{-}750^\circ\text{C}$. Pour ces échantillons, nous avons constaté qu'ils ne présentaient pas une bonne sensibilité en RMN de l'oxygène-17, contrairement à ceux enrichis à une température située juste avant leur fusion.

b) Concernant la durée du traitement d'enrichissement isotopique en oxygène-17, on peut penser que l'efficacité de cet enrichissement en dépend largement. En effet, au départ l'échange isotopique progresse jusqu'à ce qu'il arrive à saturation au bout d'un certain temps.

C'est donc à partir de ce temps que l'enrichissement isotopique serait optimal. Cependant, l'optimisation du temps expérimental aurait été trop onéreuse : chaque enrichissement devrait en effet être réalisé avec de l'eau enrichie en oxygène-17 dont le taux d'enrichissement est identique. Sachant qu'à la fin de chaque expérience, l'eau récupérée est appauvrie en oxygène-17, il aurait fallu utiliser de l'eau enrichie en oxygène-17 d'origine pour chaque mesure. Après quelques essais, nous avons constaté qu'un temps de traitement de 8 à 10 h conduisait à des échantillons enrichis ayant une sensibilité correcte en RMN de l'oxygène-17. Nous avons donc choisi arbitrairement ce temps d'expérience.

La figure 7 illustre l'efficacité de l'enrichissement isotopique sur le verre NaPO_3 . Nous avons comparé ici la sensibilité des deux méthodes d'enrichissement isotopique (par hydrolyse de PCl_5 et sous H_2^{17}O vapeur). La sensibilité du verre NaPO_3 enrichi en oxygène-17 à l'aide du four à humidité contrôlée a été comparée pour deux durées d'échange isotopique différentes mais aussi pour deux températures de four distinctes, dont l'une est inférieure à la température de fusion de NaPO_3 et l'autre est supérieure.

Le protocole expérimental utilisé est le suivant :

- L'enrichissement isotopique du verre NaPO_3 par hydrolyse de PCl_5 par de l'eau enrichie en oxygène-17 a été décrit en I.3.2. Concernant les enrichissements isotopiques sous H_2^{17}O vapeur, du métaphosphate de sodium (NaPO_3) vitreux a été chauffé à 550°C pendant 8 h et 16 h. Comme à l'issue du traitement à 550°C , NaPO_3 est cristallisé. Un traitement thermique à 800°C (sous atmosphère ambiante) pendant 2 h suivi d'une trempe a permis de reformer le verre. Le métaphosphate de sodium a aussi été enrichi en ^{17}O par fusion à 700°C ($T \geq T_{\text{fusion}}$) pendant 8 h. Puisque l'échantillon a été refroidi lentement jusque la température ambiante, il n'est pas à l'état vitreux. Cet état a été comme précédemment obtenu en le chauffant à 800°C dans un four à moufle (sous atmosphère ambiante) pendant 15 mn suivi d'une trempe.

- Les spectres de RMN de l'oxygène-17 ont été enregistrés à 9,4 T dans des conditions expérimentales identiques : nombre d'acquisition, masse d'échantillon, et temps de répétition D_1 identiques. De même, l'eau enrichie en oxygène-17 employée lors de l'enrichissement isotopique de nos composés pour les deux méthodes avait un taux d'enrichissement assez proche : 37,9 % pour la méthode sous H_2^{17}O vapeur et 45 % pour la méthode par hydrolyse de PCl_5 . Rappelons que les spectres de RMN de ^{17}O ont été enregistrés en condition statique car au champ magnétique de 9,4 T les sites des oxygènes pontants ne sont pas excités

uniformément avec la technique en rotation à l'angle magique (MAS) en raison de leur constante quadripolaire élevée (~7,7 MHz).

Les quatre spectres de RMN de l'oxygène-17 ont des intensités différentes (*cf.* Figure 7). Le spectre le plus intense correspond au verre NaPO_3 enrichi par hydrolyse de PCl_5 (a). Les intensités relatives par rapport à ce spectre sont montrées sur la figure 7. Le spectre du verre enrichi sous H_2^{17}O vapeur à l'état fondu (b) chauffé à 700°C pendant 8 h a pratiquement la même intensité que le verre enrichi par hydrolyse (a), surtout si on tient compte de la différence du taux d'enrichissement de l'eau utilisée. Par contre, ce n'est plus le cas pour les échantillons enrichis sous vapeur d'eau à l'état cristallisé (c et d), pour lesquels les spectres présentent une plus faible sensibilité. On remarque toutefois que le spectre présentant la meilleur sensibilité est celui dont la durée de l'échange isotopique était la plus importante (16 h contre 8 h pour le second).

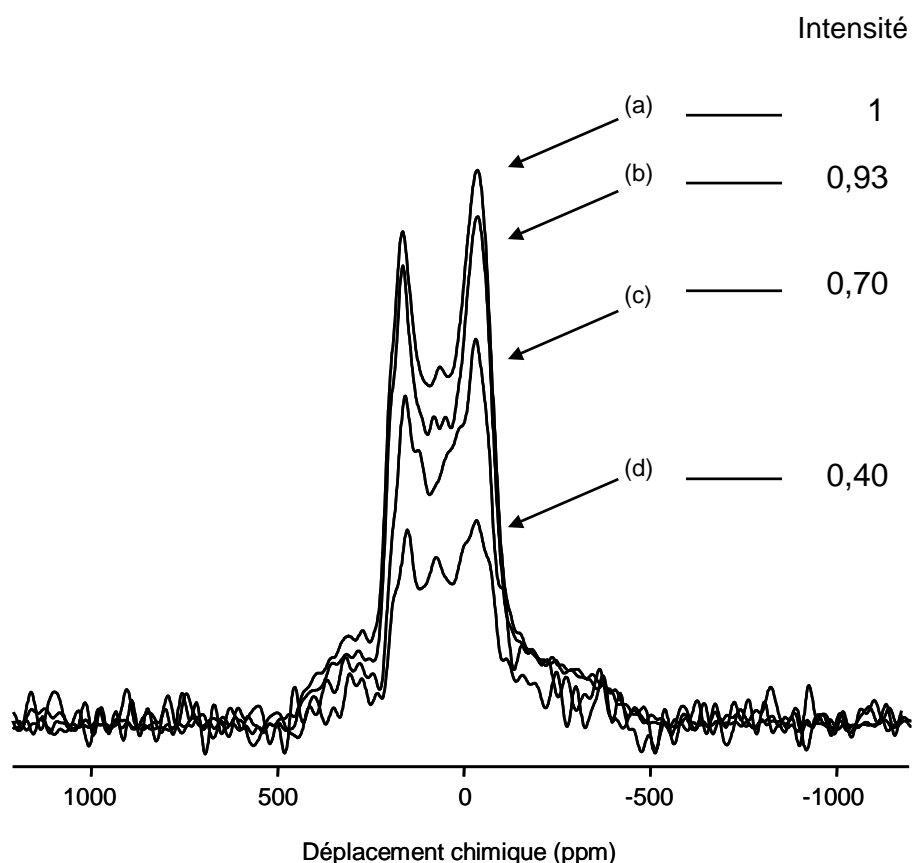


Figure 7: Spectres RMN-Echo statique de l' ^{17}O (non normalisés) du verre NaPO_3 enrichi en ^{17}O (a) par hydrolyse de PCl_5 et sous H_2^{17}O vapeur (b) à 700°C pendant 8h, 550°C pendant (c) 16h (d) et 8h. Le nombre d'accumulation, pour chacun des spectres, était de 1024 avec un temps de répétition de 1 s.

Ces résultats montrent que, dans les conditions expérimentales utilisées, la méthode d'enrichissement sous H_2^{17}O vapeur est :

⇒ Toute aussi performante que celle réalisée par hydrolyse de PCl_5 , lorsque l'échantillon est à l'état fondu ($T_{\text{four}} \geq T_{\text{fusion}}$) lors de l'échange isotopique en oxygène-17 ;

⇒ Moins efficace lorsque l'échantillon est enrichi avec une température de four inférieure à sa température de fusion.

De même, ces résultats confirment que la durée de l'expérience lors de l'enrichissement isotopique en oxygène-17 sous vapeur d'eau influence l'efficacité de l'enrichissement.

En conclusion, nous avons mis au point un montage d'enrichissement isotopique en oxygène-17 adapté aux composés phosphates. Tous les paramètres expérimentaux ne sont pas optimisés. Néanmoins, nous allons montrer dans la suite de ce mémoire que cette méthode nous permet d'enrichir de manière homogène de nombreux composés phosphates, à l'état cristallisé ou amorphe, et à des taux de condensation différents. Auparavant, nous nous sommes intéressés au mécanisme réactionnel entre les phosphates et la vapeur d'eau conduisant à l'enrichissement isotopique, de façon à comprendre pourquoi nous pouvons enrichir de manière homogène de nombreux composés phosphates.

II.1.2. Mécanisme d'enrichissement isotopique en oxygène-17

Pour caractériser les réactions se produisant lors de l'enrichissement isotopique, nous avons prélevé des échantillons après chauffage sous vapeur d'eau à différentes températures et les avons analysés par RMN du phosphore-31. Ces réactions ont été mises en évidence sur le verre de métaphosphate de sodium (NaPO_3). Il a été choisi car sa structure est très simple (constituée de chaînes de tétraèdres PO_4) et le spectre de RMN du phosphore-31 est très simple (un seul site Q^2). Sa réactivité est donc facile à caractériser.

La démarche est la suivante :

- Le verre NaPO_3 est chauffé à 150°C pendant 4 h dans le four à humidité contrôlée de manière à mettre en évidence la formation des groupes hydroxyles ;
- Puis, le verre est chauffé à 550°C pendant 8 h dans le four à humidité contrôlée, qui est la température choisie pour l'enrichissement isotopique : le métaphosphate de sodium est alors sous sa forme cristalline $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$;

- Enfin le trimétaphosphate de sodium cristallisé $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ est chauffé à 800°C pendant 2 h, dans un four à moufle pour le fondre et réobtenir le verre NaPO_3 après avoir effectué une trempe.

La figure 8 montre les spectres de RMN-MAS du phosphore-31 du métaphosphate de sodium enregistrés après les différents traitements. Le spectre du verre NaPO_3 avant enrichissement (*cf.* Figure 8(a)) présente une résonance principale à -20 ppm, caractéristique des sites $\text{Q}^2(\text{Na})$ [72]. Deux autres résonances de faible intensité sont détectées vers -8 et $+1$ ppm, lesquelles sont attribuées respectivement aux sites $\text{Q}^1(\text{OH})$ et aux sites correspondant aux extrémités de chaînes $\text{Q}^1(\text{Na})$ [7]. On peut toutefois considérer que leur concentration est négligeable ($\sim 0,6\%$ molaire). La présence de sites $\text{Q}^1(\text{Na})$ indique un léger excès de Na_2O par rapport à la composition du métaphosphate de sodium.

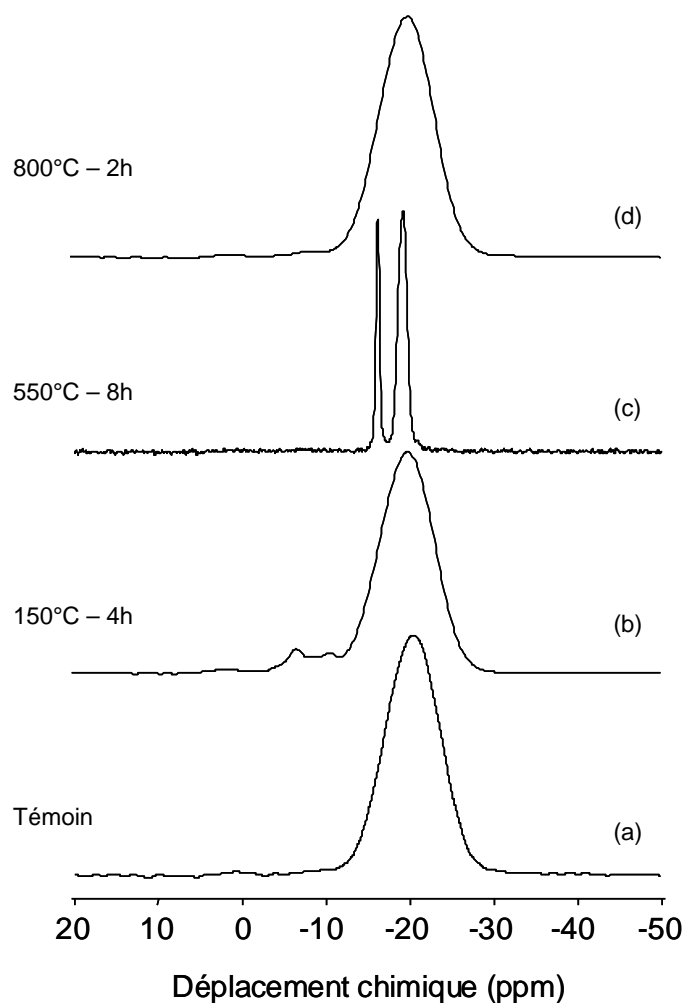
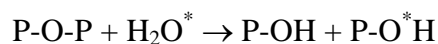


Figure 8: Spectres RMN-MAS du ^{31}P (9,4 T) de NaPO_3 chauffé à différentes températures dans le montage à humidité contrôlée (a) 0h (b) 4h – 150°C (c) 8h – 550°C (d) et 2h – 800°C dans un four à moufle.

Par contre, le spectre de la figure 8(b), enregistré après un traitement de 4 h à 150°C dans le four à humidité contrôlée à 150°C, montre quatre résonances : à -20 ppm (P-O-P), à +1 ppm (sites Q¹(Na)) et deux autres à -7 et -11 ppm attribuées aux groupements P-OH (Q¹-OH) [73]. La réaction qui se produit est l'hydrolyse des liaisons P-O-P par la vapeur d'eau (les astérisques indiquent les sites enrichis en ¹⁷O) :



Le spectre de RMN du phosphore-31 du verre de métaphosphate chauffé à 550°C pendant 8 h (cf. Figures 8(c)), présente deux raies isotropes à -16 et -19 ppm avec un rapport d'intensité de 1:2 correspondant aux deux sites Q² inéquivalents (P et P(m)) du trimétaphosphate de sodium cristallisé de formule Na₃P₃O₉ [74] (cf. Figure 9). Nous pouvons remarquer qu'il n'y a plus de groupements P-OH résiduels : ils se sont condensés :

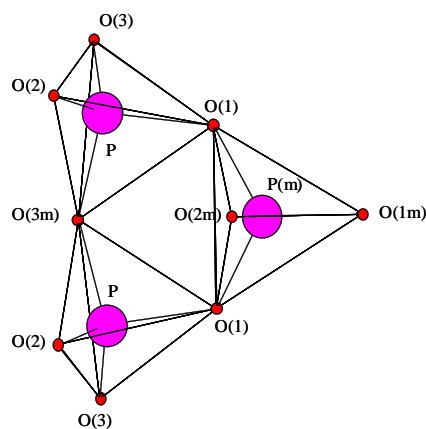
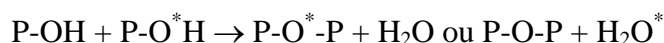


Figure 9: Structure du trimétaphosphate de sodium cristallisé Na₃P₃O₉.

Le spectre de RMN-MAS du phosphore-31 du métaphosphate de sodium vitreux obtenu après chauffage à 800°C pendant 2h (cf. Figure 8(d)) est similaire à celui du verre NaPO₃ initial (cf. Figure 8(a)) ce qui indique que le verre enrichi en oxygène-17 a bien la structure attendue. On peut déceler comme dans le produit initial la présence d'impuretés par de très faibles signaux à +0,8 ppm (sites Q¹(Na)) et -8 ppm (Q¹(OH)). La teneur en impuretés est également négligeable (~ 0,9% molaire).

Le mécanisme d'enrichissement isotopique en oxygène-17 adapté aux composés phosphates est donc basé sur deux réactions compétitives : hydrolyse et condensation. Ces premiers résultats montrent aussi que les composés phosphates enrichis ont bien la structure attendue.

II.1.3. Application au métaphosphate de sodium et au tripolyphosphate de sodium

Après avoir mis en évidence le mécanisme d'enrichissement, nous nous proposons ici d'estimer la qualité de la méthode d'enrichissement isotopique sous H_2^{17}O vapeur. Dans cet objectif, deux études ont été réalisées : la première a eu pour but de vérifier l'homogénéité de l'enrichissement isotopique. Il est en effet indispensable que les oxygènes échangés se répartissent de manière homogène dans l'échantillon si on veut réaliser une étude structurale. La deuxième étude a eu pour but de vérifier que des hydroxyles résiduels ne subsistent pas après l'enrichissement isotopique. On sait en effet que la structure des phosphates, en particulier des verres, est affectée par la présence d'hydroxyles résiduels [72]. A nouveau, nous avons utilisé le métaphosphate de sodium comme composé de référence, mais également un autre composé phosphate : le tripolyphosphate de sodium.

A) Comparaison des méthodes sur le verre de métaphosphate de sodium : NaPO_3

Conditions expérimentales :

Le verre de métaphosphate de sodium a été enrichi en oxygène-17 :

- par hydrolyse de PCl_5 avec de l'eau enrichie H_2^{17}O [7] ;
- sous H_2^{17}O vapeur, à 550°C pendant 8 h selon le protocole expérimental décrit en II.1.1. Le verre est obtenu ensuite par traitement thermique dans un four à moufle (800°C pendant 2 h).

□ *Analyse par RMN du phosphore-31*

La figure 10 montre les spectres de RMN-MAS du phosphore-31 du verre NaPO_3 enrichi en oxygène-17 par les deux techniques d'enrichissement (sous H_2^{17}O vapeur et par hydrolyse de PCl_5). La comparaison des deux spectres montre que les résonances des sites $\text{Q}^2(\text{Na})$ localisées vers -20 ppm sont superposables. On peut noter toutefois la présence d'une résonance à -37 ppm de très faible intensité (0,2% molaire), attribuable à des sites $\text{Q}^3(\text{Na})$

pour le verre enrichi en oxygène-17 par hydrolyse de PCl_5 . Néanmoins, leur qualité est suffisamment faible pour pouvoir négliger leur présence.

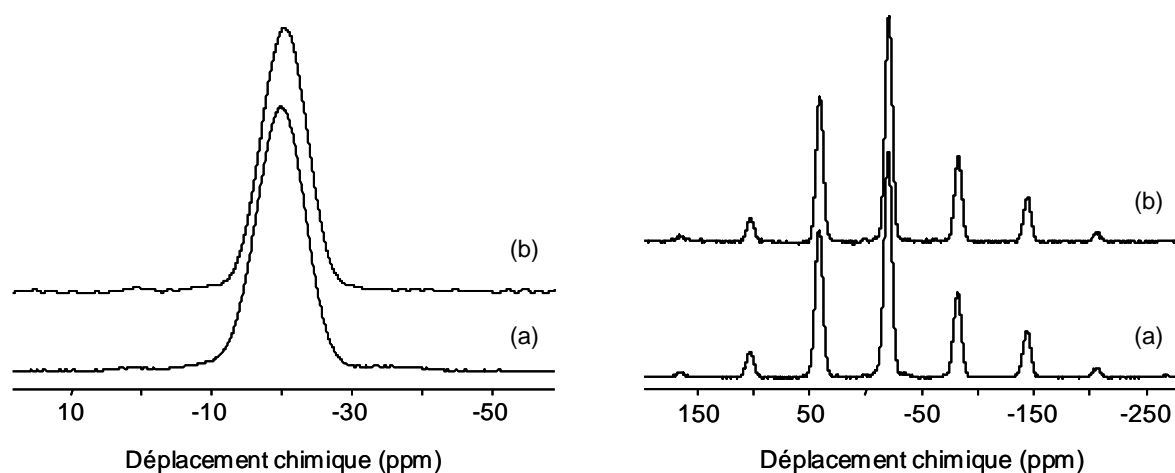


Figure 10: Spectres RMN-MAS du ^{31}P des verres NaPO_3 enrichis en ^{17}O (a) par hydrolyse de PCl_5 (b) et sous H_2^{17}O vapeur.

La RMN du phosphore-31 montre donc que les méthodes d'enrichissement isotopique en oxygène-17 employées permettent de préparer du métaphosphate de sodium de bonne qualité, ce qui est un préalable pour évaluer l'homogénéité de l'enrichissement isotopique. Quelque soit la méthode d'enrichissement utilisée, la composition du verre NaPO_3 enrichi en ^{17}O , obtenue de la déconvolution spectrale, est bien celle attendue soit $50\text{Na}_2\text{O} - 50\text{P}_2\text{O}_5$.

□ Analyse par RMN de l'oxygène-17

La méthode des échos de spins en condition statique est choisie pour quantifier les oxygènes présents dans les composés enrichis en oxygène-17. La séquence que nous avons utilisée est celle dont la première impulsion sélective est de 90° et la seconde est de 180° , puisque c'est cette séquence qui permet l'obtention d'un signal optimal [75]. En effet, nous avons vu auparavant que la sensibilité de nos échantillons enrichis en oxygène-17 sous vapeur d'eau était plus faible (quasiment d'un rapport 2 pour NaPO_3 enrichi pendant 8 h à 550°C) que lors d'un enrichissement par hydrolyse de PCl_5 .

Les spectres de RMN-Echo statique de l'oxygène-17 contiennent deux résonances (*cf.* Figure 11). La déconvolution de ces spectres permet de les distinguer : la composante la plus intense correspond aux oxygènes non pontants (P-O-Na) notés NBO et la composante large correspond aux oxygènes pontants (P-O-P) notés BO [7].

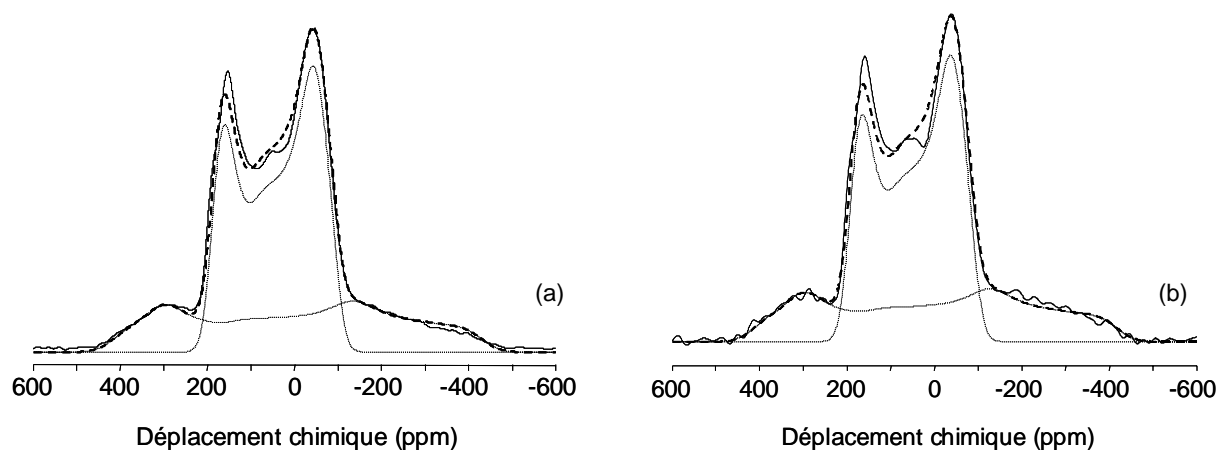


Figure 11: Spectres RMN-Echo statique de l' ^{17}O (9,4 T) des verres NaPO_3 enrichis en ^{17}O (a) par hydrolyse de PCl_5 (b) et sous H_2^{17}O vapeur. Traits en pointillés : spectres calculés ; trait continu : spectre expérimental. Le nombre d'accumulation, pour les deux spectres, était de 44 800 avec un temps de répétition de 1 s.

Le tableau 2 rassemble les résultats de la déconvolution des spectres de RMN de l'oxygène-17 pour les deux verres enrichis en ^{17}O . Nous constatons que les paramètres quadripolaires sont semblables. Les données importantes dans ce tableau sont les fractions des oxygènes pontants et des oxygènes non pontants. En effet, l'homogénéité de l'enrichissement isotopique est vérifiée en comparant les rapports des oxygènes pontants sur les oxygènes non pontants (BO/NBO) expérimentaux et calculés. Le tableau 2 montre que la fraction BO/NBO expérimentale est quasi-identique à celle calculée (BO/NBO = 0,50) : l'enrichissement isotopique sous vapeur d'eau du verre de métaphosphate de sodium est donc homogène.

Verre	NaPO ₃ enrichi par hydrolyse de PCl ₅	NaPO ₃ enrichi sous H ₂ ¹⁷ O vapeur
Composition corrigée^a ± 0,3	x = 50,0	
δ _{iso} écho statique (ppm) ± 2	91	94
C _Q écho statique (MHz) ± 0,1	4,8	4,8
η écho statique ± 0,01	0,17	0,16
Fraction NBO ^b exp. (%) ± 0,4	66,9	66,0
Fraction NBO ^c calc. (%)	66,7	66,7
δ _{iso} écho statique (ppm) ± 4	129	129
C _Q écho statique (MHz) ± 0,1	7,8	7,7
η écho statique ± 0,01	0,36	0,36
Fraction BO ^b exp. (%) ± 0,4	33,1	34,0
Fraction BO ^c calc. (%)	33,3	33,3
Fraction BO/NBO exp. ± 0,01	0,49	0,51
Fraction BO/NBO calc.	0,50	0,50

^aLes compositions corrigées sont calculées à partir de la déconvolution des spectres RMN-MAS du ³¹P.

^bLa notation BO correspond aux oxygènes pontants

^cLa notation NBO correspond aux oxygènes non pontants

Tableau 2: Paramètres obtenus à partir de la déconvolution des spectres RMN-Echo statique de l'¹⁷O (9,4 T) des verres NaPO₃ enrichis en ¹⁷O par les deux techniques d'enrichissement (hydrolyse de PCl₅ et sous H₂¹⁷O vapeur).

B) Enrichissement isotopique en oxygène-17 du trimétaphosphate de sodium cristallisé : Na₃P₃O₉

Bien que l'objectif de la thèse soit l'étude par RMN de l'oxygène-17 de verres de phosphate, il était intéressant d'utiliser le trimétaphosphate de sodium cristallisé pour évaluer l'homogénéité de l'enrichissement isotopique car sa structure est mieux définie que celle d'un verre. De plus, le trimétaphosphate de sodium est la phase intermédiaire obtenue après le traitement d'enrichissement de NaPO₃ vitreux à 550°C.

Le trimétaphosphate de sodium cristallisé Na₃P₃O₉ enrichi en oxygène-17 a été préparé à partir du verre NaPO₃ chauffé à 550°C pendant 8 h dans le four à humidité contrôlée selon le protocole expérimental décrit en II.1.1. On obtient alors directement Na₃P₃O₉ cristallisé.

□ Analyse par RMN du phosphore-31

Le spectre de RMN-MAS du phosphore-31 du trimétaphosphate du sodium cristallisé présente deux pics résolus à -16 et -19 ppm (*cf.* Figure 12). La déconvolution spectrale est en accord avec la structure cristalline montrée sur la figure 9, c'est-à-dire deux sites phosphores dans un rapport 2 pour 1 [74]. De même, les valeurs de déplacements chimiques isotropes sont en accord avec celles déterminées par Zeyer *et al.* [9]. La structure du trimétaphosphate de sodium cristallisé $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ enrichi en oxygène-17 sous vapeur d'eau est bien celle attendue.

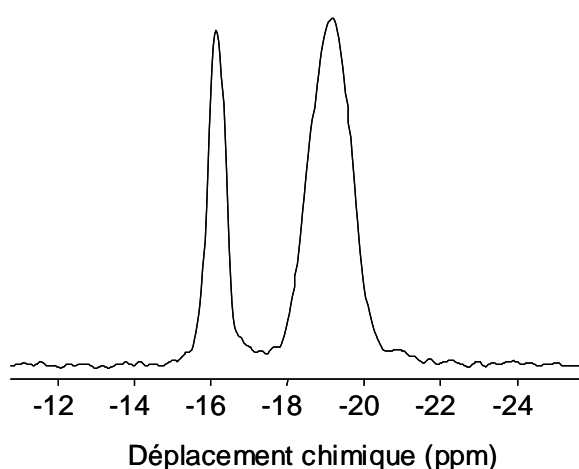


Figure 12: Spectres RMN-MAS du ^{31}P (9,4 T) du trimétaphosphate de sodium cristallisé $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ enrichi en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur.

□ Analyse par RMN de l'oxygène-17

D'après la structure du trimétaphosphate de sodium cristallisé (*cf.* Figure 13), la proportion des oxygènes pontants et non pontants attendue est de un pour deux (comme pour le verre NaPO_3). Cependant, cette structure cristalline [74] montre que deux des oxygènes non pontants sont situés sur le plan de symétrie (O_m) et trois autres (2 NBO et 1BO) sont localisés de part et d'autre de ce plan avec une multiplicité de deux. On peut donc dénombrer quatre oxygènes non pontants différents et deux oxygènes pontants différents.

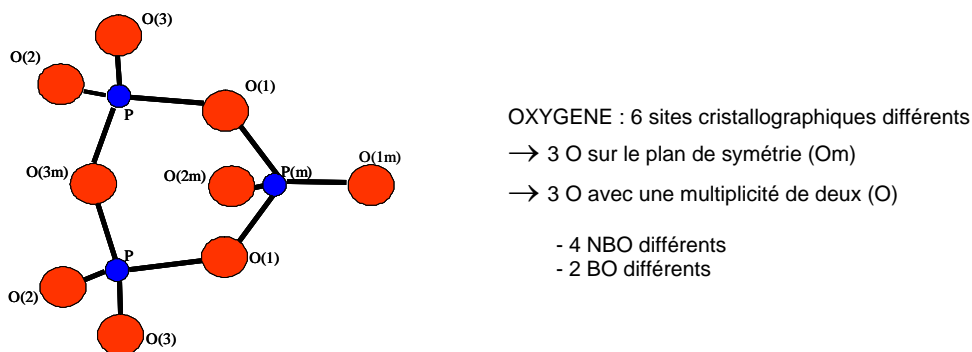


Figure 13: Structure du trimétaphosphate de sodium cristallisé $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ et ses différents atomes d'oxygène.

Le spectre de RMN de l'oxygène-17 du trimétaphosphate de sodium cristallisé enrichi en oxygène-17 sous H_2^{17}O vapeur est montré sur la figure 14. Par analogie avec les spectres de la figure 11, on distingue les oxygènes non pontants (NBO) (résonance la plus intense) des oxygènes pontants (BO) (résonance large). Toutefois, les six sites cristallographiques de l'oxygène (quatre NBO et deux BO) ne sont pas résolus sur le spectre de RMN.

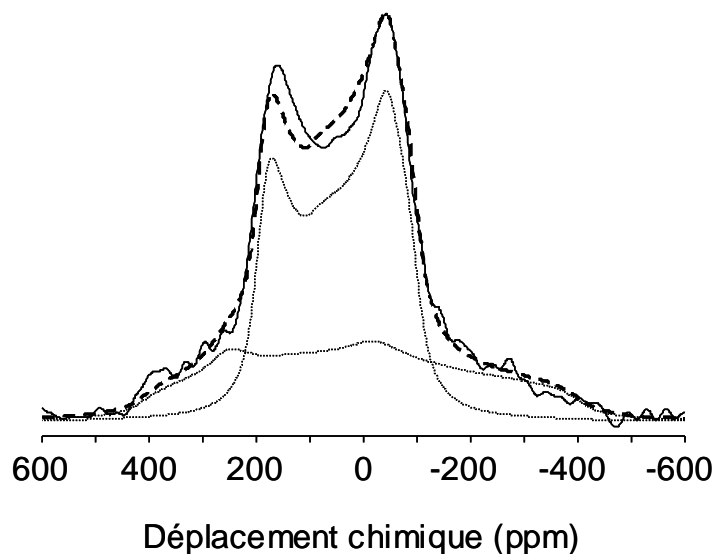


Figure 14: Spectres RMN-Echo statique de ^{17}O (9,4 T) du trimétaphosphate de sodium cristallisé $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ enrichi en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur. Traits en pointillés : spectres calculés ; trait continu : spectre expérimental.

Le nombre d'accumulation était de 216 000 avec un temps de répétition de 1 s.

La déconvolution spectrale du spectre de RMN-Echo statique de l' ^{17}O de ce composé cristallisé n'est pas facile à réaliser en raison du faible rapport signal sur bruit (S/B). Ceci n'est pas dû à un enrichissement isotopique trop faible, mais à une valeur très élevée du temps de relaxation transversal T_1 . Celui-ci est en effet plus long dans les composés cristallisés que dans les amorphes. Le temps de répétition D_1 nécessaire a été estimé à 60 s, mais le spectre a été enregistré avec un délai D_1 de 1 s pour limiter la durée de l'expérience à 60 h. Un D_1 de 60 s conduirait à une durée d'expérience de plusieurs semaines.

Les résultats sont répertoriés dans le tableau 3, où on constate des incertitudes sur les valeurs élevées car la simulation est imprécise en raison du faible rapport signal sur bruit (S/B). De plus, la faible valeur du temps de recyclage D_1 utilisée pourrait induire aussi des erreurs dans la quantification. Il n'est alors pas possible de conclure quant à l'aspect quantitatif et donc sur l'homogénéité de l'enrichissement sous vapeur d'eau. A noter que la quantification des oxygènes pontants et non pontants de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ cristallisé enrichi en oxygène-17 par hydrolyse de PCl_5 avait posé les mêmes problèmes [9].

δ_{iso} écho statique (ppm) ± 2	95
C_Q écho statique (MHz) $\pm 0,1$	4,9
η écho statique $\pm 0,03$	0,17
Fraction NBO^b exp. (%) $\pm 3,1$	65,1
Fraction NBO^c calc. (%)	66,7
δ_{iso} écho statique (ppm) ± 2	137
C_Q écho statique (MHz) $\pm 0,2$	7,3
η écho statique $\pm 0,08$	0,43
Fraction BO^b exp. (%) $\pm 3,1$	34,9
Fraction BO^c calc. (%)	33,3
Fraction BO/NBO exp. $\pm 0,07$	0,54
Fraction BO/NBO calc.	0,50

^aLes compositions corrigées sont calculées à partir de la déconvolution des spectres RMN-MAS du ^{31}P .

^bLa notation BO correspond aux oxygènes pontants

^cLa notation NBO correspond aux oxygènes non pontants

Tableau 3: Paramètres obtenus à partir de la déconvolution des spectres RMN-Echo statique de l' ^{17}O (9,4 T) du trimétaphosphate de sodium cristallisé $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ enrichis en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur.

C) Enrichissement isotopique en oxygène-17 du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

Au travers de l'étude du métaphosphate de sodium vitreux, nous avons pu observer que l'enrichissement isotopique en oxygène-17 sous H_2^{17}O vapeur était correct. Nous avons voulu vérifier si cette méthode pouvait aussi s'appliquer à un autre type de phosphate beaucoup moins condensé : le tripolyphosphate de sodium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). Ce composé a été choisi car il a également été enrichi en oxygène-17 par hydrolyse de PCl_5 , et il s'était avéré que la quantification des sites oxygènes avait posé problème. Ceux-ci seront détaillés plus loin.

Conditions expérimentales :

L'enrichissement en oxygène-17 sous H_2^{17}O vapeur s'effectue à partir du verre de tripolyphosphate de sodium pendant 8 h à une température de four de 550°C (selon la procédure décrite en II.1.1.), température à laquelle $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ est cristallisé. Le verre est obtenu après chauffage à 1000°C dans un four à mouffle durant 2 minutes, suivi d'une trempe.

Résultats :

Le spectre de RMN-MAS du phosphore-31 du verre de tripolyphosphate de sodium (*cf.* Figure 15) présente deux résonances à $+1,4$ et $-14,4$ ppm, attribuées aux sites $\text{Q}^1(\text{Na})$ et $\text{Q}^2(\text{Na})$ respectivement. Le résultat de la déconvolution (*cf.* Figure 15(a)) est satisfaisant : la composition visée était de $62,5\text{Na}_2\text{O}-37,5\text{P}_2\text{O}_5$, or avec la présence de 62% de sites Q^1 et 38% de sites Q^2 , la composition corrigée de notre verre enrichi devient $61,8\text{Na}_2\text{O}-38,2\text{P}_2\text{O}_5$.

La composition $61,8\text{Na}_2\text{O}-38,2\text{P}_2\text{O}_5$ conduit à des fractions d'oxygènes pontants et d'oxygènes non pontants de 20,8 et 79,2% respectivement. Le rapport BO/NBO calculé est alors de 0,26. La figure 16 montre le spectre de RMN de l'oxygène-17 du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et sa déconvolution.

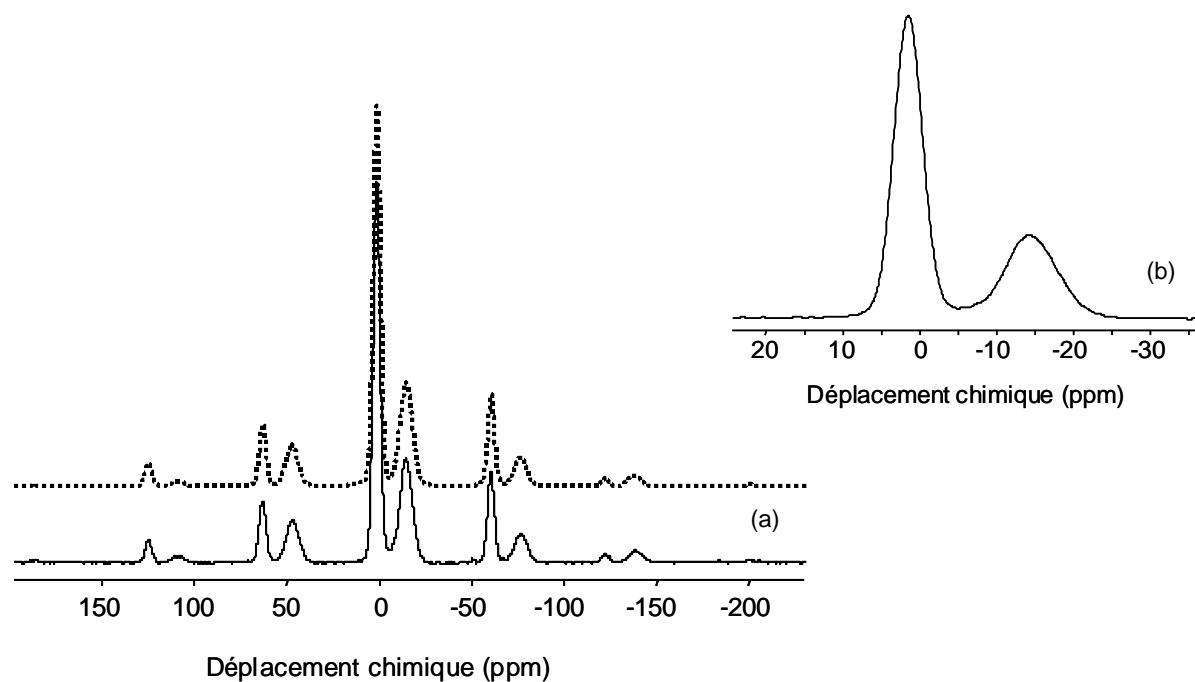


Figure 15: Spectre RMN-MAS du ^{31}P (9,4 T) du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enrichi en ^{17}O par enrichissement sous H_2^{17}O vapeur : (b) raies isotropes; (a) déconvolution spectrale. Traits en pointillés : spectre simulé.

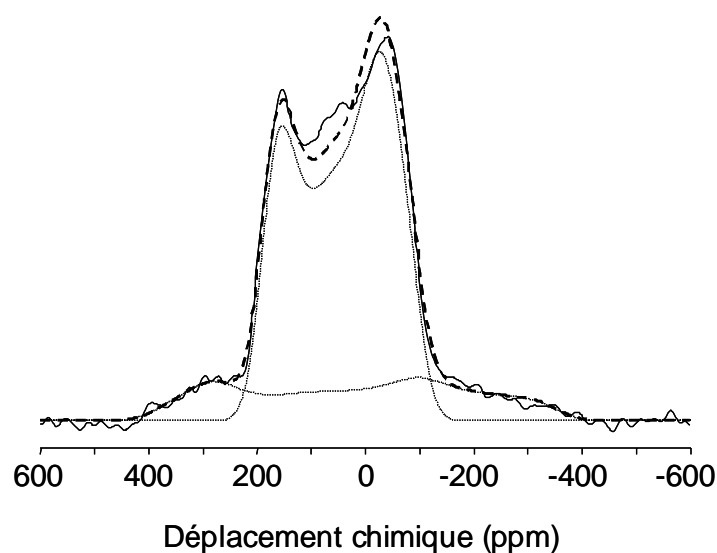


Figure 16: Spectre RMN-Echo statique de ^{17}O (9,4 T) du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enrichi en ^{17}O par enrichissement sous H_2^{17}O vapeur. Traits en pointillés : spectres calculés ; trait continu : spectre expérimental. Le nombre d'accumulation était de 57 344 avec un temps de répétition de 1 s.

Le rapport BO/NBO expérimental obtenu est compris entre 0,28 et 0,32 (*cf.* Tableau 4) car il n'est pas possible de simuler le spectre expérimental sans écart. Ce résultat indique que nous avons **un excès d'oxygènes pontants enrichis en oxygène-17** par rapport aux oxygènes non pontants enrichis en oxygène-17. Ce point sera discuté plus loin.

Composition corrigée^a ± 0,1	x = 61,8
δ_{iso} écho statique (ppm) ± 1	91
C_Q écho statique (MHz) ± 0,1	4,7
η écho statique ± 0,01	0,21
Fraction NBO ^b exp. (%) ± 0,9	76,7
Fraction NBO ^c calc. (%)	79,2
δ_{iso} écho statique (ppm) ± 1	134
C_Q écho statique (MHz) ± 0,1	7,3
η écho statique ± 0,03	0,39
Fraction BO ^b exp. (%) ± 0,9	23,3
Fraction BO ^c calc. (%)	20,8
Fraction BO/NBO exp. ± 0,02	0,30
Fraction BO/NBO calc.	0,26

^aLes compositions corrigées sont calculées à partir de la déconvolution des spectres RMN-MAS ³¹P.

^bLa notation BO correspond aux oxygènes pontants

^cLa notation NBO correspond aux oxygènes non pontants

Tableau 4: Paramètres obtenus à partir de la déconvolution des spectres RMN-Echo statique de l'¹⁷O (9,4 T) du verre Na₅P₃O₁₀ enrichi en ¹⁷O sous H₂¹⁷O vapeur.

D) Enrichissement isotopique en oxygène-17 du tripolyphosphate cristallisé Na₅P₃O₁₀

Le tripolyphosphate de sodium Na₅P₃O₁₀ cristallise dans une structure monoclinique [76]. Le phosphore occupe deux sites cristallographiques différents : un phosphore P1 de type Q²(Na) et deux phosphores P2 de type Q¹(Na). Les données cristallographiques de l'atome d'oxygène indiquent deux oxygènes pontants identiques pour huit oxygènes non pontants (dont quatre différents) (*cf.* Figure 17).

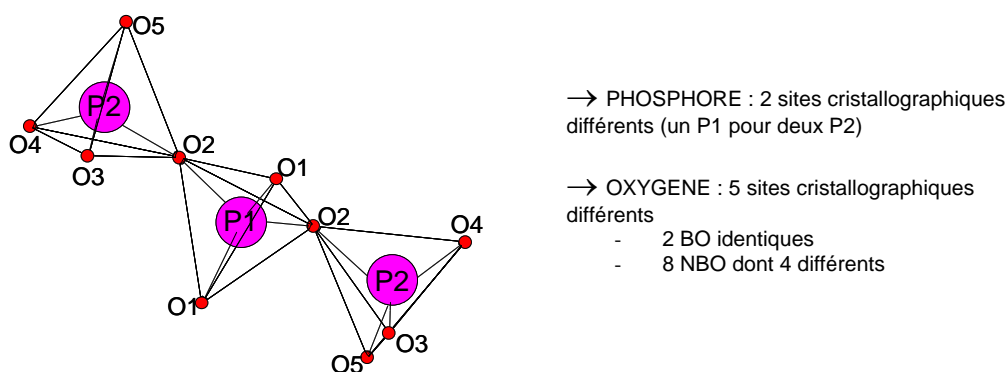


Figure 17: Structure du tripolyphosphate de sodium cristallisé $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

Conditions expérimentales :

Le tripolyphosphate de sodium cristallisé a été enrichi en oxygène-17 sous H_2^{17}O vapeur de deux façons différentes : à partir du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et à partir de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ cristallisé, chauffés à 550°C durant 8 h dans le four à humidité contrôlée.

Résultats :

Sur le spectre de RMN du ^{31}P du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (cf. Figure 18(a)), on observe deux résonances localisées à $+1,5$ ppm (sites Q^1) et $-15,1$ ppm (sites Q^2). $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ cristallisé enrichi en oxygène-17 obtenu à partir du verre précédent, présente des impuretés au pied des deux résonances à $+1,3$ et $-7,5$ ppm [77] (cf. Figure 18(b)) ainsi qu'une phase amorphe vers -17 ppm.

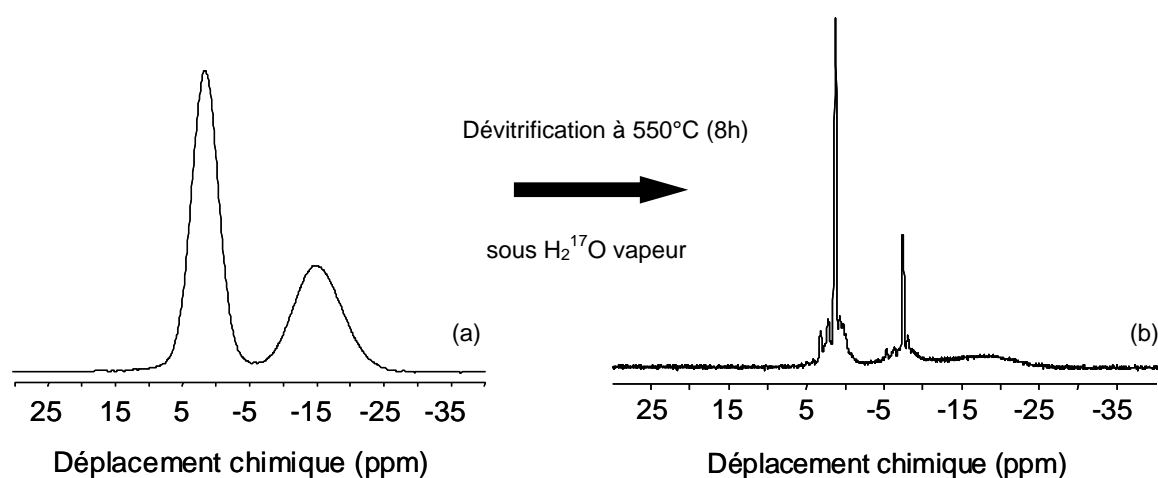


Figure 18: Spectres RMN-MAS du ^{31}P (a) du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ non enrichi en ^{17}O (b) du verre dévitrifié par traitement thermique à 550°C pendant 8 h sous H_2^{17}O vapeur.

Il est possible d'obtenir le tripolyphosphate de sodium cristallisé $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enrichi en ^{17}O sans impureté ni phase amorphe en réalisant l'enrichissement isotopique directement à partir du tripolyphosphate de sodium cristallisé. Les spectres du ^{31}P de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ cristallisé non enrichi et enrichi en ^{17}O sont présentés sur la figure 19. Pour des conditions opératoires (500°C pendant 8 h) identiques à l'enrichissement précédent (à partir du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), le spectre de ce composé montre seulement de faibles signaux d'impuretés au pied de la résonance à $+1,3$ ppm. On observe bien les résonances à $+1,3$ et $-7,5$ ppm dues aux phosphores notés P2 et P1 respectivement et dans un rapport 2 : 1 (*cf.* Figure 17).

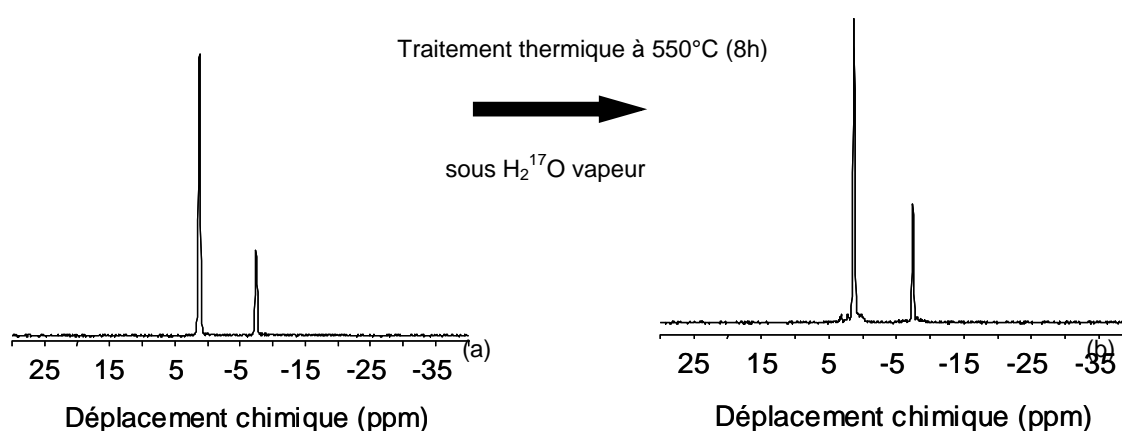


Figure 19: Spectres RMN-MAS du ^{31}P de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ cristallisé (a) non enrichi (b) enrichi en oxygène-17 par enrichissement sous H_2^{17}O vapeur.

Le spectre de RMN-Echo statique de l' ^{17}O du $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ cristallisé est présenté sur la figure 20. Comme pour NaPO_3 cristallisé, nous sommes confronté au même problème d'acquisition : nous sommes contraints d'utiliser un délai de recyclage court (de 1 s) pour limiter le temps d'expérience à 60 heures. Il est donc possible d'enrichir $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ cristallisé mais nous ne pouvons pas à nouveau conclure quant à l'homogénéité de l'enrichissement.

Les paramètres quadripolaires ainsi que le rapport BO/NBO déduits de la déconvolution spectrale sont regroupés dans le tableau 5.

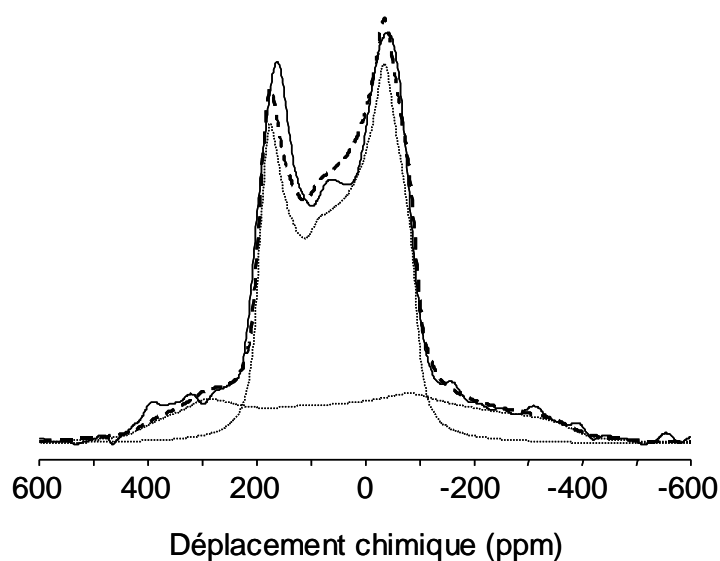


Figure 20: Spectre RMN-Echo statique de ^{17}O (9,4 T) du tripolyphosphate de sodium cristallisé $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enrichi en oxygène-17 par enrichissement sous H_2^{17}O vapeur. Traits en pointillés : spectres calculés ; trait continu : spectre expérimental. Le nombre d'accumulation était de 311 296 avec un temps de répétition de 1 s.

δ_{iso} écho statique (ppm) ± 1	97
C_Q écho statique (MHz) $\pm 0,1$	4,8
η écho statique $\pm 0,03$	0,18
Fraction NBO ^b exp. (%) $\pm 2,7$	75,1
Fraction NBO ^c calc. (%)	80
δ_{iso} écho statique (ppm) ± 1	140
C_Q écho statique (MHz) $\pm 0,2$	7,7
η écho statique $\pm 0,06$	0,33
Fraction BO ^b exp. (%) $\pm 2,7$	24,9
Fraction BO ^c calc. (%)	20
Fraction BO/NBO exp. $\pm 0,05$	0,33
Fraction BO/NBO calc.	0,25

^aLes compositions corrigées sont calculées à partir de la déconvolution des spectres RMN-MAS du ^{31}P .

^bLa notation BO correspond aux oxygènes pontants

^cLa notation NBO correspond aux oxygènes non pontants

Tableau 5: Paramètres obtenus à partir de la déconvolution des spectres RMN-Echo statique de ^{17}O (9,4 T) du tripolyphosphate cristallisé $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enrichi en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur.

E) Le problème des oxygènes pontants en excès du tripolyphosphate de sodium vitreux enrichi en oxygène-17

Les analyses réalisées sur le tripolyphosphate de sodium enrichi en oxygène-17 sous $H_2^{17}O$ vapeur montrent un excès d'oxygènes pontants (cf. §II.1.3.C). Ce problème des oxygènes pontants en excès avait déjà été observé sur des échantillons enrichis par la méthode utilisant l'hydrolyse de PCl_5 . Trois raisons pourraient expliquer cet excès d'oxygènes pontants :

- Des groupements hydroxyles pourraient subsister après l'enrichissement isotopique. En effet, les spectres de RMN du phosphore-31 montrent une faible quantité de groupements P-OH. Ainsi, les spectres de RMN de l'oxygène-17 pourraient être décomposés en trois composantes (P-O-P, P-O-Na et P-OH) où celle attribuée aux sites P-OH serait incluse dans celle des sites P-O-P (covalences des liaisons P-O-P et P-OH proches). Toutefois, l'hypothèse de la présence de groupements hydroxyles sera à priori écartée, comme nous le montrerons au paragraphe suivant (II.1.3.F) ;
- L'acquisition par la méthode des échos déforme le signal et conduit à une erreur dans la décomposition. Pour répondre à cette question il faudrait recourir à la technique de rotation à l'angle magique (MAS), ce qui n'est pas possible à 9,4 T puisque les sites des oxygènes pontants ne peuvent pas être excités en raison de leur constante quadripolaire élevée. Une alternative sera de recourir à un champ magnétique plus élevé pour diminuer les effets quadripolaires. Ceci a été possible après l'installation du 18,8 T à Lille en février 2005. Nous présenterons les résultats plus loin. Notons que nous avons vérifié que les valeurs de temps de recyclage D_1 utilisées pour l'enregistrement des spectres de ^{17}O des verres sont suffisamment longues pour les sites des oxygènes pontants et non pontants ;
- L'excès des oxygènes pontants peut provenir d'un défaut d'enrichissement des oxygènes non pontants. Cette dernière hypothèse a été testée par les deux séries d'expériences qui suivent.

Dans un premier temps, nous avons fait un rappel des résultats antérieurs concernant ces rapports BO/NBO obtenus sur quatre verres de phosphate de sodium enrichis par la méthode d'enrichissement isotopique en oxygène-17 par hydrolyse de PCl_5 .

(a) Rappel des résultats antérieurs

Les résultats de la RMN de l'oxygène-17, obtenus lors de précédents travaux [7] sur les verres du système binaire $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ enrichis par hydrolyse de PCl_5 , ont suscité des interrogations quant à l'homogénéité de l'enrichissement. Les quatre compositions qui avaient été choisies lors de cette étude correspondaient à des verres représentant la polymérisation typique du réseau phosphate :

- $62,5\text{Na}_2\text{O}-37,5\text{P}_2\text{O}_5$: le tripolyphosphate (noté NP63) ;
- $55\text{Na}_2\text{O}-45\text{P}_2\text{O}_5$: le polyphosphate (noté NP55) ;
- $50\text{Na}_2\text{O}-50\text{P}_2\text{O}_5$: le métaphosphate (noté NP50) ;
- $45\text{Na}_2\text{O}-55\text{P}_2\text{O}_5$: l'ultraphosphate (noté NP45).

Le tableau 6 rassemble, pour les quatre échantillons, les fractions BO/NBO calculées et expérimentales. Aucune différence n'est observée pour les verres NP45 et NP50. Par contre, pour les verres NP55 et NP63, on observe un excès d'oxygènes pontants enrichis en oxygène-17.

Notation	NP45	NP50	NP55	NP63
Composition corrigée^a $\pm 0,5$	x = 46,5	x = 51,7	x = 56,3	x = 62,8
Fraction NBO ^b exp. (%) ± 2	62,8	67,4	70,3	74,3
Fraction NBO ^b calc. (%)	63	68	73	80
Fraction BO ^c exp. (%) ± 2	37,2	32,6	29,7	25,7
Fraction BO ^c calc. (%)	37	32	27	20
Fraction BO/NBO exp. $\pm 0,04$	0,59	0,48	0,42	0,35
Fraction BO/NBO calc.	0,59	0,47	0,37	0,25

^aLes compositions corrigées sont calculées à partir de la déconvolution des spectres RMN-MAS du ^{31}P .

^bLa notation BO correspond aux oxygènes pontants

^cLa notation NBO correspond aux oxygènes non pontants

Tableau 6: Résultats obtenus de la déconvolution des spectres RMN-Echo statique de l' ^{17}O (9,4 T) des verres $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ (Zeyer, 2002).

Ces différences constatées pour des verres moins polymérisés que le verre NaPO_3 (NP50), pourraient s'expliquer par la méthode de préparation. En effet, tous ces verres ont été préparés à partir de NaPO_3 enrichi en oxygène-17, auquel nous avons ajouté Na_2CO_3 non enrichi. L'excès des oxygènes pontants signifierait que lors de la fusion de ces verres, il n'y a pas eu suffisamment d'échange dans le fondu entre les BO et les NBO. Cette explication serait

plausible à la vue des données du tableau 6 : si l'on regarde le verre NP50, c'est à dire le verre de base, la proportion en oxygènes pontants et en oxygènes non pontants trouvée expérimentalement est celle attendue. Par contre, en ce qui concerne le verre NP55, la proportion des oxygènes pontants est plus élevée dans le verre qu'elle ne le devrait, indiquant que les oxygènes provenant du carbonate de sodium (oxygènes non enrichis) ne se sont pas échangés. C'est pourquoi, en raison de la plus grande quantité de Na_2CO_3 introduite, la proportion des oxygènes pontants dans le verre NP63 est encore plus élevée que celle calculée.

Pour tenter de comprendre l'origine de cet excès d'oxygènes pontants, deux types d'expériences ont été menées : l'une consiste à faire varier le temps de fusion pour vérifier si l'homogénéisation des oxygènes pontants et des oxygènes non pontants est rapide dans le fondu. L'autre a consisté en la préparation d'un tripolyphosphate de sodium à partir d'un carbonate de sodium enrichi en oxygène-17.

(b) $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ homogénéisé à différents temps de fusion

La démarche suivie est la suivante :

Le verre de tripolyphosphate de sodium $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ est synthétisé par fusion à 1000°C du mélange du carbonate de sodium et du verre NaPO_3 préalablement enrichi en ^{17}O , ceci pour des temps de fusion croissants de 2 à 72 minutes (*cf.* Tableau 7).

Nom des échantillons	Temps de fusion (min)
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$: TPP2	2
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$: TPP3	3
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$: TPP6	6
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$: TPP12	12
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$: TPP72	72

Tableau 7: Nom des échantillons selon leur temps de fusion.

L'intérêt de faire varier le temps de fusion est de vérifier s'il y a effectivement échange entre les oxygènes pontants et non pontants dès le début de la fusion, et dans le cas contraire au bout de combien de temps l'échange est-il optimal ? En effet, Taulelle *et al.* [78] ont montré que dans un fondu contenant des anions, de faibles taux de polymérisation (sulfate), les

échanges entre oxygènes sont quasi-inexistants. Ceci pourrait être le cas du tripolyphosphate de sodium. Au contraire, Stebbins [79] a montré qu'il y a bien des échanges entre les oxygènes pontants et non pontants dans des milieux fondus dont le taux de polymérisation est élevé (cas des silicates et des borates).

□ Spectres RMN du phosphore-31

Dans un premier temps, nous avons enregistré les spectres de RMN-MAS du phosphore-31 pour vérifier que les structures des verres n'évoluaient pas durant la fusion. La figure 21 montre les spectres des verres notés TPP2 et TPP72 dont les temps de fusion correspondent à la durée minimale (2 minutes) et maximale (72 minutes).

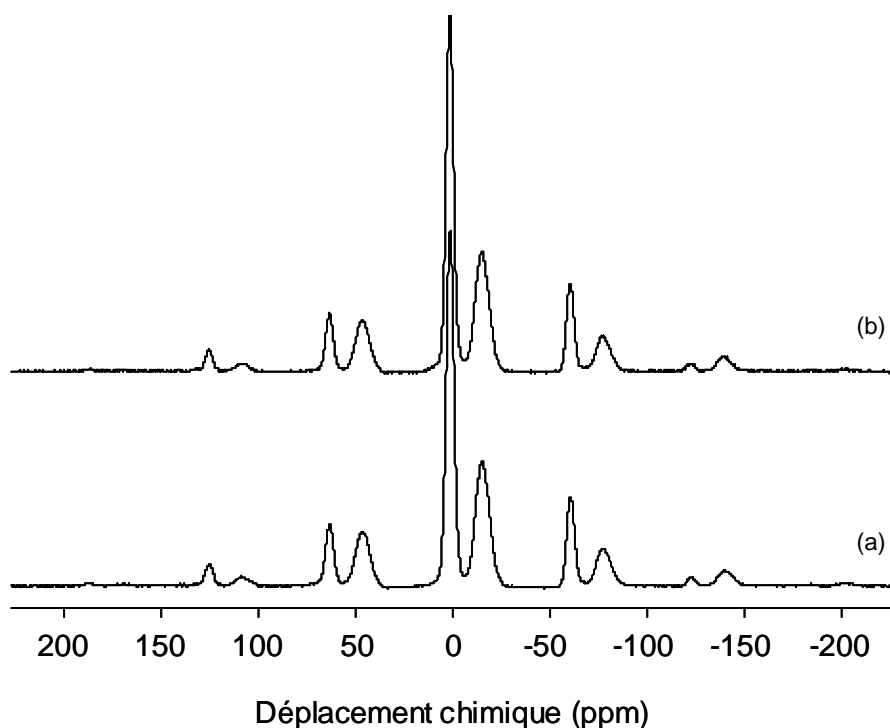


Figure 21: Spectres RMN-MAS du ^{31}P des verres (a) TPP2 et (b) TPP72 enrichis en ^{17}O par hydrolyse de PCl_5 .

Les fractions des deux sites (Q^1 et Q^2) présents dans chacun des verres enrichis en oxygène-17 et leur composition corrigée sont détaillées dans le tableau 8.

Echantillon	TPP2	TPP3	TPP6	TPP12	TPP72
Composition visée	62,5Na ₂ O-37,5P ₂ O ₅				
Fraction des sites Q ⁿ : f(Q ⁿ) ± 0,01	f(Q ¹) = 0,57 f(Q ²) = 0,43	f(Q ¹) = 0,56 f(Q ²) = 0,44	f(Q ¹) = 0,55 f(Q ²) = 0,45		
Relation entre le rapport atomique Na/P et les fractions Q ⁿ	2 f(Q ¹) + f(Q ²) = Na/P				
Na/P calculé des fractions Q ⁿ ± 0,05	Na/P = 1,57	Na/P = 1,56			
Composition corrigée ± 0,5	61,1Na ₂ O-38,9P ₂ O ₅		61,0Na ₂ O-39,0P ₂ O ₅		

Tableau 8: Fraction des sites Qⁿ et correction des compositions, des verres 62,5Na₂O-37,5P₂O₅ enrichis en ¹⁷O, calculées à partir des spectres RMN du ³¹P.

Nous constatons que ces cinq verres ont la même composition, traduisant que les sites Q¹ et Q² se forment dès les premières minutes de fusion (bien que l'on puisse noter un léger excès de sites Q¹ pour les temps de fusion les plus courts, à la limite de l'incertitude expérimentale). Ceci indique que nos mesures d'oxygènes pontants et non pontants en oxygène-17 seront donc pertinentes.

□ Spectres RMN de l'oxygène-17

La déconvolution des spectres de RMN-Echo statique de l'oxygène-17, des verres TPP2 et TPP72, est présentée sur la figure 22.

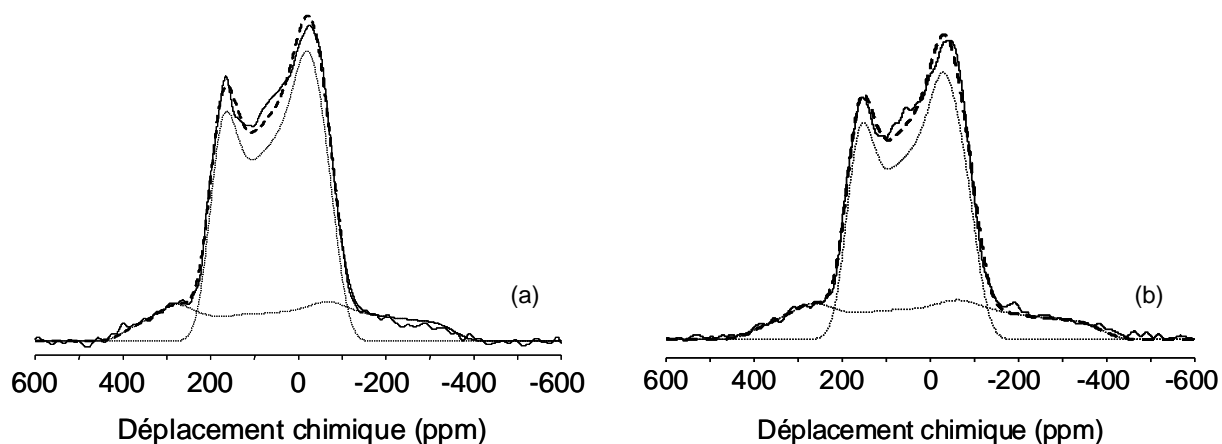


Figure 22: Spectres RMN-Echo statique de l'¹⁷O des verres (a) TPP2 (b) et TPP72 enrichis en ¹⁷O par hydrolyse de PCl₅. Traits en pointillés : spectres calculés ; trait continu : spectre expérimental.

Le tableau 9 regroupe les paramètres déduits de ces décompositions et notamment le rapport BO/NBO. La fraction BO /NBO expérimentale du verre TPP2 dont le temps de fusion est minimal (2 mn) diffère sensiblement des autres verres, ce que l'on peut attribuer à une réaction incomplète en accord avec les mesures en phosphore-31 (faible excès de Q^1 pour 2 minutes de fusion). On montre aussi que les échanges lors de la fusion sont très rapides, et qu'on peut considérer que le fondu est homogène dès trois minutes de fusion. Toutefois, pour tous les échantillons, le rapport BO/NBO expérimental est supérieur à celui attendu : la valeur BO/NBO calculée est de 0,28 alors que nos valeurs BO/NBO exp. sont comprises entre 0,32 et 0,35, traduisant à nouveau **un excès d'oxygènes pontants enrichis en ^{17}O** , et ce quelque soit le temps d'échange.

Composition	TPP2	TPP3	TPP6	TPP12	TPP72
Composition corrigée $\pm 0,1$	x = 61,1	x = 61,0	x = 61,0	x = 61,0	x = 61,0
δ_{iso} écho statique (ppm) $\pm 0,5$	89,9	89,9	89,6	89,4	89,0
C_Q écho statique (MHz) $\pm 0,1$	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
η écho statique $\pm 0,02$	0,21	0,20	0,21	0,20	0,21
Fraction NBO exp. (%) $\pm 1,7$	75,9	74,3	74,4	74,7	74,5
Fraction NBO calc. (%)	78,2	78,0	78,0	78,0	78,0
δ_{iso} écho statique (ppm) $\pm 0,5$	133,7	133,7	133,7	133,7	133,7
C_Q écho statique (MHz) $\pm 0,1$	7,2	7,3	7,4	7,4	7,4
η écho statique $\pm 0,02$	0,41	0,42	0,42	0,41	0,42
Fraction BO exp. (%) $\pm 1,7$	24,1	25,7	25,6	25,3	25,5
Fraction BO calc. (%)	21,8	22,0	22,0	22,0	22,0
Fraction BO/NBO exp. $\pm 0,01$	0,32	0,35	0,34	0,34	0,34
Fraction BO/NBO calc.	0,28				

^aLes compositions corrigées sont calculées à partir de la déconvolution des spectres RMN-MAS du ^{31}P .

^bLa notation BO correspond aux oxygènes pontants

^cLa notation NBO correspond aux oxygènes non pontants

Tableau 9: Paramètres obtenus à partir de la déconvolution des spectres RMN-Echo statique de l' ^{17}O des verres $Na_3P_3O_{10}$ enrichis en ^{17}O par hydrolyse de PCl_5 .

(c) $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ synthétisé avec Na_2CO_3 enrichi en oxygène-17

Enrichir en oxygène-17 uniquement le carbonate de sodium est un bon moyen pour tester si les oxygènes pontants et non pontants s'échangent dans le fondu. En effet, si nous observons la présence d'oxygènes pontants par RMN de l'oxygène-17, cela traduit forcément un échange. Dans le cas de la synthèse utilisant du NaPO_3 enrichi en oxygène-17, il n'est pas possible de statuer sur ce point car les oxygènes pontants et non pontants enrichis sont déjà présents.

Nous avons enrichi en oxygène-17 Na_2CO_3 sous H_2^{17}O vapeur. Nous l'avons ensuite mélangé au métaphosphate de sodium non enrichi puis chauffé à 1000°C pendant 15 minutes. Le verre est obtenu après une tempe rapide.

□ *Spectres RMN du phosphore-31*

Nous retrouvons les deux sites Q^1 et Q^2 du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (cf. Figure 23) avec respectivement une proportion de 36 et 64%. La composition corrigée de ce verre est donc $62,1\text{Na}_2\text{O}-37,9\text{P}_2\text{O}_5$. Elle est proche de celle attendue ($62,5\text{Na}_2\text{O}-37,5\text{P}_2\text{O}_5$).

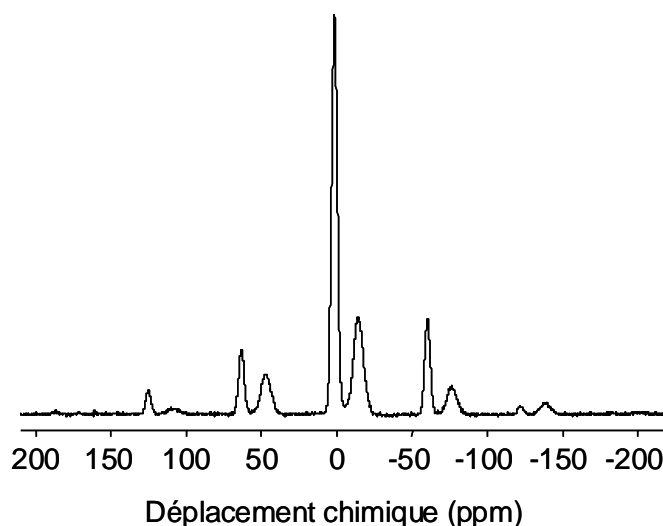


Figure 23: Spectres RMN-MAS du ^{31}P du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enrichi en ^{17}O par hydrolyse de PCl_5 .

□ *Spectres RMN de l'oxygène-17*

Le spectre de RMN de l'oxygène-17 du verre de tripolyphosphate de sodium est présenté sur la figure 24. Ce spectre de RMN ressemble à ceux précédemment obtenus pour ce même composé phosphate : nous distinguons la résonance intense des oxygènes non pontants et celle large des oxygènes pontants, signifiant que les oxygènes se sont échangés lors de la fusion.

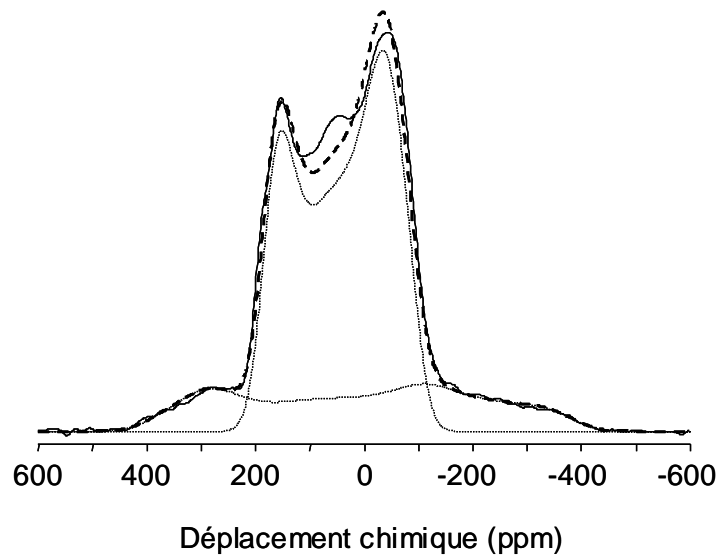


Figure 24: Spectre RMN-Echo statique de l' ^{17}O (9,4 T) du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enrichi en ^{17}O par mélange de Na_2CO_3 enrichi et NaPO_3 non enrichi. Traits en pointillés : spectres calculés ; trait continu : spectre expérimental. Le nombre d'accumulation était de 217 600 avec un temps de répétition de 1 s.

Bien que la composante des oxygènes pontants soit bien définie (bon rapport S/B), la fraction BO/NBO, comprise entre 0,30 et 0,32, est encore une fois supérieure à la fraction BO/NBO calculée (0,26) (cf. Tableau 10).

Composition corrigée^a ± 0,1	x = 62,1
δ _{iso} écho statique (ppm) ± 1	88
C _Q écho statique (MHz) ± 0,1	4,7
η écho statique ± 0,01	0,19
Fraction NBO ^b exp. (%) ± 0,5	76,2
Fraction NBO ^c calc. (%)	79,5
δ _{iso} écho statique (ppm) ± 1	128
C _Q écho statique (MHz) ± 0,1	7,4
η écho statique ± 0,02	0,36
Fraction BO ^b exp. (%) ± 0,5	23,8
Fraction BO ^c calc. (%)	20,5
Fraction BO/NBO exp. ± 0,01	0,31
Fraction BO/NBO calc.	0,26

^aLes compositions corrigées sont calculées à partir de la déconvolution des spectres RMN-MAS du ³¹P.

^bLa notation BO correspond aux oxygènes pontants

^cLa notation NBO correspond aux oxygènes non pontants

Tableau 10: Paramètres obtenus à partir de la déconvolution des spectres RMN-Echo statique de l'¹⁷O (9,4 T) du verre Na₅P₃O₁₀ enrichi en ¹⁷O par mélange de Na₂CO₃ enrichi et NaPO₃ non enrichi.

Nous pouvons conclure que les deux expériences réalisées permettent d'affirmer que les oxygènes pontants et non pontants s'échangent rapidement dans le fondu. Le problème de quantification des oxygènes pontants et non pontants ne provient donc pas d'un défaut d'homogénéisation des échantillons.

(d) Comparaison des séquences d'écho

La méthode des échos de spins en condition statique utilisée à 9,4 T ne permet pas une quantification correcte probablement en raison d'une déformation des signaux lors de l'acquisition ou du traitement des données [75]. En effet, la principale difficulté de cette technique d'écho statique réside dans les problèmes de déformation du spectre et d'atténuation du signal d'écho et selon la séquence d'écho choisie, on améliorera soit la forme de raie soit l'intensité du signal. Lors de notre étude, nous avons opté pour la séquence d'écho favorisant un signal optimal car l'oxygène-17 est un noyau peu sensible. Nous avons voulu toutefois vérifier si nous pouvions optimiser l'écho de manière à améliorer la forme de raie.

La figure 25 montre les spectres RMN-Echo statique de l' ^{17}O d'un verre de tripolyphosphate de sodium $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enrichi sous H_2^{17}O vapeur enregistrés à 9,4 T avec deux séquences d'écho différentes. La séquence $90^\circ\text{s} - \tau_2 - 180^\circ\text{s}$ (spectre en traits pointillés) est la séquence choisie depuis le début de notre étude. Elle favorise l'intensité du signal mais déforme les résonances de la transition centrale. Cette déformation est essentiellement visible au centre de la composante des oxygènes non pontants (NBO). Celle-ci s'améliore avec l'utilisation de la séquence $90^\circ\text{s} - \tau_2 - 90^\circ\text{s}$ (spectre en trait continu) mais son signal est divisé par deux (cf. Figure 25(b)). On observera également une légère diminution de l'intensité du pic gauche de la composante des NBO (cf. Figure 25(a)).

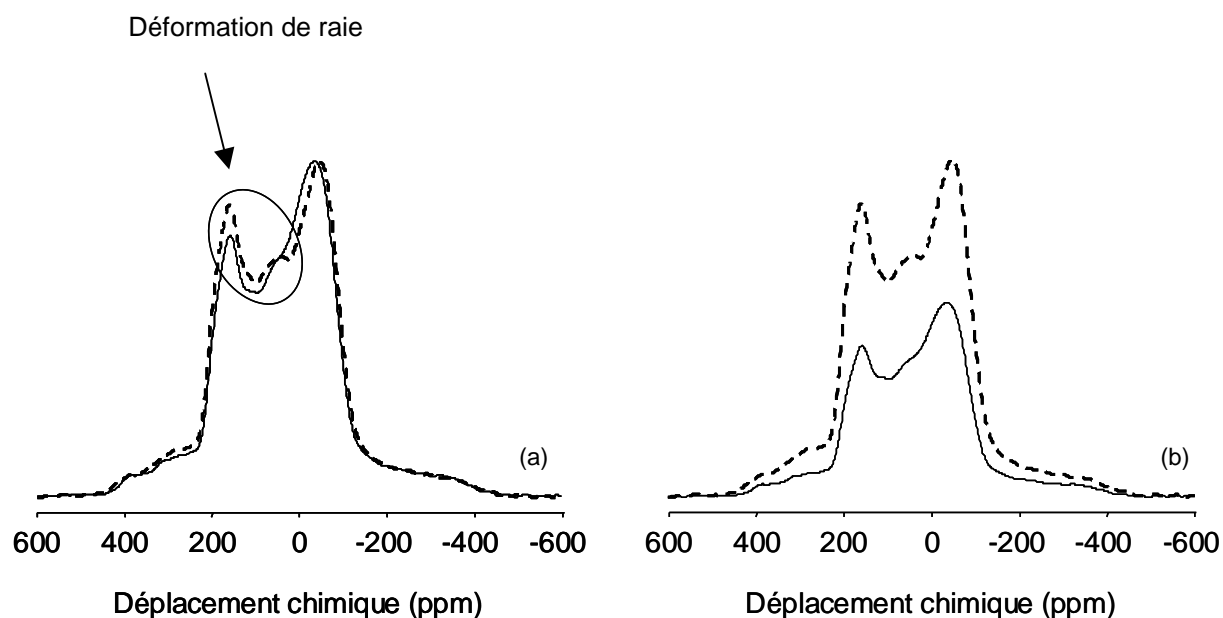


Figure 25: Comparaison du spectre RMN-Echo statique de l' ^{17}O (9,4 T) du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enrichi en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur enregistrés avec les séquences d'écho $90^\circ\text{s} - \tau_2 - 90^\circ\text{s}$ (trait continu) et $90^\circ\text{s} - \tau_2 - 180^\circ\text{s}$ (traits en pointillés); (a) spectres normalisés (b) et non normalisés. Le nombre d'accumulation, pour les deux spectres, était de 147 456 avec un temps de répétition de 1 s.

La déconvolution des spectres RMN-Echo statique de l' ^{17}O des deux séquences d'écho est présentée sur la figure 26. Le fit est amélioré avec la séquence $90^\circ\text{s} - \tau_2 - 90^\circ\text{s}$ mais quelque soit la séquence d'écho utilisée, le rapport BO/NBO expérimental est toujours supérieur à celui calculé. Cependant, l'incertitude expérimentale est très faible pour le spectre enregistré avec la séquence $90^\circ\text{s} - \tau_2 - 90^\circ\text{s}$ (cf. Tableau 11).

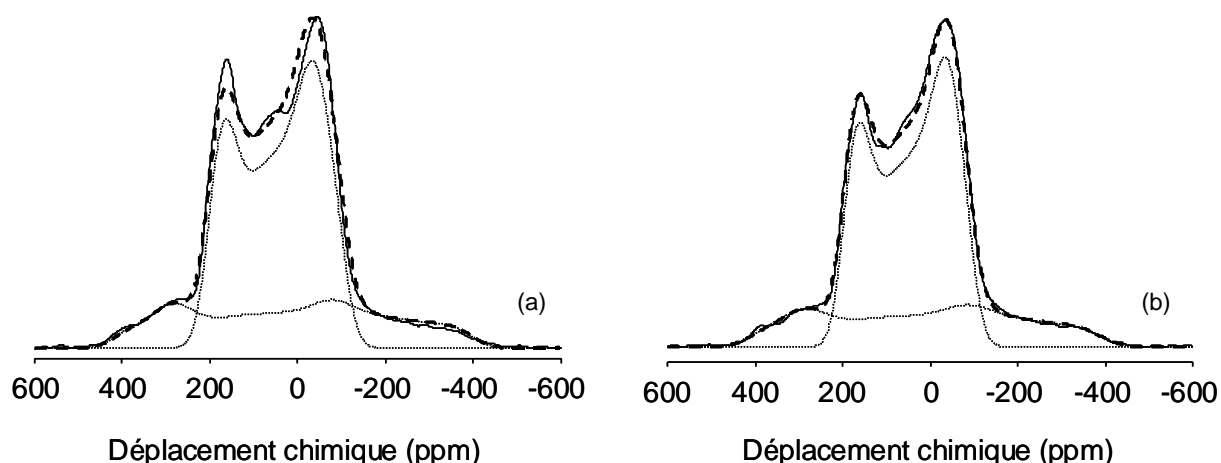


Figure 26: Spectres RMN-Echo statique de ^{17}O (9,4 T) du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enrichi en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur enregistrés avec les séquences d'écho (a) $90^{\text{os}} - \tau_2 - 180^{\text{os}}$ (b) $90^{\text{os}} - \tau_2 - 90^{\text{os}}$. Traits en pointillés : spectres calculés ; trait continu : spectre expérimental.

Séquence	$90^{\text{os}} - \tau_2 - 180^{\text{os}}$	$90^{\text{os}} - \tau_2 - 90^{\text{os}}$
δ_{iso} écho statique (ppm) ± 1	95	95
C_Q écho statique (MHz) $\pm 0,1$	4,9	4,8
η écho statique $\pm 0,02$	0,21	0,18
Fraction NBO ^a exp. (%)	$73,7 \pm 1,4$	$73,1 \pm 0,3$
Fraction NBO ^b calc. (%)	79,5	79,5
δ_{iso} écho statique (ppm) ± 3	138	138
C_Q écho statique (MHz) $\pm 0,1$	7,4	7,4
η écho statique $\pm 0,02$	0,42	0,40
Fraction BO ^a exp. (%)	$26,3 \pm 1,4$	$26,9 \pm 0,3$
Fraction BO ^b calc. (%)	20,5	20,5
Fraction BO/NBO exp.	$0,36 \pm 0,02$	0,37
Fraction BO/NBO calc.	0,26	0,26

^aLa notation BO correspond aux oxygènes pontants

^bLa notation NBO correspond aux oxygènes non pontants

Tableau 11: Paramètres obtenus à partir de la déconvolution des spectres RMN-Echo statique de ^{17}O (9,4 T) du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enrichi en ^{17}O sous vapeur d'eau enregistrés avec les séquences d'écho $90^{\text{os}} - \tau_2 - 180^{\text{os}}$ et $90^{\text{os}} - \tau_2 - 90^{\text{os}}$.

(e) Utilisation d'un haut champ magnétique (18,8 T)

Avec l'arrivée du spectromètre AV800SB à Lille, il est devenu possible de réaliser des mesures à haut champ magnétique (18,8 T). L'avantage de monter en champ est la diminution des largeurs de raies (effets de second ordre quadripolaire inversement proportionnels au champ principal) ce qui va permettre d'obtenir un gain en résolution et en sensibilité (proportionnel au carré du champ). Ainsi, nous avons pu enregistrer des spectres de RMN de l'oxygène-17 en rotation à l'angle magique (MAS) et grâce à la combinaison du haut champ et des hautes vitesses de rotation, nous pouvons quantifier les oxygènes pontants et non pontants.

Nous avons choisi de réaliser cette quantification à haut champ sur le verre de tripolyphosphate de sodium $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, préparé par mélange de Na_2CO_3 enrichi en oxygène-17 et de NaPO_3 non enrichi. Le spectre de RMN-MAS de l'oxygène-17 à 18,8 T a été déconvolué de trois façons différentes (*cf.* Figure 27). Nous avons utilisé pour décrire les composantes des oxygènes pontants et non pontants des formes:

- de raies Gaussiennes (*cf.* Figure 27(a)) car le spectre de RMN obtenu ne présente plus un élargissement quadripolaire au second ordre ;
- de raies quadripolaires (*cf.* Figure 27(b)) afin de mesurer les paramètres quadripolaires (C_Q , η_Q) ;
- de raies quadripolaires auxquelles sont ajoutées des distributions de paramètres RMN (C_Q et δ) (*cf.* Figure 27(c)).

La déconvolution obtenue pour une distribution Gaussienne (*cf.* Figure 27(a)) est correcte. Cependant, le rapport BO/NBO est plus petit que celui attendu (0,21 contre 0,26) signifiant cette fois un **déficit d'oxygènes pontants** (*cf.* Tableau 12). Rappelons qu'à 9,4 T en condition statique, nous avons un excès d'oxygènes pontants. Lorsque la déconvolution est réalisée avec des formes de raies quadripolaires (*cf.* Figure 27(b)), celle-ci n'est pas parfaitement superposable au spectre expérimental et dans ce cas, le rapport BO/NBO expérimental (0,28) est supérieur au calculé (0,26). Lorsque l'on introduit des distributions de paramètres RMN (C_Q et δ) à la fois sur les oxygènes pontants et les non pontants, la déconvolution spectrale est parfaite (*cf.* Figure 27(c)) et la fraction BO/NBO expérimentale et calculée sont les mêmes (0,26). C'est ce dernier cas qu'il faut retenir car, d'une part il présente une simulation sans écart au spectre expérimental, et d'autre part c'est le seul qui permet d'obtenir un rapport

BO/NBO correct par la prise en compte des distributions. Par rapport aux paramètres déduits de la déconvolution des spectres de RMN-Echo statique de l'oxygène-17 à 9,4 T (cf. Tableau 12), les valeurs des constantes quadripolaires (C_Q) des oxygènes pontants et non pontants à 18,8 T sont sensiblement plus faibles.

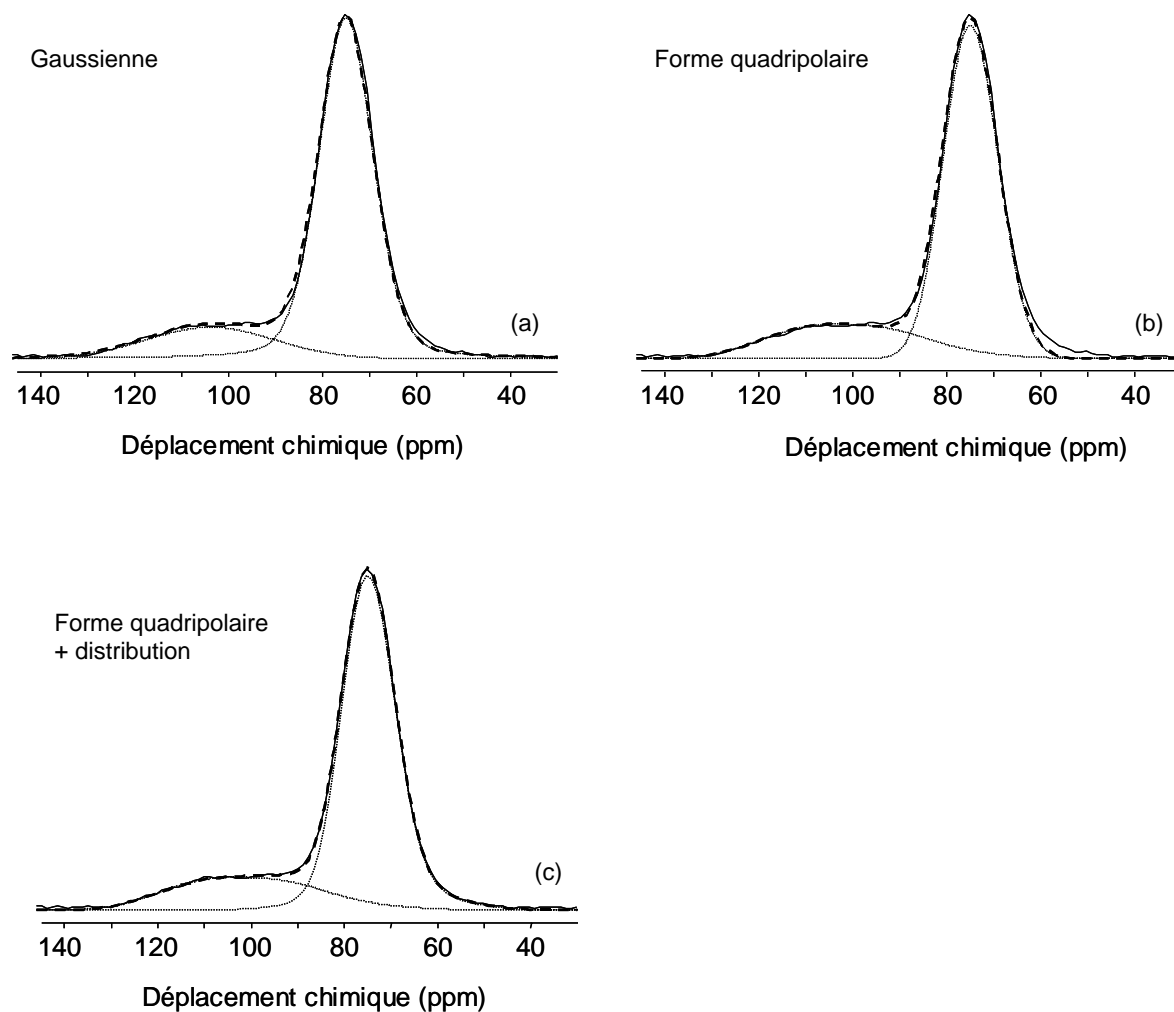


Figure 27: Spectre RMN-Echo MAS de l' ^{17}O (18,8 T) du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enrichi en ^{17}O par mélange de Na_2CO_3 enrichi et NaPO_3 non enrichi. Formes de raies (a) gaussiennes (b) quadripolaires (c) quadripolaires avec distribution de déplacement chimique pour les composantes des oxygènes pontants et non pontants. Traits en pointillés : spectres calculés ; trait continu : spectre expérimental. Spectre enregistré sur AV800SB à la fréquence de Larmor de 108,47 MHz avec une sonde 2,5 mm. à la vitesse de rotation de 33,333 kHz. Le nombre d'accumulation était de 17 456 avec un temps de répétition de 3 s.

Paramètres quadripolaires	Forme Gaussienne	Forme quadripolaire	Forme quadripolaire distribuée	Spectre RMN-Echo statique (9,4 T)
δ_{iso} écho MAS (ppm) ± 2	—	81	81	88
C_Q écho MAS (MHz) $\pm 0,1$	—	3,8	3,8	4,7
η écho MAS $\pm 0,01$	—	0,20	0,20	0,19
Dispersion	—	—	20	—
Fraction NBO ^a exp. (%) $\pm 0,7$	82,7	78,2	79,7	76,2
Fraction NBO ^b calc. (%)	79,5	79,5	79,5	79,5
δ_{iso} écho MAS (ppm) ± 2	—	126	125	128
C_Q écho MAS (MHz) $\pm 0,3$	—	6,9	6,8	7,4
η écho MAS $\pm 0,01$	—	0,43	0,46	0,36
Dispersion	—	—	90	—
Fraction BO ^a exp. (%) $\pm 0,7$	17,3	21,8	20,3	23,8
Fraction BO ^b calc. (%)	20,5	20,5	20,5	20,5
Fraction BO/NBO exp. $\pm 0,01$	0,21	0,28	0,26	0,31
Fraction BO/NBO calc.	0,26			

^aLa notation BO correspond aux oxygènes pontants

^bLa notation NBO correspond aux oxygènes non pontants

Tableau 12: Paramètres obtenus à partir de la déconvolution des spectres RMN-Echo MAS de l'¹⁷O (18,8 T) et du spectre RMN-Echo statique (9,4 T) du verre Na₅P₃O₁₀ enrichi en ¹⁷O par mélange de Na₂CO₃ enrichi et NaPO₃ non enrichi.

La RMN de l'oxygène-17 mesurée à haut champ magnétique (18,8 T) sur le verre Na₅P₃O₁₀ a permis de résoudre le problème que nous avons rencontré à plus bas champ (9,4 T) pour quantifier les oxygènes du réseau vitreux.

En conclusion :

- Le rapport BO/NBO est correct lorsque la quantification des différents oxygènes est réalisée à haut champ magnétique et en tenant compte des distributions ;
- En condition statique à 9.4 T, il n'est pas possible d'avoir un rapport BO/NBO correct même en utilisant la séquence d'écho à deux impulsions sélectives de 90° appliquée à l'oxygène-17 ;
- Quelque soit la méthode d'enrichissement isotopique en oxygène-17 utilisée, le rapport BO/NBO est identique, traduisant un enrichissement homogène dans nos verres, dus à des échanges rapides dans le fondu.

F) Evaluation de la présence d'hydroxyles résiduels

La principale difficulté lors de l'enrichissement isotopique en oxygène-17 des phosphates est d'éliminer complètement les groupements hydroxyles. Nous avons déjà montré dans ce mémoire que d'après les spectres de RMN du phosphore-31, ces groupements P-OH sont peu importants dans le verre de métaphosphate de sodium (~ 0,9% molaire), et qu'ils sont inexistantes pour le trimétaphosphate de sodium cristallisé. La qualité de l'enrichissement isotopique étant liée au taux d'impuretés présentes dans nos échantillons, il nous a semblé utile de déterminer avec plus de précision la quantité de ces groupements hydroxyles. C'est pourquoi nous avons réalisé d'autres analyses par RMN impliquant les protons.

(a) Etude par RMN CPMAS $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$

La RMN du phosphore-31 a permis de visualiser et de quantifier les sites $\text{Q}^1(\text{OH})$ dans NaPO_3 (cf. Figure 8). Cependant, n'existerait-il pas de groupements hydroxyles sur d'autres sites phosphore qui pourraient être superposés avec les sites $\text{Q}^2(\text{Na})$ par exemple. Pour répondre à cette question, nous avons enregistré des spectres de RMN-CP MAS $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$, que nous avons ensuite comparé aux spectres de RMN-MAS du ^{31}P . La polarisation croisée en rotation à l'angle magique (CP-MAS) consiste à réaliser un transfert d'aimantation des protons vers les phosphores pendant le temps de contact. L'efficacité de cette technique va permettre en outre d'augmenter l'intensité du signal des noyaux phosphore ($\gamma_{\text{H}} / \gamma_{\text{P}} = 2,5$), rendant possible la détection de signaux de faible intensité. Mais l'amplitude du transfert étant dépendante de la proximité spatiale des deux noyaux (via leur interaction dipolaire), seuls les phosphores suffisamment proches des protons seront distingués. Ainsi, la disparition de résonances sur le spectre CP-MAS par comparaison au spectre MAS signifie que les noyaux phosphore sont trop éloignés des protons pour que le transfert d'aimantation se réalise.

□ *Le métaphosphate de sodium*

La comparaison des spectres de RMN du ^{31}P avec et sans condition CP-MAS (cf. Figure 28) du verre NaPO_3 enrichi en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur révèle la présence de groupements P-OH à +2, -8 et -20 ppm c'est-à-dire sur des sites Q^0 , Q^1 et Q^2 respectivement. Les spectres de RMN-CP MAS $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ n'étant pas quantitatifs, il n'est pas possible de déterminer la quantité des groupements P-OH résiduels. Cependant, ces spectres CP-MAS ont été enregistrés avec huit fois plus d'accumulation que les spectres de RMN-MAS du phosphore-

31, traduisant une faible proportion des protons liés aux atomes de phosphore. Quant au trimétaphosphate de sodium $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ enrichi en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur, aucune résonance n'est détectée sur le spectre enregistré en CP-MAS. Il n'y a donc pas de groupes hydroxyles.

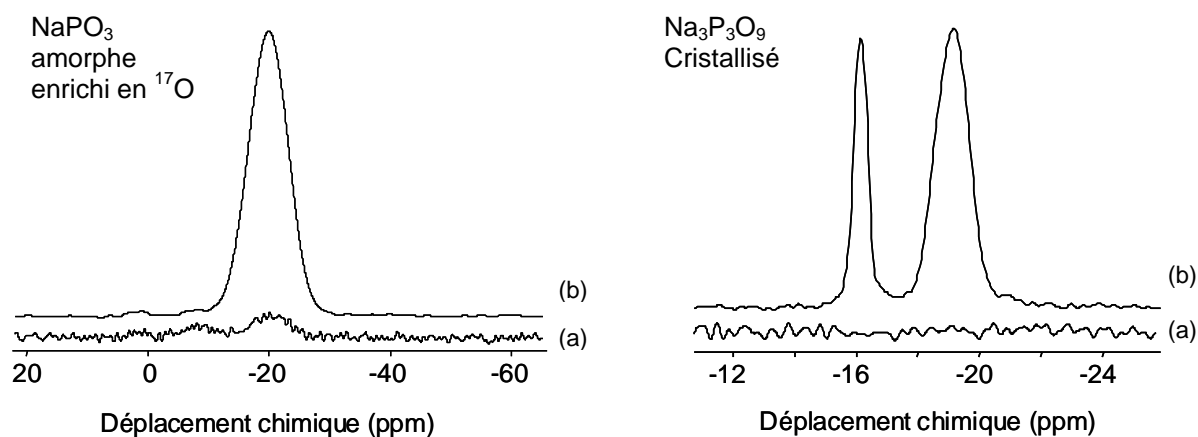


Figure 28: Spectres (a) RMN-CP MAS $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ (b) et RMN-MAS du ^{31}P du verre de métaphosphate de sodium NaPO_3 et du trimétaphosphate de sodium cristallisé $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ enrichis en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur. Le nombre d'accumulation était de 4 pour les spectres de RMN-MAS du phosphore-31 et de 32 pour les spectres enregistrés en conditions de transfert d'aimantation du proton vers le phosphore (CP-MAS).

Afin de vérifier si les groupements hydroxyles proviennent de la méthode d'enrichissement isotopique en oxygène-17 sous vapeur d'eau, nous avons aussi réalisé les mêmes expériences sur un verre de métaphosphate de sodium NaPO_3 non enrichi en ^{17}O . Les spectres RMN-MAS du ^{31}P (b) et RMN-CP MAS $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ (a) sont présentés sur la figure 29. Comme pour le verre NaPO_3 enrichi en ^{17}O , des signaux RMN sur le spectre CP-MAS sont observés à -8 et -20 ppm, traduisant la présence de groupements P-OH sur des sites Q^1 et Q^2 respectivement. Ce n'est donc pas la méthode d'enrichissement qui est à l'origine de leur existence.

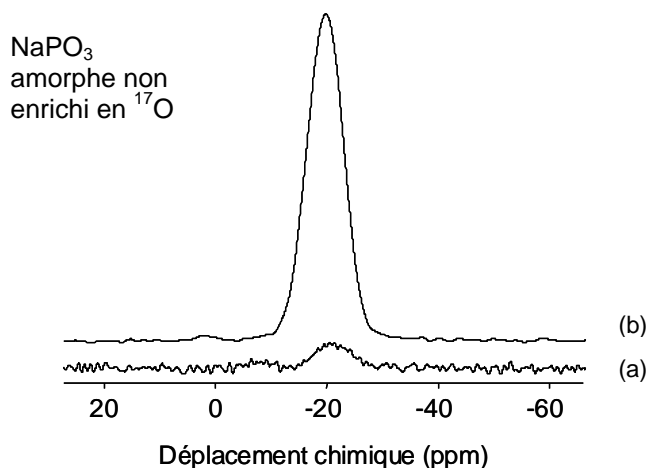


Figure 29: Spectres (a) RMN-CP MAS $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ (b) et RMN-MAS du ^{31}P du verre NaPO_3 non enrichi en ^{17}O . Le nombre d'accumulation était de 4 pour le spectre de RMN-MAS du phosphore-31 et de 32 pour le spectre enregistré en conditions de transfert d'aimantation du proton vers le phosphore (CP-MAS).

□ Le tripolyphosphate de sodium

Contrairement au métaphosphate de sodium, les spectres de RMN-CP MAS $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ montrent que les groupements P-OH sont quasi-absents des sites $\text{Q}^2(\text{Na})$ et qu'ils semblent principalement localisés sur les sites $\text{Q}^1(\text{Na})$ (cf. Figure 30). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que ce verre contient beaucoup moins de sites Q^2 que le métaphosphate de sodium. Par contre, on distingue deux types de sites P-OH à +7 et +1 ppm, c'est-à-dire à un déplacement chimique similaire à celui des sites $\text{Q}^1(\text{Na})$. Or, dans les phosphates cristallisés les valeurs de déplacements chimiques isotropes des sites $\text{Q}^1(1\text{H})$ sont comprises entre -7 et -20 ppm [73]. Par contre, la gamme de déplacement chimique des sites $\text{Q}^0(1\text{H})$ et $\text{Q}^0(2\text{H})$ est respectivement de +5 à -7 ppm et +1 à -7 ppm [73]. Plus précisément, les espèces $\text{Q}^1(1\text{H})$, $\text{Q}^0(1\text{H})$ et $\text{Q}^0(2\text{H})$ dans les phosphates de sodium cristallisés sont référencées respectivement à $-8 \pm 0,3$ ppm dans $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, à $+5,4 \pm 0,6$ ppm dans $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et à $0,9 \pm 0,6$ ppm dans $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [73]. Il est donc possible que le verre de tripolyphosphate contienne une petite quantité de sites $\text{Q}^0(\text{H})$ et dont le déplacement chimique coïnciderait avec celui des sites $\text{Q}^1(\text{Na})$. Cependant, le signal à +1 ppm présente une anisotropie de déplacement chimique (CSA) (cf. Figure 30) ce qui exclut la présence de ces sites $\text{Q}^0(\text{H})$. Ce signal correspondrait donc à des sites $\text{Q}^1(\text{H})$ bien qu'il soit en dehors de la gamme de déplacements chimiques de ces sites. En ce qui concerne le tripolyphosphate de sodium cristallisé, on observe des transferts $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ localisés aux déplacements chimiques des sites $\text{Q}^1(\text{Na})$ et $\text{Q}^2(\text{Na})$. En raison de leur faible intensité, il pourrait s'agir de transfert phosphore-proton de molécules d'eau

adsorbées, sans qu'il y ait présence d'une liaison P-OH. Nous pouvons alors raisonnablement supposer que des molécules d'eau adsorbées contribuent aussi au signal à +1 ppm dans le spectre du verre.

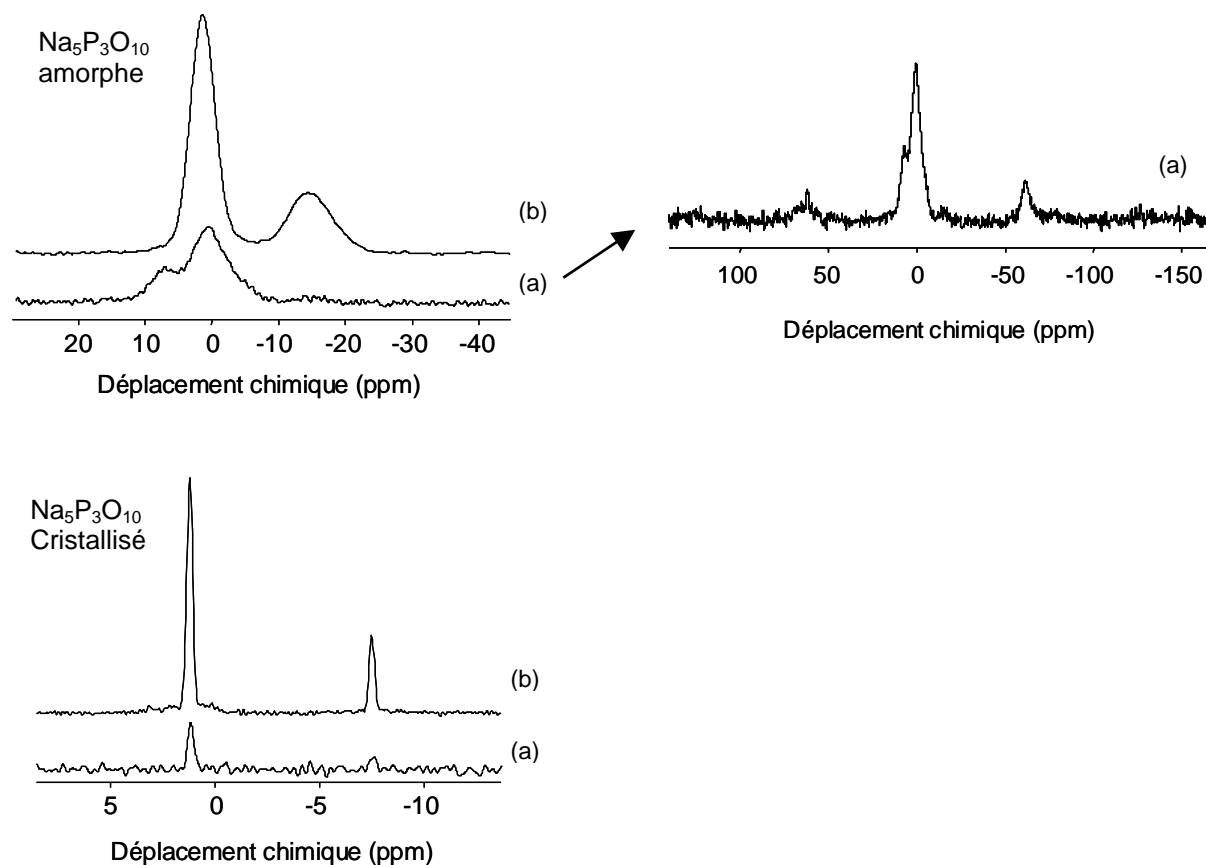


Figure 30: Spectres (a) RMN-CP MAS $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ (b) et RMN-MAS du ^{31}P du tripolyphosphate de sodium $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ amorphe et cristallisé enrichis en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur. Les spectres de RMN du phosphore-31 du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ cristallisé ont été enregistrés avec respectivement 8 et 16 fois moins d'accumulation que les spectres enregistrés en conditions de transfert d'aimantation du proton vers le phosphore (CP-MAS).

Ces résultats mettent donc en évidence la présence de groupes hydroxyles sur différents sites Q^n dans ces composés enrichis en oxygène-17 sous vapeur d'eau mais aussi dans le verre NaPO_3 non enrichi en oxygène-17. Nous avons ensuite essayé de les quantifier par RMN du proton.

(b) Etude par RMN du 1H

Les spectres de RMN-MAS du proton sont présentés sur la figure 31.

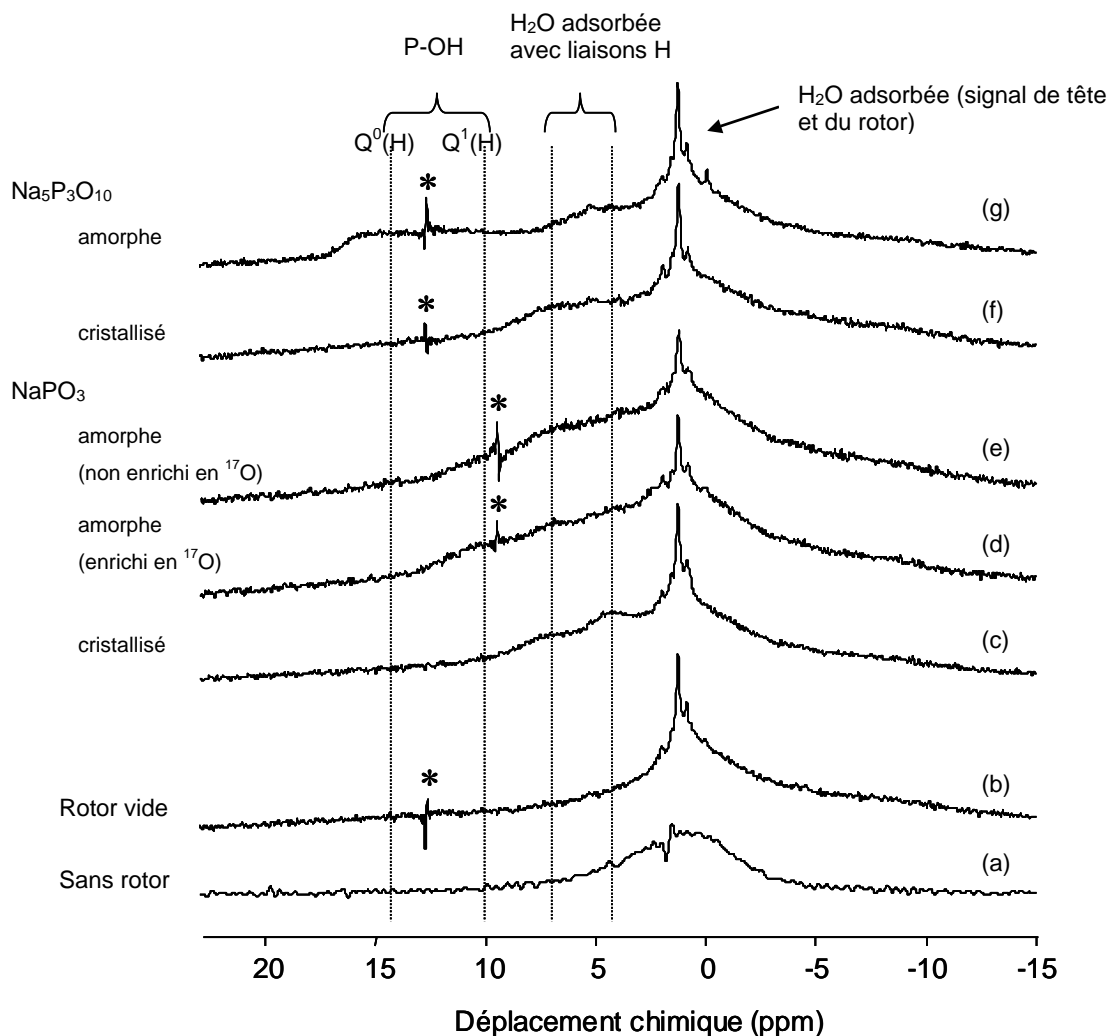


Figure 31: Spectres RMN-MAS du 1H (a) sans rotor, (b) du rotor vide, du métaphosphate de sodium amorphe (d) enrichi et (e) non enrichi en ^{17}O , (c) cristallisé et du tripolyphosphate de sodium (g) amorphe et (f) cristallisé enrichis en ^{17}O sous $H_2^{17}O$ vapeur. * artefact d'irradiation lors de l'acquisition des spectres RMN du 1H .

Par comparaison avec le spectre du rotor vide, quatre résonances sont distinguées sur les matériaux enrichis en oxygène-17 à des déplacements chimiques centrés sur +4, +7, +11 et +14 ppm. D'après les travaux de Wenslow *et al.* [80] ainsi que de Mercier *et al.* [81], nous pouvons attribuer les résonances à +4 et +7 ppm aux molécules d'eau adsorbées et les résonances à +11 et +14 ppm aux groupements P-OH et plus précisément aux sites $Q^1(H)\cdots Q^2$ et $Q^0(H)$ respectivement. Ces spectres de RMN du proton nous confirment, en accord avec les

spectres de RMN-CP MAS $\{^1\text{H}\} \text{ } ^{31}\text{P}$ (cf. Figures 28 et 30), la présence de groupements hydroxyles dans nos échantillons enrichis en oxygène-17 sous vapeur d'eau, mais ils nous montrent en plus la présence d'eau adsorbée.

Holland *et al.* ont déterminé la quantité de groupes hydroxyles résiduels dans des verres de phosphate d'étain par RMN du proton [82]. Nous avons réalisé la même démarche sur nos composés. Le principe consiste à tracer une courbe d'étalonnage à partir de la mesure d'intensité du signal du composé de référence $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dilué progressivement (cf. Figure 32). En raison des faibles quantités pesées, nous avons vérifié l'exactitude de cette courbe d'étalonnage en réalisant un dosage de protons sur un autre composé de référence, NaH_2PO_4 .

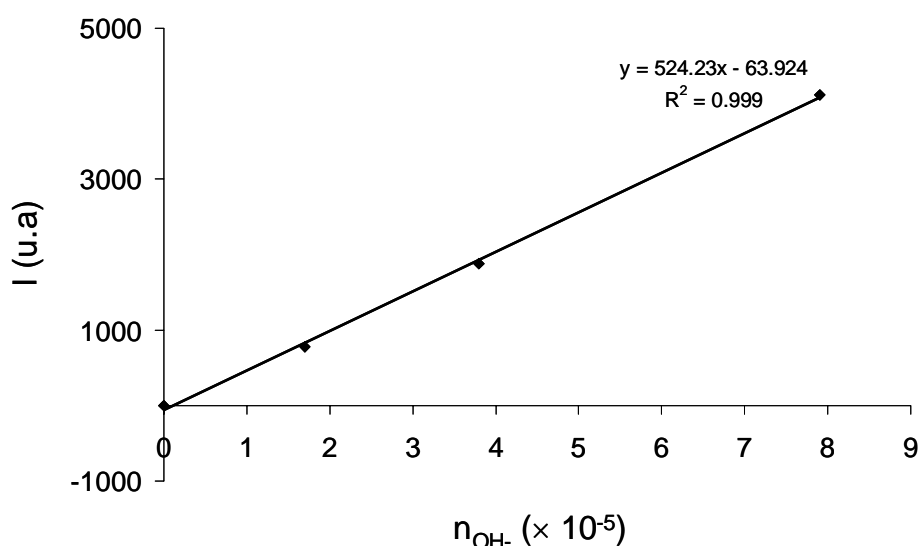


Figure 32: Courbe d'étalonnage : Intensité = f (nombre de moles de groupes hydroxyles) établie à partir des spectres de RMN-MAS du ^1H du composé $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Les spectres de RMN du proton (9,4 T) ont été enregistrés avec un rotor 4mm HRMAS. Le nombre d'acquisition était de 4 avec un temps de répétition de 120 s. Les masses du composé $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ introduites dans le rotor étaient de 17.4, 8.4 et 3.8 mg.

Les conditions d'acquisition des spectres de RMN-MAS du proton sont identiques pour chacune des expériences. Ainsi, la déconvolution des spectres de RMN du ^1H après soustraction de celui du rotor vide, nous donne l'intensité des groupements hydroxyles (P-OH et H_2O adsorbée), et par conséquent leur proportion. Il ne nous a pas été possible de séparer les contributions des molécules d'eau adsorbées des groupements P-OH. En effet, leur faible

proportion ne permet pas de définir avec précision leur position et leur amplitude (largeur des résonances) sur le spectre de RMN. Les résultats sont regroupés dans le tableau 13.

Echantillons	Verre NaPO_3 non enrichi en ^{17}O	Verre NaPO_3 enrichi en ^{17}O	$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ cristallisé enrichi en ^{17}O	Verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enrichi en ^{17}O	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ cristallisé enrichi en ^{17}O
Proportion des OH (mol. %)	$2,3 \pm 1,4$	$3,1 \pm 1,3$	$1,3 \pm 0,4$	$4,3 \pm 1,1$	$1,7 \pm 0,4$

Tableau 13: Proportion des groupements hydroxyles dans le verre NaPO_3 non enrichi en ^{17}O et dans le métaphosphate et le tripolyphosphate de sodium (amorphes et cristallisés) enrichis en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur, mesurée à partir des spectres RMN ^1H .

Nous pouvons remarquer que la quantité des groupements OH présents dans ces composés reste modérée. Sachant que la quantification que nous avons réalisée correspond à la fois aux molécules d'eau adsorbées et aux groupements P-OH, la proportion de ces derniers sera pas conséquent inférieure aux résultats obtenus. Pour le verre NaPO_3 enrichi en ^{17}O , la RMN du ^{31}P avait permis de l'estimer à $\sim 0,9\%$ molaire. Ainsi, d'après la RMN du ^1H (*cf.* Tableau 13), nous pouvons supposer que les protons présents dans cet échantillon sont principalement liés aux molécules d'eau adsorbées. Hosono *et al.*, par RMN du ^1H , ont estimé à 2 et 7% molaire la quantité de groupements P-OH présente respectivement dans des verres de phosphate de barium et des verres de phosphate de plomb [83]. Ainsi, la proportion de groupements hydroxyles présents dans nos échantillons enrichis en ^{17}O est de même ordre de grandeur que celle donnée dans la littérature pour les verres de phosphate. Nous pouvons constater aussi que le verre de métaphosphate de sodium qui n'a pas été enrichi en oxygène-17 présente lui aussi des groupements hydroxyles. Ce n'est donc pas seulement la méthode d'enrichissement sous vapeur d'eau qui les introduit, ce qui confirme les résultats des expériences de CP-MAS sur ce verre (*cf.* Figure 29). De même, les échantillons vitreux présentent plus de groupements hydroxyles que les composés cristallisés en raison de leur plus forte réactivité avec les molécules d'eau.

Des analyses par spectroscopie infrarouge ont été également réalisées au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de l'université de Lille 1 (S. Turrell). Les spectres IR par réflexion ont permis de détecter la présence de groupements hydroxyles dans les échantillons

enrichis en ^{17}O mais également sur des composés non enrichis. Une large bande d'absorption intense due aux vibrations des liaisons OH des molécules d'eau est située dans la région des $3000 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ [84]. Les vibrations des groupements P-OH sont quant à elles caractérisées par les bandes situées vers 2650 et 2300 cm^{-1} [85]. Cependant, leur quantification n'a pas été possible en raison d'un mauvais rapport signal sur bruit des spectres infrarouge mesurés en transmission.

Nos résultats confirment la présence résiduelle de groupes hydroxyles dans les composés phosphates enrichis en oxygène-17 sous H_2^{17}O vapeur. Les quantités mesurées sont néanmoins comparables à celles mesurées sur les phosphates non enrichis en oxygène-17 car les phosphates de sodium sont par nature des composés hygroscopiques (en raison de la forte ionicité des liaisons P-O-Na).

II.2. Exemples d'application : une méthode d'enrichissement isotopique en ^{17}O applicable à de nombreux composés

Après avoir montré que la méthode d'enrichissement isotopique en oxygène-17 est efficace pour le métaphosphate de sodium et le tripolyphosphate de sodium, nous allons maintenant montrer à travers différents exemples d'application que c'est une méthode versatile. Nous commencerons par les matériaux phosphates (amorphes et cristallisés) puis sur d'autres oxydes.

II.2.1. Application au verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5 - 60\text{NaPO}_3$

L'étude structurale des verres de niobiophosphate de sodium sera détaillée au chapitre 3. Nous nous limiterons ici au verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$. Ce composé a été sélectionné car il est plus réfractaire que le verre de métaphosphate de sodium. En effet, sa température de préparation est de 1300°C , valeur beaucoup plus élevée que pour le verre NaPO_3 (800°C). On peut donc s'attendre à une réactivité plus faible vis-à-vis de la vapeur d'eau. De plus, nous comparerons les deux techniques d'enrichissement isotopique en oxygène-17 (par hydrolyse de PCl_5 et sous vapeur d'eau) sur le verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$.

Conditions expérimentales :

Le verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}60\text{NaPO}_3$ a été enrichi en oxygène-17 :

- par mélange du verre de métaphosphate de sodium NaPO_3 enrichi par hydrolyse de PCl_5 (*cf.* §I.3.2.B)) et de Nb_2O_5 non enrichi, porté à fusion à 1300°C dans un four à moufle pendant 20 minutes puis coulé pour former le verre ;
- à partir du verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}60\text{NaPO}_3$ non enrichi, placé dans le montage sous H_2^{17}O vapeur à 650°C pendant 8 h (pour le protocole *cf.* §II.1.1.). Nous récupérons directement le matériau enrichi en oxygène-17 à la sorti du montage. Nous noterons que ce verre ne cristallise pas durant le traitement d'enrichissement.

□ *Spectres RMN du phosphore-31*

Les spectres de RMN-MAS du phosphore-31 du verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}60\text{NaPO}_3$ enrichi en oxygène-17 selon les deux méthodes d'enrichissement sont superposables (*cf.* Figure 33). Ils présentent tous les deux une résonance large qui peut être décomposé en deux composantes : l'une à -9 ppm et une seconde à -3 ppm qui sont attribuées respectivement aux sites $\text{Q}^1(\text{Nb,Na})$ et $\text{Q}^0(\text{Nb,Na})$ (*cf.* Chapitre 3, §I.3.).

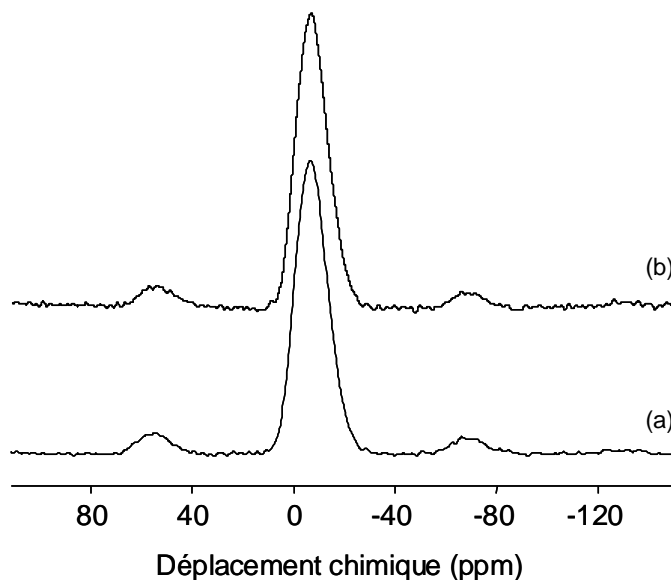


Figure 33: Spectres RMN-MAS du ^{31}P du verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}60\text{NaPO}_3$ enrichi en ^{17}O par les deux techniques d'enrichissement ((a) par hydrolyse de PCl_5 (b) et sous H_2^{17}O vapeur).

□ Spectres RMN de l'oxygène-17

La figure 34 montre les spectres de RMN-Echo MAS de l' ^{17}O non normalisés enregistrés dans des conditions identiques (même nombre d'acquisition, même temps de recyclage D_1 et même masse d'échantillon). Ces spectres contiennent plusieurs résonances dont les attributions seront discutées dans le chapitre 3. Nous pouvons remarquer, mise à part la différence d'intensité, qu'ils sont similaires, ce qui signifie que le verre à 40% molaire de Nb_2O_5 a été enrichi de façon homogène dans le four à humidité contrôlée. De plus, nous avons vu dans la partie II.1.1. que la technique d'enrichissement isotopique sous vapeur d'eau était moins efficace que la méthode par hydrolyse de PCl_5 , pour des conditions expérimentales données et notamment lorsque que l'échantillon n'est pas enrichi à l'état fondu. Nous retrouvons cette différence de sensibilité entre les deux techniques pour le verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}60\text{NaPO}_3$ (cf. Figure 34) avec un rapport d'intensité d'environ 2,2 entre les deux spectres. Néanmoins, malgré une température de four très en dessous de la température de fusion, la sensibilité reste assez bonne pour ce verre de niobiophosphate de niobium.

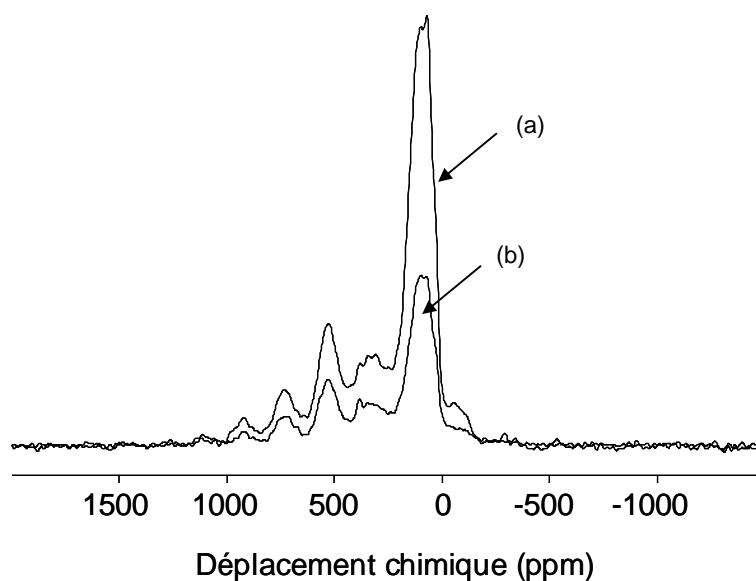


Figure 34: Spectres RMN-Echo MAS de l' ^{17}O à 9,4 T (vitesse de rotation : 10 kHz) non normalisés du verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}60\text{NaPO}_3$ enrichi en ^{17}O par les deux techniques d'enrichissement isotopique ((a) par hydrolyse de PCl_5 (b) sous H_2^{17}O vapeur). Le nombre d'accumulation, pour les deux spectres, était de 24 576 avec un temps de répétition de 2 s.

□ Spectres RMN du proton

Nous avons vérifié si cet échantillon contenait des groupements hydroxyles résiduels par RMN-MAS du proton (cf. Figure 35). Les spectres correspondant aux verres $40\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}60\text{NaPO}_3$ enrichis sous vapeur d'eau (b) et par hydrolyse de PCl_5 (c) par comparaison avec celui du rotor vide (a) présentent un signal à +5 ppm attribué aux molécules d'eau adsorbées [80-81]. Par ailleurs, on notera que ce signal est plus important pour le verre enrichi par hydrolyse de PCl_5 que par celui enrichi sous vapeur d'eau. Aucune résonance caractéristique des groupements P-OH entre +10 et +15 ppm n'est visible. Ces résultats montrent uniquement la présence d'eau adsorbée dans ce composé vitreux, confortant ainsi la qualité de l'enrichissement isotopique en oxygène-17 sous vapeur d'eau.

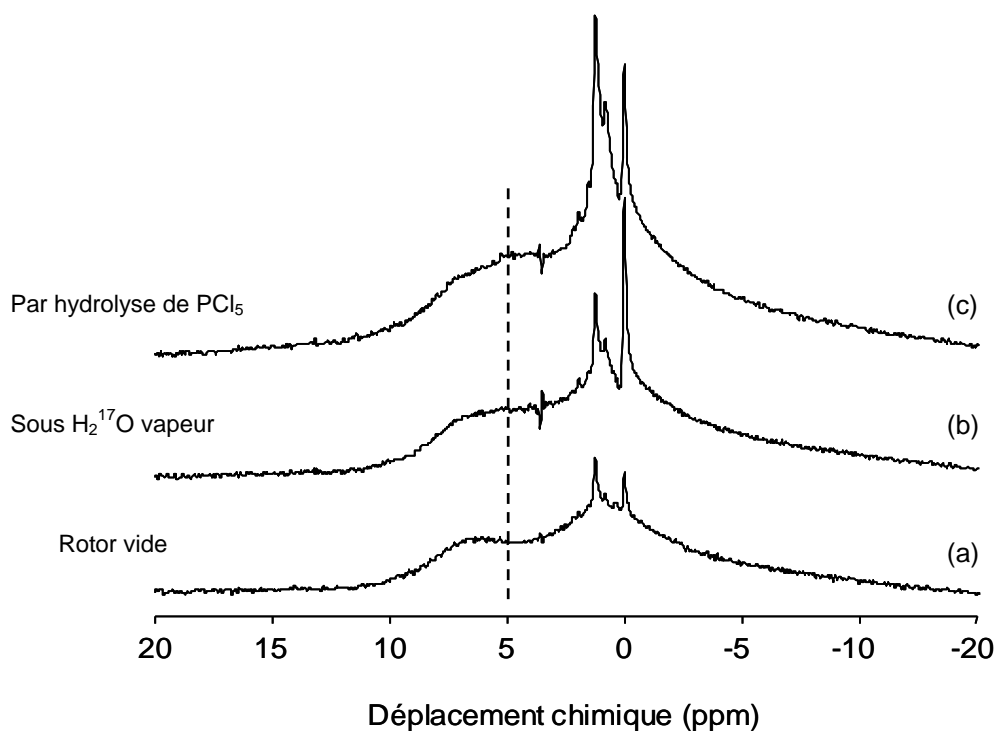


Figure 35: Spectres RMN-MAS ^1H (a) du rotor vide, du verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}60\text{NaPO}_3$ enrichi en ^{17}O (b) sous H_2^{17}O vapeur et (c) par hydrolyse de PCl_5 .

La méthode d'enrichissement sous H_2^{17}O vapeur peut donc être utilisée pour enrichir en oxygène-17 des verres de niobiophosphate de sodium. Nous pouvons donc conclure que cette méthode est applicable pour des composés phosphates vitreux dont la température de fusion est plus élevée que celle de NaPO_3 .

II.2.2. Application à des matériaux phosphates cristallisés

A) NbPO_5 et $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$

La température du four est un paramètre important lors de l'enrichissement isotopique en oxygène-17 (*cf.* §II.1.1.). Précédemment, nous avons pu observer qu'il était possible d'enrichir sous vapeur, un verre de phosphate de niobium dont la température de fusion est élevée. Nous avons cherché à savoir s'il en était de même pour les matériaux cristallisés. Notre choix s'est porté sur des phosphates de niobium cristallisés parce que d'une part c'est une famille de matériaux qui est étudiée dans ce manuscrit, et d'autre part parce qu'ils présentent pour la plupart des températures de fusion (T_f) importantes. Ainsi, nous avons testé l'enrichissement sous H_2^{17}O vapeur de deux échantillons cristallins ($T_f > 1200^\circ\text{C}$), NbPO_5 et $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$, dont les réactivités avec la vapeur d'eau sont susceptibles d'être différentes au vu de la différence de leur structure cristalline (*cf.* Figure 36). En effet, on observera une majorité de liaisons P-O-Nb dans la structure de NbPO_5 (*cf.* Figure 36(a)). A l'opposé, la structure de $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ (*cf.* Figure 36(b)) est constituée principalement d'octaèdres de niobium reliés entre eux (majorité de liaisons Nb-O-Nb).

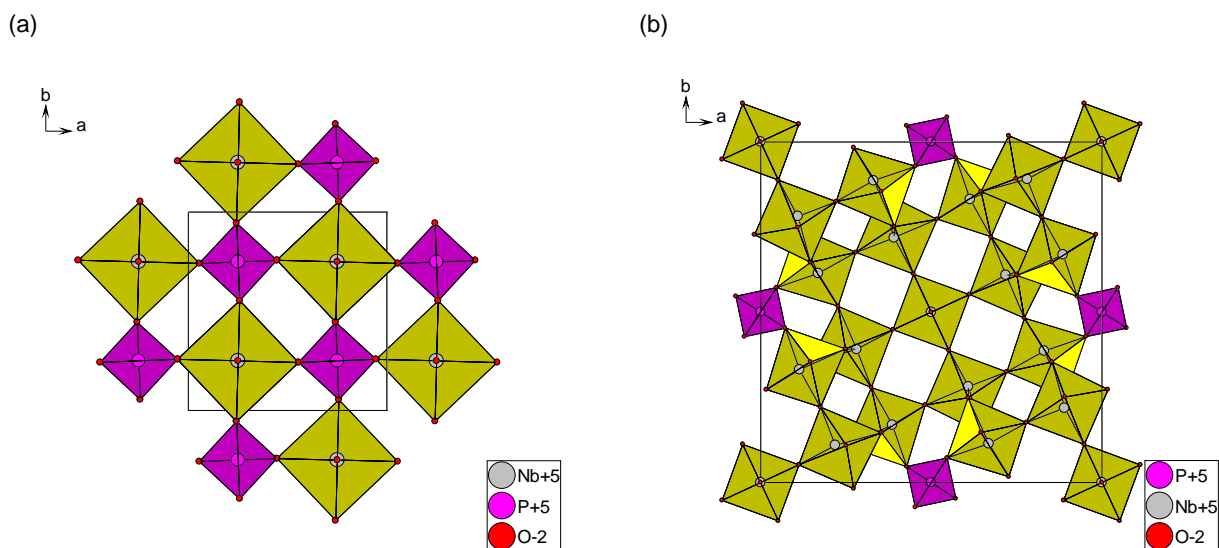


Figure 36: Structure des composés cristallins (a) NbPO_5 (b) et $\text{PNb}_9\text{P}_{25}$.

Les environnements du phosphore et du niobium pour chacun de ces échantillons sont décrits en annexe, de même que leurs conditions de synthèse et leurs données cristallographiques. Quant à l'enrichissement isotopique en oxygène-17 sous H_2^{17}O vapeur, il a été réalisé pendant 10 h à 600°C .

□ Spectres RMN du phosphore-31

Nous avons vérifié par RMN du phosphore-31 que le squelette phosphate est bien celui attendu. Les spectres de RMN-MAS du ^{31}P des échantillons enrichis (b) et non enrichis (a) en ^{17}O présentent une seule résonance pour NbPO_5 et $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ à -24 ppm attribuée aux sites $\text{Q}^0(\text{Nb})$ (cf. Figure 37). A noter que la pureté des échantillons non enrichis en ^{17}O a été vérifiée par DRX.

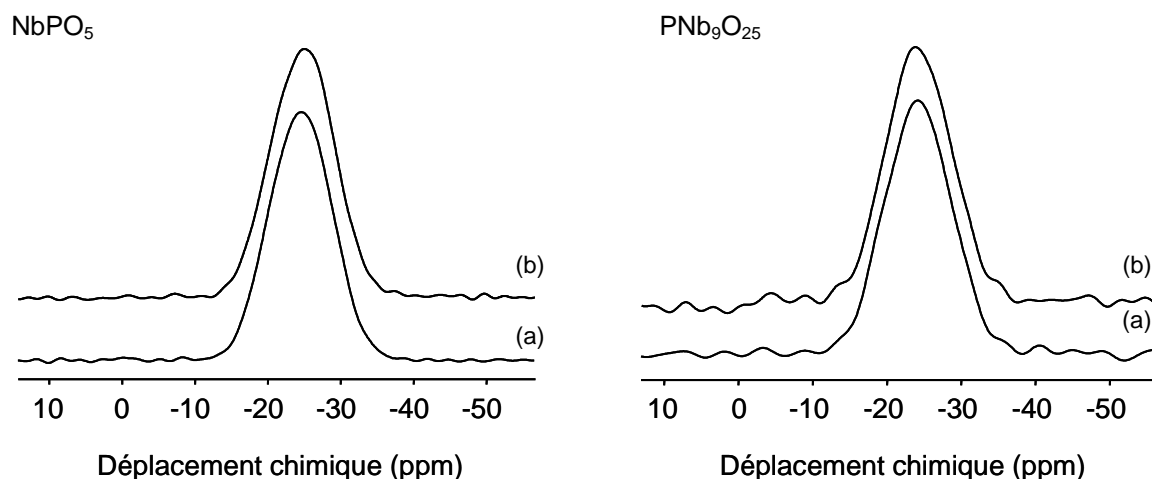


Figure 37: Spectres RMN-MAS du ^{31}P (9,4 T) des composés cristallisés NbPO_5 et $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ (a) non enrichis (b) et enrichis en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur.

□ Spectres RMN du proton

La figure 38 présente les spectres de RMN-MAS du ^1H du rotor vide (a), et des composés cristallins $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ (b) et NbPO_5 (c) enrichis en oxygène-17 sous H_2^{17}O vapeur. En comparant le spectre du rotor vide avec les deux autres, deux résonances, une faible et une intense, sont visibles à $+4$ ppm pour $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ et à $+4,6$ ppm pour NbPO_5 , respectivement. Ces signaux montrent la présence de molécules d'eau adsorbées [80-81]. Elles sont présentes en quantités négligeables pour le composé $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$, contrairement à NbPO_5 . Par contre, aucun signal n'est observé entre $+10$ et $+15$ ppm pour ces deux échantillons, ce qui signifie qu'ils ne

contiennent pas de groupements P-OH. Ainsi, l'enrichissement de $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ est de bonne qualité. Quant à celui de NbPO_5 , il ne contient pas de sites P-OH, mais une présence d'eau adsorbée importante, ou éventuellement des groupements Nb-OH.

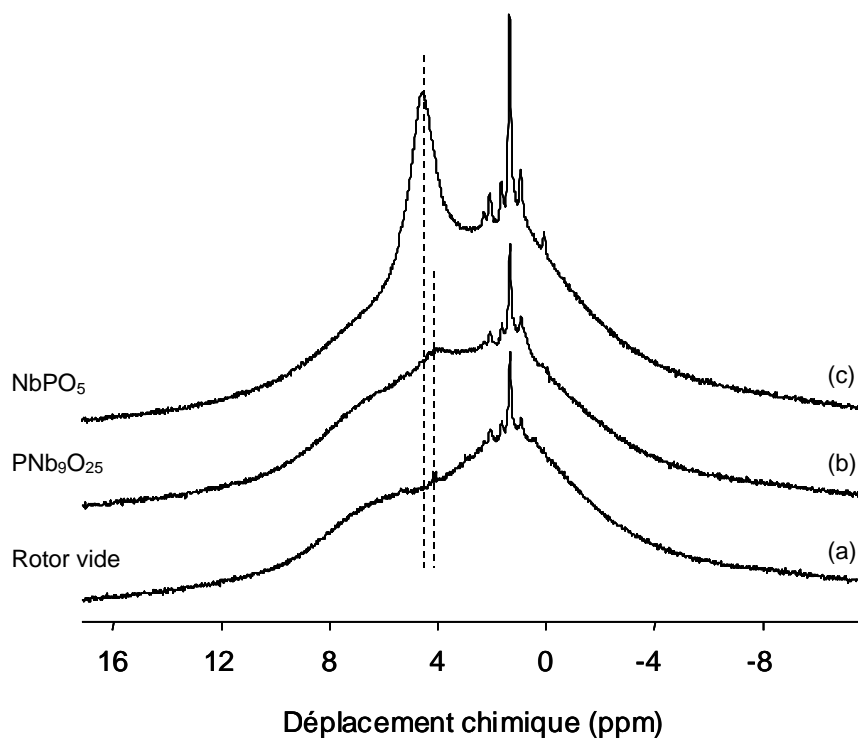


Figure 38: Spectres RMN-MAS ^1H (a) du rotor vide, des composés cristallisés (b) $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ (c) et NbPO_5 enrichis en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur.

□ Spectres RMN de l'oxygène-17

▪ Etude du composé NbPO_5

Le spectre de RMN-MAS de l'oxygène-17 enregistré à 11,7 T avec 6400 impulsions et un D_1 de 1 s est présenté sur la figure 39(a) : seul un faible signal est observé. Il faut au moins 160 h pour obtenir un spectre dont le rapport signal sur bruit est acceptable : le spectre de RMN-MAS de l'oxygène-17 montré sur la figure 39(b) a été enregistré avec 576000 impulsions et un D_1 de 1 s à 11,7 T. L'enrichissement isotopique sur ce composé phosphate a donc été difficile : il ne présente pas du tout une bonne efficacité.

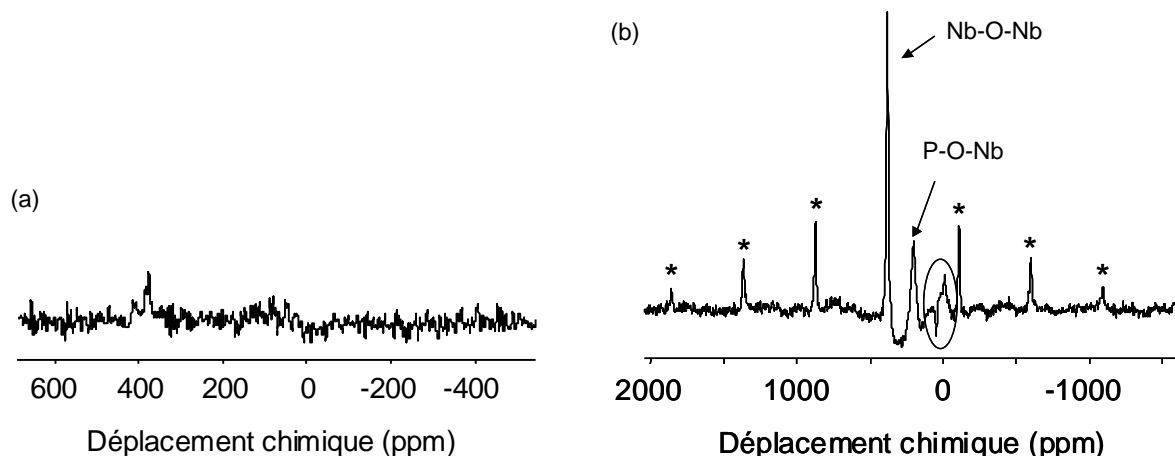


Figure 39: Spectres RMN-MAS de ^{17}O enregistré à 11,7 T de NbPO_5 enrichi en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur : (a) 6400 impulsions (b) 576000 impulsions. Spectres enregistrés sur AV500WB à la fréquence de Larmor de 67,8 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 33,333 kHz. Les astérisques indiquent les bandes de rotation du site Nb-O-Nb.

D'après les données cristallographiques (*cf.* Annexe), NbPO_5 possède deux sites oxygène différents [86]. Les oxygènes notés O1 et O2 (taux d'occupation : un O1 pour quatre O2) correspondent respectivement aux sites Nb-O-Nb et P-O-Nb (*cf.* Figure 40). La résonance située à 380 ppm est attribuée aux sites Nb-O-Nb, car ils présentent une anisotropie de déplacement chimique (CSA) importante (~ 3000 ppm) [56]. Quant aux sites P-O-Nb, ils sont localisés à ~ 200 ppm. Deux autres signaux non identifiés vers -10 et $+50$ ppm sont également observés (*cf.* Figure 39(b)). Ils pourraient être attribués à des oxygènes connectés à des protons au vu des spectres de RMN du ^1H (*cf.* Figure 38). Selon le taux d'occupation des oxygènes, l'intensité de la résonance des sites Nb-O-Nb devrait être quatre fois plus faible que celle des sites P-O-Nb. Or ce n'est pas ce qui est observé sur le spectre de RMN (*cf.* Figure 39(b)). Cela signifie que les sites Nb-O-Nb réagissent plus facilement avec la vapeur d'eau lors de l'enrichissement isotopique que les sites P-O-Nb.

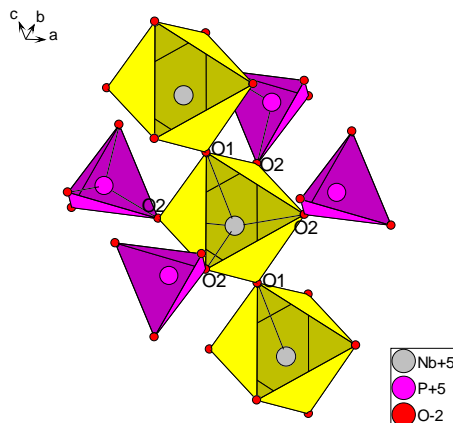


Figure 40: Environnement du niobium dans le composé cristallin NbPO_5 .

- Étude du composé $\text{PNb}_9\text{PO}_{25}$

La figure 41 montre le spectre de RMN-Echo MAS de l' ^{17}O du composé $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$. Quelques minutes suffisent (432 impulsions - D_1 de 1 s) pour obtenir un signal de RMN de l'oxygène-17.

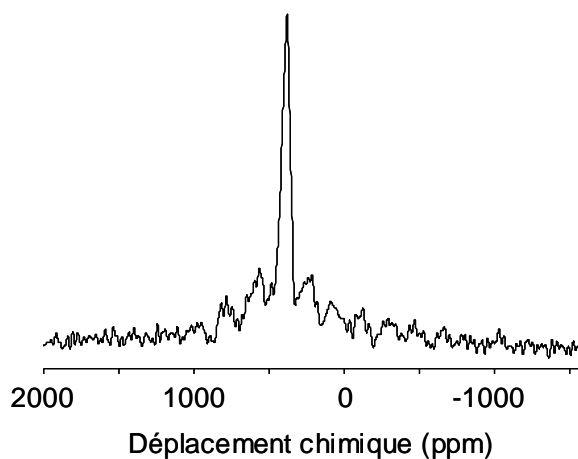


Figure 41: Spectre RMN-Echo MAS de l' ^{17}O (9,4 T) de $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ enrichi en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur. Spectre enregistré sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 54,2 MHz avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz.

Sept sites oxygènes différents sont dénombrés dans $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ [87], dont un seul correspond aux sites P-O-Nb (*cf.* Annexe). Les six autres concernent les sites Nb-O-Nb, qui sont largement majoritaires dans cet échantillon (*cf.* Figure 36(b)). Les sept sites cristallographiques de l'oxygène ne sont pas distingués sur le spectre de RMN de ^{17}O (*cf.* Figure 41). En effet, une seule résonance caractérisée par une large anisotropie de déplacement chimique (CSA) et correspondant aux sites Nb-O-Nb est observée à ~ 380 ppm. Ceci peut s'expliquer par le fait que les six environnements des oxygènes des sites Nb-O-Nb sont semblables (variations uniquement des angles et longueurs de liaisons). Les sites P-O-Nb ne sont quant à eux pas visibles sur le spectre : il est possible qu'ils soient dissimulés par les bandes de rotation des sites Nb-O-Nb, puisque leur proportion est très faible dans ce composé.

Il est évident au travers de l'étude des composés NbPO_5 et $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ que l'efficacité de l'enrichissement isotopique en oxygène-17 sous vapeur d'eau est dépendante de la structure cristalline des matériaux à enrichir. D'après les résultats obtenus, les sites Nb-O-Nb sont plus faciles à enrichir que les sites P-O-Nb. En effet, le temps d'acquisition pour obtenir un rapport signal sur bruit correct par RMN de ^{17}O est très court pour $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ dont la structure est formée essentiellement de liaisons Nb-O-Nb. A l'opposé, l'obtention du spectre de RMN de ^{17}O pour NbPO_5 , constitué en majorité de liaisons P-O-Nb est très longue. La différence d'enrichissement observée pour ces deux phosphates de niobium cristallisés pourrait être attribuée à priori aux énergies de liaisons chimiques : l'énergie des liaisons Nb-O-Nb serait moins élevée que celle des liaisons P-O-Nb. Ainsi, il serait plus facile d'hydrolyser les liaisons Nb-O-Nb que les liaisons P-O-Nb par la vapeur d'eau.

En conclusion, nous avons mis en évidence la limite de notre méthode d'enrichissement isotopique sous H_2^{17}O vapeur. En effet, l'enrichissement de matériaux cristallisés caractérisés par une température de fusion élevée semble être limitée par l'énergie des liaisons chimiques constituant ces matériaux.

B) BiCd_2PO_6

Les composés cristallins BiCd_2PO_6 et $\text{Bi}_{1,2}\text{Zn}_{1,2}\text{PO}_{5,5}$ ont été enrichis en oxygène-17 dans le cadre de la thèse de Marie Colmont [88]. En effet, les mesures réalisées par diffraction de rayons X n'avaient pas permis de déterminer avec précision le groupe d'espace de ces matériaux. Il s'est alors avéré utile de combiner les informations obtenues par RMN à celles obtenues par DRX afin d'améliorer la résolution structurale. Des analyses par RMN du ^{113}Cd , du ^{31}P et de l' ^{17}O ont ainsi été réalisées [88]. Nous discuterons ici de l'enrichissement (homogénéité et qualité) du phosphate cristallisé BiCd_2PO_6 .

Structure et enrichissement de BiCd_2PO_6 :

La structure de BiCd_2PO_6 est constituée de chaînes de tétraèdres $\text{O}(\text{Bi}_2\text{Cd}_2)$ entourées d'entités orthophosphates (*cf.* Figure 42).

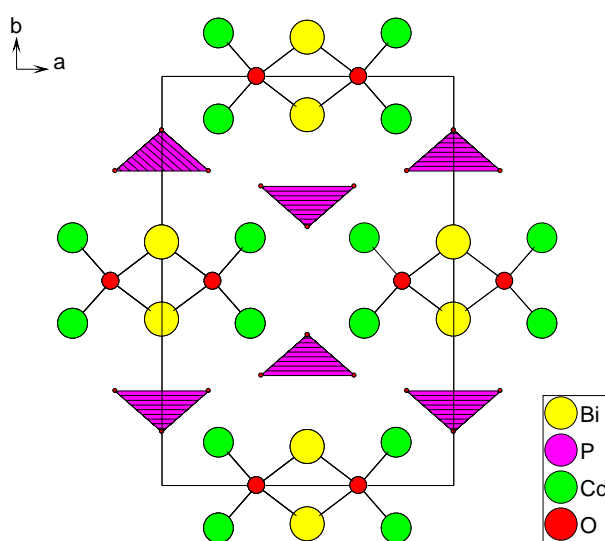


Figure 42: Structure du composé cristallin BiCdPO_6 .

Il a été enrichi en oxygène-17 sous H_2^{17}O vapeur pendant 8 h à 600°C (100°C en dessous de sa température de synthèse). Les spectres de RMN-MAS du ^{31}P de BiCd_2PO_6 enrichi et non enrichi en ^{17}O sont similaires (*cf.* Figure 43), ce qui signifie qu'il n'y a eu aucun changement dans l'environnement local du réseau phosphate lors de l'échange isotopique.

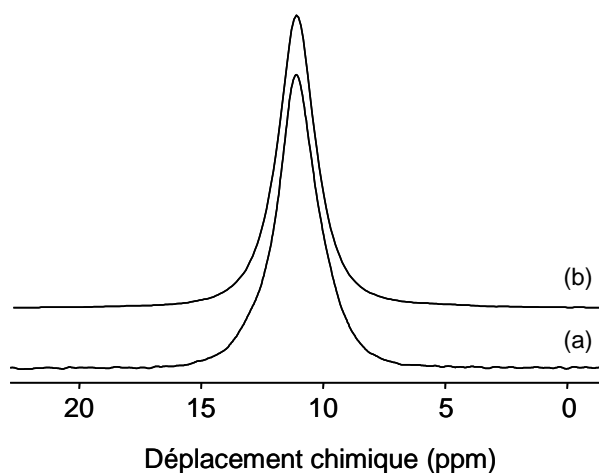


Figure 43: Spectres RMN-MAS du ^{31}P (9,4 T) du composé cristallin BiCdPO_6 (a) non enrichi et (b) enrichi en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur.

Les spectres de RMN du proton du rotor vide (a) et du composé BiCd_2PO_6 (b) sont représentés sur la figure 44. Ces deux spectres sont quasiment identiques et on peut distinguer un très faible signal à +5 ppm, traduisant la présence résiduelle de molécules d'eau adsorbées [80-81]. Aucun groupement attribué aux sites P-OH dans la région des +10 à +15 ppm n'est visible. La bonne qualité de notre enrichissement isotopique en oxygène-17 sous vapeur d'eau réalisé sur ce phosphate cristallisé est vérifiée.

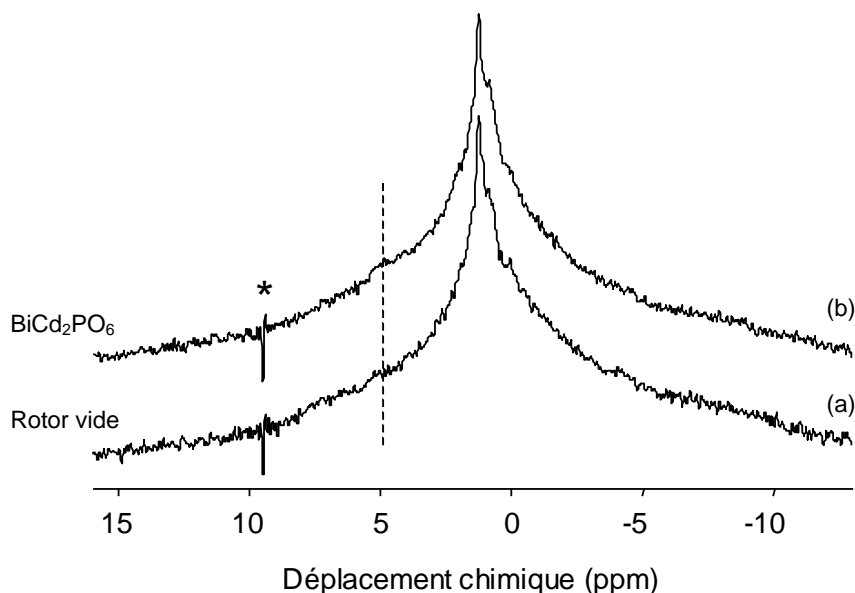


Figure 44: Spectres RMN-MAS ^1H (a) du rotor vide (b) et du composé cristallisé BiCd_2PO_6 enrichi en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur. *Artefact de l'irradiation.

Le composé cristallin BiCd_2PO_6 enrichi présente une très bonne sensibilité comme le montre le spectre de RMN-Echo MAS de ^{17}O (cf. Figure 45(a)), enregistré avec 512 accumulations et un temps de recyclage de 1 s à 9,4T. L'attribution des différents sites oxygènes est réalisée à partir d'un spectre 2D de haute résolution du noyau oxygène-17. Ainsi, deux massifs attribués aux sites O(Bi/Cd) et O-P sont observés sur le spectre de RMN-DQF STMAS de l'oxygène-17 (cf. Figure 45(b)). Sur la projection isotrope, trois sites oxygènes reliés au phosphore et trois sites oxygènes reliés aux atomes de bismuth et cadmium ont été dénombrés (cf. Figure 45(c)) [88]. Le nombre d'oxygène déduit de ce spectre 2D est équivalent à celui déduit des données de diffraction de rayons X, confirmant un enrichissement homogène de cet échantillon. De plus, la mise en évidence de trois atomes d'oxygènes différents liés au phosphore a permis de confirmer l'information suggérée par RMN du ^{113}Cd , et de déterminer que le groupe d'espace de BiCd_2PO_6 est Bbmm. En effet, dans cette symétrie, deux de ces trois oxygènes sont équivalents, contrairement à la symétrie Pnma [88].

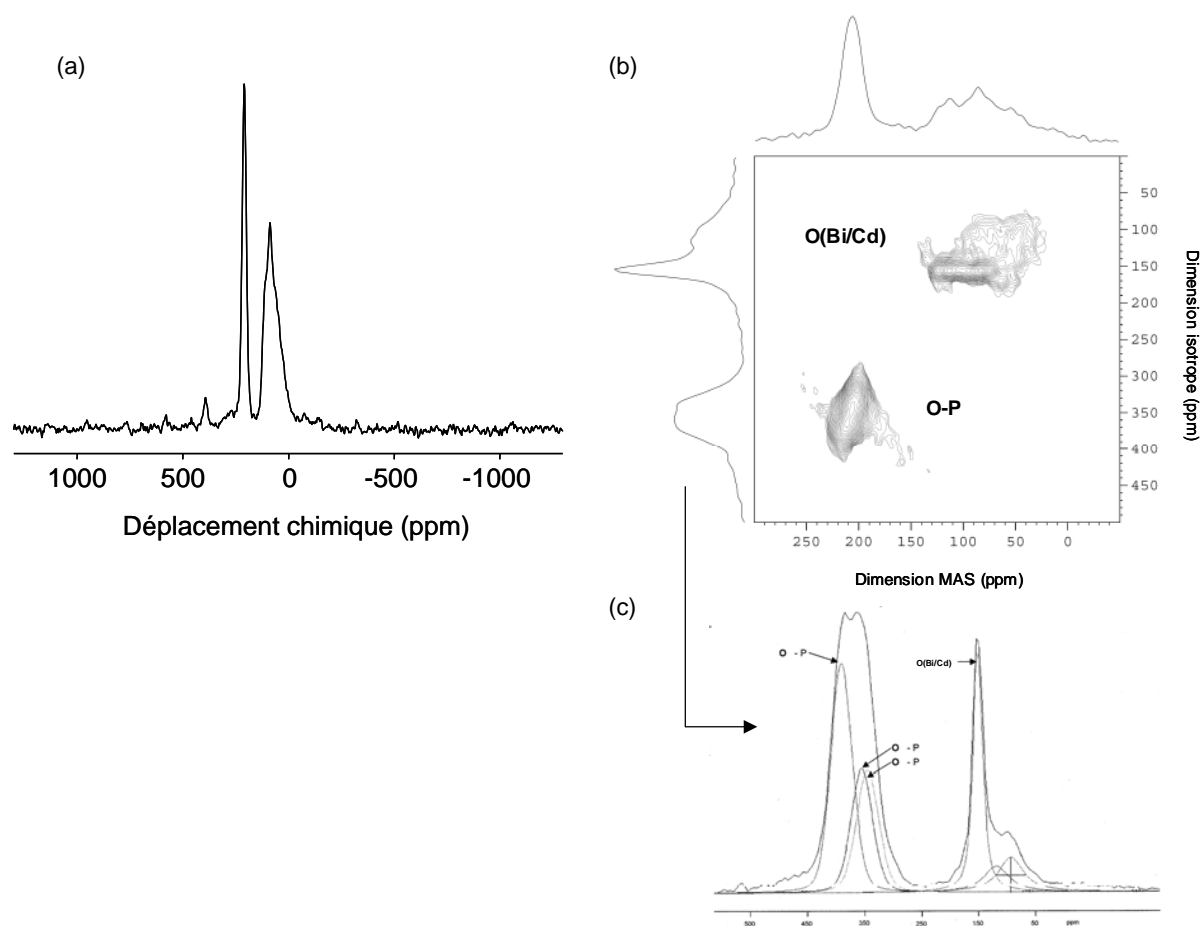


Figure 45: Spectres de (a) RMN-Echo MAS (b) RMN-STMAS (c) et spectre isotrope avec sa déconvolution en ^{17}O (9,4 T) du composé BiCd_2PO_6 enrichi en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur. Spectres enregistrés à 9,4 T (fréquence de Larmor de 54,2 MHz) avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 12 kHz. Le nombre d'accumulation du spectre STMAS était de 8 000 avec un temps de répétition de 1 s à 41 incréments de t_1 .

II.2.3. Application à des matériaux autres que les phosphates

La méthode d'enrichissement isotopique en oxygène-17 que nous avons mise au point était au départ destinée à enrichir des composés phosphates. Il était alors intéressant de savoir si des composés autres que les phosphates pouvaient être enrichis par cette méthode.

A) Le composé cristallin $\text{Bi}_2\text{W}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{5,95}$

Nous avons choisi d'enrichir en oxygène-17 le composé cristallin $\text{Bi}_2\text{W}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{5,95}$ pour les raisons suivantes :

- Il fait partie des matériaux conducteurs anioniques qui sont étudiés au laboratoire pour leur conductivité par ion oxyde ;
- La RMN de l'oxygène-17 peut apporter des informations complémentaires sur l'étude de la conductivité de ces composés, comme l'identification des sites oxygènes responsables de la conductivité ionique ou encore l'estimation des temps d'échange entre ces sites [89] ;
- Ce composé avait déjà été enrichi en oxygène-17 à partir du gaz $^{17}\text{O}_2$. Nous pourrions ainsi comparer les spectres de RMN de l' ^{17}O obtenus à partir de cette méthode d'enrichissement et celle sous H_2^{17}O vapeur.

Structure de $\text{Bi}_2\text{W}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{5,95}$:

Elle est basée sur la structure Bi_2WO_6 (type Aurivillius) qui est caractérisée par l'alternance de couches perovskites $[\text{A}_{m-1}(\text{B})_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$ (octaèdres WO_6) et de feuillets $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ (cf. Figure 46(a)). Bi_2WO_6 présente une conductivité anionique très faible due à l'absence de lacunes. Afin d'augmenter cette conductivité, les cations W^{6+} sont substitués par des cations Nb^{5+} par dopage (avec $m = 1$). Ainsi, les couches perovskites sont déficientes en anions : les sites oxygènes vacants sont localisés à l'intérieur de ces couches perovskites et distribués au hasard au milieu des positions axiales et équatoriales des octaèdres WO_6 (cf. Figure 46(b)). L'origine de la conductivité résulte de la migration des oxygènes entre les sites adjacents des oxygènes en positions axiale et équatoriale. Quant aux ions oxydes de la couche $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, ils sont rigides et assurent la stabilité de la structure [90].

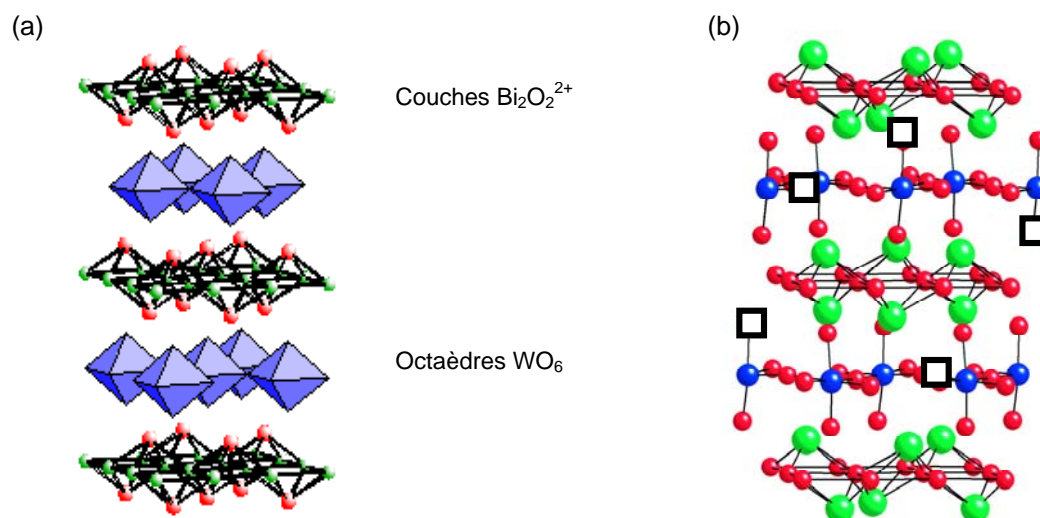


Figure 46: Structure en couches des composés cristallins (a) Bi_2WO_6 (b) et $\text{Bi}_2\text{W}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{5,95}$.

Conditions expérimentales :

Le composé $\text{Bi}_2\text{W}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{5,95}$ a été enrichi en oxygène-17 :

- à partir du gaz O_2 enrichi en oxygène-17. (Nous remercions J.M. Bassat de l'ICMCB d'avoir réalisé cet enrichissement). L'enrichissement isotopique du matériau $\text{Bi}_2\text{W}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{5,95}$ [91] s'effectue en deux temps. Il est tout d'abord chauffé à 700°C dans une atmosphère de gaz $^{16}\text{O}_2$ sous une pression de 800 mbars pendant quatre jours. C'est une étape d'équilibrage car lors de la synthèse de $\text{Bi}_2\text{W}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{5,95}$, les oxydes sont généralement déficitaires en oxygènes. Ce matériau est ensuite enrichi en ^{17}O par chauffage à 700°C sous atmosphère gazeuse $^{17}\text{O}_2$ ($P_{\text{O}_2} = 650$ mbars) pendant trois jours.
- à partir du composé correspondant non enrichi placé dans le montage à humidité contrôlée pendant 8 h à 650°C .

Les spectres de RMN-Echo MAS de l'oxygène-17 du composé $\text{Bi}_2\text{W}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{5,95}$ enrichi en ^{17}O par les deux méthodes d'enrichissement enregistrées dans des conditions expérimentales similaires sont superposables (cf. Figure 47). La seule différence réside sur le spectre de l'échantillon enrichi à partir du gaz $^{17}\text{O}_2$ (a), lequel présente une raie supplémentaire à +1 ppm attribuée aux molécules d'eau, traduisant que l'échantillon n'a pas été séché correctement lors de la synthèse. Les trois autres résonances attendues sont observées à 244, 390 et 460 ppm et elles sont attribuées respectivement aux sites Bi-O-Bi, Bi-O-W et W-O-W.

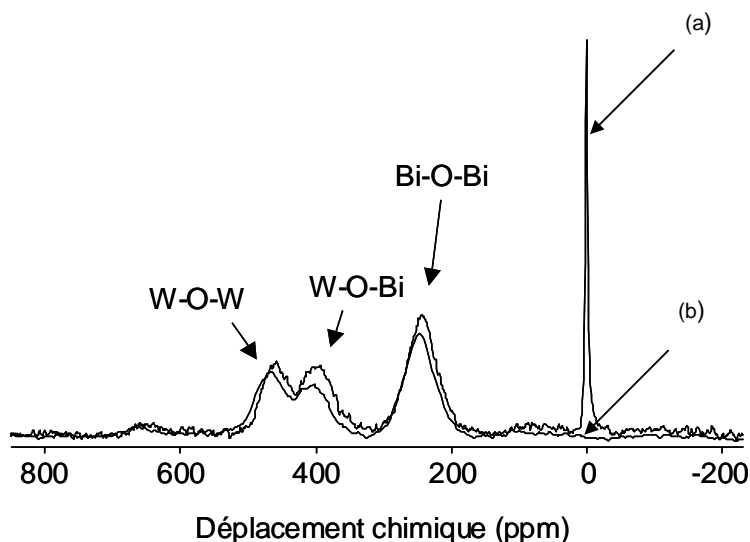


Figure 47: Spectres RMN-Echo MAS de l' ^{17}O du composé $\text{Bi}_2\text{W}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{5,95}$ enrichi en ^{17}O (a) à partir du gaz $^{17}\text{O}_2$ (b) et sous H_2^{17}O vapeur. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 54,2 MHz avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz.

Les matériaux conducteurs sont généralement enrichis en oxygène-17 à partir du gaz $^{17}\text{O}_2$. Le principal inconvénient de cette méthode d'enrichissement est la durée de l'expérience qui peut être plus ou moins longue selon les matériaux. Dans le cas du composé cristallin $\text{Bi}_2\text{W}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{5,95}$, elle était de plusieurs jours. Par contre, elle est réduite à 8h avec la méthode d'enrichissement sous vapeur d'eau. Notre méthode est donc parfaitement adaptée à ce type de composés, caractérisés par la présence de lacunes qui se traduit par la mobilité des atomes d'oxygènes au sein du matériau, facilitant ainsi l'échange isotopique.

B) Le carbonate et le niobate de sodium (Na_2CO_3 , NaNbO_3)

Enrichir en oxygène-17 des composés simples tels que les carbonates, les oxydes ou encore les niobates (matériaux qui nous ont intéressés dans le cadre de notre étude sur les verres de niobophosphate de sodium (*cf.* Chapitre 3) peut s'avérer utile. En effet, ces composés peuvent être employés comme réactifs si l'on veut synthétiser des matériaux difficiles à enrichir par les méthodes habituelles ou utilisés comme matériaux de référence.

Le carbonate de sodium [92] (99,99% Merck) et le niobate de sodium NaNbO_3 [93] (Aldrich) ont été enrichis en oxygène-17 dans le montage à humidité contrôlée à 400°C pendant 8 h. Les spectres de RMN-Echo MAS de ^{17}O de ces deux composés sont représentés sur la figure 48. Ils présentent une bonne sensibilité : le nombre d'accumulations était respectivement de 1024 et de 3072 pour le carbonate de sodium et le niobate de sodium. Les différents sites oxygènes (trois sites cristallographiques pour l'oxygène dans Na_2CO_3 et NaNbO_3) ne sont toutefois pas séparés sur les spectres 1D de ^{17}O .

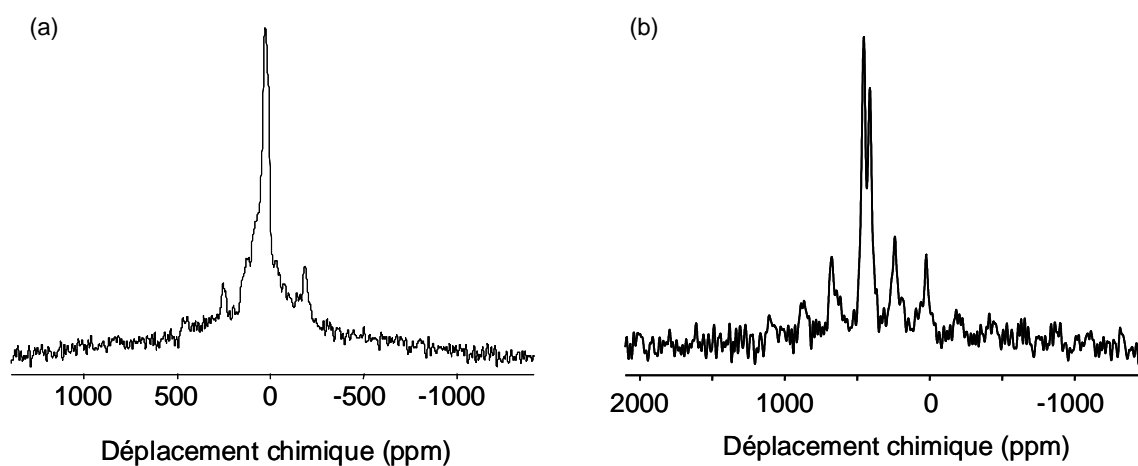


Figure 48: Spectres RMN-Echo MAS de ^{17}O (a) de Na_2CO_3 (b) et de NaNbO_3 enrichi en ^{17}O sous H_2^{17}O vapeur. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 54,2 MHz avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 12 kHz.

Ces résultats montrent que notre méthode d'enrichissement est capable d'enrichir des carbonates et des niobates en oxygène-17. C'est donc une méthode alternative à celle habituellement employée (par hydrolyse) pour enrichir de tels composés. De plus, elle a l'avantage d'être simple, rapide et efficace.

III. Conclusion

La méthode d'enrichissement isotopique en oxygène-17 sous H_2^{17}O d'eau a été mise en place pour enrichir des composés phosphates vitreux. Les matériaux que nous avons étudiés et qui nous ont permis de valider cette nouvelle méthode d'enrichissement étaient :

- Le verre de métaphosphate de sodium (NaPO_3) ;
- Le verre de tripolyphosphate de sodium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$).

De même, les phases cristallisées $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ et $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ de ces verres de phosphate ont été étudiées.

La validation de cette méthode a nécessité d'étudier différents aspects tels que l'homogénéité de l'enrichissement, qui nous a semblé être un point très important mais aussi la qualité de l'enrichissement. Il était également indispensable de la comparer à celle que nous utilisions auparavant, c'est-à-dire la méthode d'enrichissement isotopique en oxygène-17 par hydrolyse de PCl_5 .

Concernant l'enrichissement isotopique en oxygène-17 du métaphosphate de sodium (amorphe et cristallisé), nous avons vérifié que les structures de NaPO_3 et $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ étaient bien celles attendues. D'un point de vue quantitatif, les résultats pour le verre de métaphosphate de sodium NaPO_3 ont montré que l'enrichissement était homogène. Par contre, nous n'avons pas pu conclure quant à l'homogénéité du trimétaphosphate de sodium cristallisé $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$. D'une part, la RMN de l'oxygène-17 en condition statique n'a pas permis de distinguer les différents sites cristallographiques des oxygènes. D'autre part, le temps de relaxation T_1 de ce composé cristallin est très long, engendrant un mauvais rapport signal sur bruit sur le spectre de RMN de ^{17}O . Cependant, nous étions dans la même situation lorsque $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ cristallisé était enrichi en ^{17}O avec la méthode par hydrolyse de PCl_5 .

La comparaison des deux méthodes d'enrichissement isotopique en oxygène-17 pour les phosphates a montré que leur efficacité est quasi-identique lorsque l'échantillon est enrichi à l'état fondu. Par contre, la méthode sous H_2^{17}O vapeur est moins efficace que celle par hydrolyse quand l'enrichissement de l'échantillon est réalisé à une température inférieure à sa température de fusion. Dans ce cas, c'est la durée de l'échange isotopique qui devient le

paramètre important. En effet, lorsque celui-ci est doublé, nous obtenons une sensibilité pratiquement deux fois plus importante.

Nous avons également enrichi en oxygène-17 le tripolyphosphate de sodium, dont le taux de condensation est plus bas que le métaphosphate de sodium. L'homogénéité de l'enrichissement du verre $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ a pu être démontré en ayant recours à un haut champ magnétique (18,8 T) et en simulant les spectres avec une distribution de paramètres RMN (C_Q et δ). Quant au composé cristallisé correspondant, les problèmes rencontrés sont les mêmes que ceux du trimétaphosphate de sodium cristallisé : un long temps de relaxation T_1 donc une sensibilité faible, et les différents sites cristallographiques de l'oxygène ne sont pas discernés par RMN-Echo statique de l'oxygène-17.

La recherche et la quantification des groupements hydroxyles par RMN du proton, en utilisant l'expérience de polarisation croisée en rotation à l'angle magique, a permis de vérifier la bonne qualité de notre enrichissement isotopique sous vapeur d'eau. Ces groupements hydroxyles (sites P-OH et molécules d'eau adsorbées) n'excèdent pas 5,5% molaire dans les verres de métaphosphate et de tripolyphosphate de sodium enrichis en ^{17}O . Cette teneur en groupes hydroxyles est comparable avec celle d'un verre NaPO_3 non enrichi en ^{17}O . La proportion de ces groupes OH^- est encore plus faible ($\leq 2,1\%$ molaire) dans les composés cristallisés correspondants enrichis. Ces résultats nous permettent de conclure que ces groupements OH^- ne sont pas introduits par la méthode d'enrichissement sous H_2^{17}O vapeur.

Des composés phosphates vitreux et cristallisés autres que les phosphates de sodium ont pu aussi être enrichis en oxygène-17 par notre méthode d'enrichissement sous vapeur d'eau. De même, nous avons été capable d'enrichir des oxydes ou encore des matériaux conducteurs. A travers ces différents exemples d'application, nous avons pu montrer que c'était une méthode efficace qui pouvait être utilisée pour enrichir de nombreux matériaux. Cependant, nous avons montré la limite de cette méthode sur des matériaux cristallisés ayant une température de fusion élevée, et son efficacité semble dépendante de la force des liaisons M-O.

Références Bibliographiques

- [1] : C.A. Click, B.R. Cherry, T.M. Alam, R.K. Brow, *Phosphorus Research Bulletin* 13 (2002) 101.
- [2] : B.R. Cherry, T.M. Alam, C. Click, R.K. Brow, Z. Gan, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4894.
- [3] : G. Wu, D. Rovnyak, P.C. Huang, R.G. Griffin, *Chem. Phys. Lett.* 277 (1997) 79.
- [4] : D. Rovnyak, C. Filip, B. Itin, A.S. Stern, G. Wagner, R.G. Griffin, J.C. Hoch, *J. Magn. Reson.* 161 (2003) 43.
- [5] : H. K.C. Timken, G.L. Turner, S.L. Lambert, L.B. Welsh, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7236.
- [6] : I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, H. Van Bekkum, M. Fournier, *Catal. Lett.* 41 (1996) 153.
- [7] : M. Zeyer, L. Montagne, V. Kostoj, G. Palavit, D. Prochnow, C. Jaeger, *J. Non-Cryst. Solids* 311 (2002) 223.
- [8] : M. Zeyer, L. Montagne, C. Jäger, *Glass Science and technology* 75 C2 (2002) 186.
- [9] : M. Zeyer, L. Montagne, C. Jäger, G. Palavit, *Phosphorus research bulletin* 13 (2002) 275.
- [10] : M. Zeyer, L. Montagne, C. Jaeger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 23 (2003) 136.
- [11] : M. Zeyer-Düsterer, L. Montagne, G. Palavit, C. Jäger, *Solid State Nucl. Mag. Res.* 27 (2005) 50.
- [12] : F. Angeli, T. Charpentier, S. Gin, J.C. Petit, *Chemical Physics Letters* 341 (2001) 23.
- [13] : T.M. Clark, P.J. Grandinetti, P. Florian, J.F. Stebbins, *Physical Review B* 70 (064202) (2004) 1.
- [14] : L.S. Du, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 315 (2003) 239.
- [15] : L.S. Du, J.F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10063.
- [16] : L.S. Du, J.R. Allwardt, B.C. Schmidt, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 337 (2004) 196.
- [17] : J.R. Allwardt, S.K. Lee, J.F. Stebbins, *American Mineralogist* 88 (2003) 949.
- [18] : B.C. Bunker, D.R. Tallant, T.J. Headley, G.L. Turner, R.J. Kirkpatrick, *Physics and Chemistry of glasses* 29 (1988) 106.
- [19] : B.C. Bunker, D.R. Tallant, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *Physics and Chemistry of glasses* 31 (1990) 30.
- [20] : P.J. Dirken, S.C. Kohn, M.E. Smith, E.R.H. van Eck, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 568.
- [21] : S. Sen, R.E. Youngman, *J. Non-Cryst. Solids* 331 (2003) 100.
- [22] : P. Zhao, S. Kroeker, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 276 (2000) 122.
- [23] : X. Xue, M. Kanzaki, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 10816.
- [24] : Z. Xu, H. Maekawa, J.V. Oglesby, J.F. Stebbins, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 9894.
- [25] : S. Wang, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 231 (1998) 286.
- [26] : S. Wang, J.F. Stebbins, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1999) 1519.
- [27] : J.F. Stebbins, J.V. Oglesby, Z. Xu, *Amer. Mineralogist* 82 (1997) 1116.
- [28] : J.F. Stebbins, S.K. Lee, J.V. Oglesby, *Amer. Mineralogist* 84 (1999) 983.
- [29] : J.F. Stebbins, J.V. Oglesby, S.K. Lee, *Chemical Geology* 174 (2001) 63.

- [30] : S.K. Lee, J.F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4091.
- [31] : S.K. Lee, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 270 (2000) 260.
- [32] : S.K. Lee, C.B. Musgrave, P. Zhao, J.F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12583.
- [33] : S.K. Lee, J.F. Stebbins, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (2) (2002) 303.
- [34] : S.K. Lee, G.D. Cody, Y. Fei, B.O. Mysen, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (2004) 4189.
- [35] : S.K. Lee, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5889.
- [36] : I. Farnan, P.J. Grandinetti, J.H. Baltisberger, J.F. Stebbins, U. Werner, M. Eastman, A. Pines, *Nature* 358 (1992) 31.
- [37] : H. Maekawa, P. Florian, D. Massiot, H. Kiyono, M. Nakamura, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 5525.
- [38] : D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Mag. Res. Chem.* 40 (2002) 70.
- [39] : E. Capoen, Thèse, Université des sciences et technologies de Lille, 2002.
- [40] : H.J.M. Bouwmeester, H. Kruidhof, A.J. Burggraaf, P.J. Gellings, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 460.
- [41] : T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, Y. Xiong, T. Kato, H. Yokokawa, T. Kawada, *Journal of Power Sources* 106 (2002) 224.
- [42] : M. Guillodo, J.M. Bassat, J. Fouletier, L. Dessemond, P. Del Gallo, *Solid State Ionics* 164 (2003) 87.
- [43] : R.N. Vannier, R.J. Chater, S.J. Skinner, J.A. Kilner, G. Mairesse, *Solid State Ionics* 160 (2003) 327.
- [44] : R.A. De Souza, J.A. Kilner, *Solid State Ionics* 106 (1998) 175.
- [45] : J.L. Lane, J.A. Kilner, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 927.
- [46] : Y. Teraoka, T. Nobunaga, N. Yamazoe, *Chem. Lett.* (1988) 503.
- [47] : C.S. Chen, B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester, G.Z. Cao, H. Kruidhof, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics* 76 (1995) 23.
- [48] : P.S. Manning, J.D. Sirman, J.A. Kilner, *Solid State Ionics* 93 (1997) 125-132.
- [49] : T. Kawada, K. Masuda, J. Suzuki, A. Kaimai, K. Kawamura, Y. Nigara, J. Mizusaki, H. Yugami, H. Arashi, N. Sakai, H. Yokokawa, *Solid State Ionics* 121 (1999) 271.
- [50] : A. Atkinson, R.J. Chater, R. Rudkin, *Solid State Ionics* 139 (2001) 233.
- [51] : A.E Geissberger, P.J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids* 54 (1983) 121-237.
- [52] : B.C. Schmidt, F. Gaillard, M.E. Smith, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 26 (2004) 197.
- [53] : L.S. Du, J.F. Stebbins, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 27 (2005) 37.
- [54] : S. Schramm, R.J. Kirkpatrick, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2483.
- [55] : S. Schramm, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2502.
- [56] : T.J. Bastow, P.J. Dirken, M.E. Smith, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 18539.
- [57] : T.H. Walter, G.L. Turner, E. Oldfield, *J. Magn. Reson.* 76 (1988) 106.

- [58] : S. Krämer, G.V.M. Williams, *Physica C* (2001).
- [59] : E. Oldfield, C. Coretsopoulos, S. Yang, L. Reven, H.C. Lee, J. Shore, O.H. Han, E. Ramli, D. Hinks, *Physical Review B* 40 (10) (1989) 6832.
- [60] : S. Yang, K.D. Park, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7278.
- [61] : J.E. Readman, C.P. Grey, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 26 (2004) 153.
- [62] : J.F. Stebbins, J.V. Oglesby, S. Kroeker, *American Mineralogist* 86 (2001) 1307.
- [63] : Z. Xu, J.F. Stebbins, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (10) (1998) 1803.
- [64] : S.K. Lee, J.F. Stebbins, C.A. Weiss, Jr et R.J. Kirkpatrick, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2605.
- [65] : V. Lemaître, M.E. Smith, A. Watts, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 26 (2004) 215.
- [66] : A. Steinschneider, M.I. Burgar, A. Buku, D. Fiat, *Int. J. Pept. Protein Res.* 18 (1981) 324.
- [67] : R. Kuroki, I. Ando, A. Shoji, T. Ozaki, *Chem. Commun.* (1992) 433.
- [68] : R. Kuroki, A. Takahashi, I. Ando, A. Shoji, T. Ozaki, *J. Mol. Struct.* 323 (1994) 197.
- [69] : N. Asakawa, T. Kameda, S. Kuroki, H. Kurosu, S. Ando, I. Ando, A. Shoji, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 35 (1998) 55.
- [70] : A. Perloff, A.S. Posner, *Science* 124 (1956) 583.
- [71] : D.G. Ott, Wiley, New York, 1981.
- [72] : R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *J. Non-Cryst. Solids* 116 (1990) 39.
- [73] : P. Hartmann, J. Vogel, B. Schnabel, *J. Magn. Reson. Series A* 111 (1994) 110.
- [74] : H.M. Ondik, *Acta Cryst.* 18 (1965) 226.
- [75] : Y. Dumazy, Thèse, Université des sciences et technologies de Lille, 1997.
- [76] : D.W.J. Cruickshank, *Acta Cryst.* 17 (1964) 674.
- [77] : K.J.D. Mackenzie, M. Smith, *Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials*, Ed. Pergamon, 2002.
- [78] : F. Taulelle, J.P. Coutures, D. Massiot, J.P. Rifflet, *Bull. Magn. Reson.* 11 (1989) 318.
- [79] : J.F. Stebbins, I. Farnan, X. Xue, *Chemical Geology* 96 (1992) 371.
- [80] : R.M. Wenslow, K.T. Mueller, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9033.
- [81] : C. Mercier, L. Montagne, H. Sfihi, G. Palavit, J.C. Boivin, A.P. Legrand, *J. Non-Cryst. Solids* 224 (1998) 163.
- [82] : D. Holland, A.P. Howes, M.E. Smith, A.C. Hannon, *J. Phys.: Condens. Matter.* 14 (2002) 13609.
- [83] : H. Hosono, Y. Abe, K. Deguchi, *J. Non-Cryst. Solids* 142 (1992) 103.
- [84] : A.M. Efimov, *J. Non-Cryst. Solids* 209 (1997) 209.
- [85] : Y. Jiang, D. Rhonehouse, W. Ruikun, M.J. Myers, J.D. Myers, *Chinese Journal of Lasers* B4 (4) (1995) 311.
- [86] : U. Kaiser, G. Schmidt, R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 607 (1992) 113.
- [87] : R.S. Roth, A.D. Wadsley, S. Anderson, *Acta Cryst.* 18 (1965) 643.
- [88] : M. Colmont, Thèse, Université des sciences et technologies de Lille, 2004.

- [89] : N. Kim, C.P. Grey, *Science* 297 (2002) 1317.
- [90] : M. S. Islam, S. Lazure, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, *J. Mater. Chem.* 8(3) (1998) 655.
- [91] : N. Baux, R.N. Vannier, G. Mairesse, G. Nowogrocki, *Solid State Ionics* 91 (1996) 243.
- [92] : N.V. Zubkova, D. Yu. Pushcharovskii, G. Ivaldi, G. Ferraris, I.V. Pekov, N.V. Chukanov, *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monatshefte* (2002) 85.
- [93] : S.P. Solov'ev, Yu.N. Venevtsev, G.S. Zhdanov, *Kristallografiya* 6 (1961) 218.

Chapitre 3

Etude structurale par RMN Du système $x\text{Nb}_2\text{O}_5 - (100-x)\text{NaPO}_3$

Au début de ce manuscrit, nous avons vu que les verres de phosphate possédaient de nombreuses propriétés physiques et chimiques intéressantes, dont les propriétés optiques. Par définition, les propriétés optiques d'un matériau découlent de l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière. Puisqu'un matériau peut être considéré comme un ensemble de particules chargées (ions et électrons), en présence d'un champ électrique, les charges tendent à se déplacer : les charges positives dans le sens du champ appliqué, les charges négatives dans le sens opposé. Dans le cas d'un matériau diélectrique, comme les verres, l'effet d'un champ électrique associé à une onde lumineuse induit une polarisation P (apparition de dipôles oscillants dans le domaine des fréquences optiques $10^{13} - 10^{17}$ Hz). En présence d'une onde peu intense, la polarisation induite est proportionnelle à l'amplitude du champ électrique E . La réponse optique du matériau est considérée comme linéaire. Par contre, en présence d'une onde intense, la non-linéarité du matériau se traduit par l'existence d'une polarisation, fonction non-linéaire du champ électrique. La polarisation P est exprimée au moyen d'un développement en puissances du champ électrique E [1]:

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots) \quad (3.1)$$

avec ε_0 la permittivité du vide ;

$\chi^{(i)}$ les susceptibilités diélectriques d'ordre i .

Dans cette expression, le premier terme de ce développement $\chi^{(1)}$ représente la susceptibilité linéaire. Il est lié à l'indice de réfraction linéaire n_0 ($n_0 = 1 + \chi^{(1)} / 2$). Quant aux termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$, ils sont appelés susceptibilités non-linéaires d'ordre 2 et 3. La susceptibilité d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, n'induit aucune polarisation dans les matériaux isotropes optiquement, contrairement à la

susceptibilité d'ordre 3, $\chi^{(3)}$. Sachant que les verres sont des milieux isotropes et considérés comme des diélectriques parfaits, c'est ce terme $\chi^{(3)}$ qui sera à l'origine des premières non-linéarités. Dans ces matériaux amorphes, l'indice de réfraction non-linéaire n_2 est relié à la susceptibilité d'ordre 3 par la relation :

$$n_2 = \chi^{(3)} / 2 \quad (3.2)$$

On notera cependant que certains matériaux vitreux, dont les phosphates de niobium, soumis à un traitement de poling (polarisation thermique sous champ électrique) présentent une susceptibilité d'ordre 2 [2-3].

Parmi les matériaux vitreux qui présentent des propriétés optiques non-linéaires d'ordre 3, on peut citer les verres de phosphate contenant des ions de transition en configuration d^0 comme Ti^{4+} , Nb^{5+} [2, 4-6]. T. Cardinal [5, 7] a montré que ces verres phosphatés dopés aux ions Er^{3+} et Yb^{3+} présentent un fort potentiel pour les applications comme les amplificateurs [8]. Cardinal s'est intéressé au système vitreux $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)(95\text{NaPO}_3-5\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ pour leur stabilité chimique et leur forte susceptibilité d'ordre 3, $\chi^{(3)}$ [5]. La stabilité est apportée par l'oxyde de bore B_2O_3 [9] alors que l'oxyde de niobium augmente l'indice non-linéaire n_2 (cf. Figure 1).

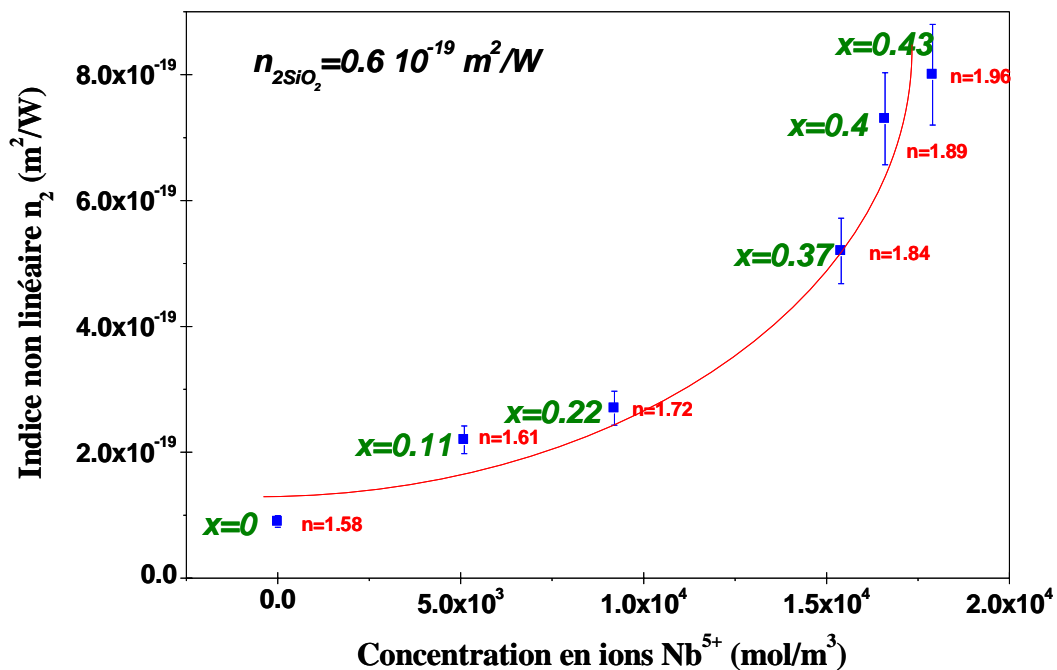


Figure 1: Indice non-linéaire en fonction du pourcentage molaire en Nb_2O_5 introduit dans la matrice $95\text{NaPO}_3-5\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Fargin *et al.* [10] ont montré sur ce même système que les valeurs $\chi^{(3)}$ étaient dépendantes de la structure du réseau vitreux et en particulier de l'environnement local des cations Nb^{5+} , qui sont à l'origine de cette non-linéarité. En effet, à partir de 30% molaire en Nb_2O_5 dans le système vitreux, une forte augmentation de $\chi^{(3)}$ est observée en raison d'un changement structural de ce réseau phosphaté entre 20 et 30% molaire de Nb_2O_5 (*cf.* Figure 1) [10].

Les propriétés optiques non-linéaires ont été observées sur d'autres systèmes vitreux phosphate à base d'oxyde de niobium, tel que les niobiophosphate de lithium [11] ou de barium [12]. Cependant, les verres de borophosphate de niobium sont préférés en raison de leur meilleure durabilité chimique. Rappelons que les verres de phosphate présentent une faible durabilité chimique et que celle-ci peut être augmentée par ajout de B_2O_3 [9]. Ces réseaux vitreux peuvent être également dopés par des ions de terres rares comme l'euporium Eu^{3+} , l'erbium Er^{3+} , l'ytterbium Yb^{3+} [8, 13-14]. L'insertion de ces terres rares permet l'amélioration de la réponse optique non-linéaire des verres de phosphate parce qu'elles induisent des spectres d'absorption et d'émission étroits, ainsi que des durées de vie plus longue [8].

Au regard des nombreuses applications potentielles de ces matériaux, notamment dans les domaines de la communication optique et des technologies laser, leur caractérisation structurale est utile pour comprendre l'origine de la non-linéarité. A ce jour, elle n'est pas complètement comprise et elle fait encore l'objet de nombreuses études. Néanmoins, on sait qu'elle provient de la polarisabilité de l'oxygène [15-19]. Ainsi, dans les verres de niobiophosphate, la polarisation de la liaison oxygène-niobium est supposée être la principale contribution de la réponse optique non-linéaire, due à la présence d'octaèdres NbO_6 distordus [2, 5, 10]. D'après la théorie des orbitales moléculaires introduite par Lines [20] pour les cristaux et étendue par Le boiteux [16] sur des verres de phosphate de sodium et des borophosphates, la réponse non-linéaire est dépendante de la distance Nb-O. La relation entre la structure locale et les propriétés optiques est complexe, mais la connaissance de cette structure est essentielle pour l'interprétation du caractère optique non-linéaire. La caractérisation structurale de ces verres de phosphate de niobium a déjà été effectuée à l'aide de nombreuses techniques spectroscopiques (infrarouge, Raman, EXAFS) [5, 11, 21-25] mais les études par Résonance Magnétique Nucléaire sont rares [8, 11]. La RMN du ^{31}P , du ^{11}B et très récemment de l' ^{17}O a été réalisée sur les verres $(1-x)\text{NaPO}_3-x\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [26-27]. Zeyer *et al.* ont pu distinguer les sites des oxygènes pontants (P-O-P, B-O-P et B-O-B) des oxygènes

non pontants (P-O-Na et B-O-Na) [26]. Les informations structurales apportées sur ces verres de borophosphate de sodium sont importantes, puisqu'elles pourront s'étendre au système $(1-x)[0.95\text{NaPO}_3-0.05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$. Ce dernier système a également été étudié par RMN du ^{31}P , du ^{11}B et du ^{93}Nb [8]. Toutefois, l'interprétation des spectres RMN de ces verres de borophosphate de niobium et de sodium était délicate en raison du chevauchement des nombreuses résonances. Il nous a donc semblé plus judicieux de se rapporter à un système binaire simplifié pour pouvoir corréler les propriétés optiques non-linéaires à la structure locale. Sachant que les ions Nb^{5+} sont à l'origine de la non-linéarité dans les matériaux amorphes, notre choix s'est porté sur le système $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$. Puisque les propriétés optiques sont liées à la polarisabilité de l'oxygène, la caractérisation par RMN de l'oxygène-17 des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ est donc utile pour sonder l'environnement local du noyau oxygène-17 et par conséquent des liaisons Nb-O. Ainsi, la caractérisation de ces liaisons Nb-O dans le réseau vitreux devrait nous permettre de relier leur évolution à celle des propriétés optiques non-linéaires.

La première partie de ce chapitre portera sur la caractérisation structurale des verres de niobiophosphate de sodium par une approche RMN multi-nucléaire. L'étude RMN du noyau phosphore-31 permettra de décrire le réseau vitreux phosphate. La RMN du niobium-93 confirmera la présence de différents sites niobium dans ces verres. Le rôle du sodium dans le réseau vitreux phosphate sera analysé par RMN du sodium-23. La RMN de l'oxygène-17 sera utilisée pour identifier et quantifier les différents environnements oxygènes. Cette partie du mémoire permettra d'appliquer les nouvelles méthodologies que nous avons développées : la méthode d'enrichissement isotopique en oxygène-17 sous H_2^{17}O vapeur sera employée pour étudier des composés cristallisés de référence ; le concept du SPAM appliqué aux méthodes de haute résolution pour les noyaux quadripolaires (3QMAS, STMAS) apportera une augmentation de la sensibilité des spectres de RMN de l' ^{17}O ; les expériences de découplage hétéronucléaire $\{^{93}\text{Nb}\} \ ^{31}\text{P}$ seront réalisées afin d'obtenir une meilleure résolution des spectres de RMN du ^{31}P sur les verres de niobiophosphate de sodium.

La seconde partie sera consacrée à l'établissement d'un modèle structural par la synthèse des résultats RMN de chacun des noyaux analysés. Les informations structurales obtenues à l'aide d'autres techniques spectroscopiques sur des verres de phosphate à base de Nb_2O_5 seront également utilisées. Enfin, les analyses XPS réalisées sur les verres de niobiophosphate de sodium confortera notre approche structurale.

I. Caractérisation structurale des verres de phosphate par RMN

I.1. Aspect bibliographique

Les verres à base d'oxyde de niobium ont été très peu étudiés par RMN. Les structures de verres de silicate de niobium ont été caractérisés par RMN du ^{29}Si et ^{27}Al . Bertolini *et al.* ont montré que l'introduction de Nb_2O_5 modifiait le réseau vitreux en formant des liaisons Si-O-Nb [28]. Concernant les verres de phosphate de niobium, Mazali a appliqué la RMN du ^{31}P au système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ [11] et a montré la présence majoritaire de sites Q^0 (orthophosphates) et Q^1 (pyrophosphates) dans ces verres. De même, il a confirmé le rôle du niobium comme formateur de réseau. Les verres du système $(1-x)[0.95\text{NaPO}_3-0.05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ont également été caractérisés par RMN du ^{31}P , laquelle a montré l'existence de sites Q^0 et Q^1 [8]. Petit a aussi enregistré des spectres de RMN du ^{11}B sur ce système vitreux. Ils ont permis de mettre en évidence, pour de forte concentration d'oxyde de niobium, la diminution progressive des atomes de bores en site tétraédrique. La RMN du ^{93}Nb et du ^{31}P a déjà été effectuée sur les verres que nous avons choisi d'étudier, c'est-à-dire du système $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ [8]. Cependant, leur interprétation a été limitée en raison notamment de leur faible résolution et du manque de composés cristallisés de référence pour les déplacements chimiques.

I.2. Synthèse des verres de niobiophosphate de sodium

Un des objectifs étant d'évoluer vers des verres moins riches en phosphore pour augmenter la proportion des sites oxygènes P-O-Nb et Nb-O-Nb, huit verres du système $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ avec $0 \leq x \leq 40$ ont été préparés. Nous nous sommes arrêtés à une concentration molaire en Nb_2O_5 de 40%, composition pour laquelle la limite de vitrification est proche (située vers les 45% molaire en Nb_2O_5).

Les verres non enrichis sont préparés à partir de Nb_2O_5 (99,99% Acros) et NaPO_3 (99,99% Merck). Ces réactifs sont portés à fusion dans un creuset en platine pendant 20 minutes entre 1100 et 1300°C, suivant la composition. Aucune perte de masse significative n'a été détectée durant la synthèse confortant ainsi la composition établie pour chacun des verres. Nous signalons que seul l'échantillon à 6% molaire de Nb_2O_5 a été dopé avec 0,1% en masse de Co_3O_4 afin de diminuer le temps de relaxation T_1 du phosphore-31, généralement très long pour ce noyau, pour l'enregistrement du spectre RMN-2QMAS du ^{31}P .

I.3. Étude par RMN du phosphore-31

I.3.1. Conditions expérimentales

Les spectres RMN-MAS de ^{31}P ($I=1/2$) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400 opérant à 9,4 T (fréquence de Larmor de 161,97 MHz), pour des fréquences de rotation de 10 kHz, sur une sonde 4 mm. La durée de l'impulsion a été de 1 μs ($\pi/9$) avec un temps de répétition de 60 s. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4) à 85%.

Le spectre RMN-2QMAS de ^{31}P a été enregistré à l'aide d'un spectromètre Bruker ASX100, avec une sonde 7 mm, utilisant un champ magnétique statique $B_0 = 2,34$ T (fréquence de Larmor de 40,53 MHz). La séquence Back-to-Back excitation-reconversion [29] et la méthode TPPI [30] ont été utilisées. La vitesse de rotation était de 7 kHz, conduisant à des temps d'incrément de 143 μs (= synchronisation du rotor) pour l'acquisition dans la dimension t_1 . 16 impulsions ($\pi/2$) de 3,5 μs ont permis d'exciter et de reconvertir la cohérence double quanta. Le temps de répétition était de 5 s et 16 accumulations ont été effectuées. 64 incréments (dans la dimension t_1) ont suffi pour enregistrer un signal complet. Sur le spectre

double-quanta, les déplacements chimiques des résonances sont notés δ_{MAS} et δ_{DQMAS} , correspondant respectivement aux axes MAS et DQ. Les notations $Q^{n,ij}_{(M)}$ sont employées [31] : n est le nombre d'oxygènes pontants du site PO_4 , i et j indiquent la nature des autres sites Q^n connectés à ces oxygènes pontants et (M) indique le cation compensateur de charge sur le site PO_4 .

I.3.2. Résultats

Les spectres RMN-MAS du phosphore-31 des différents verres du système $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ sont représentés sur la figure 2. La figure 2(a) montre les spectres complets, comprenant la partie isotrope et les bandes de rotation. La partie isotrope a été dilatée sur la figure 2(b).

➤ Pour $x = 0$, soit NaPO_3 , la résonance principale à -20 ppm est caractéristique des sites $Q^2(\text{Na})$ [32] ; la faible résonance à $+2$ ppm est, quant à elle, attribuée aux sites $Q^1(\text{Na})$. Cette dernière, qui indique un petit excès de Na_2O dans la composition du métaphosphate de sodium [33], est observée jusqu'à $x = 12$, au-delà, elle n'est plus visible car masquée par d'autres résonances.

➤ A 6% de Nb_2O_5 , une nouvelle résonance à -9 ppm attribuée aux sites $Q^1(\text{Nb}, \text{Na})$ apparaît, dont l'intensité augmente pour être maximale à $x = 20$. L'attribution des sites $Q^1(\text{Nb}, \text{Na})$ est justifiée d'après les spectres RMN-MAS du phosphore-31 couplés et non découplés avec le niobium-93, enregistrés sur des composés de référence de niobiophosphate (de sodium) cristallisés (*cf.* Chapitre 1, II.2.). Les phosphates de niobium cristallisés contenant des sites $Q^1(\text{Nb})$ sont quasi-inexistants et délicats à synthétiser contrairement aux composés contenant des sites $Q^0(\text{Nb})$. C'est la raison pour laquelle les niobiophosphates choisis comme matériaux de référence ne sont constitués que de sites Q^0 . Les déplacements chimiques déterminés pour les sites $Q^0(\text{Nb})$ et $Q^0(\text{Nb}, \text{Na})$ sont situés respectivement vers -25 et -10 ppm. Ainsi, la résonance à -9 ppm pourrait correspondre aux sites $Q^0(\text{Nb}, \text{Na})$. Cependant, le spectre RMN-MAS double-quanta du ^{31}P de ce verre (*cf.* Figure 3) indique la présence de sites Q^1 . La figure 3 montre une résonance principale sur la diagonale à $(-19; -38)$ ppm, laquelle est due aux sites Q^2 corrélés entre eux. Les deux autres résonances localisées hors diagonale à $(-8; -22)$ et $(-18; -22)$ ppm sont caractéristiques des groupes de fin de chaînes Q^1

connectés aux groupes Q^2 , ce qui justifie l'attribution de cette résonance aux sites $Q^1(\text{Nb}, \text{Na})$. La formation de sites Q^1 lors de l'introduction de Nb_2O_5 indique une dépolymérisation des chaînes NaPO_3 .

➤ Jusqu'à $x = 20$, alors que l'intensité des résonances $Q^2(\text{Na})$ diminue, l'intensité des sites $Q^1(\text{Nb}, \text{Na})$ augmente, confirmant la dépolymérisation du réseau phosphate.

➤ Pour $x \geq 20$, les résonances $Q^1(\text{Nb}, \text{Na})$ dominent les spectres de RMN au détriment des résonances $Q^2(\text{Na})$ devenues difficilement détectables. Cependant, pour $x = 30$ et 40 la largeur importante des spectres ainsi que leur déplacement vers les faibles champs suggèrent la présence d'une résonance supplémentaire. Celle-ci est confirmée en réalisant la déconvolution des spectres pour ces deux verres, avec un profil gaussien prenant en compte les distributions [34], et en imposant le déplacement chimique de la raie correspondant aux sites $Q^1(\text{Nb}, \text{Na})$ (cf. Figure 2(d)). Le résultat de ces décompositions indique que la bande dissymétrique peut contenir deux composantes : une première à -9 ppm (sites $Q^1(\text{Nb}, \text{Na})$) et une deuxième vers -3 ppm. Puisqu'on assiste à une décondensation des chaînes de métaphosphate lorsque la teneur en Nb_2O_5 augmente, la résonance à ~ -3 ppm est attribuée aux sites $Q^0(\text{Nb}, \text{Na})$.

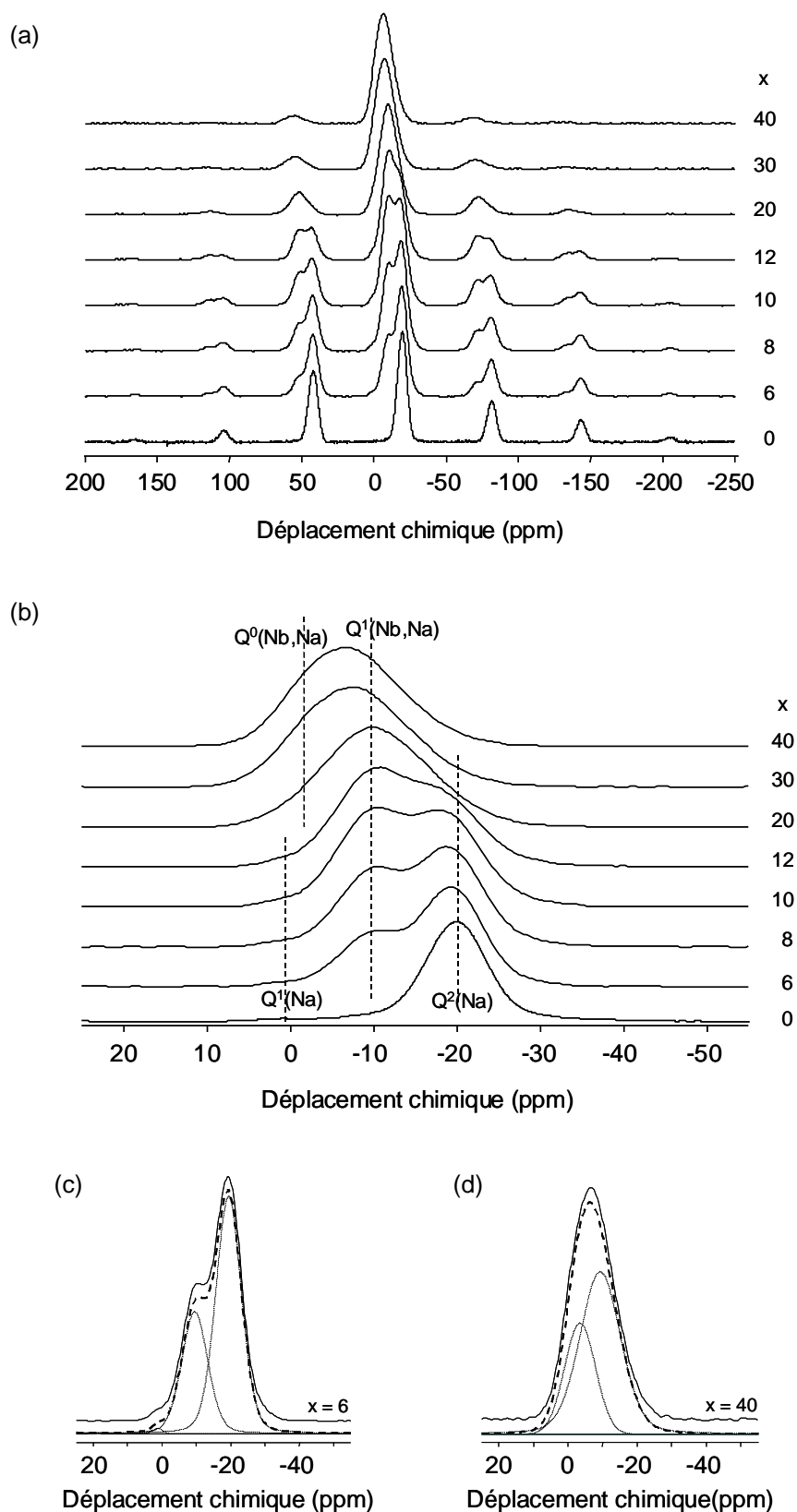


Figure 2: Spectres RMN-MAS du ^{31}P à 9,4 T (a et b) de verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$. Décomposition des spectres des verres pour (c) $x = 6$ (d) et $x = 40$. Traits en pointillés : spectres calculés ; traits continus : spectres expérimentaux. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 161,9 MHz avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz.

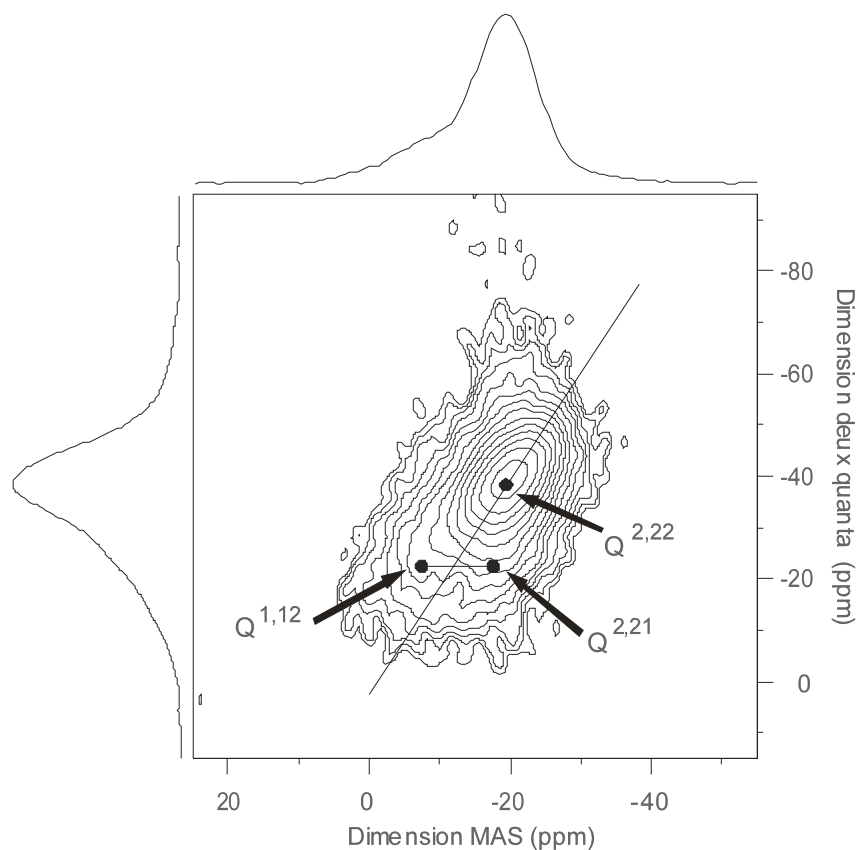


Figure 3: Spectre RMN-2QMAS du ^{31}P (2,34 T) du verre $6\text{Nb}_2\text{O}_5-94\text{NaPO}_3$. Spectre enregistré sur ASX100 Bruker à la fréquence de Larmor de 40,53 MHz avec une sonde 7 mm à la vitesse de rotation de 7 kHz.

Dans le chapitre 1, nous avons vu que les expériences de découplage hétéronucléaire $\{^{93}\text{Nb}\} ^{31}\text{P}$ effectuées sur des niobiophosphates (de sodium) cristallisés permettaient d'obtenir une meilleure résolution spectrale. Il était donc intéressant de réaliser ces expériences sur les verres étudiés et notamment pour les verres à haute concentration molaire de Nb_2O_5 ($x \geq 20$), lesquels présentent des résonances larges qui se chevauchent (*cf.* Figure 2). Les spectres RMN-MAS du phosphore-31 enregistrés avec (trait plein) et sans (trait en pointillé) découplage du niobium-93 du verre $30\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{NaPO}_3$ sont montrés sur la figure 4. Comme pour les composés cristallisés (*cf.* Chapitre 1), l'effet Bloch-Siegert est observé, conduisant à un déplacement de 1 ppm vers les bas champs pour le spectre de RMN du ^{31}P découplé au niobium-93. Toutefois, aucune amélioration n'est obtenue dans le cas des verres. Nous pouvons en conclure que la largeur est dominée par la distribution de déplacement chimique.

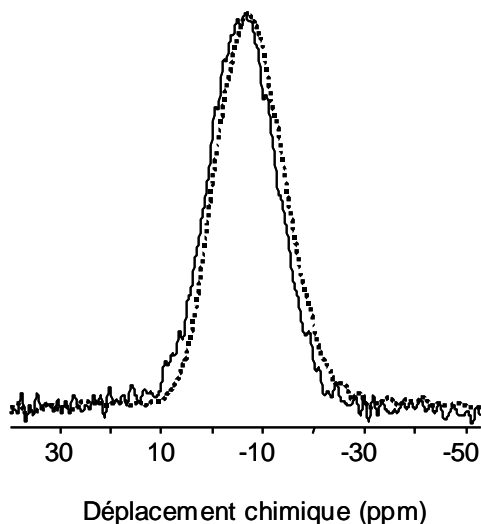


Figure 4: Spectres RMN-MAS du ^{31}P à 9,4 T découplé au niobium-93 (trait plein) et non découplé au niobium-93 (trait en pointillé) du verre $30\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{NaPO}_3$. Spectre enregistré sur AV400WB Bruker à la fréquence de Larmor de 161,9 MHz avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz.

Après avoir identifié les différentes espèces Q^n présentes dans le réseau vitreux, nous avons cherché à vérifier si la dissociation de Nb_2O_5 dans le fondu NaPO_3 était totale, comme c'est le cas pour beaucoup d'oxydes (ZnO [35], CdO [36], Al_2O_3 [37], Bi_2O_3 [38]). Pour cela, nous avons tracé un diagramme de distribution binaire, dans lequel les fractions des sites Q^n établies par décomposition des spectres RMN-MAS du ^{31}P de la figure 2 sont comparées avec les valeurs calculées, en supposant une dissociation totale et une distribution binaire des espèces Q^n , selon les équations suivantes :

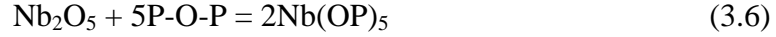
$$f(\text{Q}^2) = \frac{3,5-(\text{O}/\text{P})}{0,5} \times 100 \quad f(\text{Q}^1) = 100 - f(\text{Q}^2) \quad \text{pour } 3 \leq \text{O}/\text{P} \leq 3,5 \quad (3.3)$$

$$f(\text{Q}^1) = \frac{4-(\text{O}/\text{P})}{0,5} \times 100 \quad f(\text{Q}^0) = 100 - f(\text{Q}^1) \quad \text{pour } 3,5 \leq \text{O}/\text{P} \leq 4 \quad (3.4)$$

$$f(\text{Q}^0) = 100 \quad \text{pour } \text{O}/\text{P} \geq 4 \quad (3.5)$$

L'évolution des différentes espèces Q^n est traditionnellement tracée en fonction du rapport oxygène sur phosphore (O/P), ce qui permet de comparer des verres de compositions différentes. De plus, le rapport O/P permet de connaître le nombre d'oxygènes portés par un phosphore. Il est de 3 pour un métaphosphate, de 3,5 pour un pyrophosphate et de 4 pour un orthophosphate. La figure 5 montre que les valeurs calculées (traits continus) sont très

différentes des valeurs expérimentales (traits en pointillés) : ces dernières sont surestimées pour les sites Q^2 , tandis qu'elles sont sous-estimées pour les sites Q^1 et Q^0 . Cela signifie qu'une partie des atomes d'oxygène n'est pas impliquée dans la formation des liaisons P-O-Nb selon la réaction :



qui traduit la dépolymérisation du réseau phosphaté par ajout de Nb_2O_5 dans NaPO_3 . Ainsi, Nb_2O_5 ne se dissout pas complètement dans le fondu phosphate : cette dissolution partielle implique l'existence de liaisons Nb-O-Nb dans les verres.

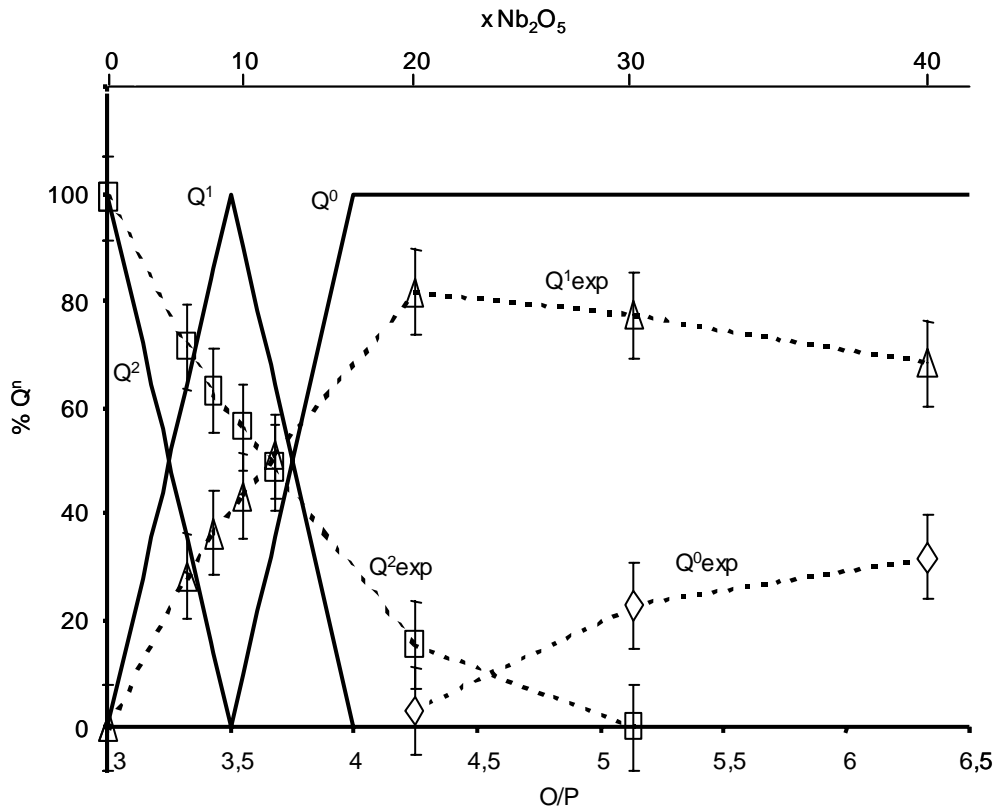


Figure 5: Fractions des sites Q^n en fonction du rapport O/P, établies par la déconvolution des spectres RMN-MAS du ^{31}P de la figure 2. Les lignes en pointillées correspondent aux données expérimentales ; les lignes continues correspondent aux valeurs calculées pour une dissociation totale et une distribution binaire des espèces Q^n .

I.3.3. Quantification

Quantifier, dans le réseau vitreux, la proportion des liaisons Nb-O-Nb ainsi que les liaisons P-O-Nb qui sont à l'origine des propriétés optiques non-linéaires dans les verres de niobiophosphate, est essentielle. La quantification des quatre types d'oxygènes (P-O-P, P-O-Na, P-O-Nb et Nb-O-Nb) à priori présents dans les verres étudiés est possible à l'aide des résultats obtenus par la RMN du phosphore-31.

La démarche s'effectue en plusieurs temps :

- Dénombrement des phosphores pour chaque espèce Q^n à partir de la composition du verre étudié et de la proportion des sites Q^n établie par décomposition du spectre de RMN du ^{31}P (*cf.* Figure 2) ;
- Dénombrement des oxygènes pontants (P-O-P) et des oxygènes non pontants (NBO), parmi lesquels sont distingués les P=O et les $\text{PO}^-(\text{Na},\text{Nb})$ sachant que pour un phosphore on a :
 - dans une espèce Q^0 : 1 P=O, 3 P-O $^-(\text{Na},\text{Nb})$;
 - dans une espèce Q^1 : 1 P=O, 2 P-O $^-(\text{Na},\text{Nb})$ et $\frac{1}{2}$ P-O-P ;
 - dans une espèce Q^2 : 1 P=O, 1 P-O $^-(\text{Na},\text{Nb})$ et 1 P-O-P ;
- Dénombrement des oxygènes Nb-O-Nb, obtenu par soustraction du nombre total d'oxygènes de la composition du système étudié par le nombre d'oxygènes calculé par addition des P-O-P, P=O et P-O $^-(\text{Na},\text{Nb})$;
- Dénombrement des oxygènes non pontants P-O ^-Na et P-O ^-Nb avec comme hypothèse que tous les sodiums sont liés au phosphore. Cette hypothèse est liée à P_2O_5 qui est plus acide que Nb_2O_5 (en termes d'oxoacidité), donc il aura plus tendance à capter les ions sodium pour former des sels de phosphate de sodium.

En exemple, nous avons réalisé cette quantification sur le verre $6\text{Nb}_2\text{O}_5-94\text{NaPO}_3$, composé de 29 et 71% d'espèces Q^1 et Q^2 respectivement (*cf.* Figure 5).

- D'après la composition du verre, on compte 94 atomes de phosphore (= 100%). Cela nous donne 27 phosphores en sites Q^1 (= 29% Q^1) et 67 phosphores en sites Q^2 (= 71% Q^2).
- Un site Q^1 correspond pour 1 atome de phosphore à 1 P=O, 2 P-O $^-(\text{Na},\text{Nb})$ et $\frac{1}{2}$ P-O-P soit pour 27 atomes de phosphore à 27 P=O, 54 P-O $^-(\text{Na},\text{Nb})$ et 13,5 P-O-P ;
- et un site Q^2 correspond pour un atome de phosphore à 1 P=O, 1 P-O $^-(\text{Na},\text{Nb})$ et 1 P-O-P soit pour 67 atomes de phosphore à 67 P=O, 67 P-O $^-(\text{Na},\text{Nb})$ et 67 P-O-P ;

La somme des différents types d'oxygènes donne 94 P=O, 121 P-O(Na,Nb) et 80,5 P-O-P, correspondant à un nombre total d'oxygènes de 295,5.

- Le verre à 6% molaire de Nb_2O_5 contient 312 oxygènes d'après sa composition. Précédemment, nous en avons dénombré 295,5. Ainsi, les 16,5 restants ($312-295,5$) sont liés uniquement à des atomes de niobium (liaisons Nb-O-Nb).
- On suppose que les 94 atomes de sodium présents dans le verre étudié sont tous liés au phosphore. Ainsi, nous avons 94 P-O-Na et 27 P-O-Nb ($121-94$). Cependant, les 94 oxygènes associés aux liaisons P=O sont également liés à des atomes de sodium et de niobium. Avec 29% de sites Q^1 et 71% de sites Q^2 , nous avons 1 P=O pour 1,29 $PO^-(\text{Na,Nb})$. On obtient alors un nombre d'oxygènes de 167 P-O-Na ($94+73$) et 48 P-O-Nb ($27+21$).
- Sur les 312 oxygènes (=100%), nous dénombrons 80,5 P-O-P (= 25,8%), 167 P-O-Na (= 53,5%), 48 P-O-Nb (= 15,4%) et 16,5 Nb-O-Nb (= 5,3%).

Les résultats de la quantification des différents sites oxygènes pour chacun des verres sont rassemblés dans le tableau 1, lequel est illustré sur la figure 6. Pour des teneurs croissantes en oxyde de niobium, les liaisons P-O-P ainsi que les liaisons P-O-Na sont de moins en moins importantes dans le réseau phosphaté au profit de l'apparition de liaisons P-O-Nb et Nb-O-Nb. Cependant, on peut remarquer qu'à partir de 30% molaire de Nb_2O_5 ces liaisons P-O-Nb commencent elles aussi à diminuer. L'augmentation progressive des espèces Q^0 au détriment des espèces Q^1 (cf. Figure 5) tout en ayant une réduction de tétraèdres de phosphore peut expliquer cette diminution observée pour les liaisons P-O-Nb. En effet, un orthophosphate (Q^0) est connecté à quatre niobiums, contre six pour un pyrophosphate (Q^1). Auparavant, la rupture des chaînes de métaphosphates favorisait la création des liaisons P-O-Nb. Ce n'est plus le cas lorsque la structure vitreuse est constituée uniquement de dimères $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ et de monomères PO_4^{3-} , et lorsque la concentration de Nb_2O_5 est de plus en plus faible. Ces résultats montrent que le réseau vitreux à partir de 20% molaire de Nb_2O_5 est structuré par le niobium puisque les sites Nb-O-Nb sont majoritaires aux sites P-O-P à cette composition (cf. Figure 6). Le niobium joue donc un rôle de formateur de réseau dans les verres de phosphate de sodium et principalement à 30% molaire de Nb_2O_5 d'après la figure 5 où les phosphates ne sont présents que sous la forme de sites Q^1 et Q^0 .

% Nb_2O_5	P-O-P ($\pm 0,2\%$)	P-O \cdot (Na,Nb) ($\pm 0,4\%$)	P-O-Na ($\pm 0,2\%$)	P-O-Nb ($\pm 0,2\%$)	Nb-O-Nb ($\pm 0,3\%$)
0	33,3	66,6	66,6	0	0
6	25,8	68,9	53,5	15,4	5,3
8	23,7	69,0	50,3	18,7	7,3
10	22,0	68,6	47,6	21,0	9,4
12	20,2	68,2	45,1	23,1	11,6
20	13,2	67,7	36,0	31,7	19,1
30	7,5	62,8	28,1	34,7	29,7
40	5,3	52,6	22,6	30,0	42,1

Tableau 1: Quantification des différents types d'oxygènes présents dans les verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$, obtenue des fractions des sites Q^n de la figure 2.

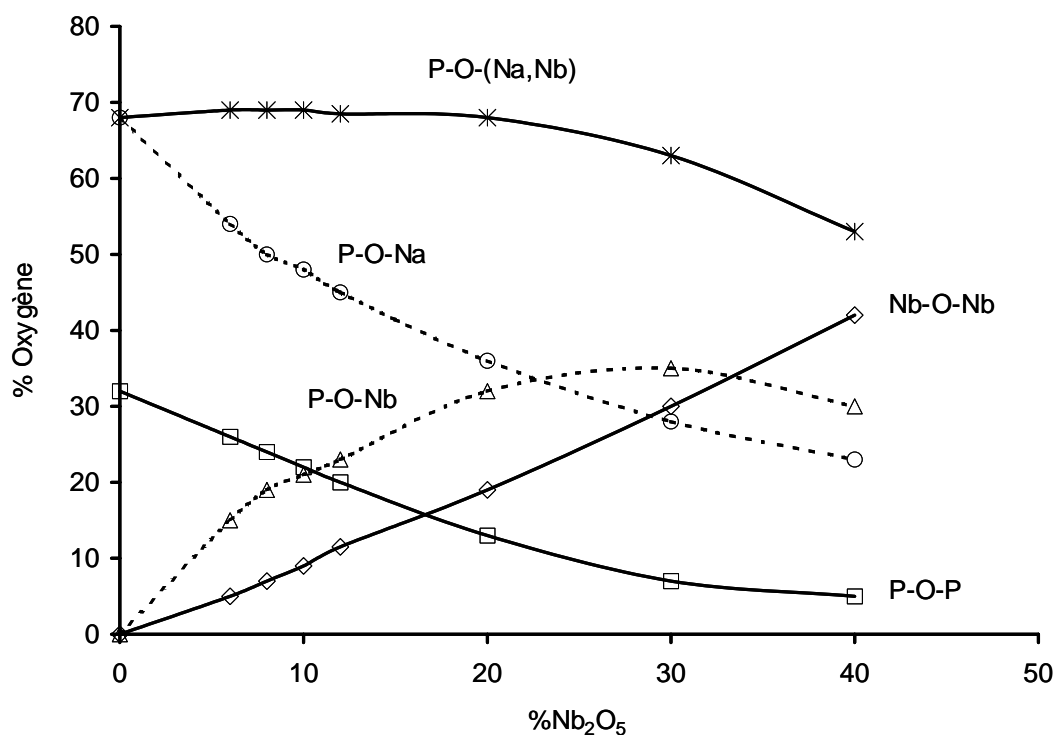


Figure 6: Représentation schématique de la proportion des différents types d'oxygènes des verres du système $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ calculée à partir des données de la RMN du ^{31}P . Les lignes en pointillées correspondent aux sites P-O-Na et P-O-Nb dont la somme des deux correspond aux sites P-O-(Na,Nb) ; les lignes continues correspondent aux oxygènes pontants P-O-P et non pontants P-O-(Na,Nb) et Nb-O-Nb.

I.4. Étude par RMN du niobium-93

Le niobium-93 est un noyau quadripolaire de spin élevé ($I = 9/2$) caractérisé par un moment quadripolaire relativement important ($-0,22 \text{ H } 10^{-28} \text{ m}^2$). Ainsi, les spectres de RMN du ^{93}Nb sont dominés par l'interaction quadripolaire et la résonance de la transition centrale ($-1/2 +1/2$) peut être extrêmement large, faisant du niobium-93 un noyau difficile à étudier. C'est l'une des raisons qui explique le peu de données bibliographiques concernant la RMN du niobium-93 à l'état solide. Elle a été utilisée sur des composés notamment pour tester l'efficacité de certaines méthodes de RMN comme le MAS [39], le MQMAS [40]. Les spectres de RMN en ^{93}Nb de niobates peuvent également être employés pour l'amélioration de programmes de modélisation [34]. La RMN du niobium-93 est aussi utilisée pour la caractérisation structurale de composés niobates. Prasad *et al.* [41] ont déterminé le déplacement chimique isotrope δ_{iso} et le produit quadripolaire P_Q de plusieurs niobates cristallisés en utilisant les techniques MAS, DAS, MQMAS et des expériences de nutation à deux dimensions. Le déplacement chimique isotrope de niobates alcalins (Li, Na et K), dont le produit quadripolaire est de l'ordre de 23 MHz, est situé vers $-1000, -1050$ ppm [41-43]. Les niobates de plomb (et de magnésium) ont un P_Q compris entre 13,6 et 26,8 MHz et leur déplacement chimique isotrope est compris entre -951 et -1150 ppm [41]. D'autres niobates cristallisés [44-50] mais aussi un verre de niobate à base d'oxydes de tellure et de potassium de composition $(\text{K}_2\text{O})_{15}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{15}(\text{TeO}_2)_{70}$ [51] ont été étudiés par RMN du ^{93}Nb .

L'ensemble de ces travaux ne concerne essentiellement que des composés cristallins. L'étude de matériaux vitreux va engendrer des élargissements supplémentaires des résonances sur les spectres de RMN, dus aux distributions de déplacement chimique propre aux matériaux amorphes. L'interprétation de ces spectres sera par conséquent plus difficile. Néanmoins, il était important pour nous de distinguer les différents environnements des atomes de niobium présents dans nos verres de niobiophosphate de sodium.

I.4.1. Conditions expérimentales

Les spectres de RMN du niobium-93 ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker aux champs magnétiques B_0 de 9,4 T (AV400WB), 11,7 T (AV500WB) et de 18,8 T (AV800SB) pour des fréquences de Larmor respectives de 97,9, 122,4 et 195,6 MHz. L'observation du niobium-93 requiert l'emploi de hauts champs magnétiques afin de gagner en résolution et en sensibilité car l'élargissement quadripolaire au 2nd ordre est inversement proportionnel à B_0 . Cependant, ce noyau présente une forte anisotropie de déplacement chimique (CSA) qui peut s'étendre sur 4000 ppm d'où l'intérêt également d'utiliser des champs magnétiques modérés car le CSA est proportionnel à B_0 .

Spectres RMN-Echo MAS de ^{93}Nb des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$: L'expérience utilise une séquence d'écho $90^\circ - \tau_2 - 180^\circ$. La vitesse de rotation était de 15 kHz sur une sonde 4 mm à un champ magnétique B_0 de 9,4 T, tandis qu'elle était de 33,333 kHz sur une sonde 2,5 mm à $B_0 = 18,8$ T. La durée de la première impulsion radiofréquence, pour les spectres enregistrés à 9,4 et 18,8 T, était respectivement de 0,7 et 9 μs ; le délai τ_2 séparant les deux impulsions RF était respectivement de 64 et 46 μs . Le temps de répétition était de 0,1 s à 9,4 T et 0,25 s à 18,8 T. Le temps d'acquisition pour un spectre enregistré à 9,4 T était d'environ 4 h contre deux fois moins pour ceux enregistrés à 18,8 T. LiNbO_3 a été choisi comme référence secondaire de déplacement chimique ($\delta = -1025$ ppm).

Spectres RMN-Echo MAS et MAS de ^{93}Nb des matériaux cristallisés : Le nombre d'acquisition varie énormément selon l'échantillon, c'est pourquoi il sera inscrit sous les spectres correspondants. C'est la séquence d'écho $90^\circ - \tau_2 - 180^\circ$ qui a été à chaque fois utilisée quelque soit le champ magnétique.

- à 9,4 T suivant la vitesse de rotation, la sonde utilisée était une 4 mm ($\nu_r = 10$ à 15 kHz) ou une 2,5 mm ($\nu_r = 25$ à 28 kHz). La durée τ_2 était de 96 μs et la durée de l'impulsion $\pi/2$ était de 2,9 μs .

- à 11,7 T les expériences de RMN étaient réalisées avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 33,333 kHz. 4 μs était la durée de la première impulsion RF avec un délai de 24 μs pour séparer les deux impulsions.

- à 18,8 T la sonde employée était une 2,5 mm et la vitesse de rotation était de 33,333 kHz. Le délai de la première impulsion était de 9 μs et le délai τ_2 était de 46 μs .

I.4.2. Résultats

A) Spectres de composés cristallisés de référence

Comme peu de données ont été publiées sur les déplacements chimiques du niobium-93 et aucune pour les phosphates de niobium, nous avons préparé des composés de référence niobiophosphates et enregistré leurs spectres. Dans ces composés cristallins, le niobium est dans l'état d'oxydation +V et il a une coordinence de 6 car il adopte généralement cet état dans les cristaux (aussi bien dans les phosphates [52] que dans les niobates [41]) et les verres [5, 24, 53]). Le réseau niobate est alors uniquement constitué d'octaèdres NbO_6 plus ou moins distordus. Cependant, dans un réseau mixte phosphate-niobate, la connexion entre les tétraèdres de phosphore (PO_4) et les octaèdres de niobium (NbO_6) est variée et les environnements du niobium peuvent être regroupés en trois catégories :

- sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$
 - sites $\text{Nb}(\text{OP})_6$
 - sites $\text{Nb}(\text{OP})_{6-x}(\text{ONb})_x$
- } reliés par les arêtes et/ou sommets

Grâce à ces composés de référence, nous pourrions ainsi obtenir des informations structurales dans nos verres de niobiophosphate à partir du déplacement chimique apparent (ou observé). Rappelons que le déplacement chimique apparent est différent du déplacement chimique réel (ou isotrope) dans le cas d'un noyau quadripolaire. L'enregistrement de spectres RMN-MQMAS nous aurait permis d'obtenir le déplacement chimique réel, ainsi que la constante quadripolaire C_Q (cf. Chapitre 1). Cependant, nous ne l'avons pas fait en raison du temps d'acquisition trop long pour certains composés. De plus, cette technique a des limites. En effet, l'efficacité de l'excitation et de la reconversion des cohérences multi-quanta est fortement dépendante de la fréquence quadripolaire. Or, le moment quadripolaire élevé du niobium engendre des fréquences quadripolaires élevées. Ainsi, la méthode MQMAS sera beaucoup moins efficace que lorsqu'elle est utilisée avec un noyau de nombre de spin bas ($I \leq 5/2$) qui ont des moments quadripolaires beaucoup plus faibles. De même, si les résonances ont des constantes de couplages trop importantes (> 30 MHz), la méthode MQMAS sera incapable de les détecter [54].

Les spectres de RMN du ^{93}Nb des niobiophosphates cristallisés, choisis comme matériaux de référence, sont présentés ci-après et reliés aux environnements du niobium. Certains des spectres de ces matériaux de référence ont été enregistrés à plusieurs champs magnétiques et pour la plupart, il a été nécessaire d'enregistrer les spectres de RMN du niobium-93 à différentes vitesses de rotation pour pouvoir identifier les résonances isotropes, difficiles à discerner des bandes de rotation.

Nous avons synthétisé tous les cristaux et les spectres sont présentés ci-après. Les conditions de synthèse, les structures et les données cristallographiques sont reportées en annexe. Nous rappelons toutefois pour chacun d'eux le nombre de sites niobium attendus et nous montrerons également schématiquement les environnements dans ces composés cristallins.

(a) Les sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$

Les octaèdres de niobium reliés uniquement entre eux par les sommets sont à distinguer de ceux reliés à la fois par les sommets et les arêtes.

➤ Sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$ reliés par les sommets

Etude du composé cristallisé NaNbO_3 :

Cristallographiquement, le composé NaNbO_3 ne possède qu'un site niobium. Il est constitué uniquement de liaisons Nb-O-Nb puisque sa structure est un ensemble d'octaèdres de niobium reliés entre eux par les sommets (*cf.* Figure 7(a)). La résonance isotrope du spectre RMN-Echo MAS du niobium-93 est localisée à -1050 ± 5 ppm (*cf.* Figure 7(b)).

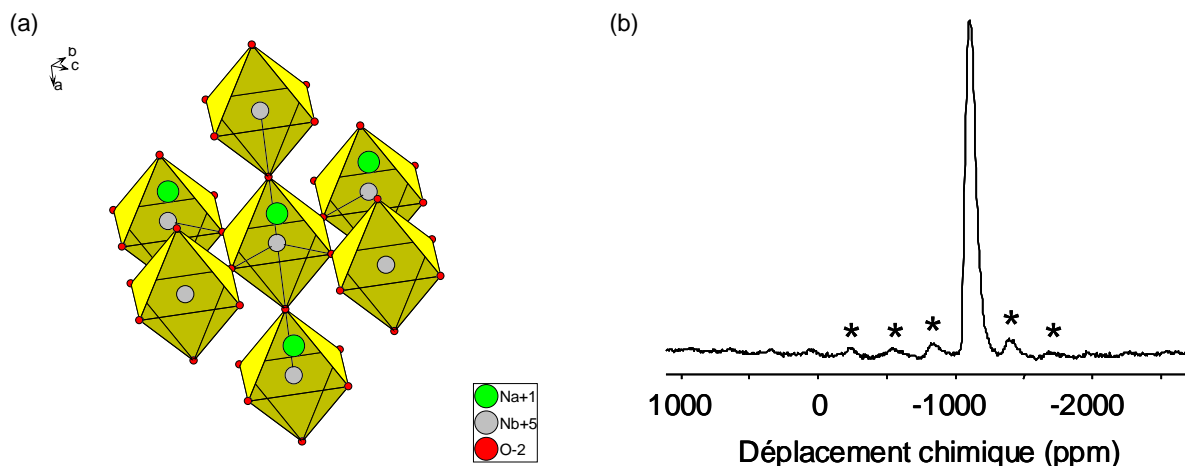


Figure 7: (a) Environnement du niobium (b) et spectre RMN-Echo MAS du ^{93}Nb du composé cristallin NaNbO_3 . Spectre enregistré sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 97,9 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 28 kHz. Le nombre d'accumulation était de 2048. Les astérisques indiquent les bandes de rotation.

Etude du composé cristallisé $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$:

Le composé $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ possède deux sites niobium avec un environnement similaire. Seuls, les angles et longueurs de liaisons diffèrent. La figure 8(a) montre l'environnement du niobium noté Nb1. Bien que le spectre RMN-Echo MAS du ^{93}Nb ait été enregistré à 18,8 T, les deux sites niobium ne sont pas résolus. Prasad *et al.* [41] avaient rencontrés les mêmes problèmes lors de leur étude sur des niobates de plomb cristallisés. En effet, le nombre de sites niobium observés sur les spectres RMN-Echo MAS du niobium-93 enregistrés à 9,4 T de ces composés était toujours inférieur à celui déterminé par diffraction des rayons X. Ainsi, sur les 10 sites niobium attendus, seuls deux ont été détectés par RMN pour le niobate cristallisé $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$. De plus, un spectre RMN-3QMAS du ^{93}Nb enregistré sur le composé $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ a permis uniquement de discerner facilement ces deux sites niobium. Les huit autres n'étaient toujours pas observables [41]. Le déplacement chimique observé pour $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ est de -1180 ± 7 ppm (*cf.* Figure 8(b)).

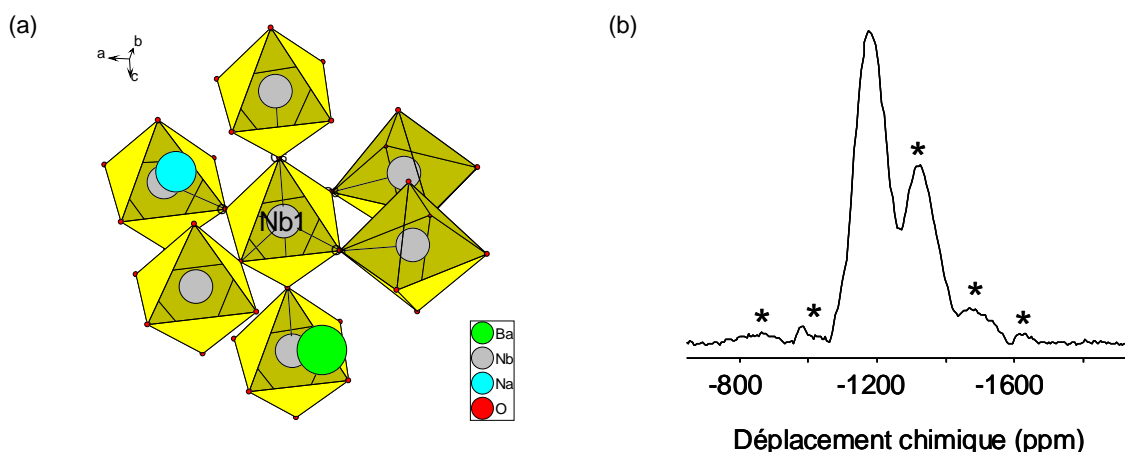


Figure 8: (a) Environnement du niobium (b) et spectre RMN-Echo MAS du ^{93}Nb du composé cristallin $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Spectre enregistré sur AV800SB à la fréquence de Larmor de et 195,6 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 28 kHz. Le nombre d'accumulation est de 2400. Les astérisques indiquent les bandes de rotation.

Les déplacements chimiques isotropes des composés cristallins LiNbO_3 , KNbO_3 , $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ et $\text{Pb}_{1,83}\text{Nb}_{1,71}\text{Mg}_{0,21}\text{O}_{6,39}$, dont la structure est constituée uniquement de sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$ reliés par les sommets, sont compris entre -951 et -1050 ppm [41-43].

➤ Sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$ reliés à la fois par les sommets et les arêtes

Etude du composé cristallisé $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$:

Quinze sites cristallographiques pour le niobium sont répertoriés dans l'oxyde de niobium Nb_2O_5 dans sa forme haute température ($\text{H-Nb}_2\text{O}_5$). Dans cette structure, certains octaèdres de niobium sont reliés entre eux par les sommets et d'autres par les sommets et les arêtes. La figure 9 montre deux exemples de connexion possible entre ces octaèdres. Les treize autres sites niobium ont un environnement similaire à ceux représentés sur la figure 9, la principale différence réside dans les angles et longueurs de liaisons et au nombre d'arêtes partagées. Comme pour les niobates étudiés précédemment (octaèdres de niobium reliés uniquement par les sommets), la RMN du niobium-93 ne permet pas de distinguer les différents sites niobium reliés uniquement par les sommets et pour ce matériau reliés aussi uniquement par les arêtes. De plus, elle n'est pas capable non plus de discerner les sites reliés par les arêtes de ceux

reliés par les sommets. C'est pourquoi le spectre RMN-Echo MAS du niobium-93 ne présente qu'une seule résonance à -1230 ± 5 ppm (*cf.* Figure 10).

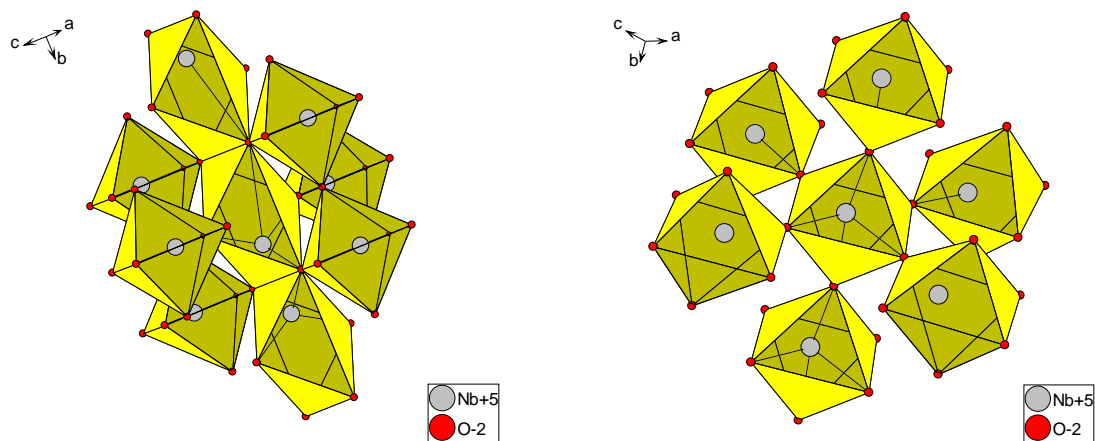


Figure 9: Deux exemples d'environnements du niobium dans le composé cristallin $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

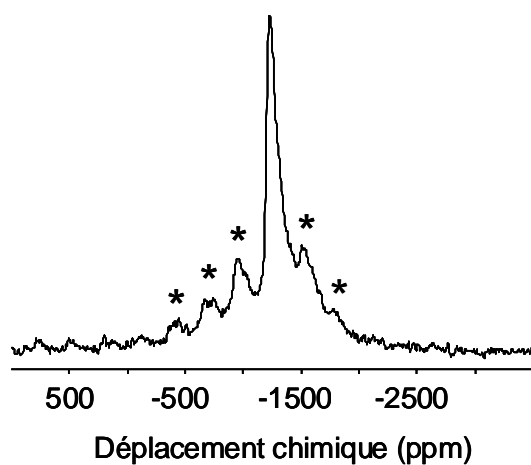


Figure 10: Spectre RMN-Echo MAS du ^{93}Nb du composé cristallin $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Spectre enregistré sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 97,9 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 28 kHz. Le nombre d'accumulation était de 2048. Les astérisques indiquent les bandes de rotation.

Étude du composé cristallisé $\text{Cs}_4\text{Nb}_{11}\text{O}_{30}$:

Il possède trois sites niobium différents. Les environnements des niobiums notés Nb2 et Nb3 sont similaires (sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$ reliés par les sommets), tandis que le niobium noté Nb1 correspond à des sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$ reliés par les sommets et les arêtes (*cf.* Figure 11). Comme pour le spectre RMN-Echo MAS du niobium-93 du composé $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, celui du composé $\text{Cs}_4\text{Nb}_{11}\text{O}_{30}$ montre une seule résonance localisée à -1080 ± 2 ppm (*cf.* Figure 12).

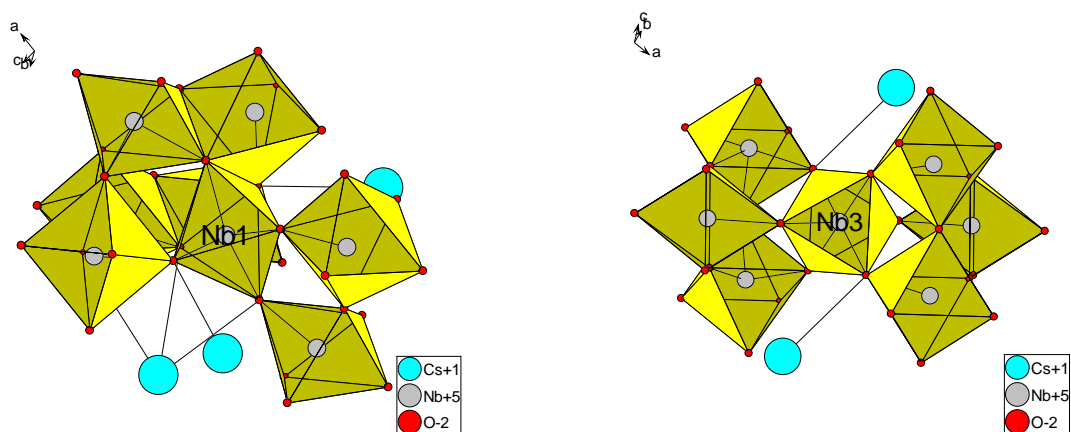


Figure 11: Environnements des niobiums notés Nb1 et Nb3 dans le composé cristallin $\text{CsNb}_{11}\text{P}_{30}$.

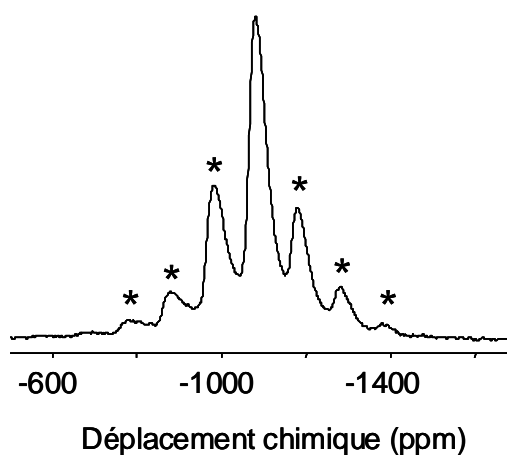


Figure 12: Spectre RMN-Echo MAS du ^{93}Nb du composé cristallin $\text{CsNb}_{11}\text{O}_{30}$. Spectre enregistré sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 97,9 MHz avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz. Le nombre d'accumulation est de 512. Les astérisques indiquent les bandes de rotation.

Prasad *et al.* ont enregistré le spectre RMN-Echo MAS du ^{93}Nb de PbNb_2O_6 cristallisé et ils ont déterminé le déplacement chimique isotrope de ce niobate à -1113 ppm [41].

(b) Les sites $\text{Nb}(\text{OP})_6$

Lorsque les octaèdres de niobium sont entourés exclusivement de tétraèdres de phosphate, ceux-ci ne sont reliés que par les sommets.

Étude du composé cristallisé $\text{Nb}_3(\text{NbO})_2(\text{PO}_4)_7$:

Les trois sites cristallographiques pour le niobium dans ce composé sont semblables. L'environnement pour le niobium noté Nb1 est représenté sur la figure 13(a). Le spectre RMN-Echo MAS du niobium-93 montre une unique résonance à -1640 ± 10 ppm (cf. Figure 13(b)). Une fois de plus, les différents sites niobium ne sont pas résolus. On notera une grande différence de déplacement chimique par rapport aux autres composés.

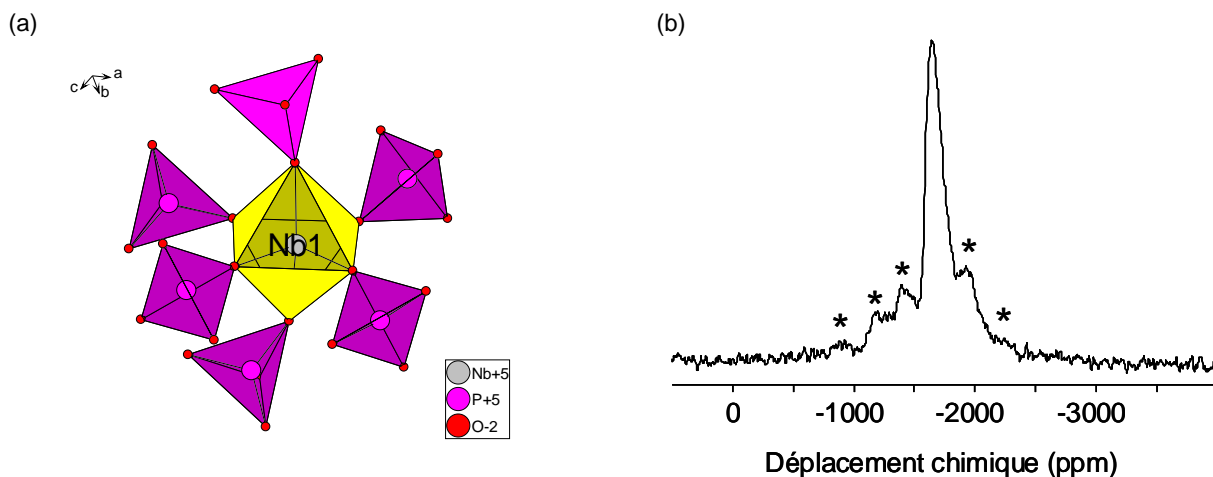


Figure 13: (a) Environnement du niobium (b) et spectre RMN-Echo MAS du ^{93}Nb du composé cristallin $\text{Nb}_3(\text{NbO})_2(\text{PO}_4)_7$. Spectre enregistré sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 97,9 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 26 kHz. Le nombre d'accumulation est de 4096. Les astérisques indiquent les bandes de rotation.

(c) Les sites $\text{Nb}(\text{OP})_{6-x}(\text{ONb})_x$ *Étude du composé cristallisé $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$:*

Les trois environnements du niobium dans le matériau $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ sont légèrement différents : le niobium noté Nb1 correspond à des sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$ reliés par les sommets avec une multiplicité de 2 (cf. Figure 14(a)); les niobiums notés Nb2 et Nb3 correspondent

respectivement aux sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$ et $\text{Nb}(\text{OP})_1(\text{ONb})_5$ reliés à la fois par les sommets et les arêtes, tous deux avec une multiplicité de 8 (cf. Figure 14(b et c)). Une seule résonance est visualisée à -1355 ± 4 ppm (cf. Figure 15). Nous aurions pu nous attendre à ce que la résonance attribuée au site Nb3 soit séparée des deux autres puisque ce site Nb3 est lié à un tétraèdre de phosphore.

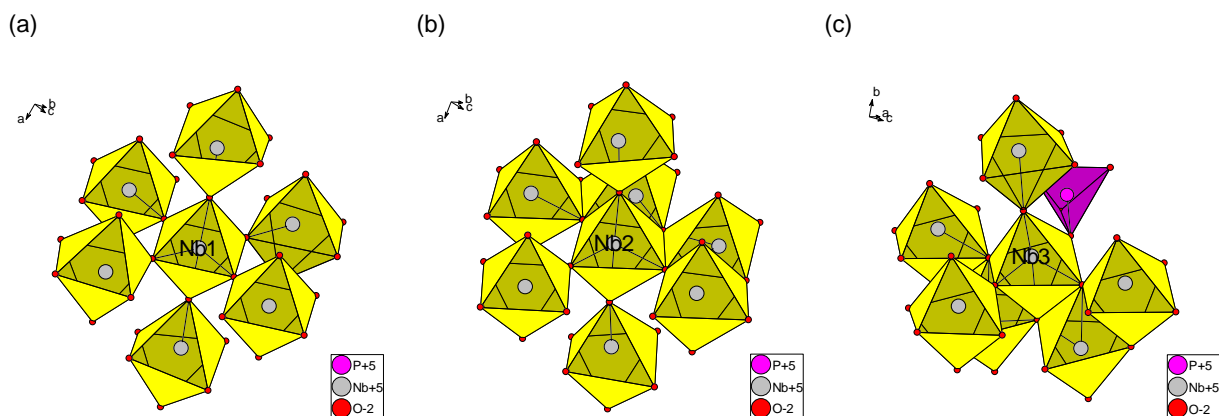


Figure 14: Environnements des trois sites niobiums dans le composé cristallin $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$.

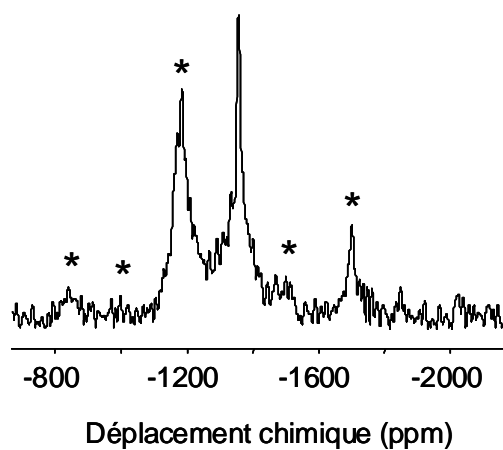


Figure 15: Spectre RMN-MAS du ^{93}Nb du composé cristallin $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$. Spectre enregistré sur AV800SB à la fréquence de Larmor de 195,6 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 33,333 kHz. Le nombre d'accumulation est de 640. Les astérisques indiquent les bandes de rotation.

Étude du composé cristallisé NbPO_5 :

Un seul site niobium est présent dans le composé phosphate NbPO_5 et son environnement correspond à des sites $\text{Nb}(\text{OP})_4(\text{ONb})_2$ reliés par les sommets (*cf.* Figure 16 (a)). La résonance isotrope du spectre RMN-Echo MAS du niobium-93 est située à -1330 ± 5 ppm (*cf.* Figure 16 (b)). On remarquera que les raies de résonances sont étroites traduisant une valeur de constante quadripolaire C_Q peu élevée. De même, nous pouvons remarquer que ce spectre présente de nombreuses bandes de rotation signifiant une anisotropie de déplacement chimique (CSA) importante.

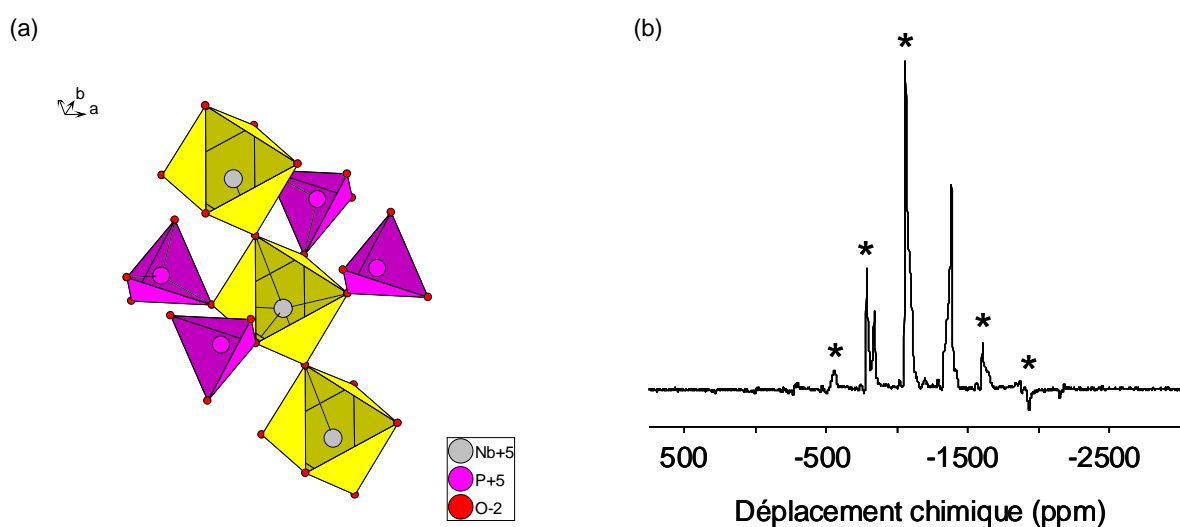


Figure 16: (a) Environnement du niobium (b) et spectre RMN-Echo MAS du ^{93}Nb du composé cristallin NbPO_5 . Spectre enregistré sur AV500WB à la fréquence de Larmor de 122,4 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 33,333 kHz. Le nombre d'accumulation est de 28 800. Les astérisques indiquent les bandes de rotation.

Étude du composé cristallisé $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$:

La figure 17 montre trois des quatre environnements du niobium dans le composé $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$. Le point commun de ces quatre environnements est qu'ils sont connectés au moins à un tétraèdre PO_4 . En effet, les niobiums notés Nb3, Nb1, Nb2 et Nb4 (figure non montrée pour Nb4 car similaire à celle de Nb2) sont liés respectivement à 1, 2, 3 et 3 tétraèdres de phosphore. Les sites correspondants, c'est à dire les sites $\text{Nb}(\text{OP})_1(\text{ONb})_5$ avec une multiplicité de 8, $\text{Nb}(\text{OP})_2(\text{ONb})_4$ avec une multiplicité de 2 et $\text{Nb}(\text{OP})_3(\text{ONb})_3$ avec une

multiplicité de 8, sont tous reliés par les sommets. Une seule résonance est visible sur le spectre RMN-Echo MAS du niobium-93 à -1400 ± 20 ppm (*cf.* Figure 18).

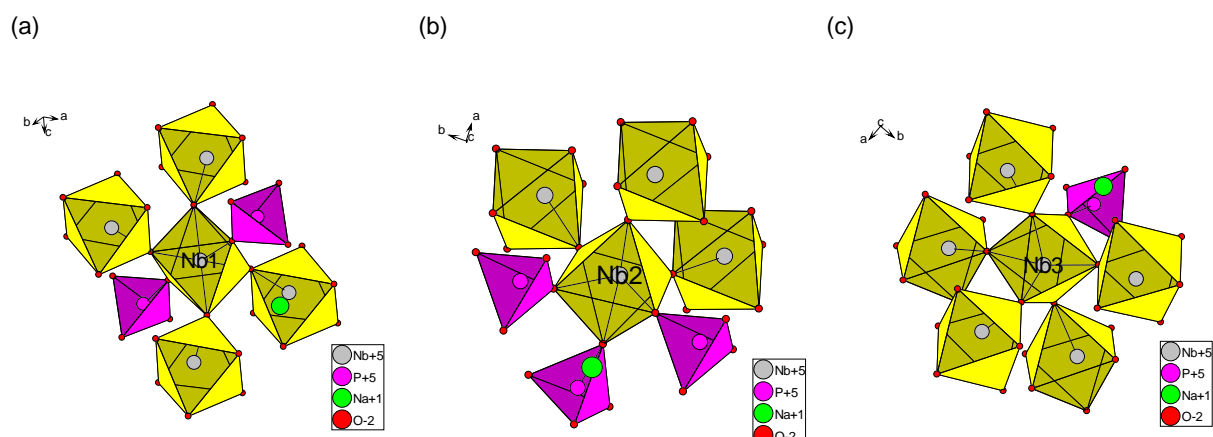


Figure 17: Environnements du niobium dans le composé cristallin $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$.

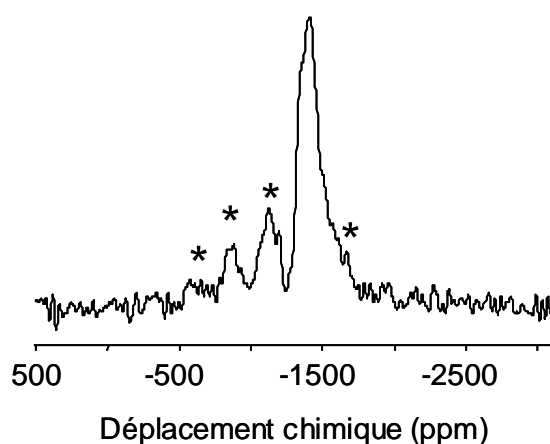


Figure 18: Spectre RMN-Echo MAS du ^{93}Nb du composé cristallin $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$. Spectre enregistré sur AV500WB à la fréquence de Larmor de 122,4 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 33,333 kHz. Le nombre d'accumulation était de 2048. Les astérisques indiquent les bandes de rotation.

Etude du composé cristallisé $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$:

Comme pour le composé $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$, les quatre environnements du niobium sont connectés à un ou trois tétraèdres PO_4 et les sites $\text{Nb}(\text{OP})_1(\text{ONb})_5$ des niobiums notés Nb2 et Nb3 (*cf.* Figure 19(b)) ou $\text{Nb}(\text{OP})_3(\text{ONb})_3$ des niobiums notés Nb1 et Nb4 (*cf.* Figure 19(a et c)) sont reliés uniquement par les sommets. Le spectre RMN-Echo MAS du niobium-93 de la figure

20(a) montre une seule résonance située entre -1360 ± 25 ppm. Nous avons enregistré un spectre 3QMAS-SPAM du ^{93}Nb (cf. Figure 20(b)). Néanmoins, seuls deux sites niobium sur les quatre attendus sont résolus dans la dimension isotrope. Les paramètres quadripolaires déduits des équations 1.34 et 1.39 donnent les résultats suivants :

- site noté A : $\delta_{\text{CS}} = -1340$ ppm et $P_{\text{Q}} \sim 32$ MHz
- site noté B : $\delta_{\text{CS}} = -1307$ ppm et $P_{\text{Q}} \sim 28$ MHz

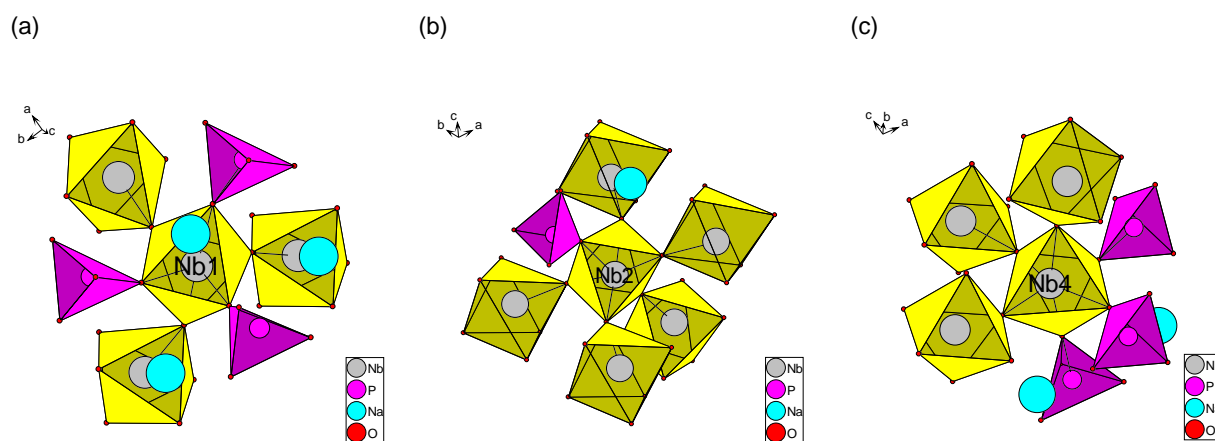


Figure 19: Environnements du niobium dans le composé cristallin $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$.

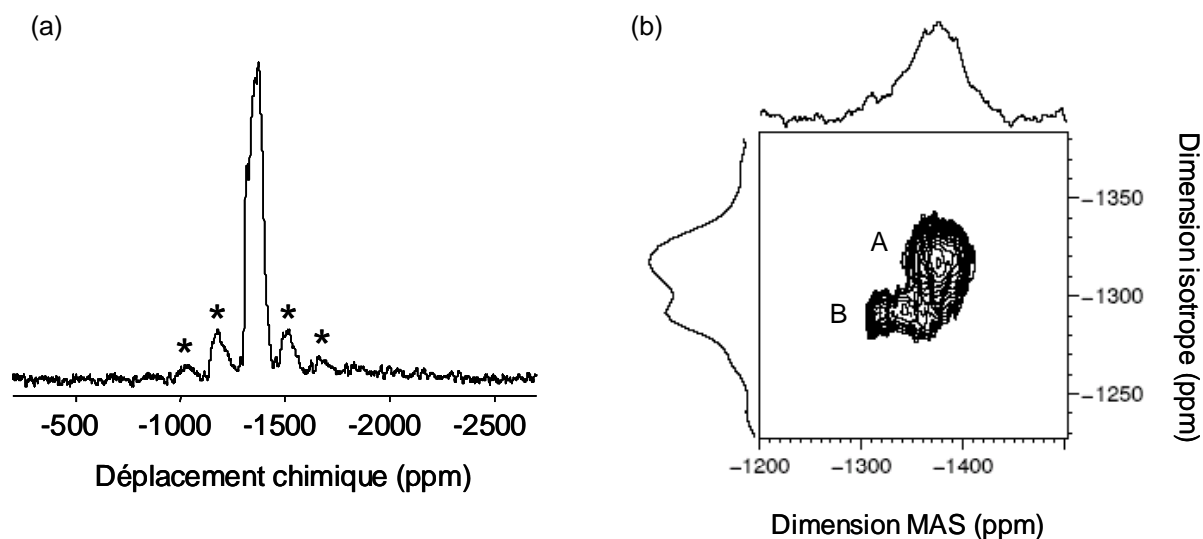


Figure 20: Spectres (a) RMN-Echo MAS (b) et 3QMAS-SPAM du ^{93}Nb du composé cristallin $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$. Spectres enregistrés sur AV800SB à la fréquence de Larmor de 195,6 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 33,333 kHz. Les astérisques indiquent les bandes de rotation.

Le tableau 2 synthétise les résultats concernant les déplacements chimiques des références cristallines, déduits des spectres de RMN du niobium-93.

Sites	Déplacement chimique (ppm)
$\text{Nb}(\text{OP})_6$ sommets	≈ -1600
$\text{Nb}(\text{OP})_{6-x}(\text{ONb})_x$ sommets	≈ -1300 à -1400
$\text{Nb}(\text{OP})_{6-x}(\text{ONb})_x$ sommets et arêtes	≈ -1300 à -1400
$\text{Nb}(\text{ONb})_6$ sommets	≈ -1000 à -1150
$\text{Nb}(\text{ONb})_6$ sommets et arêtes	≈ -1100 à -1250

Tableau 2: Plage de déplacements chimiques isotropes selon le type de sites rencontrés dans des composés niobiophosphate de référence.

Les octaèdres de niobium liés uniquement à des tétraèdres PO_4 ou à des octaèdres NbO_6 présentent des valeurs extrêmes de déplacement chimique, avec respectivement ≈ -1600 et ≈ -1100 ppm. Les valeurs intermédiaires de déplacement chimique correspondent à des octaèdres de niobium connectés à la fois à des PO_4 et des NbO_6 . Même si les sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$ reliés uniquement par les sommets n'ont pas pu être distingués de ceux reliés à la fois par les sommets et les arêtes, nous avons pu toutefois observer un léger décalage au niveau des déplacements chimiques (*cf.* Tableau 2). Nous pouvons faire la même remarque concernant les sites $\text{Nb}(\text{OP})_{6-x}(\text{ONb})_x$. Ainsi, le passage de sites $\text{Nb}(\text{OP})_6$ sommets, à $\text{Nb}(\text{OP})_{6-x}(\text{ONb})_x$ arêtes et/ou sommets et à $\text{Nb}(\text{ONb})_6$ arêtes et/ou sommets sera suivi d'une augmentation du déplacement chimique (déplacement vers les valeurs positives), reflétant le déblindage de l'atome de niobium.

B) Spectres RMN du niobium-93 des verres du système $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$

Les spectres RMN-Echo MAS du ^{93}Nb , enregistrés à 9,4 T, des verres de niobiophosphate de sodium montrent qu'à faible pourcentage de Nb_2O_5 ($6 \leq x \leq 20$), deux contributions apparaissent vers -1000 et -1500 ppm (cf. Figure 21). Au-delà de 20% molaire de Nb_2O_5 , une seule composante très large est observée.

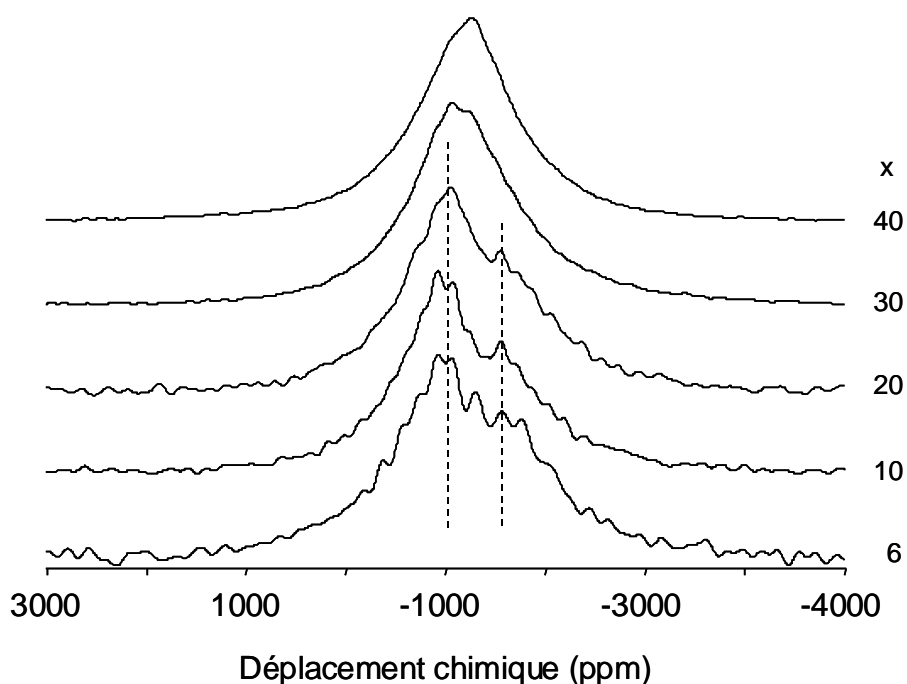


Figure 21: Spectres RMN-Echo MAS du ^{93}Nb (9,4 T) des verres de composition $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 97,9 MHz avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 15 kHz.

Afin d'obtenir une meilleure résolution, des spectres RMN-Echo MAS du niobium-93 ont été enregistrés à haut champ magnétique (18,8 T), ce qui a permis de déterminer avec précision les déplacements chimiques des deux résonances observées à $B_0 = 9,4$ T : l'une à -1050 et la seconde à -1500 ppm (cf. Figure 22). L'intensité de cette dernière diminue pour des teneurs en Nb_2O_5 croissantes, comme observé précédemment, au profit de la contribution située à -1050 ppm.

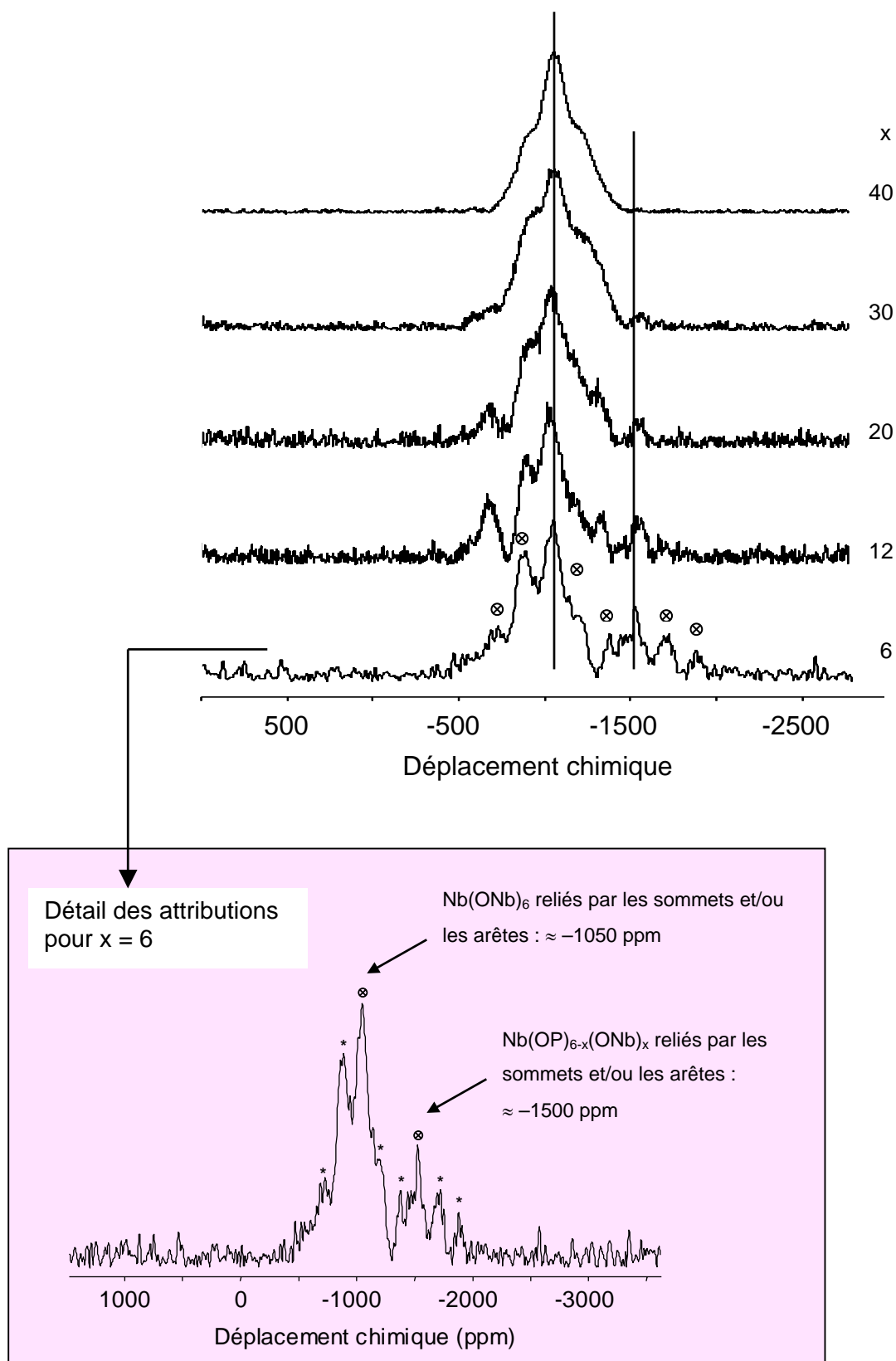


Figure 22: Spectres RMN-Echo MAS du ^{93}Nb (18,8 T) des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$. Spectres enregistrés sur AV800SB à la fréquence de Larmor de et 195,6 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 33,333 kHz.

D'après les déplacements chimiques mesurés dans les phosphates de niobium cristallisés (*cf.* Tableau 2), les atomes de niobium reliés à des atomes de phosphore résonnent à plus haut champ que les atomes de niobium reliés entre eux, que ce soit par les arêtes ou les sommets. De plus, les sites $\text{Nb}(\text{OP})_6$ se distinguent des sites $\text{Nb}(\text{OP})_{6-x}(\text{ONb})_x$, ces derniers étant plus déblindés. Ainsi, les résonances des verres de niobiophosphate de sodium à -1050 et -1500 ppm pourraient être attribuées respectivement aux sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$ et aux sites $\text{Nb}(\text{OP})_6$. Toutefois, l'intensité de la résonance à -1500 ppm est pratiquement deux fois plus faible que celle à -1050 ppm (*cf.* Figure 22). Ceci remet alors en cause les attributions faites précédemment puisque les sites $\text{Nb}(\text{OP})_6$ sont en plus grand nombre pour un verre à 6% molaire de Nb_2O_5 que les sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$ selon les résultats déduits de la RMN du ^{31}P (*cf.* Figure 6). Nous pouvons proposer une attribution prenant en compte ces contraintes en attribuant la résonance à -1500 ppm aux différents sites $\text{Nb}(\text{OP})_{6-x}(\text{ONb})_x$ avec x compris entre 1 et 5. Quant à la résonance à -1050 ppm, elle correspondrait aux octaèdres de niobium reliés par les sommets. Il reste qu'il paraît surprenant que l'intensité de la résonance à -1050 ppm attribuée aux sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$ soit la plus intense pour le verre $x = 6$. Cependant, comme on ne sait pas mesurer les paramètres quadripolaires et de CSA de chacun des sites, il est possible que les sites $\text{Nb}(\text{OP})_6$ soient largement sous-estimés par une mauvaise détection. En effet, on peut penser que les sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$ aient des valeurs de C_Q et un CSA nettement plus faible que les sites $\text{Nb}(\text{OP})_{6-x}(\text{ONb})_x$ qui, même s'ils sont en coordinence octaédrique seront moins symétriques que les sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$.

Nos résultats obtenus par RMN du ^{93}Nb , nous permettent de conclure que le réseau des verres de phosphate de niobium est constitué d'octaèdres de niobium reliés à la fois par des tétraèdres PO_4 et des octaèdres NbO_6 (résonance à -1500 ppm : sites $\text{Nb}(\text{OP})_{6-x}(\text{ONb})_x$). Des octaèdres de niobium connectés entre eux sont également présents dans le réseau phosphaté et sont reliés exclusivement par les sommets (résonance à -1050 ppm : sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$). Lorsque la teneur en Nb_2O_5 augmente, la proportion des sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$ à -1050 ppm augmente au détriment des sites $\text{Nb}(\text{OP})_{6-x}(\text{ONb})_x$, en accord avec nos résultats de RMN du ^{31}P .

I.5. Etude par RMN du sodium-23

Le sodium agit comme un compensateur de charge des oxygènes non pontants dans le réseau phosphaté. Brow a caractérisé par RMN-MAS du sodium-23 des verres de phosphate de sodium de composition $x(\text{Na}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O})-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ [32]. Les spectres de ces verres présentaient des formes similaires, et une tendance systématique des déplacements chimiques apparents vers les champs forts avec l'augmentation du pourcentage de Na_2O était observée. Brow *et al.* ont donc montré que les déplacements chimiques du ^{23}Na étaient dus au changement de degré de condensation des tétraèdres de phosphate. Prabakar *et al.* [55] ont observé ce même type de comportement sur des verres de phosphate de sodium de composition bien distincte : un ultraphosphate, un métaphosphate et un polyphosphate de sodium. Cependant, aucune information sur l'environnement local du sodium n'a pu être obtenue parce que les déplacements chimiques du ^{23}Na n'avaient pas été corrigés des effets quadripolaires au 2nd ordre [32]. Les études réalisées sur divers composés cristallisés et vitreux (silicates [56, 57], borates [58], germanates [58]), ont permis de mettre en évidence différentes relations entre paramètres structuraux et déplacements chimiques du sodium. D'une façon générale, une diminution des déplacements chimiques réels δ_{CS} (vers les valeurs négatives) correspond à une augmentation de la coordinence du sodium et de la distance de la liaison Na-O [56, 57]. La coordinence et la distance Na-O évoluent dans le même sens puisque l'augmentation de l'une entraîne l'augmentation de l'autre. Ces corrélations entre les déplacements chimiques et la coordinence du sodium (et la distance Na-O) peuvent être étendues aux composés phosphates [59].

Bien que ce noyau soit relativement peu important dans la description structurale des systèmes vitreux (liaisons ioniques et polyèdres de coordination mal définis), nous allons toutefois analyser les environnements du sodium par RMN du ^{23}Na ($I = 3/2$).

I.5.1. Conditions expérimentales

Tous les spectres de RMN du sodium-23 ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400 avec un sonde 4 mm à une fréquence de 105,8 MHz ($B_0 = 9,4\text{T}$). La référence de déplacement chimique utilisée est une solution de chlorure de sodium.

Spectres RMN-MAS de ^{23}Na : La rotation à l'angle magique s'effectue à une fréquence de 12 500 Hz. Le signal est enregistré suite à une impulsion radiofréquence de 25 μs et le nombre d'acquisitions effectuées est de 64. Le délai d'attente entre chaque acquisition est de 2 secondes.

Spectres RMN-3QMAS de ^{23}Na : La séquence d'impulsion filtre en z a été employée. La vitesse de rotation était de 12 500 Hz conduisant à des temps d'incrément dans la dimension t_1 de 80 μs (= synchronisation du rotor). 480 accumulations avec un temps de répétition de 2 s ont été effectuées et 64 incréments (dimension t_1) ont suffi pour enregistrer un signal complet. Les longueurs des deux premières impulsions étaient de 5,2 et 2,1 μs et l'impulsion sélective (3^{ème} impulsion) était de 24 μs .

I.5.2. Résultats

La figure 23 présente les spectres RMN-MAS du sodium-23 de la série des verres de composition $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$.

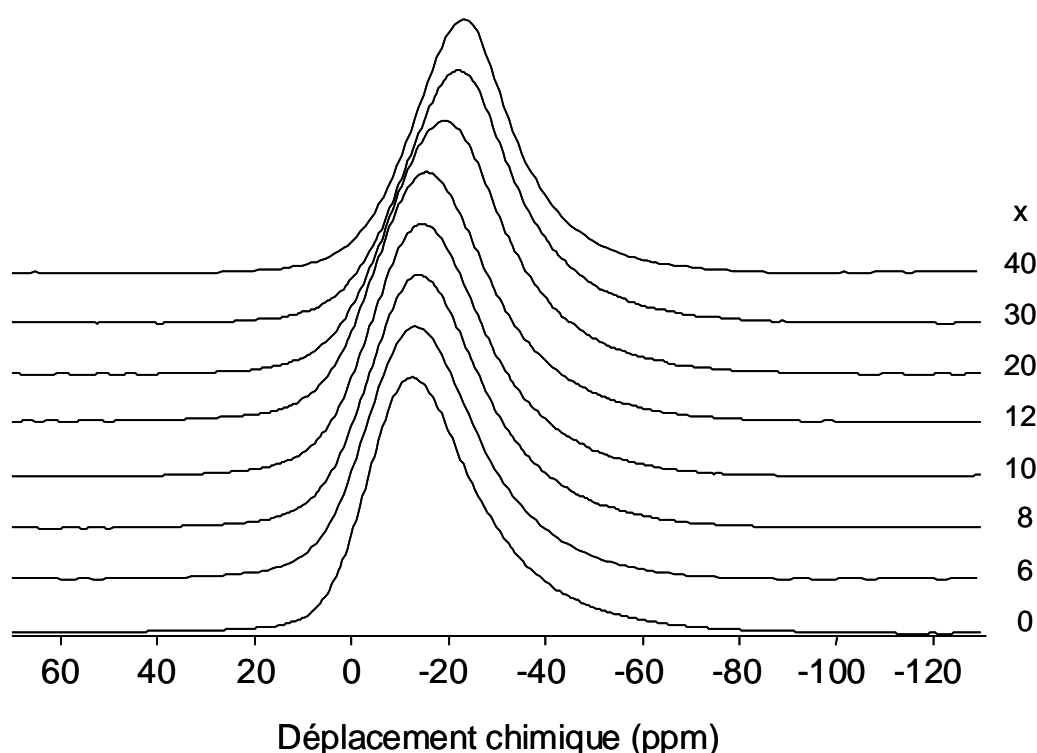
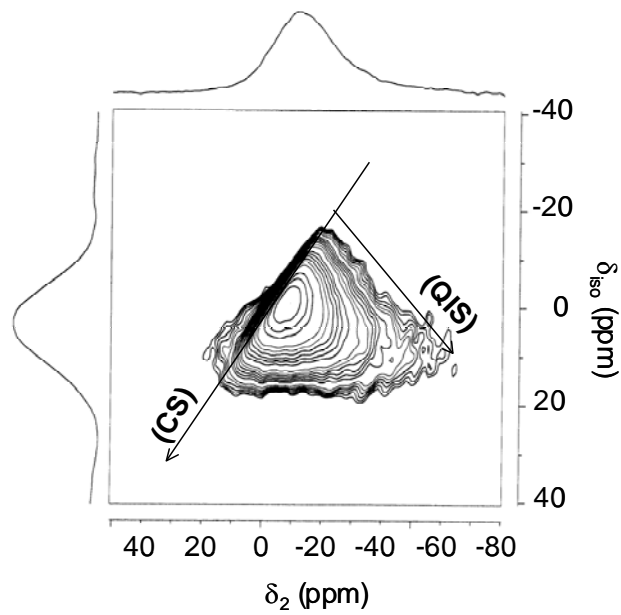


Figure 23: Spectres RMN-MAS de ^{23}Na (9,4 T) des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 105,8 MHz avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 12500 Hz.

Les résonances ont toutes une forme asymétrique qui est due à la fois aux distributions des interactions quadripolaires au 2nd ordre et de déplacement chimique. Comme attendu, les déplacements chimiques apparents de ces résonances se déplacent de façon constante vers les champs forts, de -12 ppm pour le verre NaPO_3 à -23 ppm pour le verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$. Cependant, sur les spectres RMN-MAS, le déplacement chimique observé ne correspond pas au déplacement chimique réel puisque l'on observe un noyau quadripolaire ($\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{CS}} + \delta_{\text{QIS}}$ (cf. Chapitre 1)). Ainsi, avant de pouvoir déduire des conclusions sur les déplacements chimiques apparents observés sur nos verres il est nécessaire de déterminer la part relative des deux contributions à partir de l'enregistrement de spectres RMN-MQMAS. En effet, sur ces spectres de haute résolution pour les noyaux quadripolaires, nous avons accès à l'étendue de la distribution de déplacement chimique (CS) et du déplacement de quadripolaire induit (QIS) (cf. Chapitre 1). Notons que la largeur à mi-hauteur des spectres RMN-MAS du sodium-23 est la même quelque soit la composition du verre étudié, traduisant un désordre (ou environnement) identique c'est-à-dire que les distributions des longueurs et des angles des liaisons autour des entités sodium sont similaires.

Les spectres RMN-3QMAS du sodium-23 des verres à 6 et 40% molaire de Nb_2O_5 sont présentés sur la figure 24. Seuls ces deux spectres de RMN, correspondant aux verres dont la concentration molaire en Nb_2O_5 introduite dans NaPO_3 est minimale et maximale ($x = 6$ et 40), sont montrés parce que les spectres RMN-3QMAS du ^{23}Na des verres intermédiaires sont similaires (mise à part un déplacement de la distribution des δ_{CS}). Que ce soit pour $x = 6$ ou $x = 40$, les spectres 3QMAS (cf. Figure 24) présentent une même étendue de distribution de déplacement chimique (≈ 35 ppm), ce qui conforte les observations effectuées en RMN 1D sur les largeurs à mi-hauteur.

(a) : $6\text{Nb}_2\text{O}_5 - 94\text{NaPO}_3$



(b) : $40\text{Nb}_2\text{O}_5 - 60\text{NaPO}_3$

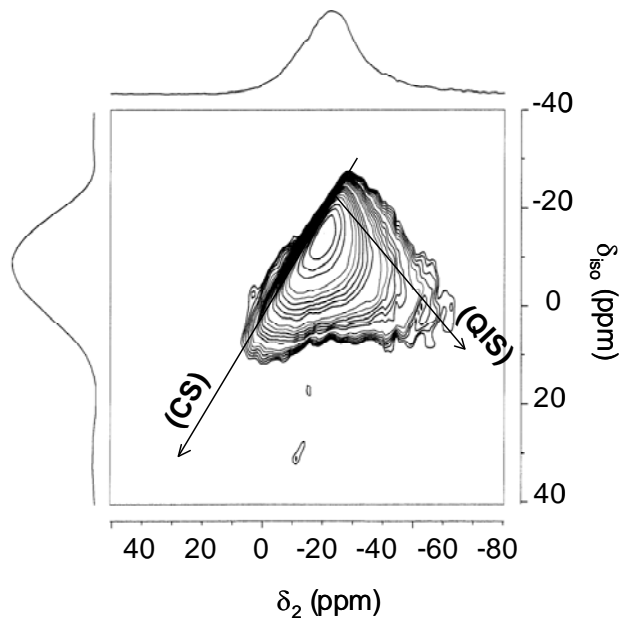


Figure 24: Spectres RMN-3QMAS ^{23}Na (9,4 T) des verres de composition (a) $6\text{Nb}_2\text{O}_5-94\text{NaPO}_3$ (b) et $40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 161,9 MHz avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 12500 Hz. δ_2 correspond à la dimension MAS ($\delta_2 = \delta_{\text{CS}} + \delta_{\text{QIS}}$) et δ_{iso} correspond à la dimension isotrope.

Les paramètres quadripolaires déduits des spectres RMN-3QMAS du ^{23}Na pour les deux verres de niobiophosphate sont regroupés dans le tableau 3. L'obtention de ces paramètres quadripolaires est détaillée dans le chapitre 1. Etant donné que ces spectres présentent des distributions, les résultats du tableau 3 correspondent à une valeur moyenne.

Composition des verres	δ_{iso} (ppm)	δ_2 (ppm)	δ_{QIS} (ppm)	δ_{CS} (ppm)	P_Q (MHz)
$6\text{Nb}_2\text{O}_5-94\text{NaPO}_3$	-2	-13	-7	-6	1,8
$40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$	-13	-23	-6	-17	1,7

Tableau 3: Paramètres quadripolaires obtenus des spectres RMN-3QMAS de ^{23}Na des verres de composition $6\text{Nb}_2\text{O}_5-94\text{NaPO}_3$ et $40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$.

D'après les résultats du tableau 3, nous observons que la corrélation entre la distance Na-O et le déplacement chimique du sodium établie par Xue et Stebbins [56, 57] s'applique à nos verres. En effet, la valeur de déplacement chimique réel pour le verre de composition $6\text{Nb}_2\text{O}_5-94\text{NaPO}_3$ ($\delta_{\text{CS}} = -6$ ppm) est supérieure à celui du verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$ ($\delta_{\text{CS}} = -17$ ppm). Ainsi, l'évolution observée sur les déplacements chimiques des spectres RMN-MAS du ^{23}Na (cf. Figure 23) indique une augmentation progressive de la distance Na-O lorsque la quantité de Nb_2O_5 augmente (diminution de l'écran électronique du noyau sodium entraîne un déplacement chimique vers les champs forts) et par la même une augmentation de la coordinence du sodium.

Une question à laquelle ces expériences de RMN du ^{23}Na n'ont pas pu répondre est celle de l'éventuelle compensation par les ions Na^+ des charges d'entités niobates dans les verres les plus riches en Nb_2O_5 . L'absence de différence d'environnement des ions Na^+ ne nous permet pas de conclure sur ce point. L'enregistrement de spectres de RMN du ^{23}Na à 2,35 et 18,8 T (montré au chapitre 1 page 69) ne nous a également pas permis de distinguer un éventuel deuxième sites sodium. Par ailleurs, il serait difficile de différencier les sites P-O-Na des sites Nb-O-Na par d'autres techniques de RMN. En effet, des expériences de corrélations entre les noyaux phosphore et sodium ont déjà été réalisées par Prabakar sur des verres de phosphate de sodium [55]. Cependant, les liaisons Na-O sont très ioniques, et par conséquent le sodium est en coordinence avec l'ensemble des entités du réseau vitreux.

I.6. Étude par RMN de l'oxygène-17

Peu d'études en RMN de ^{17}O du solide sur des matériaux inorganiques ont été reportées. Ceci peut s'expliquer par la faible abondance naturelle de l'oxygène-17 (0,037%), nécessitant un enrichissement isotopique en oxygène-17 des échantillons à analyser. Mais aussi parce que c'est un noyau quadripolaire ($I = 5/2$), ce qui provoque dans la plupart des cas un élargissement notable de la transition centrale sur le spectre de RMN de ^{17}O . C'est surtout dans les années 90 avec l'apparition des méthodes de haute résolution pour les noyaux quadripolaires (DOR [60], DAS [61], MQMAS [54], STMAS [62]), que ce noyau a été beaucoup étudié. Ainsi, des relations entre les paramètres RMN (déplacement chimique, quadripolaire) et l'environnement local de l'oxygène-17 ont été établies, notamment sur des silicates cristallisés. Des corrélations entre l'angle Si-O-Si et les paramètres quadripolaires C_Q et η_Q ont été proposées à partir de calculs ab initio [63, 64] et vérifiées expérimentalement [65, 68]. Farnan *et al.* [69] ont montré que lorsque l'angle Si-O-Si augmente, la constante de couplage quadripolaire C_Q augmente tandis que le paramètre d'asymétrie η_Q diminue. Vermillion [70], à partir de calculs ab initio, a examiné l'influence des cations alcalins sur les paramètres quadripolaires des oxygènes pontants Si-O-Si. Une relation linéaire a été trouvée entre la constante quadripolaire C_Q et la distance entre l'oxygène pontant et le cation voisin [71, 72]. De même, il a été montré que la constante quadripolaire C_Q des oxygènes non pontants était d'autant plus importante que l'électronégativité de ce cation était élevée [73, 76]. Pingel *et al.* [77] ont montré une dépendance du déplacement chimique isotrope avec l'angle Si-O-Al dans des zéolites. Cette tendance du déplacement chimique isotrope à diminuer avec l'augmentation de l'angle de liaison a été confirmée par Freude *et al.* [78]. Ces derniers ont également observés dans des zéolites l'influence de la taille du cation sur le déplacement chimique [78], qui a été aussi observée dans les silicates [68, 75] et les oxydes [73].

Si beaucoup d'études ont été réalisées sur des oxydes binaires [76, 79, 80], ternaires (type perovskite) [81, 82] et des composés silicatés cristallins [65, 68, 75, 83, 84] et vitreux [65, 68, 69, 85-104], au contraire très rares sont celles sur les matériaux phosphates. En effet, dans le domaine des phosphates, un nombre limité de composés modèles a été répertorié dans la littérature [74, 105-108]. Très récemment, Cherry *et al.* [109] ont établi des relations entre les paramètres quadripolaires C_Q et η_Q et l'angle P-O-P. Les calculs ab initio réalisés ont été vérifiés expérimentalement par RMN de l'oxygène-17 sur le matériau h- P_2O_5 cristallisé. Alam *et al.* [110] ont étendu ces relations empiriques en tenant compte de différentes conformations

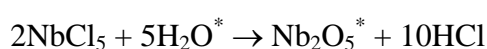
$\text{O}=\text{P}-\text{O}-\text{P}=\text{O}$ (différentes orientations des oxygènes en position terminale). La RMN de l' ^{17}O a permis de distinguer les oxygènes pontants des non pontants aussi bien dans des phosphates cristallisés [111, 112] que dans des verres de phosphate de sodium [33]. Sur ces derniers, il a été possible d'estimer l'angle moyen P-O-P [33] et les distances entre l'atome de phosphore et l'oxygène non pontant [113]. Les différents sites oxygènes P-O-Al et P-O-Na présents dans le verre ternaire $x\text{Na}_2\text{O}-(1-2x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{P}_2\text{O}_5$ ont été mis en évidence en utilisant la méthode MQMAS [114]. Des verres de borophosphate de sodium ont également été caractérisés par RMN de l' ^{17}O et cinq sites oxygènes ont pu être identifiés (P-O-P, P-O-Na, P-O-B, B-O-B et B-O-Na) [26, 115].

I.6.1. Synthèse et enrichissement isotopique en oxygène-17

Nous avons utilisé ici la méthode d'enrichissement par hydrolyse de PCl_5 , et non par la méthode sous H_2^{17}O vapeur car celle-ci n'était pas encore opérationnelle lorsque nous avons entrepris cette étude.

Sur les huit verres synthétisés, seuls cinq ont été enrichis en oxygène-17. Leur préparation est similaire à celle décrite pour les verres non enrichis (*cf.* §I.2.), mise à part que les produits commerciaux sont remplacés par des réactifs enrichis en oxygène-17. Deux types d'enrichissement ont été réalisés. En effet, les verres ont été préparés à partir soit d'un seul, soit de deux réactifs enrichis en ^{17}O , afin de vérifier l'homogénéité de l'enrichissement. Signalons que la composition des verres enrichis a été vérifiée par RMN du phosphore-31.

- Dans le cas des verres enrichis par un seul réactif, seul le métaphosphate de sodium commercial est remplacé par du NaPO_3 enrichi en ^{17}O , préparé selon la méthode d'enrichissement par hydrolyse de PCl_5 [33] ;
- Dans le cas des verres enrichis par deux réactifs, il s'agit du métaphosphate de sodium (celui utilisé dans le cas des verres enrichis une seule fois) et du pentoxide de niobium enrichi en ^{17}O par hydrolyse de 0,508 g de NbCl_5 (99% Aldrich) avec 0,085 g d'eau (enrichie en ^{17}O à 45%) suivant la réaction :



Le tableau 4 rappelle les compositions des échantillons étudiés depuis le début de notre étude structurale et le type d'enrichissement isotopique en oxygène-17 réalisé.

Composition (% mol.)
100NaPO ₃ : échantillon enrichi en ¹⁷ O une fois
6Nb ₂ O ₅ -94NaPO ₃ : échantillon enrichi en ¹⁷ O une fois
8Nb ₂ O ₅ -92NaPO ₃ : échantillon non enrichi en ¹⁷ O
10Nb ₂ O ₅ -90NaPO ₃ : échantillon non enrichi en ¹⁷ O
12Nb ₂ O ₅ -88NaPO ₃ : échantillon enrichi en ¹⁷ O deux fois
20Nb ₂ O ₅ -80NaPO ₃ : échantillon enrichi en ¹⁷ O deux fois
30Nb ₂ O ₅ -70NaPO ₃ : échantillon enrichi en ¹⁷ O deux fois
40Nb ₂ O ₅ -60NaPO ₃ : échantillon enrichi en ¹⁷ O une fois et deux fois

Tableau 4: Composition et type d'enrichissement en oxygène-17 des verres de niobiophosphate de sodium étudiés.

Ce tableau montre que le verre à 40% molaire en concentration de Nb₂O₅ est synthétisé deux fois : la première où seul NaPO₃ est enrichi et la seconde où les deux réactifs (NaPO₃ et Nb₂O₅) sont enrichis. La raison de ce double enrichissement isotopique est de vérifier si les oxygènes s'échangent lors de la fusion comme c'est le cas avec les verres de phosphate de sodium (*cf.* Chapitre 2), d'où le choix du verre le plus chargé en oxyde de niobium. Ainsi, la comparaison des spectres de RMN de l'oxygène-17 du verre 40Nb₂O₅-60NaPO₃ dans les deux cas, va permettre de savoir si l'enrichissement isotopique en oxygène-17 est homogène dans le cas des verres de niobiophosphate de sodium enrichis par un seul réactif.

D'après la figure 25, les spectres RMN-Echo statique de l'¹⁷O sont superposables, signifiant que les oxygènes pontants et non pontants s'échangent effectivement lors de la fusion. Ainsi, l'enrichissement des verres préparés uniquement à l'aide de NaPO₃ enrichi en oxygène-17 est valide. La seule différence sera évidemment une sensibilité moins importante lors de l'acquisition des spectres de RMN de l'oxygène-17 pour les verres enrichis uniquement par NaPO₃.

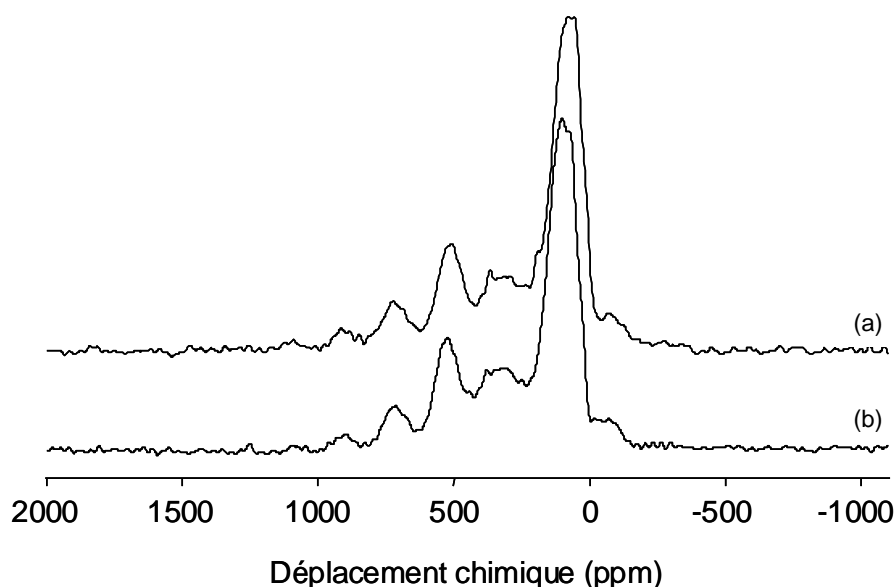


Figure 25: Spectres RMN-Echo statique de ^{17}O (9,4 T) du verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$ enrichi en ^{17}O (a) une fois (b) et deux fois. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 54,2 MHz avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz. Le nombre d'accumulation, pour les deux spectres, était de 24 576 avec un temps de répétition de 2 s.

I.6.2. Conditions expérimentales

Les spectres RMN-Echo statique de ^{17}O ($I = 5/2$) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400 opérant à 9,4 T (fréquence de Larmor de 54,2 MHz), sur une sonde 4 mm. C'est la séquence d'écho $90^\circ - \tau_2 - 180^\circ$ qui a été employée. La durée de la première impulsion était de 4 μs et de 8 μs pour la seconde, séparée d'un délai de 28 μs , avec un temps de recyclage de 1 s. Ils ont été calibrés par rapport à une référence secondaire : $\delta_{\text{NaPO}_3} = 157$ ppm.

Les spectres RMN-Echo MAS de ^{17}O ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400 opérant à 9,4 T sur une sonde 4 mm et sur un spectromètre Bruker Avance 800 opérant à 18,8 T sur une sonde 2,5 mm. La séquence d'écho $90^\circ - \tau_2 - 180^\circ$ a été employée. La durée de la première impulsion était de 4,7 μs et de 9,4 μs pour la seconde, séparée d'un délai de 92 μs , avec un temps de recyclage de 2 s pour un champ magnétique de 9,4 T. A 18,8 T le délai τ_2 était de 52 μs . La durée de la première impulsion était de 5 μs avec un temps de recyclage de 1 s.

Les spectres RMN-MAS de ^{17}O ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 800, à des vitesses de rotation de 25 kHz et de 33,333 kHz, sur une sonde 2,5 mm. La longueur de l'impulsion était de 1,2 μs avec un temps de recyclage de 1 s.

Les spectres RMN-3QMAS de ^{17}O ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 800 et sur un spectromètre Varian UnityINOVA 800, opérant à 18,8 T, utilisant une séquence d'impulsion filtre en z [54]. Les longueurs des deux premières impulsions fortes étaient de 3,2 μs et de 1,1 μs quant à la durée de l'impulsion sélective ($\pi/2$), elle variait de 11,5 à 13 μs selon la composition des verres. De même, le temps de répétition variait de 0,5 à 1 s et 40 à 53 incréments de t_1 , suivant le verre étudié, ont été enregistrées à une vitesse de rotation de 25 kHz sur une sonde 2,5 mm. H_2O a été utilisée comme référence de déplacement chimique. Sur le spectre MQMAS après transformation de cisaillement, les coordonnées normalisées en ppm des résonances sont notées δ_{MAS} et δ_{iso} , correspondant respectivement aux axes MAS et isotrope [116].

Les spectres RMN-DQF-STMAS-SPAM de ^{17}O ont été enregistrés sur un Bruker Avance 400 avec une sonde 4 mm sans signal d'antiécho. La vitesse de rotation était de 12 KHz conduisant à des temps d'incrément de 83,3 μs (= synchronisation du rotor). 61 tranches dans la dimension t_1 étaient suffisantes. 2,5 et 1,75 μs étaient les longueurs des deux premières impulsions quant à la durée des deux impulsions sélectives, elles étaient de 15,5 μs ($\pi/2$) et 32 μs (π). Le temps de recyclage était de 1 s.

I.6.3. Résultats

A) Spectres statiques et MAS (9,4 et 18,8 T)

Dans un premier temps, les spectres RMN-Echo MAS de l'oxygène-17 des verres de niobiphosphate de sodium ont été enregistrés à 9,4 T (*cf.* Figure 26). Les résonances des sites P-O-P et P-O-Na sont facilement localisables sur ces spectres de RMN parce que le verre de métaphosphate de sodium (NaPO_3), étudié préalablement dans le chapitre 2, appartient au système $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$. Elles sont montrées sur le spectre du verre à 6% molaire de Nb_2O_5 (*cf.* Figure 26) : la résonance intense à $\delta_{\text{iso}} = 80$ ppm est attribuée aux sites P-O-Na ; au pied de cette résonance, nous pouvons distinguer les sites P-O-P ($\delta_{\text{iso}} = 125$ ppm) de faible intensité. L'ajout croissant de Nb_2O_5 dans NaPO_3 fait apparaître un nouveau site oxygène (noté B) dans la région des 500 ppm pour $x = 30$ et 40, mais également la présence d'un

épaulement vers 200 ppm, qui devient de plus en plus visible pour des teneurs croissantes de Nb_2O_5 (site noté A). L'attribution de ces deux sites sera discutée plus loin. Nous avons également enregistré des spectres de RMN de l' ^{17}O en condition statique, toujours à un champ magnétique de 9,4 T (*cf.* Figure 27). Les résonances deviennent plus larges, permettant paradoxalement de distinguer correctement les sites P-O-P dont la constante quadripolaire est élevée ($C_Q \sim 7,6$ MHz). On observe à nouveau les deux sites oxygènes que nous avons notés A et B vers 300 et 600 ppm respectivement. On remarquera toutefois que le site B, dans ces conditions, est uniquement détecté pour $x = 40$.

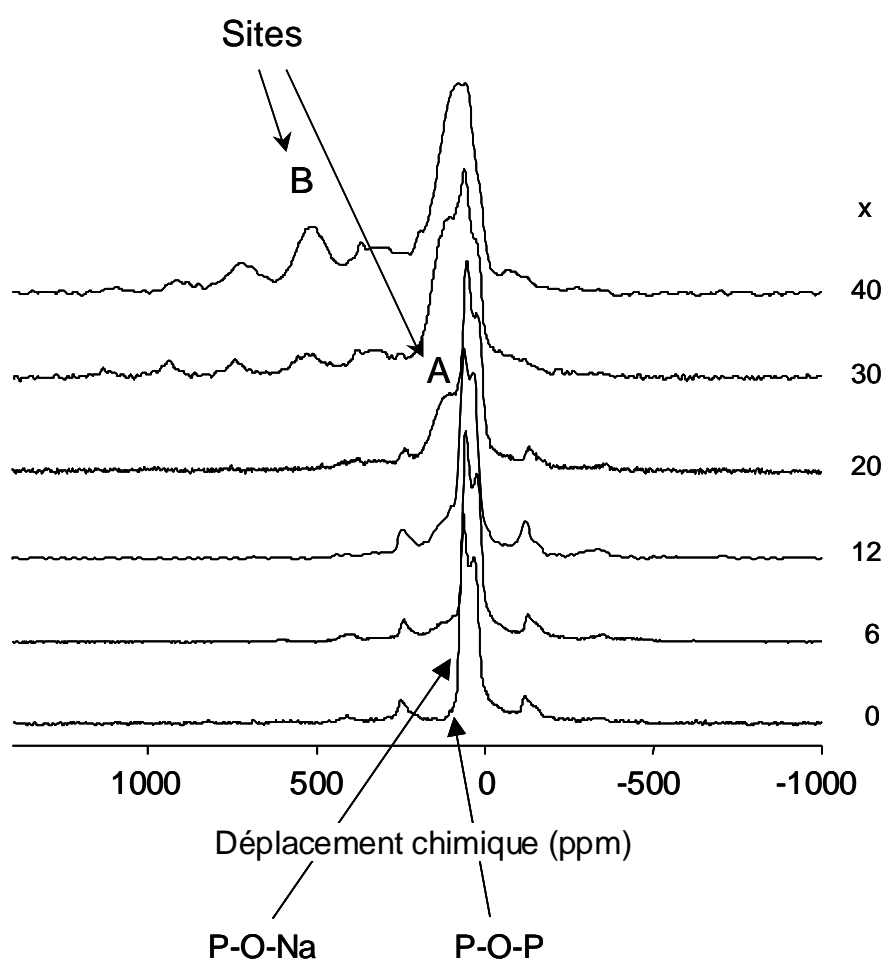


Figure 26: Spectres RMN-Echo MAS de l' ^{17}O (9,4 T) des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 54,2 MHz avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz.

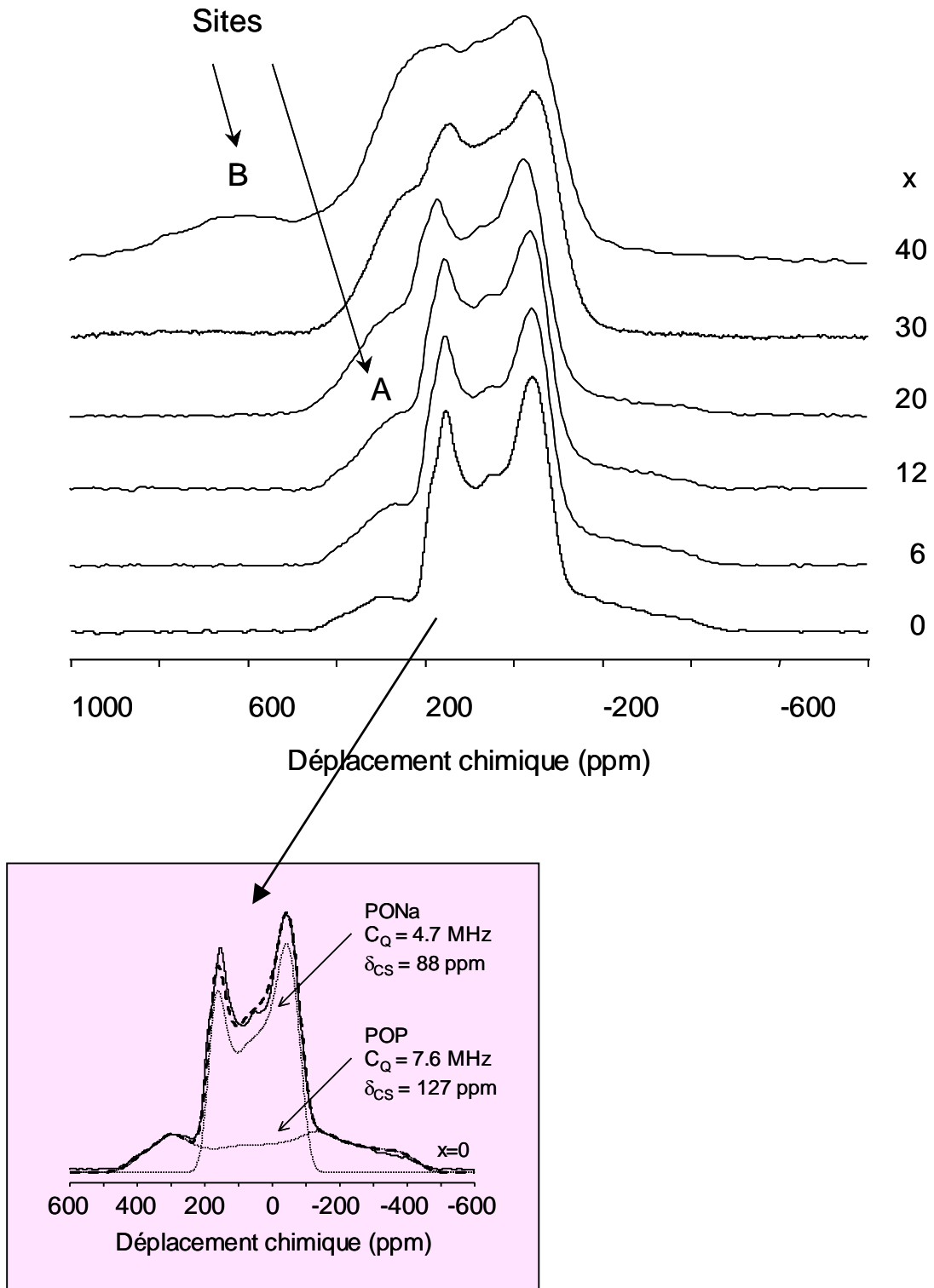


Figure 27: Spectres RMN-Echo statique de ^{17}O (9,4 T) des verres du système $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$. En encadré, déconvolution du spectre RMN de NaPO_3 , montrant les composantes des sites POP et PONA. Traits en pointillés : spectres calculés ; trait continu : spectre expérimental. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 54,2 MHz avec une sonde 4 mm.

Les spectres de RMN de ^{17}O enregistrés en condition statique ou en rotation à l'angle magique (MAS) ne sont pas résolus. Une façon d'y parvenir est d'enregistrer des spectres à plus haut champ magnétique. Les spectres RMN-MAS de ^{17}O enregistrés avec une impulsion sélective de la transition centrale, à 18,8 T, sont montrés sur la figure 28. On retrouve les sites P-O-P, P-O-Na et A. Par contre, le site B n'est pas observé, probablement parce que l'amplitude du champ RF est réduit par l'impulsion sélective. Les verres ont alors été enregistrés avec une impulsion non sélective de la transition centrale à 18,8 T. Le site B qui présente une large anisotropie de déplacement chimique (CSA) n'est observé à nouveau que sur les spectres des verres à 30 et 40% molaire de Nb_2O_5 (encadré de la figure 28). Mise à part la meilleure résolution du site A, nous retrouvons les mêmes informations structurales qu'à 9,4 T, à savoir la présence de quatre sites oxygènes dans les verres de phosphate de niobium. Quelque soit le champ magnétique B_0 employé, modéré (9,4 T) ou élevé (18,8 T), nous manquons de résolution. C'est pourquoi, nous avons utilisé des méthodes de haute résolution telles que le MQMAS et le STMAS, associés ou non au SPAM pour gagner en sensibilité (*cf.* Chapitre 1). Ces spectres ont été enregistrés à 18,8 T pour optimiser la sensibilité et la résolution.

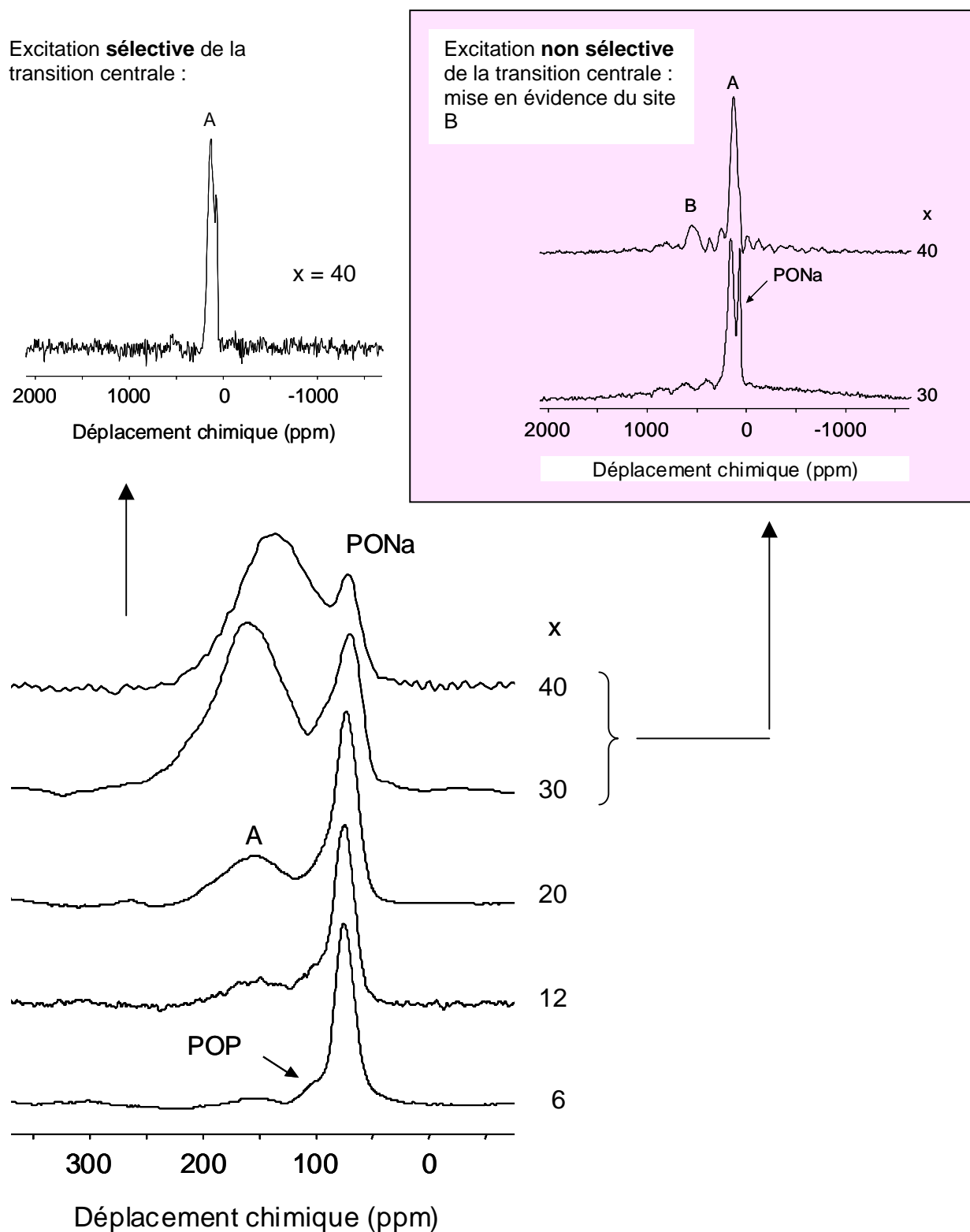


Figure 28: Spectres RMN-MAS de ^{17}O à 18,8 T ($\nu_r = 25$ kHz) des verres du système $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ enregistrés avec une impulsion sélective de la transition centrale : seuls les sites P-O-P, P-O-Na et A sont visibles. En encadré : spectres RMN-Echo MAS de ^{17}O à 18,8 T des verres à 30 et 40% molaire de Nb_2O_5 enregistrés avec une impulsion non sélective de la transition centrale : mise en évidence du site noté B. La vitesse de rotation est respectivement de 20 et 33,333 kHz pour $x = 30$ et $x = 40$. Spectres enregistrés sur AV800SB à la fréquence de Larmor de 108,5 MHz avec une sonde 2,5 mm.

B) Spectres 3QMAS et DQF-STMAS (9,4 et 18,8 T)

Nous avons tout d'abord enregistré les spectres RMN-3QMAS de l'oxygène-17 des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ à 18,8 T. Nous n'avons pas enregistré de spectres 3QMAS-SPAM parce que la méthode du SPAM n'était pas encore développée au moment de cette partie de l'étude, et quand elle a été développée, le spectromètre à 18,8 T n'était pas encore installé à Lille. Par ailleurs, les spectres STMAS n'ont pas été enregistrés puisqu'il n'y a pas encore de sonde STMAS actuellement sur le marché pour les hauts champs magnétiques. La figure 29 montre l'évolution des différents types d'oxygènes pour des concentrations croissantes de Nb_2O_5 . Pour $x = 6$, deux résonances sont présentes à (68; 80) ppm et à (90; 130) ppm. Cette dernière devient moins visible à 12% molaire de Nb_2O_5 et n'est plus détectable au-delà de cette composition. Par contre, à partir du verre $20\text{Nb}_2\text{O}_5-80\text{NaPO}_3$ un signal apparaît dans la région entre 120 et 200 ppm (dans la dimension isotrope). Bien que enregistré à haut champ magnétique, les signaux restent de faible intensité et nous ne pouvons pas affirmer la présence de trois résonances sur ces spectres 2D. Pour compenser la baisse de sensibilité à 9,4 T, nous avons exploité la méthode DQF-STMAS-SPAM que nous avons contribué à développer (*cf.* Chapitre 1). Par contre, l'élargissement quadripolaire au 2nd ordre étant inversement proportionnel à B_0 , les résonances sur les spectres 2D à 9,4 T seront alors deux fois plus larges qu'à 18,8 T dans la dimension MAS.

Les spectres RMN-DQF-STMAS-SPAM de l'oxygène-17, enregistrés à 9,4 T, sont présentés sur la figure 30. On constate que les résonances sont mieux observées par rapport à celles des spectres enregistrés à 18,8 T. Ainsi, une seule résonance à (68; 80) ppm est détectée jusqu'à $x = 12$. A partir de 20% molaire de Nb_2O_5 , une seconde apparaît dont l'intensité augmente pour des hautes teneurs de Nb_2O_5 . Deux sites seulement sont visualisés à 9,4 T alors que quatre sont attendus d'après les spectres MAS. En combinant les résultats obtenus des spectres RMN 2D à champ magnétique modéré (9,4 T) et à haut champ magnétique (18,8 T) trois sites oxygènes sont détectés. Une seule résonance est visible à 9,4 T pour le verre $6\text{Nb}_2\text{O}_5-94\text{NaPO}_3$, or à 18,8 T une deuxième résonance apparaît. Ceci est caractéristique des sites oxygènes qui ont des constantes quadripolaires élevées : seuls des champs magnétiques élevés permettent de les exciter et donc de les observer. De même, le signal détecté entre 150 et 250 ppm sur le spectre enregistré à 9,4 T pour le verre à 40% molaire de Nb_2O_5 pourrait correspondre à celui détecté entre 120 et 200 ppm sur le spectre enregistré à 18,8 T. L'étalement de cette résonance le long de l'axe CS indique une large distribution de

déplacement chimique. L'étape suivante sera d'enregistrer des spectres RMN-3QMAS à 18,8 T mais associé au SPAM. A ce jour, nous n'avons pas pu les enregistrer en raison de problèmes de sonde.

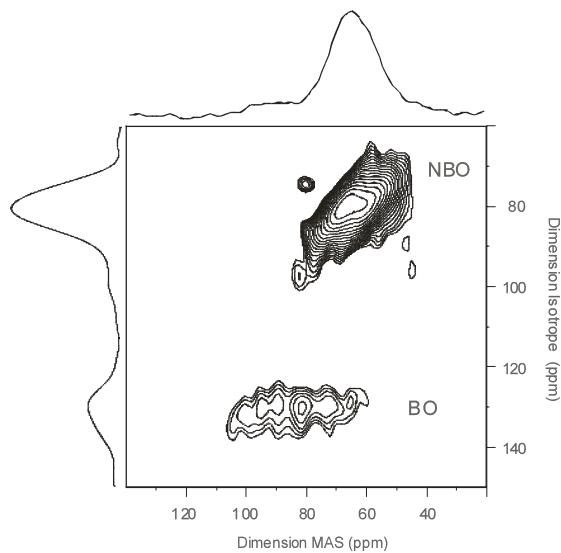
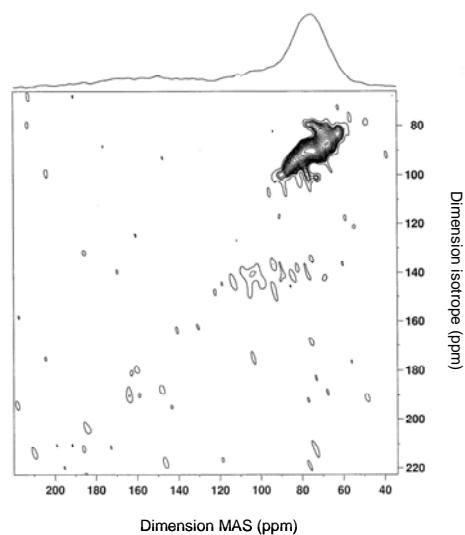
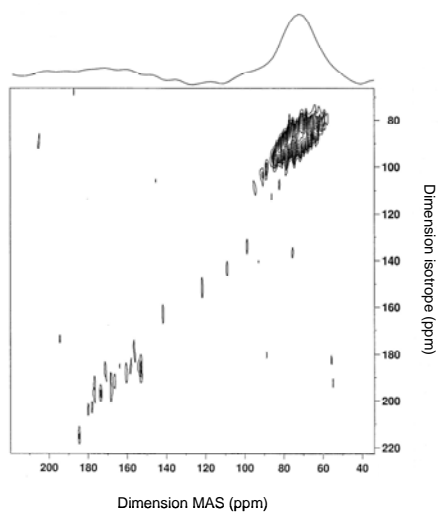
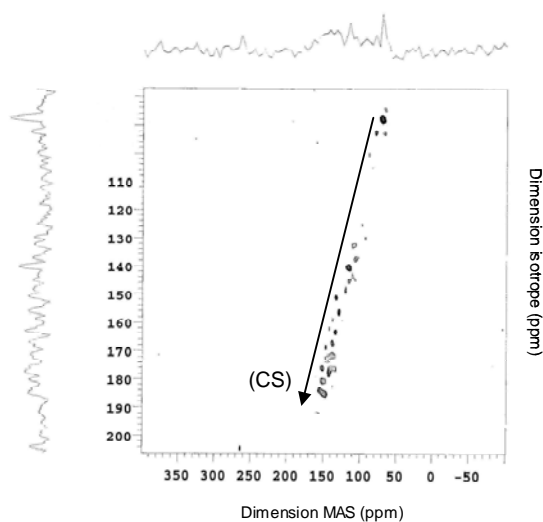
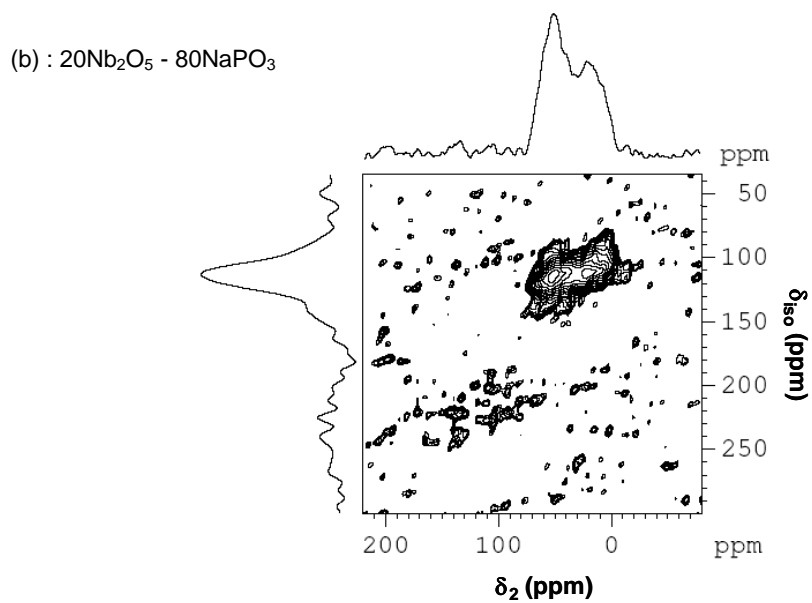
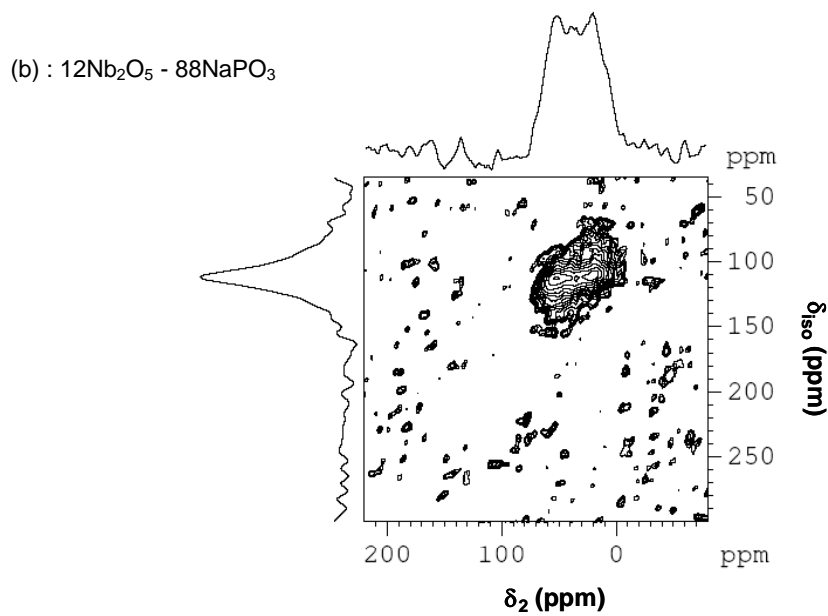
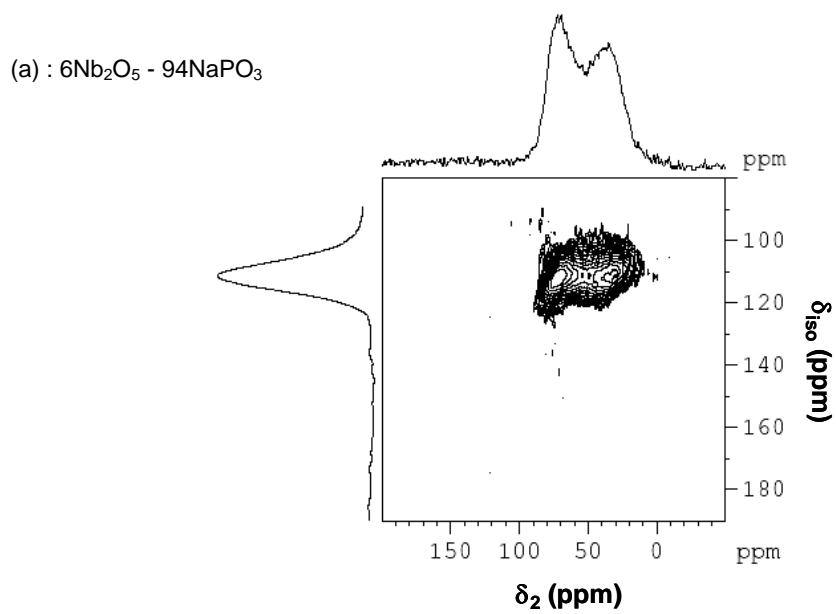
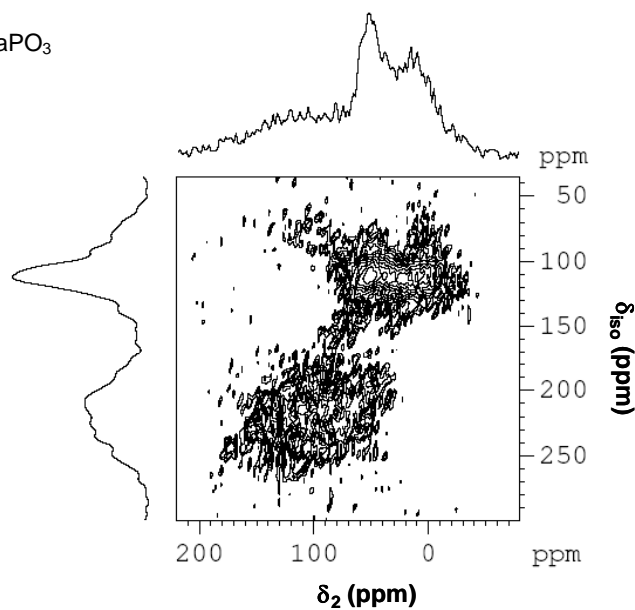
(a) : $6\text{Nb}_2\text{O}_5 - 94\text{NaPO}_3$ (b) : $12\text{Nb}_2\text{O}_5 - 88\text{NaPO}_3$ (c) : $20\text{Nb}_2\text{O}_5 - 80\text{NaPO}_3$ (d) : $40\text{Nb}_2\text{O}_5 - 60\text{NaPO}_3$ 

Figure 29: Spectres RMN-3QMAS de $l^{17}\text{O}$ (18,8 T) des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5,(100-x)\text{NaPO}_3$. Spectres enregistrés sur AV800SB à la fréquence de Larmor de 108,5 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 33,333 kHz.



(c) : $30\text{Nb}_2\text{O}_5 - 70\text{NaPO}_3$



(d) : $40\text{Nb}_2\text{O}_5 - 60\text{NaPO}_3$

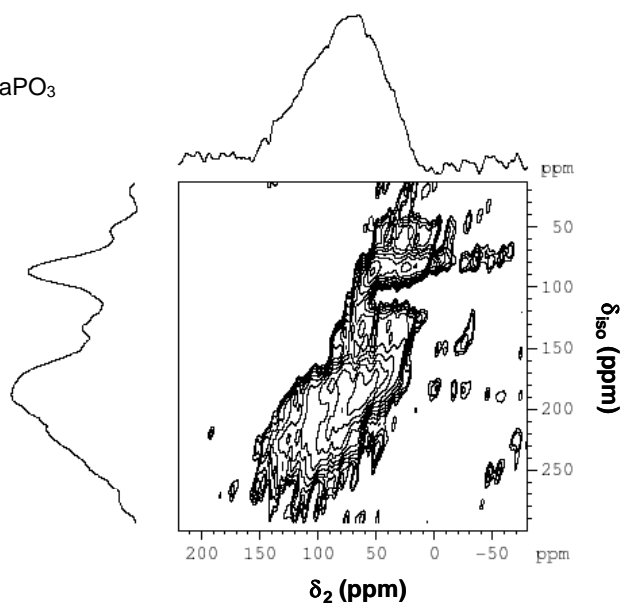


Figure 30: Spectres RMN-DQF-STMAS-SPAM de ^{17}O (9,4 T) des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5.(100-x)\text{NaPO}_3$. Spectres enregistrés sur AV400WB à la fréquence de Larmor de 54,2 MHz avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 12 kHz.

I.6.4. Attribution des différents sites oxygènes des verres de niobiophosphate de sodium

A) Utilisation de composés de référence

Des échantillons de référence ont été utilisés pour attribuer les différents types d'oxygènes présents dans les verres étudiés.

➤ *Attribution des sites P-O-Na et P-O-P à partir du métaphosphate de sodium vitreux (NaPO_3) :*

Le verre NaPO_3 contient uniquement deux sites oxygènes : les oxygènes pontants P-O-P et les oxygènes non pontants P-O-Na. L'observation de ces deux sites nécessite l'utilisation d'un spectromètre à haut champ magnétique : la constante quadripolaire élevée des sites P-O-P ne permet pas de les exciter à champ B_0 modéré. Le spectre RMN-3QMAS de l'oxygène-17 de NaPO_3 vitreux enregistré à 18,8 T est montré sur la figure 31. La résonance attribuée aux sites P-O-Na s'étend le long de l'axe de déplacement chimique. La résonance des sites P-O-P est quant à elle très large dans la dimension MAS, en raison de l'élargissement quadripolaire au 2nd ordre. De ce spectre est déduit le déplacement chimique réel δ_{CS} des oxygènes pontants et non pontants (respectivement de 87 et 123 ppm) ainsi que le produit quadripolaire (respectivement de 4,2 et 7,7 MHz). Si nous le comparons au spectre RMN-3QMAS enregistré à 18,8 T du verre de composition $6\text{Nb}_2\text{O}_5-94\text{NaPO}_3$ (cf. Figure 32), nous observons deux résonances similaires dont les paramètres quadripolaires sont proches : un P_Q de 4,2 MHz et un δ_{CS} de 76 ppm pour la résonance dont le δ_{iso} est à 80 ppm ; un P_Q de 7,7 MHz et un δ_{CS} de 113 ppm pour la résonance dont le δ_{iso} est à 130 ppm. Ainsi, nous pouvons attribuer la première résonance ($\delta_{\text{CS}} = 76$ ppm) aux sites P-O-Na et la deuxième résonance ($\delta_{\text{CS}} = 113$ ppm) aux sites P-O-P.

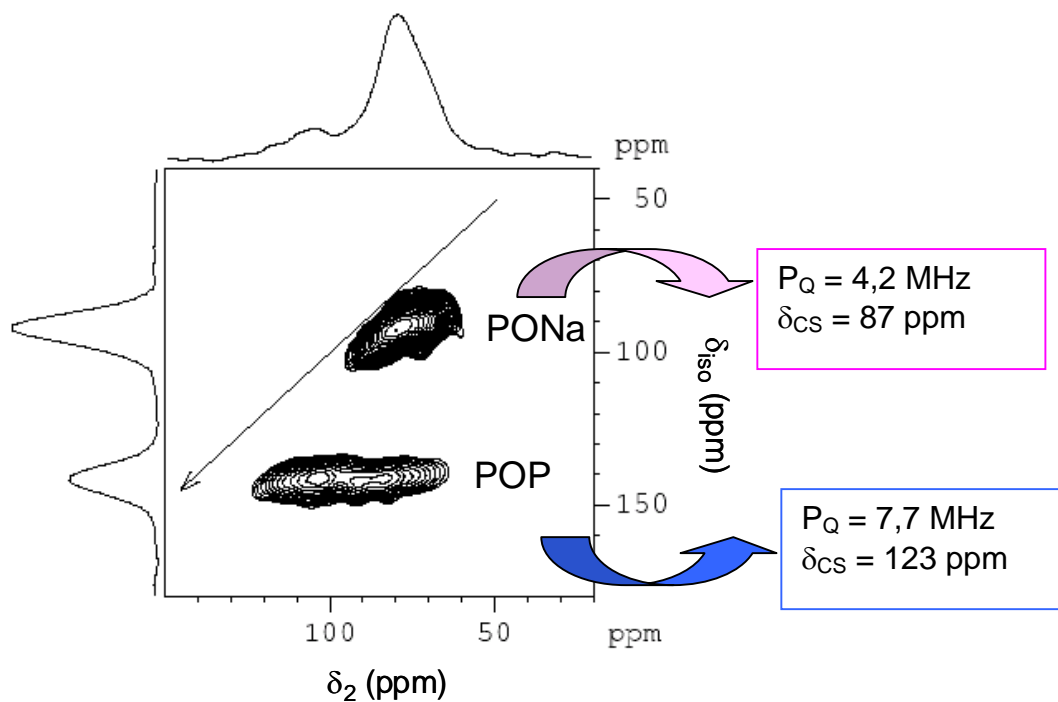


Figure 31: Spectre RMN-3QMAS de l' ^{17}O (18,8 T) du verre NaPO_3 . Spectre enregistré sur AV800SB à la fréquence de Larmor de 108,5 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 33,333 kHz.

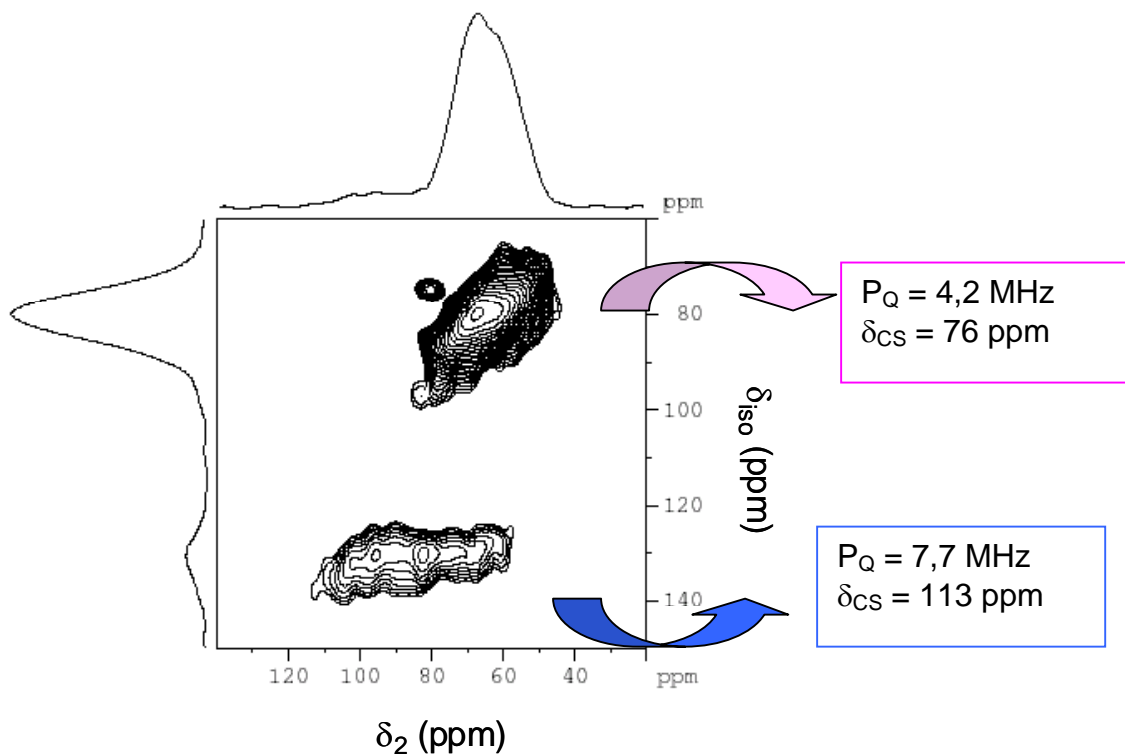


Figure 32: Spectre RMN-3QMAS de l' ^{17}O (18,8 T) du verre $6\text{Nb}_2\text{O}_5-94\text{NaPO}_3$. Spectre enregistré sur AV800SB à la fréquence de Larmor de 108,5 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 33,333 kHz.

➤ **Attribution des sites P-O-Nb à partir du matériau cristallisé $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$:**

Le spectre RMN-DQF-STMAS-SPAM de l'oxygène-17 du composé cristallisé $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$ montre trois résonances (cf. Figure 33). La résonance à $\delta_{\text{iso}} = 115$ ppm correspond aux sites oxygènes P-O-H (cf. Annexe). Les deux autres résonances ($\delta_{\text{iso}} = 190$ et 240 ppm) sont attribuées aux sites P-O-Nb qui sont largement majoritaires dans $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$ puisqu'ils en constituent le réseau (cf. Annexe). Sur les six sites oxygènes non-équivalents de $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$, seulement deux groupes sont résolus. Ils s'étendent le long de l'axe de déplacement chimique sur environ 130 ppm, de sorte que le déplacement chimique est compris entre 120 et 250 ppm avec un produit quadripolaire de l'ordre de 5,6 MHz. Le spectre de ce composé a été comparé avec celui du verre le plus chargé en Nb_2O_5 , $40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$ puisque c'est celui-ci qui devrait contenir le plus de liaisons P-O-Nb. Sur le spectre RMN-DQF-STMAS-SPAM de l'oxygène-17 du verre à 40% molaire de Nb_2O_5 nous détectons deux résonances dont l'une correspond aux sites P-O-Na (cf. Figure 34). La seconde présente une large gamme de déplacement chimique étalée sur environ 120 ppm dans laquelle le déplacement chimique réel est compris entre 120 et 240 ppm. Le produit quadripolaire moyen déterminé est d'environ 5,9 MHz. Cette résonance peut ainsi être attribuée à des sites P-O-Nb au vue de la ressemblance avec celle dans le matériau $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$.

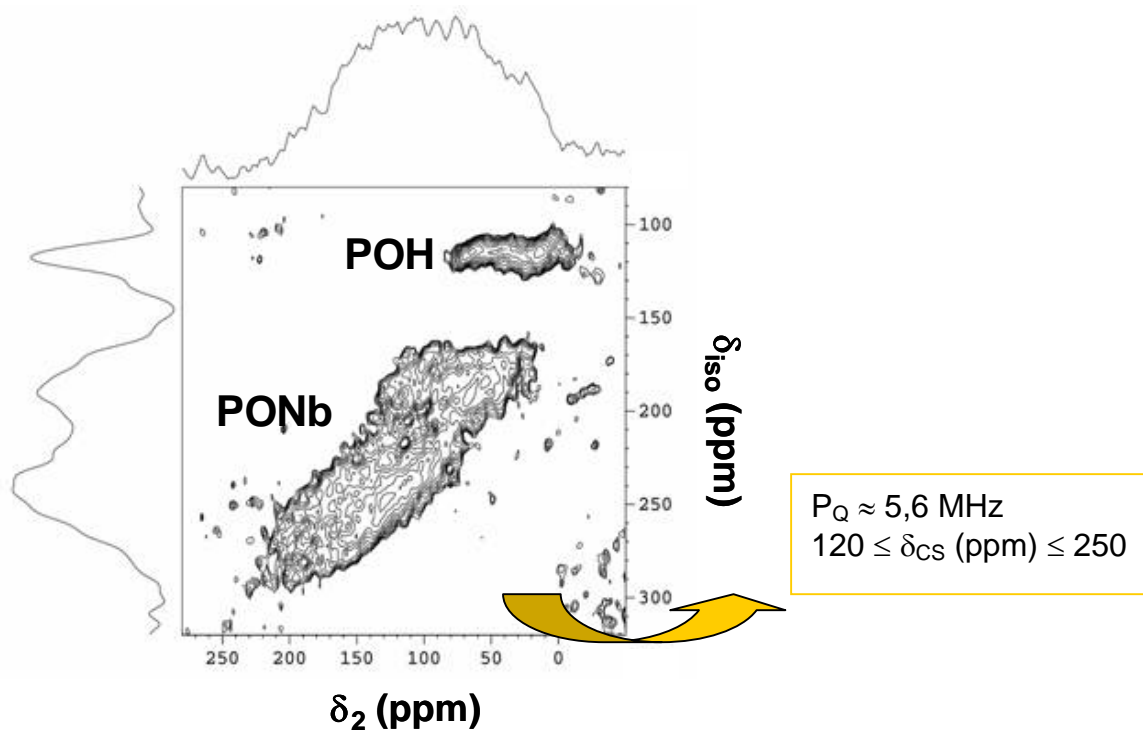


Figure 33: Spectre RMN-DQF-STMAS-SPAM de ^{17}O (9,4 T) du composé cristallin $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$. Spectre enregistré sur AV400 à la fréquence de Larmor de 54,2 MHz avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 12 kHz.

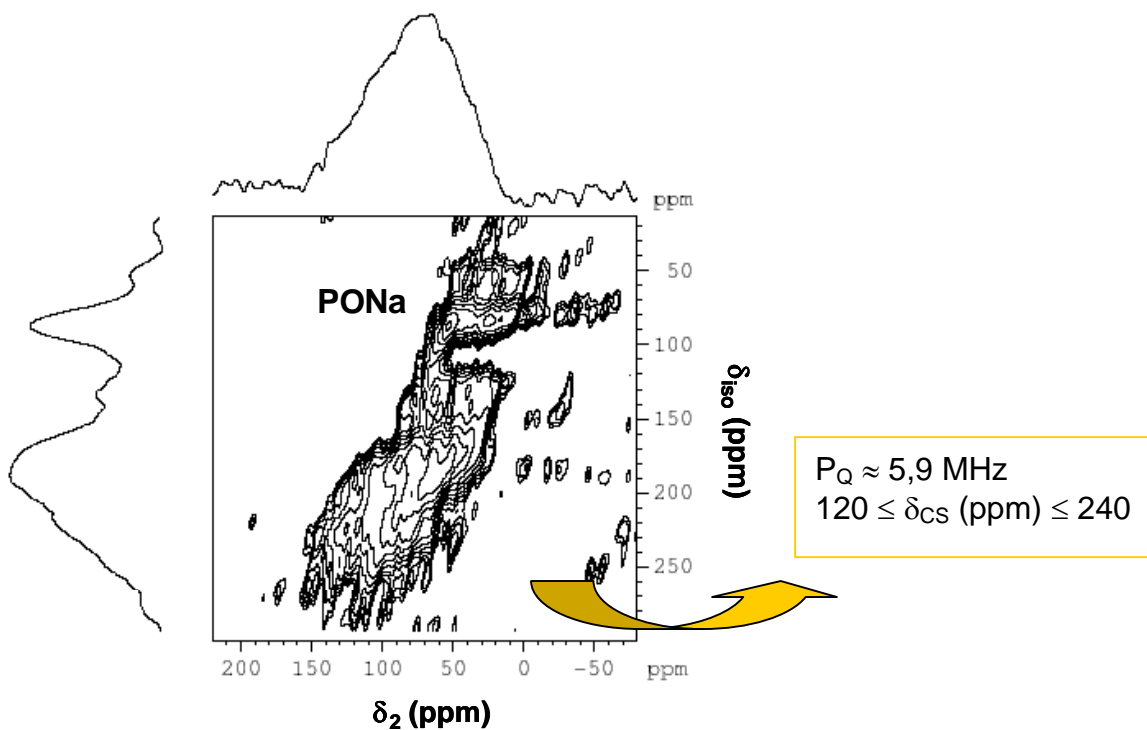


Figure 34: Spectre RMN-DQF-STMAS-SPAM de ^{17}O (9,4 T) du verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$. Spectre enregistré sur AV400 à la fréquence de Larmor de 54,2 MHz avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 12 kHz.

➤ *Attribution des sites Nb-O-Nb à partir du composé cristallin LiNbO_3 [81]*

Bastow *et al.* [81] ont mis en évidence par RMN-MAS de l'oxygène-17 les sites Nb-O-Nb du matériau cristallisé LiNbO_3 . Le spectre correspondant montre une large anisotropie de déplacement chimique (CSA) (cf. Figure 35). Bastow a déterminé le déplacement chimique réel δ_{CS} à 444,7 ppm (correspondant au déplacement chimique observé : $\delta_{\text{obs}} = 504$ ppm) et la constante quadripolaire C_Q à 3,4 MHz [81]. Nous pouvons comparer ce spectre avec celui du verre à 40% molaire de Nb_2O_5 pour lequel la RMN du ^{31}P a montré que les liaisons Nb-O-Nb sont majoritaires. Le spectre RMN-Echo MAS de l' ^{17}O du verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$ présente un CSA important (≈ 2500 ppm) et le déplacement chimique observé est situé à environ 530 ppm (cf. Figure 36). Ainsi, ces sites oxygènes peuvent être attribués aux sites Nb-O-Nb.

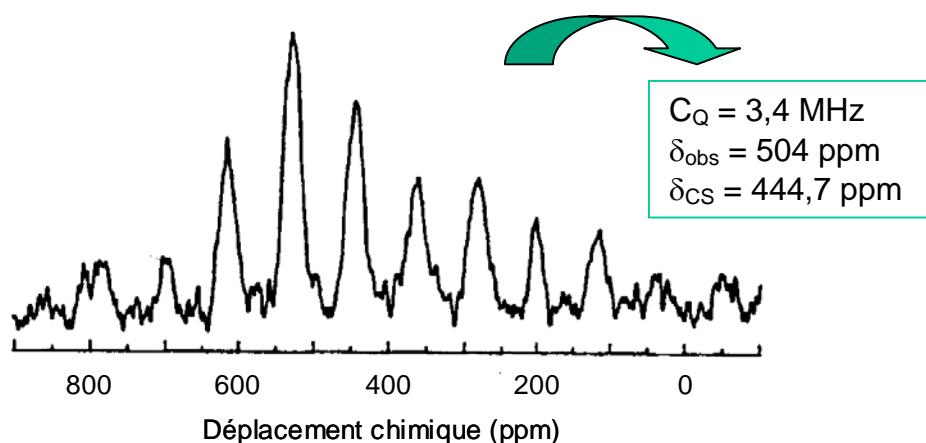


Figure 35: Spectre RMN-MAS de l' ^{17}O (9,4 T) du composé cristallin LiNbO_3 (Bastow, 1996).

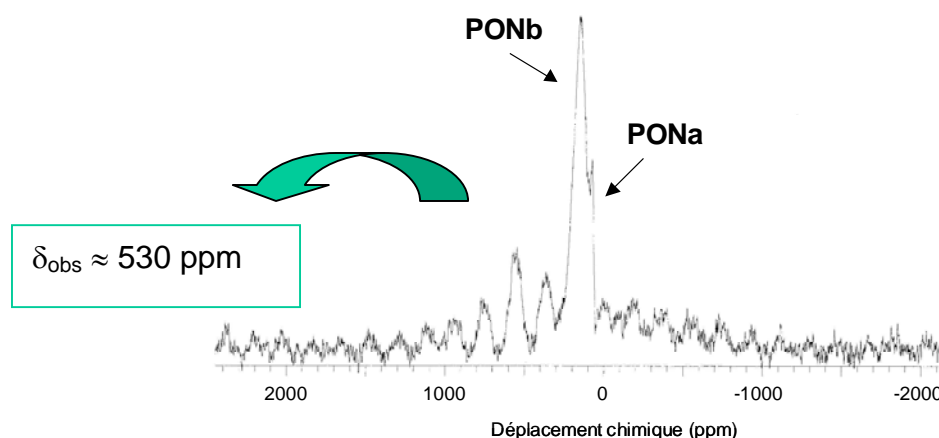


Figure 36: Spectre RMN-Echo MAS de l' ^{17}O (18,8 T) du verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$. Spectre enregistré sur AV800SB à la fréquence de Larmor de 108,5 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 33333 Hz.

Par ailleurs, Bunker *et al.* [117] ont déterminé par RMN de l' ^{17}O , le déplacement chimique observé (δ_{obs}) des sites Nb-O-Nb dans le composé cristallisé PbNb_2O_6 à 350 ppm.

En résumé, les différentes résonances observées sur les spectres de RMN de l'oxygène-17 des verres de niobiophosphate de sodium ont été attribuées à l'aide de composés de référence. Quatre sites oxygènes ont été déterminés :

- Les oxygènes pontants : P-O-P ;
- Les oxygènes non pontants : P-O-Na, P-O-Nb (site noté A) ;
- Les sites Nb-O-Nb (site noté B).

La RMN de l'oxygène-17 a montré que lorsque l'oxygène est relié au niobium, il possède des caractéristiques différentes par rapport aux phosphates de sodium :

- Le niobium induit une forte anisotropie de déplacement chimique (CSA) : sites Nb-O-Nb ;
- Le niobium induit une forte distribution de déplacement chimique : sites P-O-Nb.

Après avoir identifié les différents types d'oxygènes, nous avons ensuite calculé les paramètres qui les caractérisent.

B) Détermination des paramètres quadripolaires

Nous avons calculé le déplacement chimique réel (δ_{CS}) et l'effet quadripolaire au 2nd ordre (P_Q) pour chacun des sites oxygènes sauf pour les sites Nb-O-Nb, car ils ne sont pas détectés sur les spectres 2D. Ces deux paramètres sont obtenus des spectres de RMN enregistrés à haut champ magnétique (18,8 T) et à champ magnétique modéré (9,4 T) d'après les équations (1.44) et (1.46') établies dans le chapitre 1 :

$$P_Q = \left(\frac{\delta_{G,2}^{(9,4\text{T})} - \delta_{G,2}^{(18,8\text{T})}}{\frac{3 \times 10^6}{10 \times K} \left(\frac{1}{\nu_0^2(18,8\text{T})} - \frac{1}{\nu_0^2(9,4\text{T})} \right)} \right)^{1/2} \quad (1.44)$$

$$\delta_{\text{CS}} = \frac{4\delta_{\text{G},2}^{(18,8\text{ T})} - \delta_{\text{G},2}^{(9,4\text{ T})}}{3} \quad (1.46')$$

Les mesures à deux champs magnétiques B_0 permettent de calculer des valeurs plus précises que celles estimées directement sur le spectre MQMAS (ou STMAS). Les résultats sont regroupés dans le tableau 5. Les paramètres des sites Nb-O-Nb n'ont pas pu être déterminés car ils n'étaient pas visibles sur les spectres 2D.

Paramètres quadripolaires	P-O-P	P-O-Na	P-O-Nb	Nb-O-Nb
δ_{CS} (ppm)	117 ± 4	84 ± 3	120 à 240	—
P_Q (MHz)	7,7	$4,6 \pm 2$	$5,9 \pm 0,1$	—

Tableau 5: Paramètres quadripolaires déduits des spectres RMN-3QMAS (18,8 T) et DQF-STMAS-SPAM (9,4 T) de l'oxygène-17 des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$.

Les sites P-O-P sont ceux qui possèdent le produit quadripolaire le plus élevé ($P_Q = 7,7$ MHz), suivi des sites P-O-Nb ($P_Q \sim 6,0$ MHz) et enfin des sites P-O-Na ($P_Q \sim 4,6$ MHz). Sachant que l'importance de l'interaction quadripolaire, définie par la constante quadripolaire C_Q ou le produit quadripolaire P_Q , est fonction de la covalence de la liaison M-O, ces résultats sont cohérents. En effet, si l'on classe ces quatre sites oxygènes en fonction du caractère ionique moyen $I(\%)$ de leur liaison^(a) [33], on obtient : $I_{\text{P-O-Na}} = 55\% > I_{\text{Nb-O-Nb}} = 53\% > I_{\text{P-O-Nb}} = 45\% > I_{\text{P-O-P}} = 36\%$. Ainsi, on devrait s'attendre à ce que les sites Nb-O-Nb aient une valeur de P_Q comprise entre 4,6 et 5,9 MHz. Signalons toutefois que celle déterminée par Bastow dans LiNbO_3 est beaucoup plus faible ($C_Q = 3,4$ MHz) [81].

^(a) Le caractère ionique $I(\%)$ des liaisons A-O-B s'exprime en fonction des électronégativités des cations A et B par la relation : $I(\%) = 100 \times [\text{EN}(\text{O}) - \text{EN}(\text{i})] / \text{EN}(\text{O})$ où $\text{EN}(\text{i})$ est la moyenne des électronégativités (selon Pauling) des cations A et B ; $\text{EN}(\text{O}) = 3,44$, $\text{EN}(\text{P}) = 2,19$, $\text{EN}(\text{Nb}) = 1,60$, $\text{EN}(\text{Na}) = 0,9$.

C) Echelle de déplacement chimique

A partir de nos attributions, nous pouvons compléter l'échelle de déplacement chimique de l'oxygène-17 dans les verres (*cf.* Figure 37) :

- Le δ_{CS} des sites P-O-Na est localisé entre 81 et 87 ppm ;
- Le δ_{CS} des sites P-O-P est localisé entre 113 et 121 ppm ;
- Le δ_{CS} des sites P-O-Nb présente une large gamme de déplacement chimique comprise entre 120 et 250 ppm. Cette gamme est compatible avec les valeurs mesurées dans les cristaux. Sa largeur témoigne d'une forte distorsion des liaisons P-O-Nb dans les verres de niobiophosphate ;
- Le δ_{obs} des sites Nb-O-Nb est localisé entre 350 et 550 ppm.

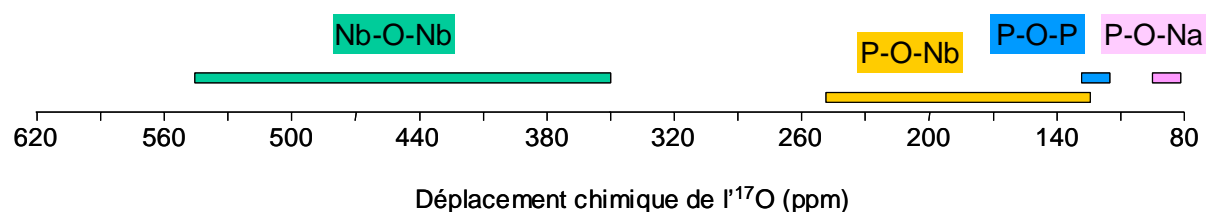


Figure 37: Echelle de déplacement chimique de l'oxygène-17 établie à partir de la RMN de l' ^{17}O de composés de référence.

I.6.5. Quantification des différents sites oxygènes

Nous avons à notre disposition des spectres de RMN 2D et 1D. Le choix pour ce genre d'étude se porterait naturellement pour les spectres de RMN à deux dimensions puisqu'ils permettent de séparer les différents types d'oxygènes et également d'en déterminer leurs paramètres quadripolaires. Malheureusement, il est impossible de réaliser la quantification sur ces spectres. En effet, les valeurs des constantes quadripolaires sont très différentes pour chacun des sites oxygènes, engendrant une excitation non uniforme de ces sites lors de l'acquisition des spectres 2D. Le seul moyen pour quantifier les différents oxygènes est donc d'effectuer la décomposition des spectres à une dimension. La tâche est alors complexe car tous les sites se chevauchent. Afin de réaliser au mieux cette quantification, nous pouvons

utiliser les paramètres quadripolaires obtenus des spectres de RMN 2D. Nous allons également faire intervenir une distribution de déplacement chimique pour les sites P-O-Nb et une anisotropie de déplacement chimique pour les sites Nb-O-Nb. Cependant, seuls les verres à 30 et 40% molaire de Nb_2O_5 pourront être décomposés car les sites Nb-O-Nb ne sont visibles que pour ces deux verres. Un récapitulatif de cette démarche est représenté sur la figure 38.

DEMARCHE DE LA QUANTIFICATION DES SITES OXYGENES PAR RMN DE ^{17}O

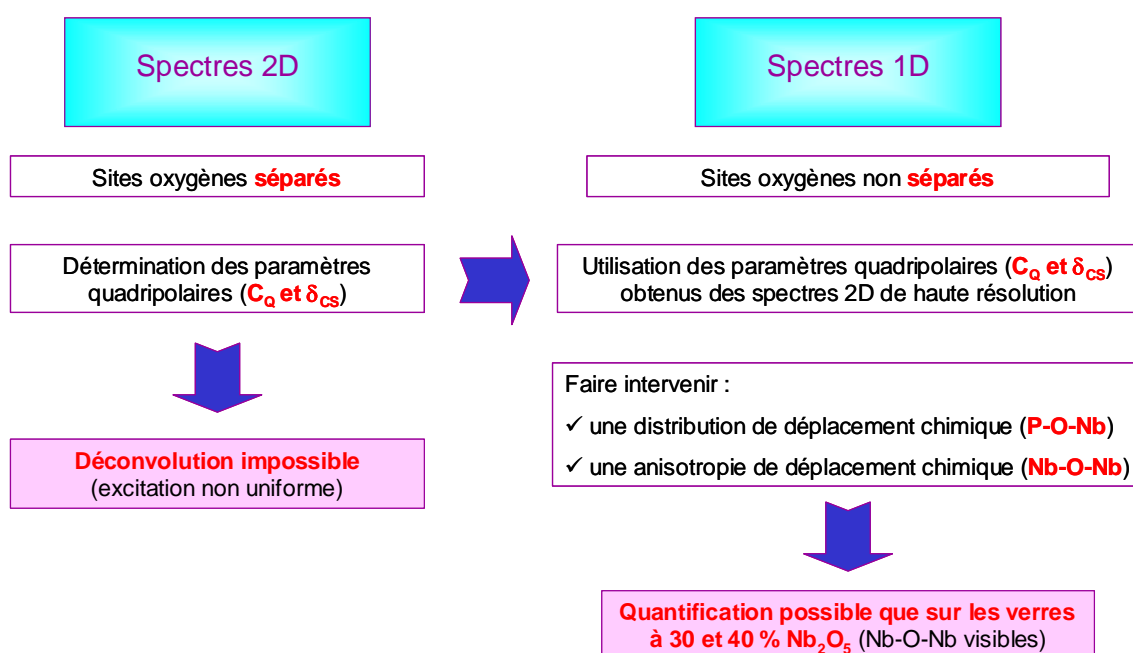


Figure 38: Démarche suivie pour quantifier les sites oxygènes des verres du système $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ par RMN de ^{17}O .

A) Déconvolution des spectres RMN à une dimension

Les spectres de RMN de l' ^{17}O des verres $30\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{NaPO}_3$ et $40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$, enregistrés à 9,4 et 18,8 T, sont décomposés en quatre composantes correspondant aux sites P-O-P, P-O-Na, P-O-Nb et Nb-O-Nb (*cf.* Figure 39).

- Pour $x = 30$:

- à 9,4 T en condition MAS (*cf.* Figure 39(a)) : les sites P-O-P, P-O-Na et P-O-Nb sont figurés par des traits en pointillés sauf pour les sites Nb-O-Nb. Nous avons choisi de ne pas représenter les sites Nb-O-Nb pour ne pas encombrer le spectre, en raison des nombreuses composantes traduisant le CSA élevé de ces sites.

- à 18,8 T en condition MAS (*cf.* Figure 39(b)) : par souci de clarté, le spectre simulé ne montre pas les composantes des quatre sites oxygènes car elles se chevauchent et elles sont très nombreuses (CSA). Cependant, on différencie facilement la composante des sites P-O-Na et P-O-Nb.

- Pour $x = 40$:

- à 9,4 T en condition MAS (*cf.* Figure 39(c)) : pour les mêmes raisons que le verre à 30% molaire de Nb_2O_5 , les sites Nb-O-Nb ne sont pas montrés sur le spectre décomposé.

- à 9,4 T en condition statique (*cf.* Figure 39(d)) : la déconvolution du spectre présente les quatre sites oxygènes attendus. On rappellera que c'est le seul verre où les sites Nb-O-Nb sont visibles sur les spectres enregistrés en statique. C'est pourquoi, le spectre statique du verre $30\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{NaPO}_3$ enregistré à 9,4 T n'a pas été décomposé.

- à 18,8 T en condition MAS (*cf.* Figure 39(e)) : seule la simulation du spectre est montrée, toujours par souci de clarté, comme pour le verre $x = 30$. Dans ce cas, il est toutefois plus difficile de distinguer les sites P-O-Na des sites P-O-Nb.

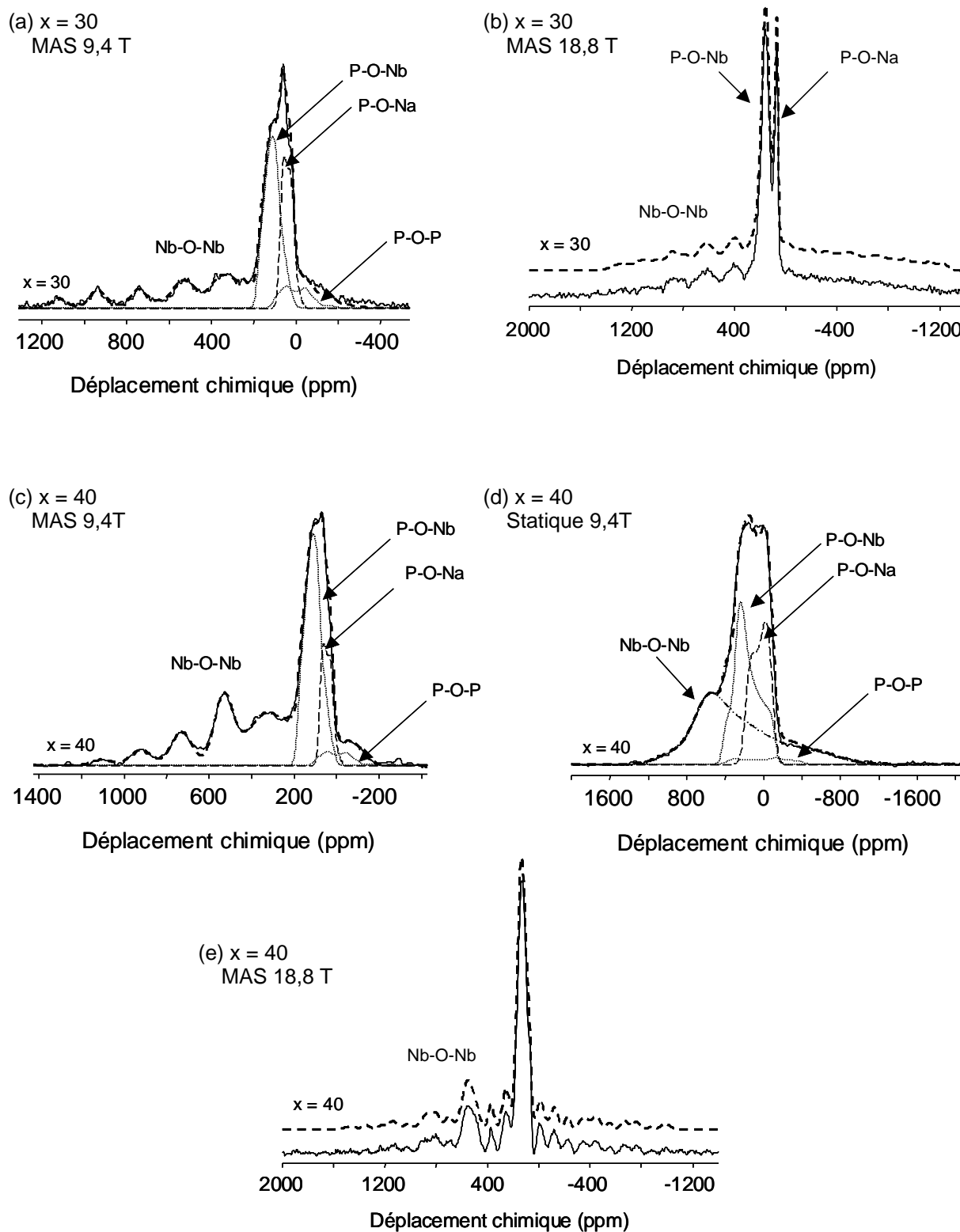


Figure 39: Décomposition des spectres RMN de ^{17}O du verre $30\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{NaPO}_3$ Echo-MAS (a) 9,4 T (b) 18,8 T et du verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$ Echo-MAS (c) 9,4 T (e) 18,8 T (d) et Echo statique à 9,4 T. Traits en pointillés : spectres calculés ; trait continu : spectre expérimental. Spectres enregistrés sur AV400WB (fréquence de Larmor de 54,2 MHz) avec une sonde 4 mm à la vitesse de rotation de 10 kHz. expérimental ; Spectres enregistrés sur AV800SB (fréquence de Larmor de 108,5 MHz) avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 20 kHz pour $x = 30$ et 33,333 kHz pour $x = 40$.

Bien que les sites Nb-O-Nb ne soient pas observables, nous avons aussi réalisé la déconvolution du spectre de RMN de ^{17}O du verre $6\text{Nb}_2\text{O}_5-94\text{NaPO}_3$. Cependant, cette déconvolution n'a été effectuée que sur le spectre enregistré à 18,8 T parce que la résonance attribuée aux sites P-O-Nb est bien résolue et ne se chevauche pas avec les autres sites oxygènes, ce qui n'est pas le cas des spectres (MAS et statique) enregistrés à 9,4 T. De plus, nous nous sommes permis de décomposer le spectre MAS à 18,8 T de ce verre car la quantité de sites Nb-O-Nb doit être très faible au vu de la composition du verre. Ainsi, les résultats obtenus de cette déconvolution devraient être assez proche de la réalité.

La figure 40 montre le spectre RMN-MAS enregistré à 18,8 T du verre $6\text{Nb}_2\text{O}_5-94\text{NaPO}_3$ décomposé en trois composantes (traits en pointillés) : les sites P-O-P, P-O-Na et P-O-Nb.

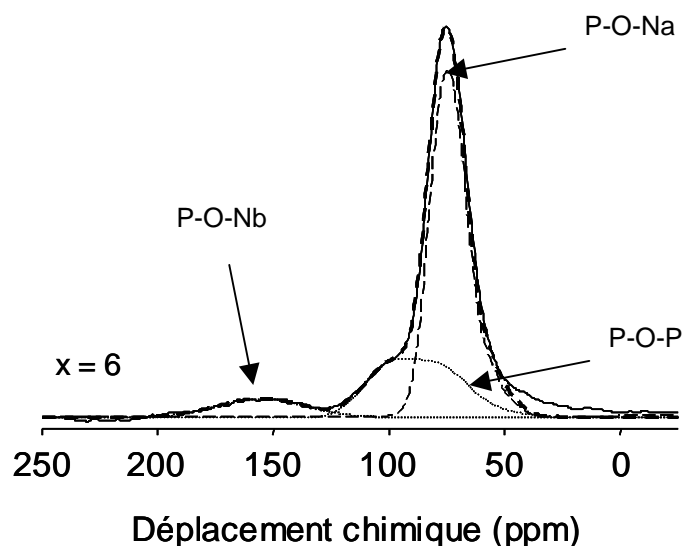


Figure 40: Spectres RMN-MAS de ^{17}O enregistrés à 18,8 T avec une impulsion sélective de la transition centrale pour le verre $6\text{Nb}_2\text{O}_5-94\text{NaPO}_3$. Traits en pointillés : spectres calculés ; trait continu : spectre expérimental. Spectres enregistrés sur AV800SB à la fréquence de Larmor de 108,5 MHz avec une sonde 2,5 mm à la vitesse de rotation de 25 kHz pour $x = 6$.

Le tableau 6 regroupe les résultats de la déconvolution des spectres de RMN de l'oxygène-17 pour les trois verres. Dans ce tableau, il faut distinguer les résultats déduits des spectres de RMN enregistrés à 9,4 et 18,8 T mais aussi ceux enregistrés en condition statique et MAS (pour $x = 40$).

Pour $x = 30$, les incertitudes sont plus importantes lorsque la déconvolution est réalisée sur le spectre RMN-MAS enregistré à 18,8 T qu'à 9,4 T. L'explication réside dans le chevauchement des bandes de rotation des différents sites oxygènes, dû à une vitesse de rotation trop faible (20 kHz), rendant la décomposition plus difficile. Le spectre du verre à 30% molaire de Nb_2O_5 n'a pas été enregistré à des vitesses de rotation plus élevées car la sonde ne permettait pas, à ce moment de l'étude, une stabilisation parfaite du rotor. Par contre, il a été possible d'enregistrer un spectre de RMN à 33,333 kHz pour le verre $40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$. Pour ce dernier, il est plus facile de discerner les bandes de rotation des différents sites oxygènes et les valeurs obtenues sont proches quelque soit le champ appliqué dans les conditions MAS. Cependant, on remarque des différences entre les valeurs obtenues en condition statique et MAS pour $x = 40$. En effet, une des principales difficultés en MAS est de simuler les sites Nb-O-Nb notamment entre ~ 300 et 0 ppm, puisque dans cette région, les sites P-O-P, P-O-Na et P-O-Nb sont également présents. Par conséquent, l'amplitude des sites Nb-O-Nb est difficile à estimer.

Signalons également qu'aucune résonance sur ces spectres ne permet de détecter les sites P-O-P et c'est grâce à la connaissance de leurs paramètres quadripolaires qu'ils ont pu être placés.

Sites oxygènes		P-O-P (%)	P-O-Na (%)	P-O-Nb (%)	Nb-O-Nb (%)
x = 6 (MAS)	18,8 T	27 ± 2	61 ± 4	10 ± 1	—
x = 30 (MAS)	9,4 T	6 ± 2	22 ± 2	34 ± 1	36 ± 2
	18,8 T	5 ± 3	30 ± 5	30 ± 2	30 ± 5
x = 40 (statique)	9,4 T	3 ± 2	24 ± 1	29 ± 2	43 ± 1
x = 40 (MAS)	9,4 T	4 ± 1	18 ± 2	35 ± 2	44 ± 2
	18,8 T	2 ± 1	15 ± 3	38 ± 3	43 ± 3

Tableau 6: Quantification des différents types d'oxygènes présents dans les verres à 6, 30 et 40% molaire de Nb_2O_5 obtenue des spectres RMN-Echo statique et Echo MAS de ^{17}O enregistrés à 9,4 et 18,8 T.

B) Comparaison des quantifications obtenues par RMN du phosphore-31 et de l'oxygène-17

La quantification des différents types d'oxygènes, obtenue de la décomposition des spectres de RMN de l'oxygène-17, est comparée à celle établie par la RMN du phosphore-31 (cf. Figure 41).

Les deux méthodes donnent des résultats comparables pour le verre à 30 ou à 40% molaire de Nb_2O_5 . Par contre, pour le verre à 6% molaire de Nb_2O_5 , des écarts sont observés pour les sites P-O-Na et P-O-Nb. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que les sites Nb-O-Nb n'ont pas été quantifiés lors de la déconvolution spectrale pour ce verre.

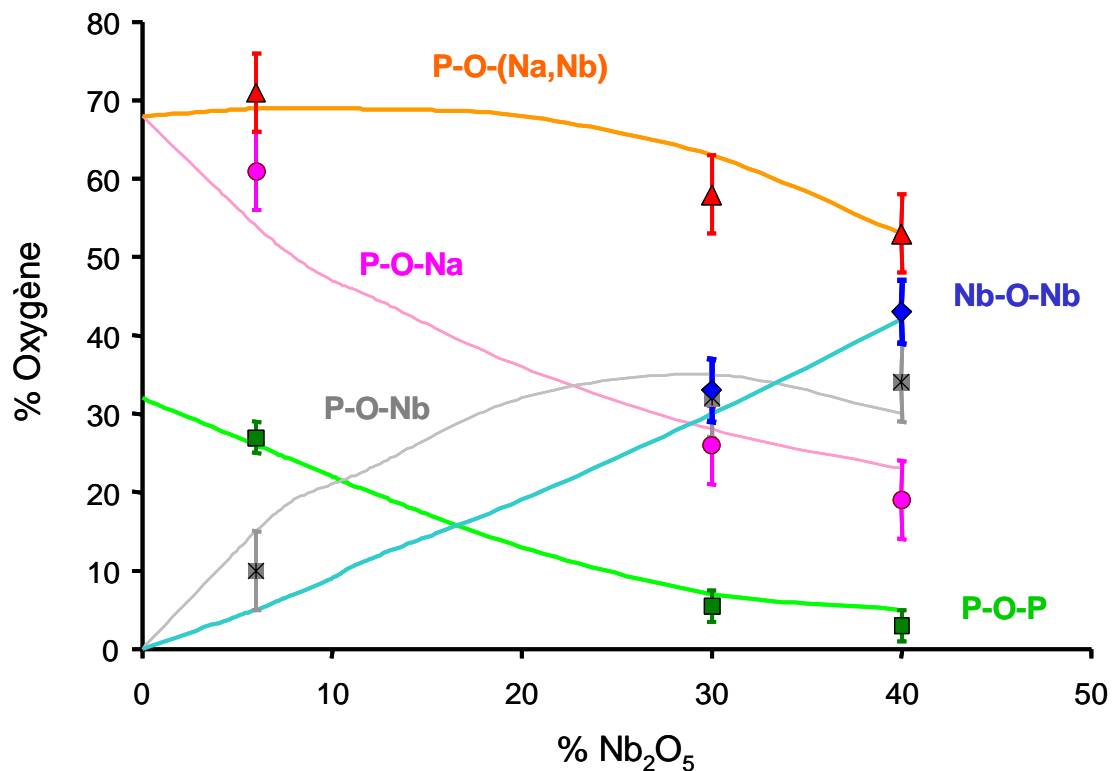


Figure 41: Proportion des différents types d'oxygènes des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$, calculée à partir des données de RMN du ^{31}P (traits continus) et RMN de l' ^{17}O (symboles fermés).

II. Synthèse de nos mesures RMN : modèle structural des verres de niobiophosphate de sodium

Les noyaux constituant le système binaire vitreux étudié $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$, ont chacun été analysés par résonance magnétique nucléaire. Les résultats obtenus par RMN du phosphore-31, du niobium-93, du sodium-23 et de l'oxygène-17 ont été interprétés indépendamment les uns des autres, et nous proposons maintenant d'établir un modèle structural à partir des mesures RMN de ces noyaux. Ces matériaux avaient été caractérisés par d'autres techniques spectroscopiques tel que le Raman, l'EXAFS ou encore l'infrarouge [2, 5, 11, 23, 25, 118, 119]. Il sera donc intéressant de confronter nos résultats RMN à ceux déterminés par ces autres méthodes spectroscopiques.

La RMN de l'oxygène-17 a constitué le cœur de notre travail. L'XPS est une autre méthode qui a été beaucoup utilisée pour caractériser l'oxygène dans les verres de phosphate [37, 120-124]. Nous avons donc enregistré des spectres XPS de l'O1s afin de comparer ces données avec nos résultats RMN. A la suite de ces deux points, nous pourrions proposer un modèle structural du réseau des verres de phosphate de niobium et de sodium.

II.1. Analyses RMN des différents noyaux

II.1.1. Relation entre les différents noyaux

Les analyses RMN du phosphore-31, effectuées sur les verres de niobiophosphate de sodium, mettent en évidence de façon indirecte quatre types d'oxygènes : les sites P-O-P (oxygènes pontants), les sites P-O-Na, P-O-Nb (oxygènes non pontants) et les sites Nb-O-Nb. Leur présence dans le réseau vitreux est confirmée par RMN de l'oxygène-17. La RMN de l' ^{17}O montre que les sites P-O-Nb et Nb-O-Nb sont différenciables : les sites P-O-Nb sont caractérisés par une large distribution de déplacement chimique (variation des longueurs et des angles de liaisons) alors que les sites Nb-O-Nb présentent une importante anisotropie de déplacement chimique (CSA). Par ailleurs, la RMN du ^{31}P montre que la décondensation progressive des chaînes du métaphosphate de sodium par ajout de Nb_2O_5 (proportion des sites Q^2 diminue au profit des sites Q^1 puis Q^0) résulte de la formation de liaisons P-O-Nb et Nb-O-Nb. La dépolymérisation du réseau vitreux phosphate avait déjà été observé par infrarouge sur des verres de borophosphate de niobium par Nazabal [53]. Il montrait que l'augmentation du

taux de Nb_2O_5 provoquait une rupture et un raccourcissement des chaînes métaphosphates avec la formation d'entités $(\text{PO}_3)^{2-}$ terminales. Des liaisons P-O-Nb étaient alors observées dû à l'insertion du niobium dans les chaînes phosphates.

Les résultats de la quantification des différents types d'oxygènes établie par RMN du ^{31}P et de l' ^{17}O sont en accord et montrent que les liaisons niobium-oxygène (P-O-Nb et Nb-O-Nb) deviennent majoritaires à partir de 20% molaire de Nb_2O_5 . Les sites P-O-Nb sont détectables par RMN de l' ^{17}O uniquement à partir de cette composition, confirmant qu'ils ne sont plus négligeables dans le réseau. Quant aux sites Nb-O-Nb, ils sont visibles sur les verres les plus concentrés en Nb_2O_5 (30 et 40% mol.), ce qui n'exclut pas leur présence à faible concentration comme le suppose la RMN du ^{31}P . Elle a d'ailleurs été détectée par RMN du ^{93}Nb dès 6% molaire de Nb_2O_5 .

Des renseignements complémentaires sont apportés par la RMN du niobium-93 qui montre la présence d'octaèdres de niobium. Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets (liaisons Nb-O-Nb) mais ils sont aussi reliés aux tétraèdres PO_4 (liaisons P-O-Nb). A noter toutefois qu'ils ne sont jamais connectés exclusivement à des tétraèdres de phosphore.

La présence de l'oxyde de niobium en coordinence octaédrique dans les matériaux amorphes avait déjà été décrite dans de nombreux systèmes vitreux : dans les verres de silicate ($\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ [125]), au lithium ($\text{Li}_2\text{O-RO-Nb}_2\text{O}_5$ avec $\text{R} = \text{Ba, Ca, Mg}$ [126]), mais aussi de phosphate ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [5], $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ [22], $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ [21], $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [3]) par spectroscopie Raman et infrarouge.

Des mesures EXAFS et Raman dans des verres à base de Nb_2O_5 montraient la présence d'octaèdres NbO_6 plus ou moins distordus, devenant de plus en plus réguliers pour des taux croissants en oxyde de niobium [3, 5, 23, 53, 125, 127]. Pour des verres de borophosphate de niobium et de sodium, la formation de liaisons Nb-O-Nb était seulement détectée à partir d'une concentration de 20% molaire de Nb_2O_5 [5].

De plus, les octaèdres NbO_6 formés peuvent adopter plusieurs types d'enchaînements structuraux : de l'octaèdre isolé à un réseau tridimensionnel. Cependant, si on se réfère aux structures de composés cristallins, les octaèdres les plus symétriques se trouvent dans les structures possédant un réseau à 3 dimensions ($\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$). Ainsi, lorsque la teneur en Nb_2O_5 augmente, l'arrangement des octaèdres liés par leurs sommets [15] évolue d'un réseau monodimensionnel (type $\alpha\text{-NbPO}_5$) jusqu'à un réseau tridimensionnel (type LiNbO_3).

La RMN du sodium-23 n'apporte pas d'informations structurales supplémentaires. Elle montre uniquement que des taux croissants de Nb_2O_5 conduisent à une augmentation de la coordinence du sodium.

Un changement structural est observé entre le verre $20\text{Nb}_2\text{O}_5-80\text{NaPO}_3$ et le verre $30\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{NaPO}_3$. En effet, à 30% molaire de Nb_2O_5 les polyphosphates à longues chaînes (Q^2) ont disparu du réseau vitreux, lequel est alors constitué uniquement de pyrophosphates (Q^1) et d'orthophosphates (Q^0) d'après la RMN du ^{31}P . La structure est alors principalement constituée d'octaèdres de niobium formant un réseau à 2 et 3 dimensions, puisque les sites $\text{Nb}(\text{OP})_{6-x}(\text{ONb})_x$ sont quasi-inexistants (RMN du ^{93}Nb). La présence de clusters de niobate provenant de la proportion élevée de ces octaèdres NbO_6 , explique leur détection par RMN de ^{17}O seulement à $x = 30$. Ces résultats montrent que le réseau vitreux est structuré par le niobium. Ainsi, pour les verres dont la composition est supérieure à 30% molaire de Nb_2O_5 , on peut considérer que l'oxyde de niobium est un formateur de réseau.

II.1.2. XPS de l'O1s

Les analyses par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS) ont été accomplies sur le niveau de cœur O1s des verres de niobiophosphate de sodium. Les mesures ont été effectuées par C. Labrugère-Sarroste de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (I.C.M.C.B.).

Conditions expérimentales :

Les spectres XPS ont été enregistrés sur un spectromètre VG Scientifique 220i-XLEscalab en utilisant une radiation $\text{MgK}\alpha$ (1253,6 eV) non monochromatisée. La bande passante d'énergie utilisée était de 10 et 20 eV. La pression résiduelle de la chambre était de 10^{-9} mbar et de 10^{-11} mbar en situation RX.

Les échantillons ont subi une fracture à l'air et ont été introduits rapidement dans le spectromètre (temps < 1min). La zone analysée était de 200 μm .

Les spectres ont été déconvolués avec le logiciel AVANTAGE (THERMO Electron) et la tolérance était de $\pm 0,1$ eV entre les composantes. De même, lors de la déconvolution, nous avons gardé une logique dans les largeurs à mi-hauteur identiques et des rapports lorentzien sur gaussien (L/G) identiques. En raison du caractère isolant des échantillons, l'hypothèse était de calibrer le pic des oxygènes non pontants vers 531 eV.

Les spectres XPS du niveau de cœur O1s des verres de niobiophosphate de sodium sont dé-sommés en quatre composantes, dont les énergies de liaisons sont de ~ 531 , ~ 532 , $\sim 532,8$ et

~534 eV (cf. Figure 42). La composante observée à 534 eV est attribuée aux molécules d'eau adsorbées et ne doit donc pas être prise en compte dans l'interprétation des spectres XPS. Ainsi, seul trois types d'oxygènes sont détectés dans nos verres. Les travaux antérieurs par XPS O1s sur des verres de phosphate de sodium [120], sur des verres de phosphate de zinc [121] mais également sur des verres plus complexes comme des aluminophosphates de sodium [122] ont montré que l'XPS était une méthode quantitative pour les sites oxygènes. Brow *et al.* [37] ont mesuré le rapport des oxygènes pontants sur les non pontants par décomposition des différentes composantes du spectre XPS de l'O1s du verre NaPO_3 . Le rapport trouvé était de $0,497 \pm 0,021$ qui est en accord avec le rapport théorique de 0,500 pour NaPO_3 [37]. Gresch *et al.* [120] ont déconvolué les spectres XPS de l'O1s des verres de phosphate de sodium en deux pics distincts : le pic de plus haute énergie de liaison (~534 eV) a été attribué aux oxygènes pontants (P-O-P) et le pic de plus faible énergie (~532 eV) aux oxygènes non pontants (P-O-Na et P=O : liaisons non différenciées par XPS) [128, 129].

Des attributions similaires sont faites pour les composantes de nos spectres XPS de l'O1s des verres de niobiophosphate de sodium. Ainsi, les composantes observées vers 531 et 533 eV sont attribuées respectivement aux sites P-O-Na et P-O-P. La composante d'énergie de liaison intermédiaire identifiée à 532 eV est attribuée aux sites oxygènes avec un environnement niobium (P-O-Nb et/ou Nb-O-Nb). Etant donné que les énergies de liaisons de ces deux sites ne sont pas résolues et de plus qu'ils doivent être très proches, nous ne séparons pas ici les sites P-O-Nb des sites Nb-O-Nb et nous les englobons en une seule composante. Sa position intermédiaire entre les deux autres est expliquée par l'électronégativité du niobium qui est comprise entre celle du phosphore et du sodium ($EN(\text{Na}) = 0,9 < EN(\text{Nb}) = 1,60 < EN(\text{P}) = 2,19$). Ainsi, l'énergie de liaison des sites P-O-Nb et Nb-O-Nb est inférieure à celle des sites P-O-P mais supérieure à celle des sites P-O-Na. Brow *et al.* avaient suivi ce même raisonnement pour attribuer les sites P-O-Al dans des verres d'aluminophosphate de sodium sur les spectres XPS de l'O1s [122].

Comme pour les spectres de RMN de l'oxygène-17, on voit une évolution avec la composition. En effet, pour $6 \leq x \leq 20$ l'intensité des sites P-O-Na et P-O-P diminuent au profit des sites P-O-Nb/Nb-O-Nb. Par contre, à partir de 20% molaire de Nb_2O_5 les sites P-O-P restent constants alors que les sites P-O-Na et P-O-Nb/Nb-O-Nb continuent leur progression. Enfin, pour $x = 30$ et $x = 40$ les spectres XPS sont très similaires avec pour unique différence une largeur à mi-hauteur de chacune des composantes plus fine à $x = 40$.

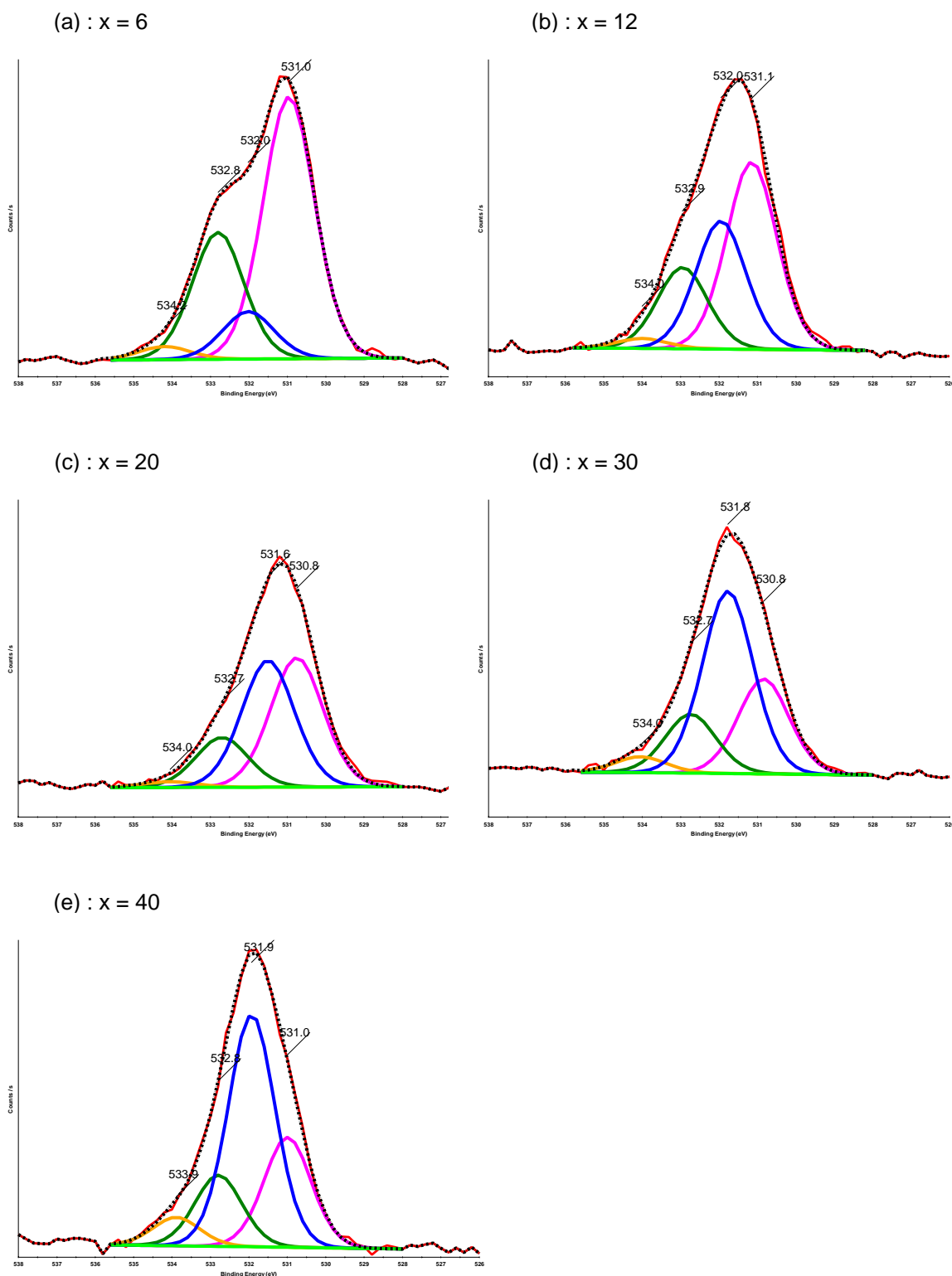


Figure 42: Spectres XPS O1s dé-sommés des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ pour (a) $x = 6$, (b) 12, (c) 20, (d) 30 (e) et 40.

La figure 43 montre les résultats de la quantification des différents sites oxygènes, établie à partir des spectres XPS de l'O1s des verres de niobophosphate de sodium. Nous avons ensuite comparé cette quantification à celles réalisées à partir de la RMN du ^{31}P et de l' ^{17}O (cf. Figure 44). Les sites P-O-Nb et Nb-O-Nb qui étaient quantifiés à partir des résultats RMN ont été regroupés pour pouvoir effectuer cette comparaison puisque les mesures XPS du niveau de cœur O1s ne permettent pas de les distinguer. Nous pouvons remarquer d'après cette figure, que les analyses XPS montrent des proportions moins importantes de liaisons oxygène-niobium (P-O-Nb/Nb-O-Nb) mais de plus grandes quantités de liaisons P-O-P à partir de 20% molaire de Nb_2O_5 . Les écarts observés sont dus essentiellement au manque de résolution des spectres XPS. Toutefois, les proportions des sites oxygènes suivent une tendance similaire, reflétant une dépolymérisation du réseau vitreux lorsque l'on ajoute de l'oxyde de niobium. Ces mesures XPS de l'O1s confortent donc celles de RMN. En effet, même si elles ne permettent pas de séparer les sites P-O-Nb des sites Nb-O-Nb, contrairement à la RMN de l' ^{17}O , ils sont mis en évidence dès 6% de Nb_2O_5 comme le prévoyait la RMN du ^{31}P . De plus, le fait que les sites P-O-P deviennent constants à partir de $x = 20$ pourrait indiquer le début de la formation des liaisons Nb-O-Nb. Or d'après les mesures RMN du ^{31}P et du ^{93}Nb , celles-ci existent déjà pour $x = 6$ dans le réseau phosphaté. On peut alors supposer qu'à partir de 20% molaire de Nb_2O_5 , c'est le début de la formation de clusters de niobate. Ceci est en accord avec les résultats EXAFS qui détectaient la formation de liaisons Nb-O-Nb sur des verres de borophosphate de niobium et de sodium à partir de 20% molaire de Nb_2O_5 [5] mais aussi avec les résultats RMN du ^{93}Nb ($20 \leq x \leq 30$) et du ^{31}P sur nos verres. La similitude des spectres XPS pour $x = 30$ et $x = 40$ signifie que les verres possèdent une structure proche avec notamment une structure constituée majoritairement de clusters de niobate, dus à la création exclusive de liaisons Nb-O-Nb. Ceci a aussi été montré par RMN de l' ^{17}O , qui ne détectait ces liaisons que pour ces concentrations $x = 30$ et 40.

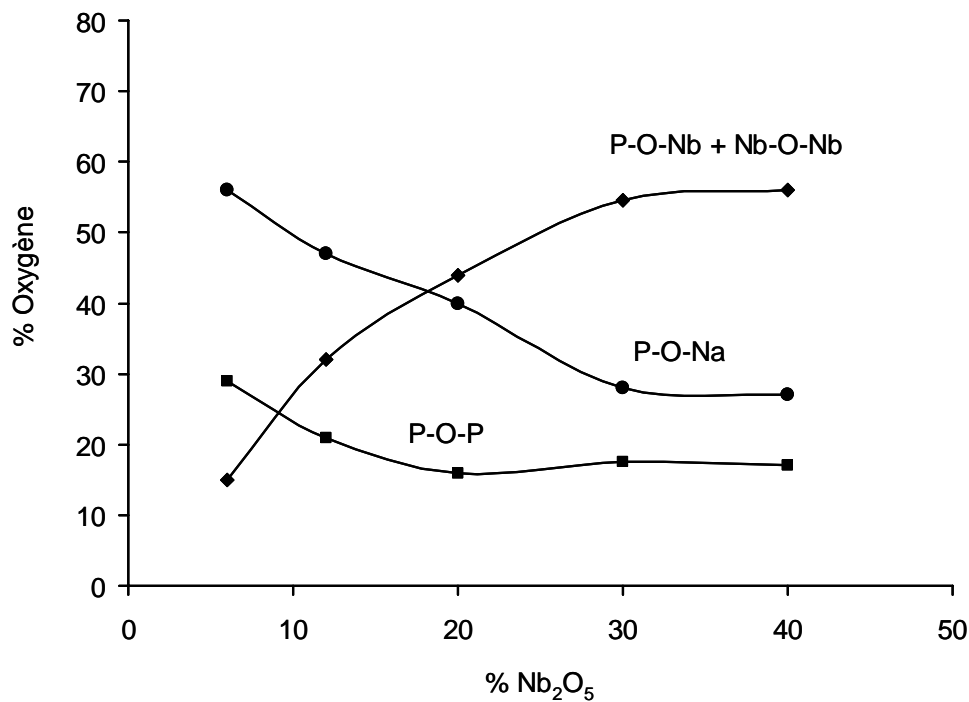


Figure 43: Représentation de la proportion des différents types d'oxygènes des verres du système binaire $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ calculée à partir des données de XPS de l'O1s.

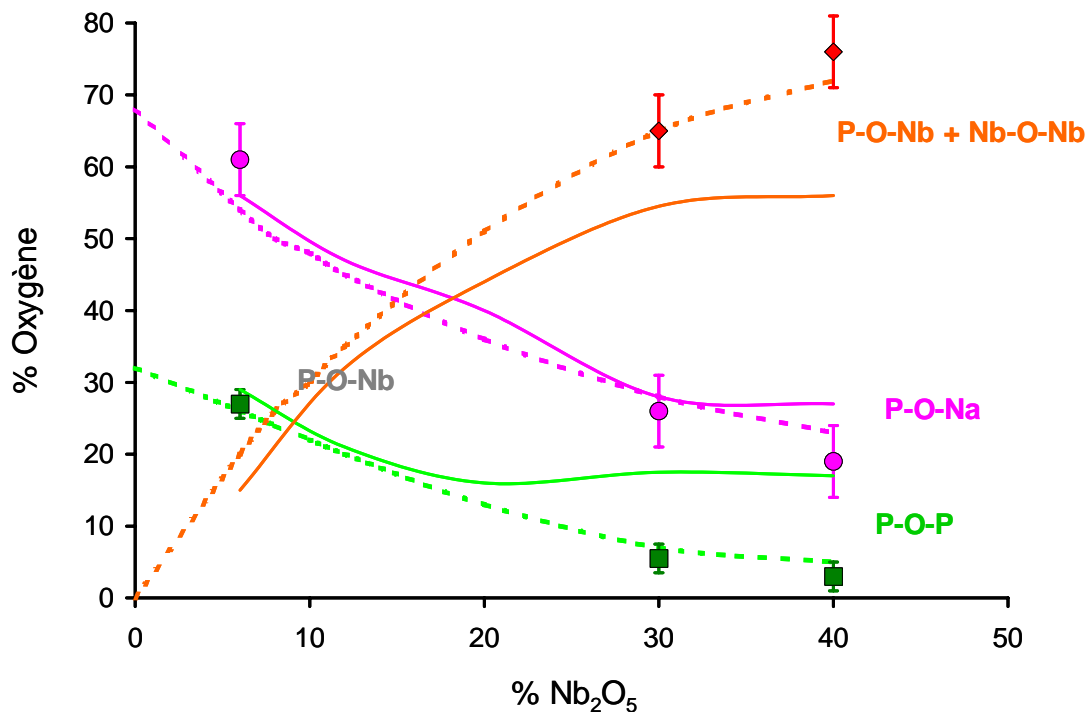


Figure 44: Proportion des différents types d'oxygènes des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ calculée à partir des données de XPS de l'O1s (traits continus), de RMN du ^{31}P (traits en pointillés) et de RMN de l' ^{17}O (symboles fermés).

II.2. Modèle structural

La structure des verres du système binaire $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ évolue avec leur composition. Ainsi, d'après les résultats précédents (§II.1.) et ceux de la RMN du ^{31}P (cf. §I.3.2. Figure 5) pour $x = 0$, $0 < x < 20$, $20 \leq x < 30$ et $x \geq 30$ un changement structural du réseau phosphaté se produit. Ci-dessous sont représentés de façon schématique les différents modèles structuraux des verres de niobiophosphate de sodium en fonction de x .

□ Pour $x = 0$

La figure 45 est une représentation schématique du verre de métaphosphate de sodium, qui est décrit par des enchaînements infinis de tétraèdres PO_4 liés par deux sommets (espèces Q^2).

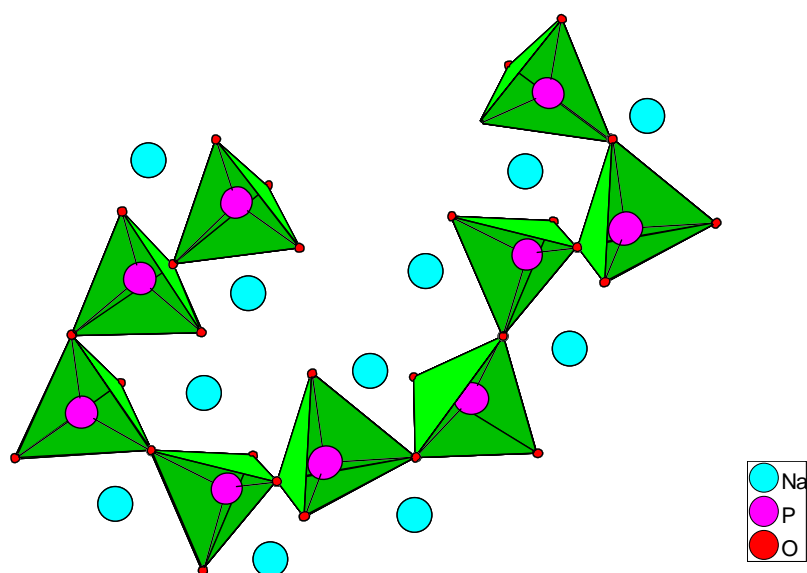


Figure 45: Représentation schématique du modèle structural des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ avec $x = 0$, soit le verre NaPO_3 .

□ Pour $0 < x < 20$

L'introduction de Nb_2O_5 dans NaPO_3 fait apparaître des espèces Q^1 en plus des espèces Q^2 dans le réseau vitreux, traduisant un raccourcissement des chaînes phosphates (*cf.* Figure 46). Des octaèdres de niobium (distordus) viennent s'insérer entre les chaînes phosphates pour former des liaisons P-O-Nb. Les liaisons Nb-O-Nb sont présentes mais en faible proportion.

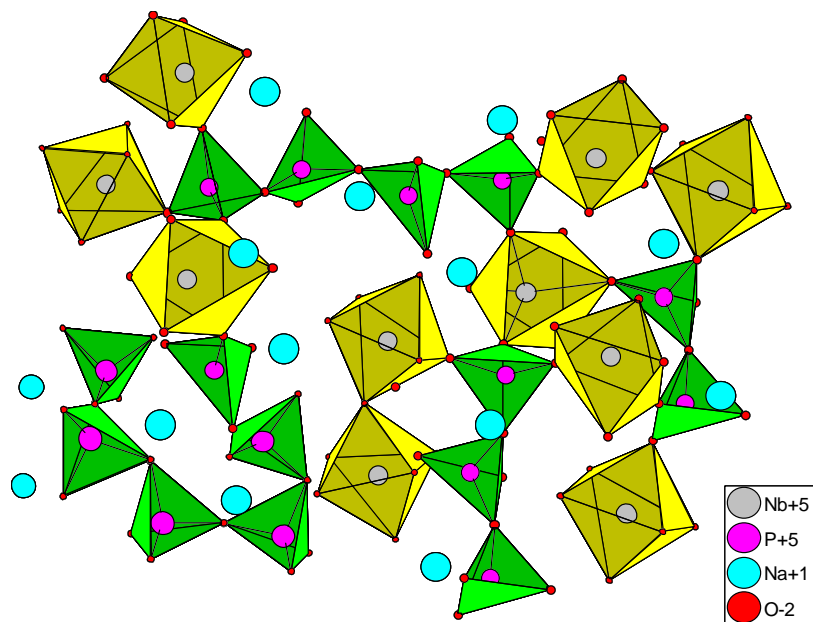


Figure 46: Représentation schématique du modèle structural des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ avec $0 < x < 20$.

□ Pour $20 \leq x < 30$

A partir de 20% molaire de Nb_2O_5 , le réseau vitreux est constitué de trois types de tétraèdres PO_4 différents : les métaphosphates (Q^2), les orthophosphates (Q^0) et les polyphosphates à courtes chaînes comme les pyrophosphates (Q^1), les tripolyphosphates et les tétrapolyphosphates (*cf.* Figure 47). Ces verres dont la composition est comprise entre 20 et 30% molaire de Nb_2O_5 sont d'un point de vue structural à la frontière entre un verre de phosphate et un verre de niobate. Ces verres sont donc des verres à réseaux mixtes dans lesquels il y a interconnection entre le réseau phosphate et le réseau niobate.

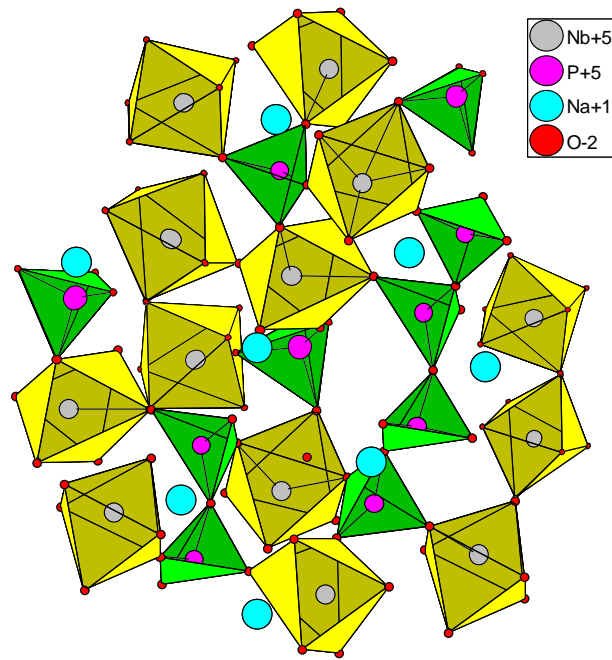


Figure 47: Représentation schématique du modèle structural des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ avec $20 \leq x < 30$.

□ Pour $x \geq 30$

Les espèces Q^2 ont disparu. La structure vitreuse est décrite par la présence de dimères (Q^1) et de monomères (Q^0) entourés d'octaèdres NbO_6 formant un réseau bi et tridimensionnel (cf. Figure 48). Nous avons ici la formation d'un réseau niobate.

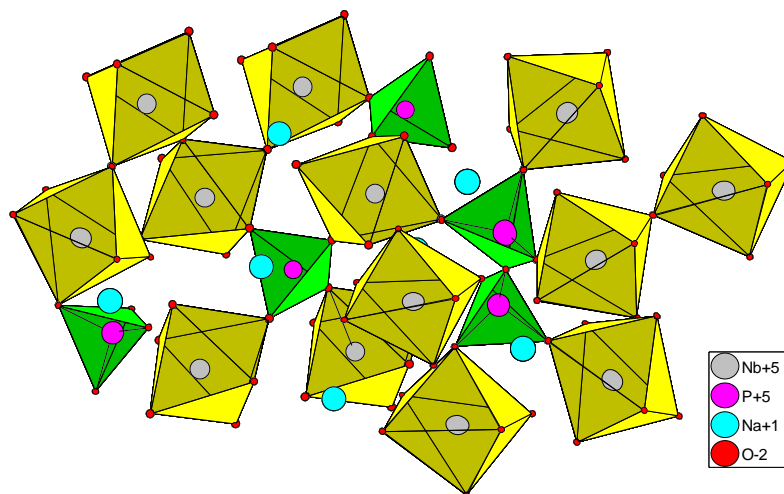


Figure 48: Représentation schématique du modèle structural des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ avec $x \geq 30$.

III. Conclusion

Les verres du système binaire $x\text{Nb}_2\text{O}_5(100-x)\text{NaPO}_3$ ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire. Les résultats RMN et ceux obtenus à l'aide d'autres techniques spectroscopiques nous ont permis de décrire plus précisément la structure des verres de niobiophosphate de sodium.

La dépolymérisation du réseau phosphate par ajout d'oxyde de niobium est mis en évidence par RMN du phosphore-31 : les chaînes de métaphosphate se raccourcissent jusqu'à la formation, à partir de $x = 30$, de pyrophosphates (Q^1) et d'orthophosphates (Q^0).

Les résultats de la quantification des différents types d'oxygènes établie par RMN de l' ^{17}O , XPS du niveau de cœur O1s et de façon indirecte par RMN du ^{31}P ont été comparés. Ils montrent la formation de liaisons P-O-Nb et Nb-O-Nb dès 6% molaire de Nb_2O_5 , au détriment des liaisons P-O-Na et P-O-P pour des teneurs croissantes d'oxyde de niobium. La présence de liaisons Nb-O-Nb dès 6% molaire de Nb_2O_5 est remarquable car c'est à notre connaissance le seul oxyde qui ne soit pas complètement dissocié dans un fondu de NaPO_3 (pour cette teneur relativement faible). Ils mettent aussi en évidence la création de clusters de niobate à partir de 20% molaire de Nb_2O_5 et qu'ils sont majoritaires pour le verre de composition $40\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{NaPO}_3$.

Les sites P-O-Nb sont différenciables des sites Nb-O-Nb par RMN de l'oxygène-17, contrairement à l'XPS de l'O1s. La détection des liaisons P-O-Nb à partir de 20% molaire de Nb_2O_5 montre que le réseau vitreux évolue vers un réseau mixte tridimensionnel, confirmé par l'observation des liaisons Nb-O-Nb à haute concentration molaire de Nb_2O_5 ($x = 30$). Leur forte proportion à partir de cette composition suggère que la structure vitreuse est constituée principalement de clusters de niobate.

La RMN du niobium-93 distingue deux types d'environnement des niobiums dans les verres étudiés : les sites $\text{Nb}(\text{ONb})_6$, octaèdres de niobium reliés entre eux exclusivement et les sites $\text{Nb}(\text{OP})_{6-x}(\text{ONb})_x$ avec $1 \leq x \leq 5$ c'est-à-dire des octaèdres NbO_6 connectés entre eux mais également avec des tétraèdres PO_4 . Les études réalisées sur des phases cristallines de référence ne nous ont toutefois pas permis de différencier les cinq configurations possibles des sites $\text{Nb}(\text{OP})_{6-x}(\text{ONb})_x$.

Les études structurales réalisées sur les verres de niobiophosphate de sodium par RMN et sur des verres de phosphate à base de Nb_2O_5 par infrarouge, Raman, EXAFS, XPS sont en accord. En effet, toutes montrent que l'introduction croissante d'oxyde de niobium modifie fortement le réseau vitreux : il y a un passage progressif d'un réseau phosphate contenant des

octaèdres NbO_6 isolés plus ou moins distordus à un réseau mixte phosphate-niobate via les liaisons P-O-Nb et finalement à un réseau niobate bi et tridimensionnel, dans lequel sont insérés des tétraèdres PO_4 (orthophosphates et pyrophosphates).

Nous n'avons malheureusement pas été en mesure d'effectuer des mesures des propriétés optiques non-linéaires sur les verres de niobiophosphate de sodium. Il aurait été intéressant de pouvoir corréler les résultats obtenus par RMN de ^{17}O et la réponse optique non-linéaire. Comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, l'augmentation de la susceptibilité d'ordre trois (χ^3) est directement liée à la concentration en oxyde de niobium Nb_2O_5 . Les propriétés optiques proviennent de l'arrangement des octaèdres NbO_6 dans un réseau à 3 dimensions et plus précisément de l'extension de la structure vers des clusters de niobate impliquant les liaisons oxygène-niobium, lesquelles sont fortement polarisables. Dans notre étude, nous avons montré un changement structural entre 20 et 30% molaire de Nb_2O_5 : passage d'un réseau mixte phosphate-niobate à un réseau niobate. On peut donc s'attendre à ce que les verres de niobiophosphate de sodium aient à partir du verre de composition $30\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{NaPO}_3$ une susceptibilité d'ordre 3 élevée.

Références Bibliographiques

- [1] : Y.R. Shen, "Principles of Nonlinear Optics", Interscience (1984) New York.
- [2] : V. Nazabal, E. Fargin, J.J. Videau, G. Le Flem, A. Le Calvez, S. Montant, E. Freysz, A. Ducasse, M. Couzi, *Journal of solid state chemistry* 133 (1997) 529.
- [3] : B. Ferreira, Thèse, Université de Bordeaux I, 2002.
- [4] : T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, *Eur. J. Solid State State Inorg. Chcm.* 31 (1994) 935.
- [5] : T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, S. Leboiteux, *J. Non-Cryst. Solids* 222 (1997) 228.
- [6] : L.A. Farrow, E.M. Vogel, *J. Non-Cryst. Solids* 143 (1992) 59.
- [7] : T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse, F. Adamietz, *Eur. J. Solid State State Inorg. Chcm.* 33 (1996) 597.
- [8] : L. Petit, Thèse, Université de Bordeaux I, 2002.
- [9] : J.F. Ducel, J.J. Videau, M. Couzi, *Phys. Chem. Glasses* 34 (1993) 212.
- [10] : E. Fargin, A. Berthereau, T. Cardinal, J.J. Videau, A. Villesuzanne, G. Le Flem, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 23 (1998) 27.
- [11] : I.O. Mazali, L.C. Barbosa, O.L. Alves, *Journal of materials science* 39 (2004) 1987.
- [12] : J.R. Martinelli, F.F. Sene, L. Gomes, *J. Non-Cryst. Solids* 263&264 (2000) 263.
- [13] : J. Wang, H. Song, X. Kong, H. Peng, B. Sun, B. Chen, J. Zhang, W. Xu, H. Xia, *Journal of applied physics* 93 (2003) 1482.
- [14] : F.F. Sene, J.R. Martinelli, L. Gomes, *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 63.
- [15] : T. Cardinal, Thèse, Université de Bordeaux I, 1997.
- [16] : S. Le Boiteux, P. Segonds, L. Canioni, L. Sarger, T. Cardinal, C. Duchesne, E. Fargin, G. Le Flem, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 1481.
- [17] : J.E. Shelby, Introduction to Glass science and technology, The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [18] : V. Dimitrov, S. Kim, T. Yoko, S. Sakka, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 101 (1993) 59.
- [19] : V. Dimitrov, T. Komatsu, *J. Non-Cryst. Solids* 249 (1999) 160.
- [20] : M.E. Lines, *Phys. Rev. B.* 41 (1991) 3372.
- [21] : E. B. de Araújo, J. A. C. de Paiva, J. A. Freitas Jr., A. S. B. Sombra, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (1998) 689.
- [22] : J. S. Andrade, A. G. Pinheiro, I. F. Vasconcelos, J. M. Sasaki, J. A. C de Paiva. M. A. Valente, A. S. B. Sombra, *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999) 4451.
- [23] : U. Russo, B. Lovisetto, S. Marson, A. Speghini, M. Bettinelli, *Philosophical Magazine B* 81 (2001) 313.
- [24] : A. El Jazouli, J.C. Viala, C. Parent, G. Le Flem, P.H. Genmuller, *J. Solid State Chem.* 73 (1988) 433.

- [25] : F.F. Sene, J.R. Martinelli, L. Gomes, *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 30.
- [26] : M. Zeyer, L. Montagne, C. Jäger, *Glass Science and Technology* 75 (2002) 186.
- [27] : J.F. Duce, J.J. Videau, K.S. Suh, J. Senegas, *Phys. Chem. Glasses* 35 (1994) 10.
- [28] : M.J. Bertolini, M.A. Zaghete, R. Gimenes, C.O. Paiva-Santos, *Materials Letters* 59 (2005) 3196.
- [29] : M. Feike, R. Graf, I. Schnell, C. Jäger, H.W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9631.
- [30] : A. Bax, R. Freeman, S.P. Kempell, *J. Magn. Reson.* 41 (1980) 349.
- [31] : R. Witter, P. Hartmann, J. Vogel, C. Jäger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 13 (3) (1998) 189.
- [32] : R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *J. Non-Cryst. Solids* 116 (1990) 39.
- [33] : M. Zeyer, L. Montagne, V. Kostoj, G. Palavit, D. Prochnow, C. Jaeger, *J. Non-Cryst. Solids* 311 (2002) 223.
- [34] : D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70.
- [35] : R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T. Myers, C.C. Phifer, *J. Non-Cryst. Solids* 191 (1995) 45.
- [36] : R. Hussin, D. Holland, R. Dupree, *J. Non-Cryst. Solids* 298 (2002) 32.
- [37] : R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1994) 919.
- [38] : L. Montagne, G. Palavit, G. Mairesse, *Phys. Chem. Glasses* 37 (1996) 206.
- [39] : H.T. Kwak, S. Prasad, T. Clark, P.J. Grandinetti, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 24 (2003) 71.
- [40] : C.M. Morais, M. Lopes, C. Fernandez, J. Rocha, *Magn. Reson. Chem.* 4 (2003) 679.
- [41] : S. Prasad, P. Zhao, J. Huang, J.J. Fitzgerald, J.S. Shore, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 19 (2001) 45.
- [42] : R. Kind, H. Graenicher, B. Derighetti, F. Waldner, E. Brun, *Solid State Commun.* 6 (1968) 439.
- [43] : J.J. Fitzgerald, S. Prasad, J. Huang, J.S. Shore, *J. Amer. Chem. Soc.* 122 (2000) 2556.
- [44] : L.P. Cruz, J.M. Savariault, J. Rocha, J.C. Jumas, J.D. Pedrosa de Jesus, *J. Solid State Chem.* 156 (2001) 349.
- [45] : L.P. Cruz, J.M. Savariault, C.M. Morais, C. Fernandez, J.D. Pedrosa de Jesus, J. Rocha, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1549.
- [46] : V.V. Laguta, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, R. Blinc, B. Zalar, *Physical Review B* 69 (054103) (2004) 1.
- [47] : G.L. Hoatson, D.H. Zhou, F. Fayon, D. Massiot, R.L. Vold, *Physical Review B* 66 (224103) (2002) 1.
- [48] : D.H. Zhou, G.L. Hoatson, R.L. Vold, *Journal of Magnetic Resonance* 167 (2004) 242.
- [49] : L.S. Du, R.W. Schurko, K.H. Lim, C.P. Grey, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 760.
- [50] : H.M. Kao, K.H. Lii, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 5644.
- [51] : R.T. Hart, J.M.A. Anspach, B.J. Kraft, J.M. Zaleski, J.W. Zwanziger, P.J. DeSanto, B. Stein, J. Jacob, P. Thiyagarajan, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4422.

- [52] : M.M. Borel, M. Goreaud, A. Grandin, Ph. Labbé, A. Leclaire, B. Raveau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28 (1991) 93.
- [53] : V. Nazabal, Thèse, Université de Bordeaux I, 1999.
- [54] : L. Frydman, J.S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 5367.
- [55] : S. Prabakar, R.M. Wenslow, K.T. Mueller, *J. Non-Cryst. Solids* 263&264 (2000) 82.
- [56] : X. Xue, J.F. Stebbins, *Phys. Chem. Minerals* 20 (1993) 297.
- [57] : J.F. Stebbins, *Solid-State Ionics* 112 (1998) 137.
- [58] : A.M. George, S. Sen, J.F. Stebbins, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 10 (1997) 9.
- [59] : H. Koller, G. Engelhardt, A.P.M. Kentgens, J. Sauer, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 1544.
- [60] : A. Samoson, E. Lippmaa, A. Pines, *Mol. Phys.* 65 (1988) 1013.
- [61] : B.F. Chmelka, K.T. Mueller, A. Pines, J. Stebbins, Y. Wu, J.W. Zwanziger, *Nature* 339 (1989) 42.
- [62] : Z.H. Gan, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 24.
- [63] : J.A. Tossel, P. Lazzeretti, *Phys. Chem. Miner.* 15 (1988) 564.
- [64] : C. Lindsay, J.A. Tossel, *Phys. Chem. Miner.* 18 (1991) 191.
- [65] : X. Xue, J.F. Stebbins, M. Kanzaki, *Am. Mineralogist* 79 (1994) 31.
- [66] : J.F. Stebbins, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Silicates and Oxides in Geochemistry and Geophysics. In *Handbook of Physical Constants*; American Geophysical Union: Washington DC, 1994.
- [67] : P.J. Grandinetti, J.H. Baltisberger, I. Farnan, J.F. Stebbins, U. Werner, A. Pines, *J. Chem. Phys.* 99 (1995) 12341.
- [68] : H. Maekawa, P. Florian, D. Massiot, H. Kiyono, M. Nakamura, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 5525.
- [69] : I. Farnan, P.J. Grandinetti, J.H. Baltisberger, J.F. Stebbins, U. Werner, M.A. Eastman, A. Pines, *Nature* 358 (1992) 31.
- [70] : K.E. Vermillion, P. Florian, P.J. Grandinetti, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 7274.
- [71] : T.M. Clark, P.J. Grandinetti, *J. Non-Cryst. Solids* 265 (2000) 75.
- [72] : T.M. Clark, P.J. Grandinetti, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 16 (2000) 55.
- [73] : S. Schramm, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2502.
- [74] : H.K.C. Timken, N. Janes, G.L. Turner, S.L. Lambert, L.B. Welsh, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7236.
- [75] : H.K.C. Timken, S.E. Schramm, S.E. Kirkpatrick, E. Oldfield, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 1054.
- [76] : G.L. Turner, S.E. Chung, E. Oldfield, *J. Mag. Reson.* 64 (1985) 316.
- [77] : U.T. Pingel, J.P. Amoureux, T. Anupold, F. Bauer, H. Ernst, C. Fernandez, D. Freude, A. Samoson, *Chem. Phys. Letters* 294 (1998) 345.
- [78] : D. Freude, T. Loeser, D. Michel, U. Pingel, D. Prochnow, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 20 (2001) 46.

- [79] : T.J. Bastow, S.N. Stuart, *Chem. Phys.* 143 (1990) 459.
- [80] : E. Oldfield, C. Coretsopoulos, S. Yang, L. Reven, H.C. Lee, J. Shore, O.C. Han, E. Ramli, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 6832.
- [81] : T.J. Bastow, P.J. Dirken, M.E. Smith, H.J. Whitfield, *Chem. Phys.* 100 (1996) 18539.
- [82] : T.J. Bastow, M.E. Smith, H.J. Whitfield, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1951.
- [83] : S.E. Ashbrook, A.J. Berry, S. Wimperis, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6360.
- [84] : C. Gervais, F. Babonneau, D. Hoebbel, M.E. Smith, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 17 (2000) 2.
- [85] : P.J. Dirken, S.C. Kohn, M.E. Smith, E.R.H. van Eck, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 568.
- [86] : S.K. Lee, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 270 (2000) 260.
- [87] : S.K. Lee, J.F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4091.
- [88] : S.K. Lee, J.F. Stebbins, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (2002) 303.
- [89] : S.K. Lee, J.F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 3141.
- [90] : S.K. Lee, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5889.
- [91] : P. Zhao, S. Kroeker, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 276 (2000) 122.
- [92] : S. Wang, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 231 (1998) 286.
- [93] : S. Wang, J.F. Stebbins, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1519.
- [94] : B.C. Bunker, D.R. Tallant, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *Phys. Chem. Glasses* 31 (1990) 30.
- [95] : R. Dupree, R.F. Pettifer, *Nature* 308 (1984) 523.
- [96] : R.F. Pettifer, R. Dupree, I. Farnan, U. Sternberg, *J. Non-Cryst. Solids* 106 (1988) 408.
- [97] : A.E. Geissberger, P.J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids* 54 (1983) 121.
- [98] : L.S. Du, J.F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10063.
- [99] : Z. Xu, H. Maekawa, J.V. Oglesby, J.F. Stebbins, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 9894.
- [100] : J.F. Stebbins, J.V. Oglesby, Z. Xu, *Am. Miner.* 82 (1997) 1116.
- [101] : J.F. Stebbins, Z. Xu, *Nature* 390 (1997) 60.
- [102] : J.F. Stebbins, S.K. Lee, J.V. Oglesby, *Am. Miner.* 84 (1999) 983.
- [103] : J.F. Stebbins, P. Zhao, S. Kroeker, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 16 (2000) 9.
- [104] : J.F. Stebbins, J.V. Oglesby, S.K. Lee, *Chemical Geology* 174 (2001) 63.
- [105] : G. Wu, D. Rovnyak, P.C. Huang, R.G. Griffin, *Chemical Physics Letters* 277 (1997) 79.
- [106] : I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, H. Van Bekken, M. Fournier, *Catal. Lect.* 41 (1996) 153.
- [107] : M. Witschas, H. Eckert, H. Freifeit, A. Putnis, G. Korus, M. Jansen, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 6808.
- [108] : A.R. Grimmer, G.U. Wolf, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28 (1991) 221.
- [109] : B.R. Cherry, T.M. Alam, C. Click, R.K. Brow, Z. Gan, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4894.
- [110] : T.M. Alam, J.M. Segall, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 674 (2004) 167.
- [111] : C.A. Click, B.R. Cherry, T.M. Alam, R.K. Brow, *Phosphorus Research Bulletin* 13 (2002) 101.
- [112] : M. Zeyer, L. Montagne, C. Jäger, G. Palavit, *Phosphorus Research Bulletin* 13 (2002) 275.

- [113] : M. Zeyer, L. Montagne, C. Jaeger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 23 (2003) 136.
- [114] : L. Montagne, G. Palavit, C. Jäger, M. Zeyer, 43rd Rocky Mountain Conference on Analytical chemistry, Abstract 239 (2001).
- [115] : M. Zeyer-Düsterer, L. Montagne, G. Palavit, C. Jäger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 27 (2005) 50.
- [116] : J.P. Amoureux, C. Fernandez, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 10 (1998) 211.
- [117] : B.C. Bunker, C.H.F. Peden, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *Mater. Res. Symp. Proc.* 432 (1997) 39.
- [118] : A. El Jazouli, R. Brochu, J.C. Viala, R. Ohazcuaga, C. Delmas, G. Le Flem, *Ann. Chim. Fr.* 7 (1982) 285.
- [119] : E.B. de Araujo, J.A.C. de Paiva, A.S.B. Sombra, *J. Phys. Condens.Matter.* 7 (1995) 9723.
- [120] : R. Gresch, W. Müller-Warmuth and H. Dutz, *J. Non-Cryst. Solids* 34 (1979) 127.
- [121] : E.C. Onyiriuka, *J. Non-Cryst. Solids* 163 (1993) 268.
- [122] : R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick and G.L. Turner, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2293.
- [123] : R. Marchand, D. Agliz, L. Boukbir, A. Quemerais, *J. Non-Cryst. Solids* 103 (1988) 35.
- [124] : H.S. Liu, T.S. Chin, S.W. Yung, *Materials Chemistry and Physics* 50 (1997) 1.
- [125] : K. Fukumi, S. Sakka, *J. Mat. Sci.* 23 (1988) 2819.
- [126] : M. Tatsumisago, A. Hamada, T. Minami, M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* 56 (1983) 423.
- [127] : K. Fukumi, T. Kokubo, K. Kamiya, S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids* 84 (1986) 100.
- [128] : R. Brückner, H.-U. Chun, H. Goretzki and M. Sammet, *J. Non-Cryst. Solids* 42 (1980) 49.
- [129] : Yu.F. Zhuravlev and V.K. Slepukhin, *Sov. J. Glass Phys. Chem. (Engl. Trans.)* 12 (1986) 210.

Conclusion

L'objectif premier de cette thèse était l'application de la RMN de l'oxygène-17 à l'étude des verres de phosphate. Nous avons ainsi été amenés à mettre au point une nouvelle méthode d'enrichissement isotopique en oxygène-17, adaptée pour ces matériaux. Des verres de niobiophosphate de sodium ont été caractérisés par Résonance Magnétique Nucléaire, et l'ensemble des noyaux constitutifs du verre ont pu être analysés : ^{31}P , ^{93}Nb , ^{23}Na et ^{17}O . Les phosphates de niobium (amorphes et cristallisés) se sont révélés être très intéressants car en raison des difficultés expérimentales rencontrées (quantification précise des sites oxygènes, détection correcte du noyau ^{31}P couplé au ^{93}Nb), ils nous ont conduit à contribuer à développer de nouvelles méthodologies en RMN des solides (le SPAM pour la sensibilité, le découplage pour la résolution).

La première partie de ce mémoire a été consacrée à notre contribution au développement méthodologique. Dans un premier temps, la sensibilité des méthodes RMN 2D de haute résolution pour les noyaux quadripolaires a été augmentée grâce à l'intégration du concept du SPAM incorporé à l'acquisition Echo/Antiécho. Le concept du SPAM a été introduit par Gan¹ et nous avons montré qu'il pouvait être associé aussi bien à la méthode 3QMAS qu'à la méthode DQF-STMAS. Ainsi, la méthode 3QMAS-SPAM_{E/AE} est trois fois plus efficace que la méthode classique 3QMAS filtre en z. Quant à la méthode DQF-STMAS-SPAM_{E/AE}, elle est deux fois plus efficace que la méthode DQF-STMAS filtre en z. Sachant que cette dernière est beaucoup plus sensible que la méthode 3QMAS filtre en z, le gain en sensibilité obtenu avec le concept du SPAM devient alors très intéressant. En effet, par rapport aux expériences 3QMAS filtre en z, le rapport signal sur bruit peut être dix-huit fois plus important avec les expériences DQF-STMAS-SPAM_{E/AE} (pour nombre d'écho \gg nombre d'antiécho). Au-delà du gain en sensibilité, le SPAM présente d'autres avantages non négligeables :

¹ Z. Gan, H.T. Kwak, *J. Magn. Reson. A* 168 (2004) 346.

- Il est pratique car la procédure d'optimisation des paramètres (longueurs des impulsions et champs radiofréquences) est réalisée avec le programme des séquences 3QMAS ou STMAS ;
- Il permet de choisir le nombre d'antiécho. C'est donc une technique particulièrement intéressante dans le cas des échantillons distribués ou avec un temps de relaxation T_2 court, puisque très peu d'incrément antiécho sont nécessaires.

La comparaison des différentes méthodes (avec et sans le SPAM) sur un phosphate de niobium amorphe et cristallisé nous a permis de vérifier que pour la RMN de l' ^{17}O , la meilleure résolution est apportée avec l'expérience DQF-STMAS-SPAM_{E/AE}. Le problème de sensibilité des spectres de RMN de ^{17}O des verres de niobiophosphates de sodium, même enrichis en ^{17}O , a donc été partiellement résolu par application du SPAM. L'emploi du SPAM n'est donc pas à négliger lors de l'étude de noyaux peu sensibles comme l'oxygène-17.

Dans un deuxième temps, la résolution des spectres RMN-MAS du phosphore-31 a été améliorée, dans des phosphates d'aluminium et de niobium cristallisés. En effet, il s'est avéré que la faible résolution des spectres RMN-MAS du ^{31}P était due essentiellement à l'effet du couplage scalaire J entre le phosphore-31 et le noyau quadripolaire (dans notre cas, ^{93}Nb ou ^{27}Al). Nous avons donc eu recours à des expériences de découplage en ^{93}Nb ou ^{27}Al pour éliminer au mieux l'interaction scalaire J .

✓ Les limites de la séquence de découplage CW ont été montrées sur deux échantillons modèles : AlPO_4 -14 et NbPO_5 .

- Dans le cas de l' AlPO_4 -14, un effet de compétition est observé entre le couplage scalaire et le couplage dipolaire, limitant par conséquent la résolution.
- Dans le cas de NbPO_5 , en raison de la fréquence quadripolaire importante du niobium-93, le couplage dipolaire n'est pas ou très peu réintroduit. Cependant, la résolution optimale n'est pas pour autant atteinte. Avec cet échantillon, le facteur limitant se trouve être la sonde utilisée : à un champ RF de découplage à 55 kHz, nous sommes à la limite d'arçage de la sonde.

✓ Une nouvelle séquence de découplage, basée sur l'application d'un champ RF non continu (séquence à Multi-Impulsions : MP) a été mise au point. Avec cette séquence MP, il est nécessaire d'optimiser les durées des impulsions (τ_P) et la période de rotor (τ_R), afin de minimiser le recouplage dipolaire.

- Les résultats obtenus sur l' AlPO_4 -14 sont très satisfaisants : pour un $\tau_P / \tau_R = 0,15$, la résolution est nettement améliorée en raison du couplage dipolaire qui n'est plus

réintroduit. De plus, nous avons montré que cette séquence est beaucoup moins sensible à l'offset.

- Quant à NbPO_5 , avec lequel il n'y a pas de recouplage dipolaire, la résolution est à peine améliorée, malgré des puissances de champ RF plus élevées qu'avec la séquence CW.

L'application de la séquence de découplage CW sur trois phosphates de niobium cristallisés a donné des résultats satisfaisants. En effet, sur deux des trois composés, le nombre et la proportion des sites phosphores sont les mêmes que ceux déterminés par diffraction de rayons X. De plus, sur le dernier composé, nous avons illustré la complémentarité RMN/DRX : les six sites phosphores distingués par RMN du ^{31}P , contre deux en DRX, ont été expliqués par une occupation partielle des sites sodium. Le découplage du niobium-93 pendant l'enregistrement des spectres RMN du ^{31}P est donc une méthode efficace pour obtenir des spectres de haute résolution sur des matériaux cristallins.

La mise en place d'une méthode d'enrichissement isotopique en oxygène-17 des verres de phosphate a fait l'objet du deuxième chapitre de ce mémoire. La méthode d'enrichissement sous vapeur d'eau enrichie en ^{17}O a été adaptée de la méthode d'enrichissement isotopique en ^{18}O à partir de vapeur d'eau H_2^{18}O . L'étude des verres NaPO_3 et $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ont montré que :

✓ L'efficacité de notre méthode d'enrichissement isotopique en ^{17}O est influencée par la température du four et la durée de l'échange isotopique. Bien que nous n'ayons pas pu optimiser ces paramètres, nous avons observé que :

- La meilleure sensibilité est obtenue lorsque l'échantillon est enrichi en ^{17}O à l'état fondu ;
- Le taux d'enrichissement en ^{17}O est pratiquement deux fois plus important lorsque la durée de l'échange isotopique est doublée.

✓ L'enrichissement isotopique en oxygène-17 est homogène, et de bonne qualité (hydroxyles résiduels < 5,5% molaire).

La méthode d'enrichissement sous vapeur d'eau H_2^{17}O est aussi capable d'enrichir en oxygène-17 des matériaux très différents : des phosphates amorphes et cristallisés (pas uniquement basés sur NaPO_3) mais aussi des composés autres que les phosphates.

Les principaux avantages de la méthode d'enrichissement sous H_2^{17}O vapeur sont :

- Une mise en œuvre simple et rapide ;
- Un enrichissement homogène et de qualité ;

- Un enrichissement de matériaux divers : composés cristallisés et vitreux ;
- Un enrichissement simultané de plusieurs échantillons.

L'inconvénient de la méthode d'enrichissement sous $H_2^{17}O$ vapeur est sa difficulté à enrichir en ^{17}O des composés cristallins caractérisés par des températures de fusion élevées.

En parallèle à cette étude, nous avons pu observer l'apport des très hauts champs magnétiques. En effet, la diminution significative des élargissements quadripolaires au 2nd ordre sur la transition centrale a permis de déconvoluer précisément les spectres de RMN de l'oxygène-17. La quantification des différents sites oxygènes présents dans nos composés phosphates a ainsi été possible.

Le dernier chapitre de ce mémoire a porté sur la caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire des verres du système $xNb_2O_5(100-x)NaPO_3$. La RMN du ^{31}P a montré que Nb_2O_5 agissait comme un formateur de réseau dans les verres de phosphate de sodium, en éliminant la plupart des oxygènes non pontants. Elle a permis de mettre en évidence indirectement l'existence des liaisons Nb-O-Nb. La présence de celles-ci a été confirmée par RMN du ^{93}Nb . De plus, l'observation du noyau ^{93}Nb a mis en évidence la présence de liaisons P-O-Nb. La RMN de l' ^{17}O a permis de détecter et de quantifier quatre sites oxygènes (P-O-P, P-O-Na, P-O-Nb et Nb-O-Nb). Cela a nécessité :

- D'enregistrer des spectres à deux champs magnétiques B_0 (9,4 et 18,8 T) : l'utilisation d'un haut champ magnétique (18,8 T) est nécessaire pour visualiser les sites oxygènes à fortes constantes quadripolaires (sites P-O-P) ;
- Des expériences à une dimension (Echo MAS/statique) et à deux dimensions (MQMAS, STMAS) : les spectres RMN 2D ont permis de déterminer les paramètres quadripolaire de l' ^{17}O , alors que les spectres RMN 1D ont été utilisés pour la quantification des différents sites oxygènes.

La confrontation des résultats obtenus par RMN du ^{31}P , de l' ^{17}O , et de l'XPS O1s, nous a permis de proposer qu'à partir de 20% molaire de Nb_2O_5 , des clusters de niobate commencent à apparaître. Le modèle structural établi repose sur une dépolymérisation du réseau phosphate :

- pour $x = 0$: uniquement la présence d'espèces Q^2 ;
- pour $0 < x < 20$: apparition des espèces Q^1 ;
- pour $20 \leq x < 30$: présence de trois espèces Q^2 , Q^1 et Q^0 . Nous sommes à la frontière entre un verre de phosphate et de niobate ;

- pour $x \geq 30$: les espèces Q^2 ont disparu. Le verre est constitué essentiellement d'un réseau niobate.

Cardinal² et Fargin³ ont montré que les propriétés optiques non-linéaires apparaissent entre 20 et 30% de Nb_2O_5 , en raison d'un changement structural du réseau phosphaté. D'après les résultats RMN ($20 \leq x < 30$: réseau mixte phosphate/niobate), comme ceux obtenus par spectroscopie EXAFS, le changement structural est associé à la présence de clusters de niobate.

Perspectives...

Nous avons vu que le concept du SPAM pouvait être incorporé dans toutes les méthodes 2D de haute résolution pour les noyaux quadripolaires. De même, il pourra être utilisé pour l'étude des corrélations impliquant des noyaux quadripolaires via l'espace (HETCOR) et via les liaisons (J-HETCOR).

Les développements technologiques, notamment le développement de sondes capables de supporter des champs radiofréquences plus importants, permettront d'améliorer les expériences de découplage de l'interaction scalaire J en présence d'un noyau quadripolaire. Au sujet de la méthode de découplage à Multi-Impulsions (MP), elle a montré son efficacité sur des noyaux à spins 5/2. Par contre, elle reste à être améliorée pour les noyaux à spins 9/2 (fréquences quadripolaires importantes). Pour ces noyaux à spin élevé, les développements concernent aussi bien l'instrumentation que la séquence en elle-même (cyclages de phases).

Nous avons montré que la méthode d'enrichissement isotopique en oxygène-17 sous vapeur d'eau $H_2^{17}O$ est très intéressante mais elle a encore besoin d'être optimisée. Si nous avons réalisé quelques expériences en faisant varier la durée de l'échange isotopique et la température de four, des études restent à faire pour déterminer les valeurs optimales. D'autre part, il serait également intéressant de s'attarder sur l'effet de la granulométrie des poudres sur leur taux d'enrichissement en ^{17}O .

Enfin, la mise au point de cette méthode d'enrichissement ouvre la possibilité de préparer des séries de verres enrichis en ^{17}O , ce qui permettra de mieux comprendre la structure des verres de phosphate. En particulier, il sera intéressant de pouvoir caractériser les verres de phosphate à réseau mixte : borophosphates évoqués au début de ce manuscrit, mais aussi des aluminophosphates et vanadophosphates.

² T. Cardinal, Thèse, Université de Bordeaux I, 1997.

³ E. Fargin, A. Berthereau, T. Cardinal, J.J. Videau, A. Villesuzanne, G. Le Flem, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 23 (1998) 27.

Annexe

Synthèse, structure et données cristallographiques de composés à base d'oxyde de niobium cristallisés

$\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ [1, 2] :

- ✓ Les produits de départ sont BaCO_3 , Na_2CO_3 et Nb_2O_5 . Le mélange stœchiométrique est traité pendant 20 h à 750°C , puis après broyage, le produit est porté à 1250°C pendant 24 h.
- ✓ La structure du composé cristallin $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ est constituée d'octaèdres NbO_6 liés entre eux par les sommets (cf. Figure 1). Suivant l'axe c, des cavités sous forme de tunnels de section pentagonale, carré et triangulaire sont occupées par les ions Ba^{2+} et les ions Na^+ .

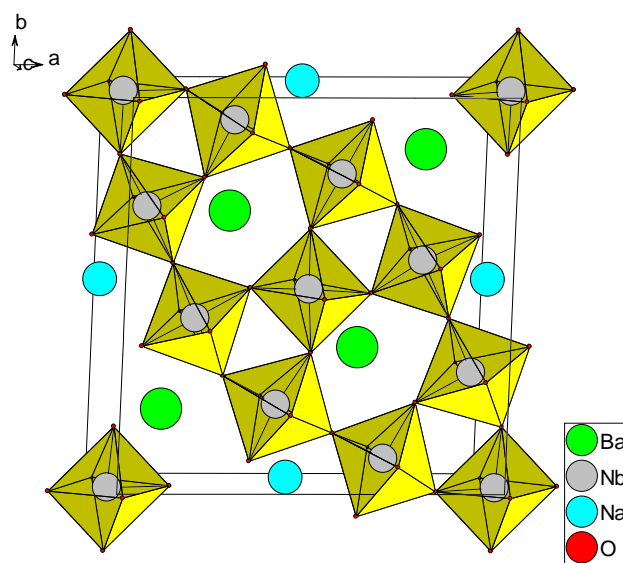


Figure 1: Structure du composé cristallin $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

Echantillon	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Nombre de sites X	sites
NaBa ₂ Nb ₅ O ₁₅	tétragonal	<i>P</i> 4 b m	a = 12,4540 Å c = 3,9770 Å	Ba : 1 Nb : 2 Na : 1 O : 5	4c 2b et 8d 2a 2b, 4c, 8d, 8d

Tableau 1: Données cristallographiques du composé cristallin NaBa₂Nb₅O₁₅.

H-Nb₂O₅ [3] :

- ✓ L'oxyde de niobium dans sa forme haute température H-Nb₂O₅ est obtenu par chauffage du produit commercial Nb₂O₅ (99,99% Acros) à 1000°C pendant 48h.
- ✓ Les octaèdres de niobium sont liés entre eux par les sommets (centre de la maille) mais aussi par les arêtes et les sommets (extrémité de la maille) (cf. Figure 2).

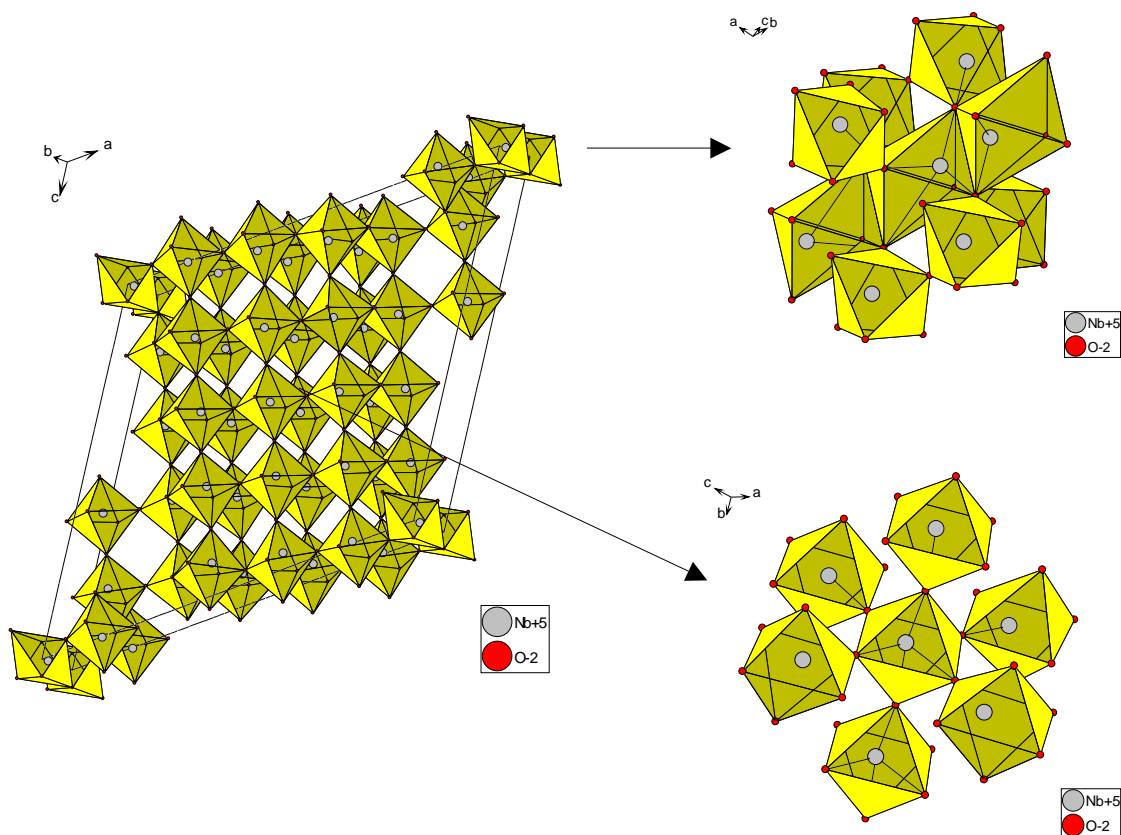


Figure 2: (a) Structure (b) et environnements des atomes de niobium du composé cristallin H-Nb₂O₅.

Echantillon	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Nombre de sites X
H-Nb ₂ O ₅	monoclinique	<i>P</i> 1 2/m 1	a = 21,153(7) Å b = 3,8233(5) Å c = 19,356(5) Å β = 119,80(2)°	Nb : 15 O : 36

Tableau 2: Données cristallographiques du composé cristallin H-Nb₂O₅.

Les six composés présentés ci-dessous sont des orthophosphates de niobium cristallisés. Le réseau structural de chacun de ces composés est alors constitué d'octaèdres de niobium et de tétraèdres de phosphates isolés. L'environnement des atomes de phosphore sera donc par conséquent similaire à celui comme illustré sur la figure 3.

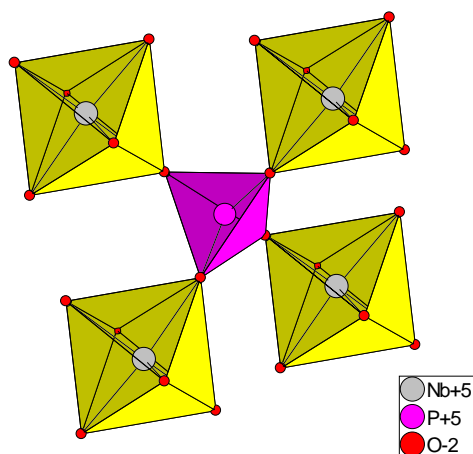


Figure 3: Environnement des atomes de phosphore d'orthophosphates de niobium.

$\text{Nb}_3(\text{NbO})_2(\text{PO}_4)_7$ [4] :

- ✓ Les produits de départ sont $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et Nb_2O_5 . Le mélange est chauffé à 250°C pendant 24h puis à 400°C pendant 48h.
- ✓ La structure de $\text{Nb}_3(\text{NbO})_2(\text{PO}_4)_7$ est basée uniquement sur des octaèdres de niobium reliés à des tétraèdres PO_4 par les sommets (cf. Figure 3).

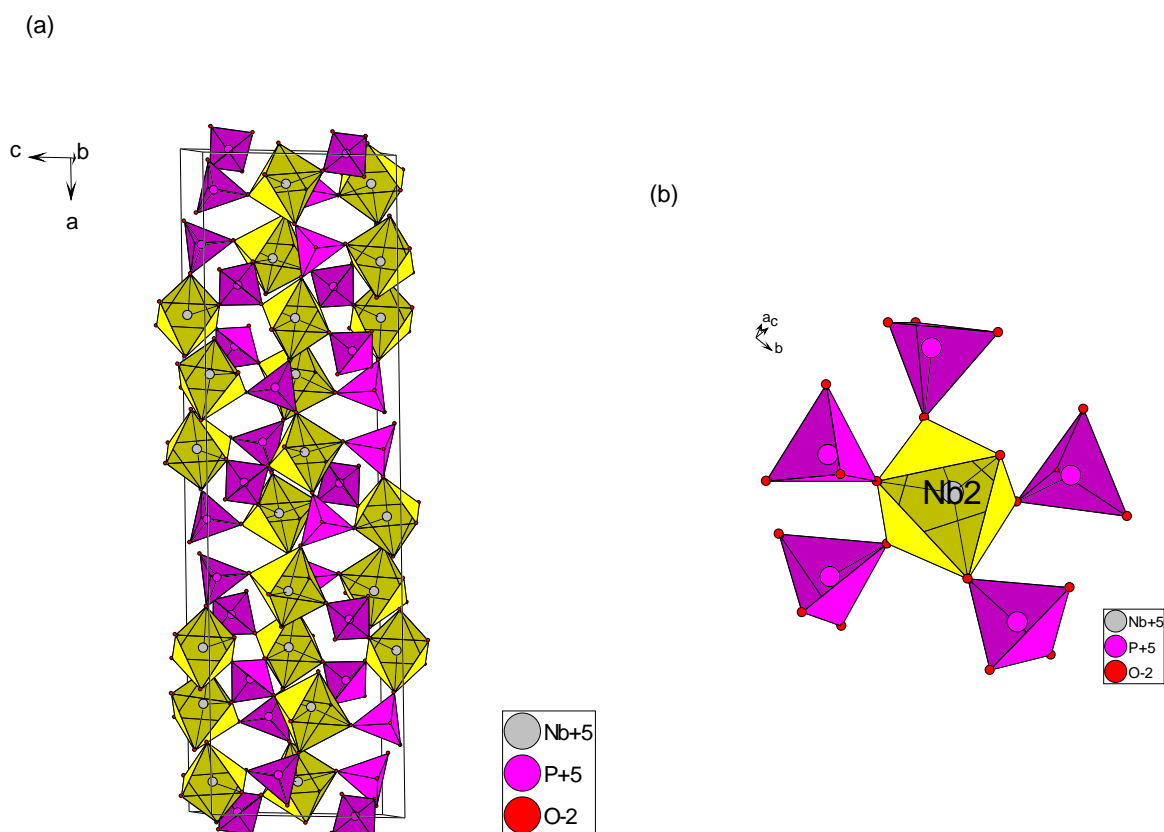


Figure 4: (a) Structure (b) et environnements des atomes de niobium du composé cristallin $\text{Nb}_3(\text{NbO})_2(\text{PO}_4)_7$.

Echantillon	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Nombre de sites X	sites
$\text{Nb}_3(\text{NbO})_2(\text{PO}_4)_7$	monoclinique	C 1 2/c 1	$a = 29,8661 \text{ \AA}$ $b = 8,7215 \text{ \AA}$ $c = 8,7860 \text{ \AA}$ $\beta = 91,77^\circ$	P : 4 Nb : 3 O : 15	4e, 8f (x3) 4c, 8f (x2) 8f

Tableau 3: Données cristallographiques du composé cristallin $\text{Nb}_3(\text{NbO})_2(\text{PO}_4)_7$.

PNb₉O₂₅ [5, 6] :

- ✓ PNb₉O₂₅ s'obtient par réaction de Nb₂O₅ avec l'acide phosphorique H₃PO₄ en excès, dans une capsule en or, sous conditions hydrothermales à 600°C et à une pression de 1242 bar pendant 29 heures [5].
- ✓ Les octaèdres de niobium présents dans le composé cristallisé PNb₉O₂₅ sont reliés majoritairement entre eux à la fois par les sommets (comme le niobium noté Nb1) et par les sommets/arêtes (comme le niobium noté Nb2) (cf. Figure 5). Les connectivités entre des octaèdres NbO₆ et des tétraèdres PO₄ sont minoritaires dans le réseau structural.

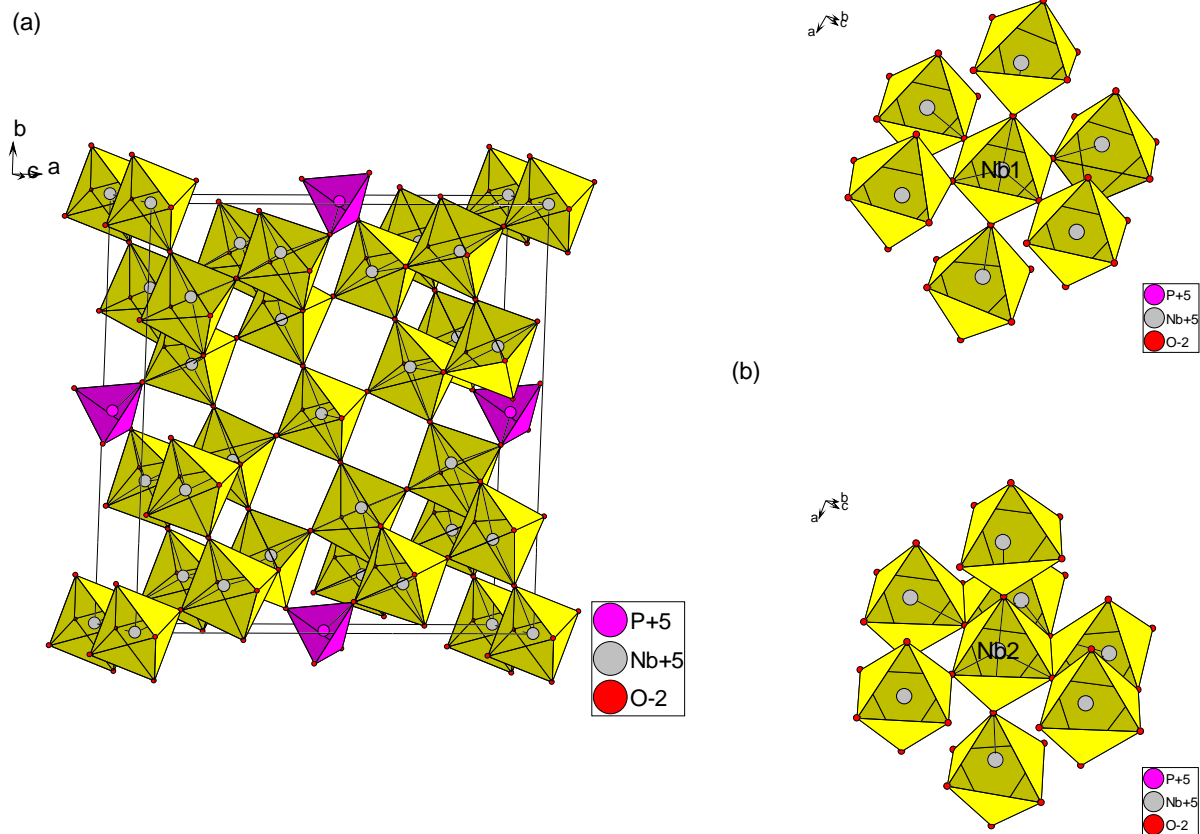


Figure 5: (a) Structure (b) et environnements des atomes de niobium du composé cristallin PNb₉O₂₅.

Echantillon	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Nombre de sites X	sites
PNb ₉ O ₂₅	tétragonal	I -4	a = 15,6000 Å c = 3,8280 Å	P : 1 Nb : 3 O : 7	2c 2a, 8g (×2) 2b, 8g(×6)

Tableau 4: Données cristallographiques du composé cristallin PNb₉O₂₅.

NbPO₅ [7] :

- ✓ Dans un premier temps, (NH₄)₂HPO₄ et Nb₂O₅ sont mélangés et chauffés à 327°C (élimination de CO₂ et H₂O). Puis on porte à 1200°C pendant 30 heures.
- ✓ Le seul site cristallographique de niobium présent dans le composé NbPO₅ est connecté à quatre octaèdres NbO₆ et deux tétraèdres PO₄ par les sommets (*cf.* Figure 6).

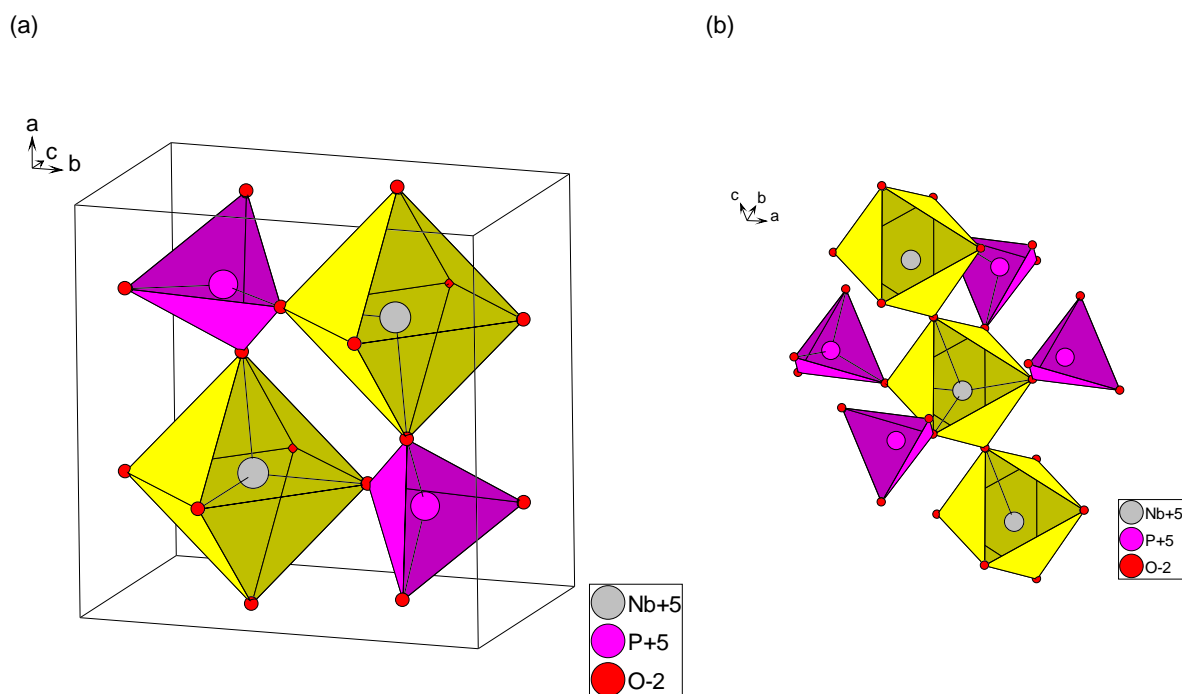


Figure 6: (a) Structure (b) et environnement de l'atome de niobium du composé cristallin NbPO₅.

Echantillon	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Nombre de sites X	sites
NbPO ₅	tétragonal	<i>P</i> 4/n	a = 6,3907 Å c = 4,1042 Å	P : 1 Nb : 1 O : 2	2b 2c 2c et 8g

Tableau 5: Données cristallographiques du composé cristallin NbPO₅.

Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ [8] :

- ✓ (NH₄)₂HPO₄ et Nb₂O₅ sont mélangés et chauffés dans un creuset en platine à l'air à 327°C (élimination de CO₂ et H₂O) pour former le composé Nb_{1,8}(PO₄)₃. Puis on rajoute à celui-ci la quantité nécessaire de Nb₂O₅ qu'on porte à 400°C (30 heures) pour former le composé Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂. La montée en température doit être de 2 K/min afin d'éviter la formation d'une autre phase Nb₃(NbO)₂(PO₄)₇ [8].
- ✓ Le composé cristallin Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ peut être décrit comme une structure de type Sc₂(WO₄)₃ : un réseau 3D d'octaèdres NbO₆ partageant chacun leurs sommets avec des tétraèdres PO₄ qui sont eux même reliés à quatre octaèdres de niobium (*cf.* Figure 7). Théoriquement, la formule est Nb₂P₃O₁₂ mais ce matériau présente des lacunes à la fois sur le niobium et sur le phosphore. Zah-Letho *et al.* ont montré que l'occupation du niobium et du phosphore étaient respectivement de 95,5 et 94% conduisant à la formule Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ [8].

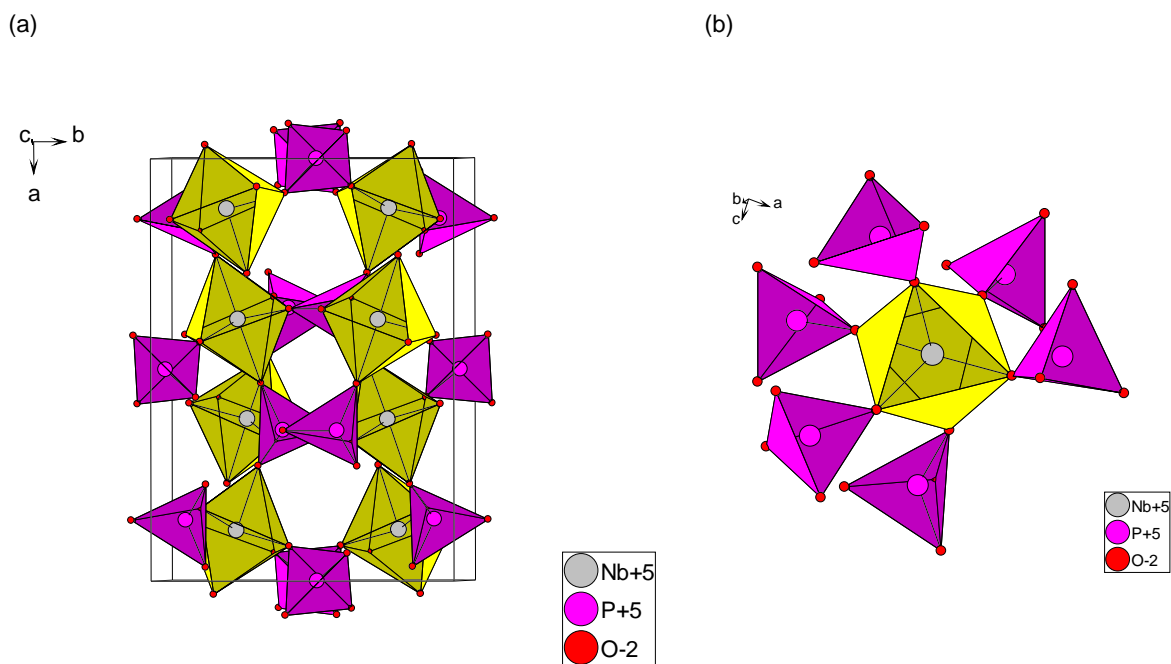


Figure 7: (a) Structure (b) et environnement de l'atome de niobium du composé cristallin $Nb_{1,91}P_{2,82}O_{12}$.

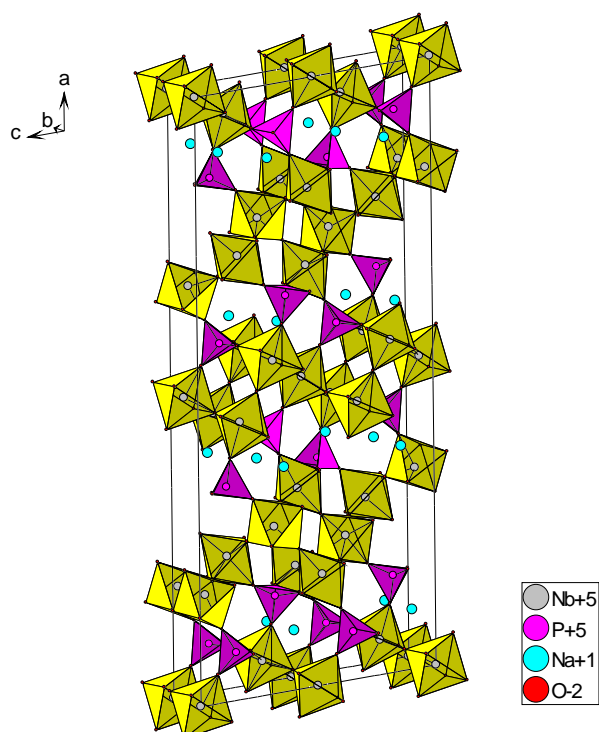
Echantillon	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille	de	Nombre de sites X	sites	Taux d'occupation
$Nb_{1,91}P_{2,82}O_{12}$	orthorhombique	$P b c n$	$a = 12,0819 \text{ \AA}$ $b = 8,6848 \text{ \AA}$ $c = 8,7452 \text{ \AA}$		P : 2 Nb : 1 O : 6	4c et 8d 8d 8d	0,94 0,955 -

Tableau 6: Données cristallographiques du composé cristallin $Nb_{1,91}P_{2,82}O_{12}$.

$\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$ [9] :

- ✓ La synthèse s'effectue en deux étape. La première consiste à faire un prétraitement à 400°C des produits de départ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Na_2CO_3 et Nb_2O_5 , afin d'éliminer le CO_2 , NH_3 et H_2O . Puis dans un second temps, le mélange est broyé et porté à 1100°C pendant 24 heures.
- ✓ $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$ présente une structure dont chacun des octaèdres de niobium partage au moins un de leurs sommets à un tétraèdre PO_4 , les autres étant partagés avec des octaèdres NbO_6 (cf. Figure 8).

(a)



(b)

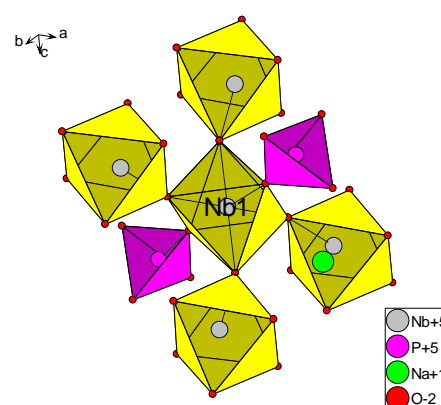


Figure 8: (a) Structure (b) et environnements des atomes de niobium du composé cristallin $\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$.

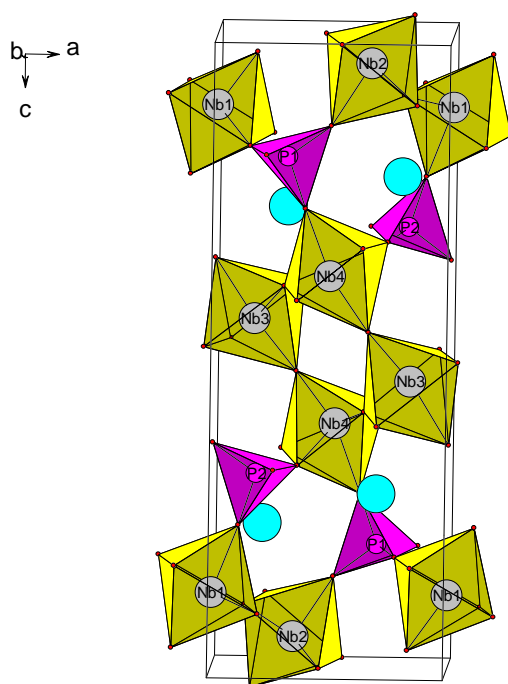
Echantillon	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Nombre de sites X	sites	Taux d'occupation
$\text{Na}_{3,04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$	monoclinique	C 1 2/c 1	$a = 32,8500 \text{ \AA}$ $b = 5,3484 \text{ \AA}$ $c = 13,2520 \text{ \AA}$ $\beta = 97,79^\circ$	P : 2 Nb : 4 Na : 2 O : 15	8f 4a, 8f ($\times 3$) 8f 4e, 8f ($\times 14$)	– – 0,52 pour Na2 –

Tableau 7: Données cristallographiques du composé cristallin $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$.

$\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ [2, 10] :

- ✓ Le mélange stœchiométrique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Na_2CO_3 et Nb_2O_5 subi un prétraitement à 400°C puis est porté à fusion à 1350°C . Le verre récupéré, finement broyé et placé dans une nacelle d'alumine, est chauffé à 950°C pendant 15 heures [2].
- ✓ Les octaèdres de niobium sont reliés à la fois à des tétraèdres PO_4 et à des octaèdres NbO_6 par la mise en commun des sommets. La figure 9 montre l'environnement du niobium noté Nb4 pour titre d'exemple.

(a)



(b)

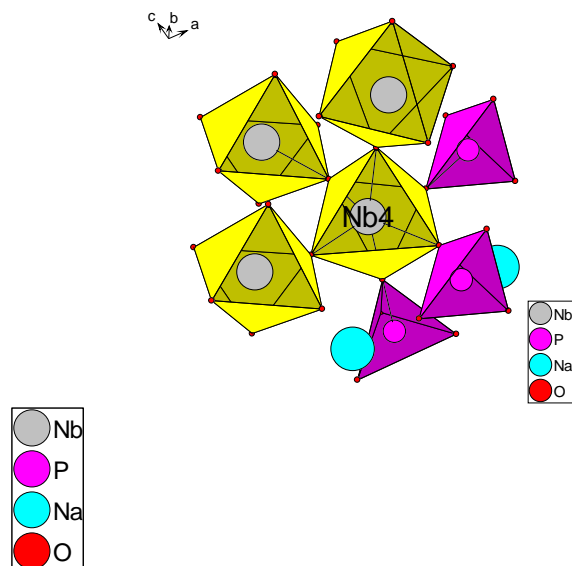


Figure 9: (a) Structure (b) et environnements des atomes de niobium du composé cristallin $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$.

Echantillon	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille	de	Nombre de sites X	sites
$\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$	monoclinique	$P 1 21 1$	$a = 6,6350 \text{ \AA}$ $b = 5,3520 \text{ \AA}$ $c = 17,9670 \text{ \AA}$ $\beta = 90,33^\circ$		P : 2 Nb : 4 Na : 2 O : 16	2a 2a 2a 2a

Tableau 8: Données cristallographiques du composé cristallin $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$.

Références Bibliographiques

- [1] : G. Foulon, M. Ferriol, A. Brenier, G. Boulon, S. Lecocq, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* 38 (1992) 127.
- [2] : L. Petit, Thèse, Université de Bordeaux I, 1997.
- [3] : K. Kato, *Acta Cryst.* B32 (1976) 764.
- [4] : J.J. Zah-Letho, A. Jouanneaux, A.N. Fitch, A. Verbaere, M. Tournoux, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 29 (1992) 1309.
- [5] : R.S. Roth, A.D. Wadsley, S. Anderson, *Acta Cryst.* 18 (1965) 643.
- [6] : A. Benabbas, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau, *Acta Cryst.* C47 (1991) 849.
- [7] : U. Kaiser, G. Schmidt, R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 607 (1992) 113.
- [8] : J.J. Zah-Letho, A. Verbaere, A. Jouanneaux, F. Taulelle, Y. Piffard, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* 116 (1995) 335.
- [9] : A. Benabbas, H. Leligny, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 101 (1992) 138.
- [10] : G. Costentin, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* 26 (1991) 1051.