



HAL
open science

Modélisation de la relaxométrie RMN pour des ions mono-atomiques quadrupolaires en phase condensée

Antoine Carof

► **To cite this version:**

Antoine Carof. Modélisation de la relaxométrie RMN pour des ions mono-atomiques quadrupolaires en phase condensée. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066244 . tel-01233595

HAL Id: tel-01233595

<https://theses.hal.science/tel-01233595>

Submitted on 25 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat

Pour l'obtention du grade de docteur
de l'Université Pierre et Marie Curie

École doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique

**Modélisation de la relaxométrie RMN
pour des ions mono-atomiques quadrupolaires en phase condensée**

Antoine Carof

Directeur de thèse : Benjamin Rotenberg

Présentée et soutenue publiquement le *17 Septembre 2015* devant un jury composé de :

M. Alfred Delville	<i>Rapporteur</i>
M. Pascal Fries	<i>Rapporteur</i>
M. Thibault Charpentier	<i>Examineur</i>
M. Damien Laage	<i>Examineur</i>
M. Dominique Massiot	<i>Examineur</i>
M. Benjamin Rotenberg	<i>Directeur de thèse</i>

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire PHENIX de l'Université Pierre et Marie Curie sous la direction de Benjamin Rotenberg. Je souhaite le remercier pour ces trois années (et demi !) pendant lesquelles il m'a encadré, profitant ainsi de ses grandes qualités scientifiques. Mais je le remercie aussi sincèrement pour ses très grandes qualités humaines : sa gentillesse, sa quasi-permanente disponibilité et sa grande attention concernant l'avenir de ses thésards.

Je remercie également Alfred Delville et Pascal Fries d'avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse et de m'avoir fait part de leurs remarques pertinentes sur mes travaux. Je remercie également Damien Laage et Dominique Massiot de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je remercie de même Mathieu Salanne et Thibault Charpentier avec qui une riche collaboration a permis une grande partie des résultats de ces travaux. L'histoire n'est pas finie ! Je tiens à exprimer ma gratitude envers les différents chercheurs avec qui j'ai pu avoir des nombreuses discussions scientifiques : Anne-Laure Rollet, Guillaume Mériguet, Jean-Pierre Hansen, Pierre Levitz. Un remerciement particulier pour mon ancien tuteur et professeur qui a beaucoup compté dans ma formation : Rodolphe Vuilleumier.

Je remercie vivement Marie Jardat de m'avoir accepté dans son équipe d'enseignement et de m'avoir permis ainsi de garder un lien avec la chimie expérimentale. Je la remercie aussi d'avoir su m'indiquer le chemin qui mène jusqu'au laboratoire PHENIX !

Je remercie l'ensemble du laboratoire PHENIX qui m'a accueilli pendant toutes ces années. L'ambiance y est excellente, les gâteaux et petit-déjeuners aussi. Un immense merci à Lise, Brigitte et Gérard pour leur aide et leur efficacité quant à la préparation de mes voyages. Merci à ceux avec qui j'ai pu partager tant de joyeux déjeuners : Emmanuelle, Virginie, Vincent, Christian, Jean (qui veille sur les 3e années), Laurent, Serge, Agnès, Amandine et tous les autres.

Je remercie enfin mes voisins du bureau, de couloir, toute la famille des thésards du PHENIX (et d'ailleurs) avec qui j'espère la bière coulera encore : Clarisse (très chère marraine!), Pauline & Popo, Wilfried, Fabien, Steph', Caterina, Lisa, Xudong, Simon, Amaël, Raphaël, Céline, Clément, Élise, Dominika, Julien. Bonne continuation à tous les docteurs et bon courage pour les autres.

À ceux que j'aime.

Table des matières

1	Introduction	3
1.1	La résonance magnétique nucléaire	5
1.1.1	Interaction entre la matière et le champ magnétique : spin et effet Zeeman	5
1.1.2	Présentation des expériences	7
1.1.3	Interprétation microscopique de la relaxation	11
1.2	Théorie microscopique de la relaxation RMN	13
1.2.1	Description formelle des expériences de relaxométrie RMN	13
1.2.2	La théorie de Redfield	18
1.2.3	Dynamique du bain	22
1.3	Relaxométrie des ions quadrupolaires mono-atomiques	24
1.3.1	Présentation des systèmes	24
1.3.2	Equation pilote	26
1.3.3	EFG pour les ions mono-atomiques	29
1.3.4	État de l'art de la modélisation	31
1.4	Objectifs et plan de thèse	36
2	Calcul du temps de relaxation RMN par simulation de dynamique moléculaire	39
2.1	Dynamique moléculaire par une simulation classique	40
2.1.1	Présentation des simulations moléculaires	40
2.1.2	Le potentiel d'interaction	47
2.1.3	Calcul des interactions	58
2.1.4	Conclusion sur les simulations moléculaires	61
2.2	Calcul de l'EFG et sa fonction de corrélation par une simulation classique	63
2.2.1	Ions dans l'eau à dilution infinie	63
2.2.2	Solutions aqueuses de chlorure de sodium	69
2.2.3	Verres de silicates de sodium	72
2.3	Calcul <i>ab initio</i> du facteur de Sternheimer	76
2.3.1	Calcul du facteur de Sternheimer dans la littérature	76
2.3.2	La méthode DFT-PAW	77
2.3.3	Facteur de Sternheimer pour les ions dans l'eau	85
2.3.4	Facteur de Stenheimer pour les verres de silicates	97
2.4	Calcul des temps de relaxation RMN	101
2.4.1	Ions en solution aqueuse à dilution infinie	101
2.4.2	Solutions aqueuses de chlorure de sodium	103
2.4.3	Verres de silicate de sodium	104

3	Analyse des fluctuations microscopiques à l'origine de la relaxation	109
3.1	Structure et dynamique microscopique des électrolytes à dilution infinie	110
3.1.1	Environnement microscopique autour d'un ion dans l'eau	111
3.1.2	Dynamique à l'échelle moléculaire	115
3.1.3	Transport à l'échelle macroscopique	121
3.2	Analyse détaillée des fluctuations de l'EFG	125
3.2.1	Distribution de l'EFG	125
3.2.2	Fonction de corrélation de l'EFG	130
3.3	Contributions à l'EFG	138
3.3.1	Importance des différentes contributions	138
3.3.2	Modèle des dipôles radiaux (RDM)	141
3.3.3	Fluctuations et temps de relaxation associés aux contributions	145
4	Vers une modélisation microscopique du processus de relaxation	151
4.1	Dynamique de la première sphère de solvation	152
4.1.1	Rôle de la dynamique de l'ion	153
4.1.2	Dynamique individuelle des molécules d'eau	155
4.1.3	Fluctuations collectives	158
4.2	Différents facteurs influençant la dynamique	163
4.2.1	Effets de l'interaction entre l'eau et l'ion	163
4.2.2	Rôle de la dynamique de l'eau	167
4.3	Modélisation microscopique des fluctuations de l'EFG	170
4.3.1	Expression formelle de l'EFG et de sa fonction de corrélation	170
4.3.2	Les modélisations dans la littérature	178
4.3.3	Théories de la solvation dans un solvant diélectrique	184
4.3.4	Quelques remarques sur la modélisation des fluctuations de l'EFG	188
4.3.5	Théorie analytique pour les fluctuations du modèle des dipôles radiaux (RDM)	191
A	Unités et ordres de grandeurs	205
A.1	Unités fondamentales	205
A.2	Unités de la dynamique	206
A.3	Unités électrostatiques	206
B	Outils Mathématiques	207
B.1	Vecteurs et Matrices	207
B.1.1	Vecteurs	207
B.1.2	Matrices	208
B.2	Électrostatique : Potentiel, Champ et EFG	209
B.2.1	Définition	209
B.2.2	Charge	209
B.2.3	Dipôle	210
B.3	Transformée de Fourier	210
B.3.1	À une dimension	210
B.3.2	En trois dimensions	211

B.3.3	Application à l'électrostatique : Potentiel, Champ et EFG émis par une charge	212
B.3.4	Calcul de vertex	213
C	Fluctuation des contributions à l'EFG	215
D	Hydrodynamique linéarisée et fluctuations de densité	219

Table des figures

1.1	Illustration de la levée de dégénérescence	7
1.2	Illustration de la distribution de charge d'un noyau quadrupolaire	16
2		
2.1	Illustration des conditions aux limites périodiques	45
2.2	Boîte de simulation contenant 215 molécules d'eau	46
2.3	Boîte de simulation d'un verre sodosilicaté	47
2.4	Boîte de simulation d'une solution aqueuse d'électrolyte	48
2.5	Représentation schématique de l'eau « Dang-Chang »	51
2.6	Représentation schématique de l'eau « SPC/E »	51
2.7	Représentation schématique de la méthode d'Ewald	62
2.8	Détermination du pas d'échantillonnage de l'EFG	64
2.9	Détermination de la longueur de la trajectoire	65
2.10	Détermination de la taille de la boîte	66
2.11	Détermination du paramètre α_E	66
2.12	Fonctions de corrélation de l'EFG pour les ions dans l'eau (modèle PIM)	68
2.13	Fonctions de corrélation de l'EFG pour les ions dans l'eau (modèle de Dang)	69
2.14	Fonctions de corrélation de l'EFG pour les électrolytes	71
2.15	Fonctions de corrélation de l'EFG pour les verres sodosilicatés	73
2.16	Intégrale des fonctions de corrélation de l'EFG pour les verres sodosilicatés	74
2.17	Détermination de E_{cut}^{wfc} pour le calcul du facteur de Sternheimer	86
2.18	Détermination de E_{cut}^{ρ} pour le calcul du facteur de Sternheimer	87
2.19	$\mathbf{V}^{AI,tot}$ vs $\mathbf{V}^{PIM,ext}$ pour les ions dans l'eau	89
2.20	$\mathbf{V}^{AI,tot}$ vs $\mathbf{V}^{PCM,ext}$ pour les ions dans l'eau	92
2.21	$\mathbf{V}^{AI,tot}$ vs $\mathbf{V}^{PIMnd,ext}$ pour les ions dans l'eau	93
2.22	$\mathbf{V}^{res} = (\mathbf{V}^{tot} - (1 + \gamma_{\infty})\mathbf{V}^{ext})$ vs $\mathbf{E}^{ext} \otimes \mathbf{E}^{ext}$ pour les ions dans l'eau	95
2.23	$\mathbf{V}^{AI,tot}$ vs $\mathbf{V}^{Dang,ext}$ pour les ions dans l'eau	96
2.24	$\mathbf{V}^{AI,tot}$ vs $\mathbf{V}^{PIM,ext}$ pour les ions dans des verres sodosilicatés	98
2.25	$\mathbf{V}^{AI,tot}$ vs $\mathbf{V}^{PCM,ext}$ pour les ions dans des verres sodosilicatés	99
2.26	Temps de relaxation de l'ion sodium et de l'ion chlorure dans des électrolytes	103
2.27	Temps de relaxation de l'ion sodium dans des verres de silicate	105
3		
3.1	Fonctions de distribution radiale (RDF)	111
3.2	Probabilité du nombre de coordination	113
3.3	Illustration d'une sphère de solvation	115
3.4	Distribution de la force ressentie par un ion dans l'eau	116
3.5	VACF des ions dans l'eau	120
3.6	MSD des ions dans l'eau	121
3.7	Distribution de l'EFG ressenti par un ion potassium dans l'eau	126
3.8	Distribution de l'EFG ressenti par différents ions dans l'eau	127

3.9	Distribution des valeurs propres de l'EFG ressenti par un ion potassium dans l'eau	129
3.10	Distribution de l'EFG ressenti par les atomes d'oxygène et d'hydrogène de l'eau	130
3.11	Fonction de corrélation de l'EFG ressenti par un ion dans l'eau	132
3.12	Comparaison des fonctions de corrélation de l'EFG et des vitesses pour l'ion lithium dans l'eau	133
3.13	Présentation logarithmique des fonctions de corrélation de l'EFG ressenti par les ions alcalins dans l'eau	137
3.14	$\mathbf{V}^{AI,tot}$ vs \mathbf{V}^X pour les ions dans l'eau	139
3.15	Illustration des hypothèses du modèle des dipôles radiaux	142
3.16	Distribution des dipôles radiaux de l'eau dans la première sphère de solvation	145
3.17	Distribution des dipôles radiaux de l'eau dans la première sphère de solvation	146
3.18	Distributions marginales des composantes diagonales $P(S_4^{(2)}{}_{\alpha\alpha})$ du tenseur $\mathbf{S}_4^{(2)}$ ressenti par les différents ions dans l'eau à dilution infinie. Pour chaque ion, nous avons tracé la distribution gaussienne de même variance $\langle (\mathbf{S}_4^{(2)})^2 \rangle$ pour mettre en valeur le caractère gaussien de ces distributions.	146
4.1	Fonctions de corrélation de l'EFG des ions de masse infinie dans l'eau . .	154
4.2	Fonctions de présence de l'eau autour des ions	156
4.3	Fonctions de corrélation de rotation et de réorientation de l'eau autour des ions	157
4.4	Fonction de corrélation de la famille $\mathbf{S}_p^{(n)}$ pour les ions dans l'eau	159
4.5	Intégrale des fonctions de corrélation de la famille $\mathbf{S}_p^{(n)}$ pour les ions dans l'eau	160
4.6	Fonction des distributions radiales pour les ions potassium portant des charges fictives	163
4.7	Propriétés dynamiques des ions potassium fictifs dans l'eau	164
4.8	Fonction de corrélation de l'EFG ressenti par des ions potassium portant des charges fictives	166
4.9	Propriétés dynamiques d'un ion dans de l'eau de masse fictive	167
4.10	Fonction de corrélation de l'EFG d'un ion dans de l'eau de masse fictive .	168
4.11	Illustration de la fonction de vertex	191
4.12	Fonction de corrélation de l'EFG décrite par l'hydrodynamique	193
C.1	Fonctions de corrélation des différentes contributions à l'EFG ressenti par différents ions dans l'eau	216
C.2	Fonctions de corrélation des différentes contributions à l'EFG ressenti par différents ions dans l'eau	217

Avant-propos

L'exploration de la structure et de la dynamique de la matière à des échelles de longueurs et de temps microscopiques est un formidable défi. Les physiciens et les chimistes ont développé de nombreuses techniques expérimentales pour découvrir, comprendre et quantifier les phénomènes physiques invisibles à l'œil nu. Une très large gamme de techniques expérimentales utilise les interactions entre la matière et des champs électromagnétiques contrôlés par le physicien ou le chimiste. Ces expériences sont accompagnées d'une modélisation microscopique du processus d'interaction sous-jacent, ce qui permet de relier les résultats macroscopiques aux phénomènes microscopiques que l'on souhaite analyser.

Parmi les méthodes expérimentales, la résonance magnétique nucléaire (RMN) est un ensemble de techniques utilisant spécifiquement les interactions entre un champ magnétique et les noyaux atomiques. La RMN permet d'étudier des systèmes physiques très différents, d'explorer une grande variété d'échelles temporelles et spatiales et d'analyser des propriétés microscopiques diverses. La théorie de la RMN est bien comprise et le formalisme associé est très efficace, ce qui a été fondamental dans le développement de cette méthode.

La relaxométrie RMN est une des branches des expériences de RMN. Cette technique est sensible aux fluctuations temporelles du champ électromagnétique à l'échelle du noyau des atomes. Accéder à ces fluctuations permet d'obtenir des informations sur la dynamique de l'environnement entourant ces noyaux. Cependant, l'interprétation des résultats de la relaxométrie RMN en termes de mécanismes microscopiques nécessite un modèle reproduisant finement les fluctuations du champ électromagnétique sur de larges échelles de temps. Dès lors, la modélisation est essentielle pour extraire une information microscopique des mesures des expériences de relaxométrie.

Les simulations numériques sont des méthodes désormais très utilisées pour modéliser les fluctuations microscopiques dans la matière. En particulier, entre l'échelle atomique et l'échelle mésoscopique, la simulation moléculaire reproduit de nombreux résultats expérimentaux et permet de mieux les comprendre en offrant la possibilité d'explorer la matière à un niveau de détail atomique et moléculaire, inaccessible par les expériences.

L'objet de cette thèse est de proposer une approche pour interpréter des expériences de relaxométrie RMN grâce aux simulations moléculaires. La modélisation des processus physiques en jeu lors d'une expérience de relaxométrie soulève plusieurs défis pour les simulations moléculaires : reproduire les interactions fines entre le noyau et le champ électromagnétique et modéliser correctement les fluctuations de ce dernier sur des échelles de temps suffisamment grandes pour calculer correctement les grandeurs mesurées par la relaxométrie. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à la relaxométrie appliquée aux noyaux quadrupolaires d'ions mono-atomiques. Ces noyaux seront étudiés dans deux systèmes en phase condensée désordonnée : les solutions aqueuses d'électrolytes et les verres de silicates de sodium. Ces systèmes sont relativement simples du point de vue de la modélisation, permettant ainsi de développer notre méthodologie. Ils présentent cependant un intérêt scientifique et appliqué par leur présence dans de nombreux systèmes d'intérêt biologique, environnemental ou industriel.

Le premier chapitre de cette thèse portera sur l'approche théorique utilisée pour modéliser les processus liés au phénomène de la relaxation. Un bilan des différentes méthodes indiquées dans la littérature nous permettra de proposer notre démarche. Les résultats obtenus en appliquant notre démarche seront détaillés dans le deuxième chapitre, et une analyse plus fine des phénomènes microscopiques sous-jacents sera présentée dans les troisième et quatrième chapitres.

Introduction

Contents

1.1	La résonance magnétique nucléaire	5
1.1.1	Interaction entre la matière et le champ magnétique : spin et effet Zeeman	5
1.1.2	Présentation des expériences	7
1.1.3	Interprétation microscopique de la relaxation	11
1.2	Théorie microscopique de la relaxation RMN	13
1.2.1	Description formelle des expériences de relaxométrie RMN . . .	13
1.2.2	La théorie de Redfield	18
1.2.3	Dynamique du bain	22
1.3	Relaxométrie des ions quadrupolaires mono-atomiques	24
1.3.1	Présentation des systèmes	24
1.3.2	Equation pilote	26
1.3.3	EFG pour les ions mono-atomiques	29
1.3.4	État de l'art de la modélisation	31
1.4	Objectifs et plan de thèse	36

La relaxométrie RMN dans les liquides a été introduite par Bloembergen, Purcell et Pound en 1947 [1]. La théorie de Redfield [2] a permis par la suite de modéliser les phénomènes physiques qui ont lieu durant le processus de relaxation, et donc de faire le lien entre les observables macroscopiques mesurées et les fluctuations aux échelles microscopiques. De nos jours, la relaxométrie RMN est couramment utilisée pour étudier les processus dynamiques aux échelles moléculaires ou mésoscopiques dans des systèmes relativement simples comme les électrolytes [3, 4], dans des systèmes d'intérêt biologique [5, 6], dans des matériaux poreux [7, 8] et dans la matière molle [9, 10]. Pour pouvoir extraire des informations sur la structure et la dynamique des matériaux à l'échelle microscopique à partir des expériences de RMN, il est nécessaire de comprendre et de modéliser les phénomènes microscopiques à l'origine du processus de relaxation.

À l'échelle microscopique, la relaxométrie RMN repose sur la manipulation des spins des noyaux et leurs interactions avec différents champs électromagnétiques contrôlés par l'expérimentateur. L'observable macroscopique mesurée en RMN, l'aimantation, suit en général une équation d'évolution temporelle simple, contrôlée par plusieurs coefficients cinétiques. L'objet d'une expérience de relaxométrie RMN est d'obtenir ces coefficients cinétiques. La modélisation d'une expérience de relaxométrie RMN a lieu en deux étapes : (i) déterminer le lien entre ces coefficients cinétiques et les fluctuations microscopiques, (ii) décrire ces fluctuations grâce à un modèle microscopique. Ce chapitre sera dédié à la présentation de la procédure de changement d'échelle qui permet d'exprimer formellement les coefficients cinétiques à partir des fluctuations moléculaires. La détermination de ces fluctuations moléculaires à partir des simulations numériques sera l'objet du chapitre 2.

Nous présenterons dans un premiers temps les principes généraux d'une expérience de relaxométrie RMN, en expliquant les différentes étapes de l'expérience et en proposant une première interprétation des phénomènes nucléaires en jeu. Nous détaillerons ensuite la modélisation de l'expérience, de la description de la dynamique microscopique jusqu'aux équations d'évolution macroscopique de Redfield. Enfin, nous décrirons le cas particulier des expériences de relaxométrie RMN appliquées aux ions mono-atomiques quadripolaires, en indiquant le lien entre les coefficients cinétiques macroscopiques mesurés par l'expérience et les fluctuations à l'échelle moléculaire. Nous concluons par ce chapitre par la présentation de notre démarche pour le calcul et l'interprétation des temps de relaxation RMN des ions mono-atomiques quadripolaires dans des électrolytes et dans des verres des silicate de sodium.

1.1 | La résonance magnétique nucléaire

Comme toutes les expériences de RMN, la relaxométrie repose sur les interactions entre les propriétés magnétiques des noyaux et le champ électromagnétique. Nous présenterons tout d'abord ces interactions, en détaillant en particulier le concept particulier de spin. Puis nous indiquerons les différentes étapes d'une expérience de relaxométrie, en détaillant les phénomènes observés à l'échelle macroscopique et ceux en jeu à l'échelle nucléaire.

1.1.1 | Interaction entre la matière et le champ magnétique : spin et effet Zeeman

Les expériences de RMN utilisent l'interaction entre le matériau étudié et un champ électromagnétique contrôlé par l'expérimentateur, en particulier un champ magnétique. Il existe deux sources d'interaction entre un champ magnétique statique et un matériau non magnétique : les charges en mouvement et les spins des particules.

La génération d'un champ magnétique par une charge en mouvement est un phénomène connu depuis le XIXe siècle et est modélisée par le théorème d'Ampère dans le cadre de la magnétostatique classique. Toutes les charges dans la matière sont en mouvement : les électrons circulent autour des noyaux, les noyaux vibrent dans les molécules, les molécules sont animées de mouvements de rotation et de diffusion. Ces moments magnétiques ne sont pas concernés par les expériences de relaxométrie dans les systèmes qui nous intéressent et ne seront plus considérés par la suite.

La deuxième source d'interaction entre le champ magnétique et la matière est le spin des particules. Les célèbres expériences de Stern et Gerlach [11] mirent en évidence l'existence d'un moment magnétique intrinsèque $\boldsymbol{\mu}_I$, c'est-à-dire non généré par une charge en mouvement. Il est tentant de vouloir associer ce moment magnétique intrinsèque à la rotation d'une particule sur elle-même (comme le mouvement de rotation de la Terre), mais les résultats expérimentaux invalident cette conception. Pour expliquer cette nouvelle propriété de la matière, il est nécessaire d'introduire le moment cinétique de spin \mathbf{I} , qui est proportionnel au moment magnétique intrinsèque $\boldsymbol{\mu}_I$:

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

Dans l'expression ci-dessus, nous avons introduit $\hbar = h/2\pi$, la constante de Planck h divisée par 2π et γ le rapport gyromagnétique. Ce dernier dépend de chaque particule, par exemple, pour l'électron $\gamma = -1,760 \cdot 10^{11} \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$ et pour le proton

$$\gamma = 267,513 \cdot 10^6 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}.$$

Le moment cinétique de spin \mathbf{I} , ou simplement spin, est difficile à comprendre car il n'a pas d'équivalent à l'échelle macroscopique. Dans le formalisme de la mécanique quantique, c'est un opérateur vectoriel dont les trois composantes cartésiennes s'écrivent dans un référentiel donné : $\mathbf{I} = (I_x, I_y, I_z)$. Cet opérateur agit comme le moment cinétique de rotation \mathbf{L} : il est impossible de trouver un état physique pour lequel les valeurs de I_x , I_y et I_z soient simultanément connues. Il est cependant possible de connaître simultanément la norme de \mathbf{I} , à travers l'opérateur \mathbf{I}^2 de valeurs propres $I(I+1)$, et la valeur d'une de ses composantes cartésiennes (par exemple I_z), qui a $2I+1$ valeurs propres m : $m \in \{-I, -I+1, \dots, I\}$. Le nombre de spin nucléaire I , qui peut être entier ou demi-entier, dépend de l'arrangement des nucléons (neutrons et protons) dans le noyau, il est donc propre à chaque isotope.

Comme tout moment magnétique, le moment magnétique de spin $\boldsymbol{\mu}_I$ va interagir avec le champ magnétique \mathbf{B} . Cette interaction, dite interaction Zeeman, s'écrit :

$$\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{B} = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}. \quad (1.2)$$

Supposons que \mathbf{B} soit orienté suivant l'axe z : $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$. À partir des remarques ci-dessus, il est possible de montrer que les niveaux d'énergie de cette interaction sont quantifiés :

$$E_m = -m\gamma\hbar B. \quad (1.3)$$

La quantification des niveaux d'énergie du noyau en présence d'un champ magnétique extérieur est illustrée dans la figure 1.1. L'écart entre deux niveaux d'énergie consécutifs permet de définir la fréquence caractéristique, $\omega = \gamma B$. À chacune de ces énergies quantifiées est associé un état propre $|m\rangle$ de la particule :

$$\mathcal{H}_Z|m\rangle = E_m|m\rangle. \quad (1.4)$$

Nous venons de présenter l'interaction entre une particule portant un spin et un champ magnétique. Dans un matériau macroscopique, il y a un très grand nombre de particules portant un spin et donc susceptibles d'interagir avec un champ magnétique \mathbf{B} . Nous discuterons brièvement par la suite la théorie de la physique statistique, qui permet d'étudier une distribution de systèmes microscopiques plutôt que l'échantillon macroscopique dans son ensemble. Dans un premier temps, pour comprendre qualitativement une expérience de relaxométrie RMN, nous supposons qu'en présence d'un champ magnétique extérieur, les particules se trouvent dans un de ses états propres $|m\rangle$. La probabilité qu'une particule se trouve dans son état $|m\rangle$ est donnée par son poids de Boltzmann : $P(m) \sim \exp(-\frac{E_m}{k_B T})$ où k_B désigne la constante de Boltzmann, T la température. Le poids de Boltzmann compare donc l'énergie d'interaction entre le spin et le champ magnétique E_m avec l'énergie des

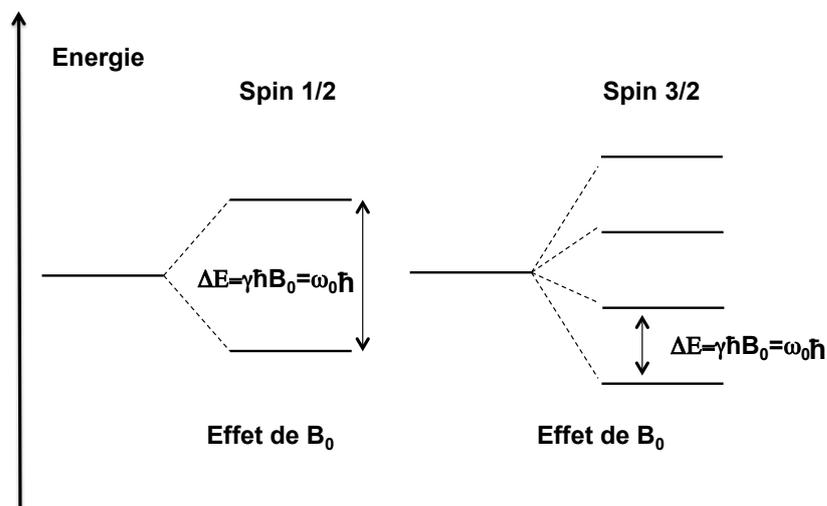


FIG. 1.1 | Le champ magnétique B_0 conduit à une levée de dégénérescence avec l'apparition de niveaux d'énergie quantifiés du noyau en présence d'un champ magnétique extérieur pour un spin 1/2 et un spin 3/2.

fluctuations thermiques $k_B T$. Il y a donc plus de particules dans les états d'énergie plus faible ($m > 0$) que dans ceux d'énergie plus grande ($m < 0$). Avec ces notions simples, nous allons expliquer le déroulement d'une expérience de RMN aux échelles macroscopiques et nucléaires.

1.1.2 | Présentation des expériences

Une expérience de relaxométrie RMN se réalise en trois étapes :

1. Les spins du matériau étudié sont « activés » par un champ magnétique statique extérieur.
2. Certains noyaux sont sélectivement excités par un champ électromagnétique radio-fréquence.
3. Le retour à la situation d'équilibre est mesuré au cours du temps.

Activation des spins et aimantation macroscopique

Lors de la première étape, l'échantillon étudié est placé au centre d'une bobine où il ressent un champ magnétique \mathbf{B}_0 . L'orientation de ce champ définit l'axe z du référentiel du laboratoire. Ce champ est idéalement statique et homogène. Pour la plupart des expériences de relaxométrie RMN, les champs magnétiques utilisés sont de l'ordre de quelques teslas. À l'échelle macroscopique, une aimantation macroscopique apparaît dans l'échantillon en réponse à ce champ. Pour un champ magnétique faible, cette aimantation est proportionnelle à ce dernier :

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{B}_0, \quad (1.5)$$

où χ est la matrice susceptibilité magnétique du matériau. Pour un matériau isotrope et homogène, χ est un scalaire et l'aimantation s'oriente suivant l'axe z .

Ce phénomène s'interprète de manière simplifiée à l'échelle microscopique en considérant l'interaction Zeeman décrite ci-dessus $\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_0$. En présence du champ \mathbf{B}_0 , on assiste à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ensemble des particules portant un spin. La fréquence de Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$ caractérise l'écart entre ces niveaux induits par le hamiltonien Zeeman. La fréquence de Larmor dépend donc de l'intensité du champ magnétique utilisé et du rapport gyromagnétique. Cette fréquence se situe typiquement dans les domaines des radio-fréquences (entre 1 MHz et 100 MHz).

On suppose alors que les particules se répartissent uniquement dans les différents états propres $|m\rangle$ en respectant les poids de Boltzmann $P(m) \sim \exp(-\frac{E_m}{k_B T}) \sim \exp(\frac{\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{B}_0}{k_B T})$ associés à chacun de ces états propres. Les états où \mathbf{I} est aligné avec \mathbf{B}_0 (et donc $\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{B}_0 > 0$) sont plus probables que ceux où \mathbf{I} est opposé à \mathbf{B}_0 (et donc $\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{B}_0 < 0$). L'aimantation macroscopique \mathbf{M} , qui est la somme de tous les moments magnétiques de l'échantillon, émerge donc dans la direction de \mathbf{B}_0 .

À l'issue de cette première étape, les spins sont « activés », dans le sens où le champ magnétique extérieur a induit une différence de peuplement entre les différents états, ce qui permet de rendre visibles les transitions entre ces états. Pour finir, ajoutons quelques remarques : (i) toutes les particules (noyaux et électrons) possédant un spin voient ce dernier altéré par le champ extérieur \mathbf{B}_0 et (ii) l'état macroscopique caractérisé par cette aimantation est l'état d'équilibre des expériences de relaxométrie RMN. Discutons désormais la mise hors-équilibre de l'échantillon.

Excitation sélective des spins et basculement de l'aimantation

L'échantillon, toujours soumis au champ \mathbf{B}_0 , est ensuite stimulé par un champ radio-fréquence (RF) émis à l'intérieur d'une seconde bobine. Ce champ RF est orienté perpendiculairement au champ \mathbf{B}_0 . Pendant la durée de cette impulsion RF, l'aimantation \mathbf{M} diminue en amplitude et change de direction. Les valeurs des aimantations, longitudinale M_z et transversales M_x et M_y , varient pendant l'application de l'impulsion sans jamais tendre vers une valeur limite.

L'interprétation microscopique de ce phénomène est plus complexe. Le champ RF peut se décomposer selon les différentes fréquences ω_{RF} qu'il contient. Une composante, de fréquence ω_{RF} , ne peut interagir qu'avec les particules dont la fréquence de Larmor est égale à celle de la composante : $\omega_{RF} = \omega_0$. L'interaction entre cette composante du champ et ces particules a deux conséquences pour leurs spins. Tout d'abord, les particules dans un état $|m\rangle$ vont accéder aux états $|m+1\rangle$ ou $|m-1\rangle$ par un processus d'absorption ou d'émission stimulée. Ces changements d'états vont modifier la répartition des populations au cours de l'impulsion et donc l'aimantation longitudinale M_z . Pour certaines durées de l'impulsion, il est possible d'annuler l'aimantation longitudinale M_z ou même de la rendre opposée à \mathbf{B}_0 : il s'agit du phénomène d'inversion des populations.

Le deuxième phénomène dû au champ radio-fréquence est l'apparition d'une cohérence entre les particules interagissant avec le champ RF. Ce phénomène ne peut pas être expliqué en considérant uniquement la répartition des populations dans les états propres. Sous l'action du champ RF, les particules sont placées dans un état de superposition entre les différents états propres du spin, ce qui engendre un mouvement d'oscillation de ce dernier. Cette superposition est identique pour tous les spins excités de l'échantillon : ils oscillent en phase, ce qui est à l'origine de l'apparition de l'aimantation transversale.

Comme la fréquence de Larmor ω_0 d'un spin nucléaire est propre à chaque particule, en utilisant une impulsion RF ne contenant qu'une seule composante de fréquence ω_{RF} , seules les particules possédant la même fréquence de Larmor sont susceptibles d'interagir avec le champ RF. Lors des expériences de RMN, le champ RF est choisi pour exciter un isotope en particulier de l'échantillon. Les modifications de l'aimantation longitudinale et de l'aimantation transverse sont dues uniquement à l'évolution des spins de cet isotope considéré. C'est un intérêt majeur des expériences de RMN de pouvoir différencier les noyaux (et même les isotopes) et de pouvoir étudier la structure et la dynamique locales dans l'environnement des noyaux excités.

Selon les objectifs de l'expérience, une série d'impulsions RF (ou « séquence ») plus ou moins complexe est utilisée. Le développement de très nombreuses séquences d'impulsion RF permet désormais à la RMN d'étudier une très grande gamme de propriétés et

de systèmes [12]. Dans le cas des séquences les plus simples, l'aimantation à la fin de l'impulsion RF vérifie :

$$\bar{I}_x \neq 0 \quad (1.6)$$

$$\bar{I}_y \neq 0 \quad (1.7)$$

$$\bar{I}_z = 0 \quad (1.8)$$

où nous travaillons désormais avec l'aimantation macroscopique $\bar{\mathbf{I}} = (\bar{I}_x, \bar{I}_y, \bar{I}_z)$ qui est la somme des moments magnétiques des noyaux sélectionnés par le champ RF.

Processus de relaxation

Une fois l'impulsion RF terminée, la bobine RMN mesure au cours du temps l'évolution de l'aimantation transversale (dans le plan xy). Cette aimantation relaxe depuis sa valeur hors-équilibre atteinte après l'impulsion jusqu'à sa valeur d'équilibre ($\bar{I}_x = \bar{I}_y = 0$). Au cours de cette relaxation, l'aimantation précesse et décroît dans le plan xy . Le mouvement de précession de l'aimantation est analogue à celui d'une toupie. Il est donc possible de mesurer la fréquence de précession ainsi que le temps caractéristique de la décroissance. Il est très difficile expérimentalement d'observer directement l'évolution de l'aimantation longitudinale \bar{I}_z associée aux noyaux excités, car elle est masquée par l'aimantation longitudinale M_z due à tous les autres spins présents dans l'échantillon. Des méthodes expérimentales sophistiquées permettent d'accéder indirectement à l'évolution de cette aimantation longitudinale \bar{I}_z . On observe alors que celle-ci augmente depuis sa valeur hors-équilibre $\bar{I}_z(0)$ jusqu'à sa valeur d'équilibre \bar{I}_z^{eq} . L'aimantation macroscopique $\bar{\mathbf{I}}$ relaxe généralement en suivant une loi macroscopique simple. Par exemple, dans les cas simples, les équations de Bloch permettent de modéliser ce processus de relaxation [13, 14] :

$$\frac{d}{dt}\bar{I}_x = \omega_1\bar{I}_y(t) - \frac{1}{T_2}\bar{I}_x(t), \quad (1.9)$$

$$\frac{d}{dt}\bar{I}_y = -\omega_1\bar{I}_x(t) - \frac{1}{T_2}\bar{I}_y(t), \quad (1.10)$$

$$\frac{d}{dt}\bar{I}_z = -\frac{1}{T_1}(\bar{I}_z(t) - \bar{I}_z^{eq}). \quad (1.11)$$

Dans les équations de Bloch, nous avons introduit les différents coefficients cinétiques macroscopiques décrivant la relaxation de l'aimantation macroscopique dans le cas le plus simple : la fréquence de précession ω_1 de l'aimantation transverse et les temps de relaxation longitudinale T_1 et transversale T_2 . Une expérience de relaxométrie RMN est la mesure des temps de relaxation T_1 et T_2 pour une fréquence de Larmor donnée. De ces temps de relaxation macroscopiques, il est possible d'obtenir des informations sur la

dynamique microscopique. À l'échelle microscopique, le retour à l'équilibre se fait par la perte progressive de la cohérence entre les spins sur une échelle de temps T_2 et par le rétablissement de la répartition d'équilibre des populations sur une échelle de temps T_1 . Les temps de relaxation RMN couvrent une gamme très large d'échelles de temps. Pour les systèmes qui nous intéressent, les temps de relaxation varient de la milliseconde à la dizaine de secondes. Une première interprétation de l'origine microscopique de la relaxation est proposée ci-dessous.

Plusieurs remarques sont à faire sur ces équations macroscopiques modélisant la relaxation de l'aimantation pour les cas les plus simples. Malgré la complexité des phénomènes à l'échelle des noyaux, la forme phénoménologique est simple (une équation différentielle linéaire vectorielle du premier ordre). De plus, ces équations sont markoviennes : la vitesse de retour à l'équilibre de l'aimantation $\frac{d}{dt}\bar{\mathbf{I}}$ ne dépend que de la valeur de l'aimantation à l'instant t . Ces équations de Bloch 1.11 sont exactes pour les spins $I = 1/2$ et restent valables pour des spins ou des systèmes de spins plus complexes sous réserve de certaines approximations. Elles seront notamment valables pour les systèmes étudiés dans cette thèse. La théorie de Redfield présentée dans la suite permet d'obtenir l'expression générale de l'équation d'évolution de l'aimantation, qui n'est pas toujours aussi simple que les équations de Bloch.

1.1.3 | Interprétation microscopique de la relaxation

Après l'impulsion RF, le retour à la situation d'équilibre est induit à l'échelle moléculaire par les interactions entre les noyaux excités et leur environnement. Cet environnement, que nous appellerons souvent « bain », va provoquer des changements aléatoires d'états de spin par les phénomènes d'absorption et d'émission stimulée. Ces changements d'états aléatoires permettront progressivement le retour à la répartition d'équilibre où chaque état est peuplé proportionnellement au poids de Boltzmann associé.

La règle d'or de Fermi [15] donne une première estimation du temps de retour à cette situation d'équilibre. Supposons que le hamiltonien d'interaction $\mathcal{H}_{int}(t)$ s'écrive comme le produit d'un opérateur de spin \mathcal{T} et d'une fonction de l'environnement $F(t)$: $\mathcal{H}_{int} = \mathcal{T}F(t)$. La fonction $F(t)$ est vue comme un champ extérieur dépendant du temps. Considérons pour simplifier qu'elle ne contient qu'une seule fréquence ω_{int} : $F(t) = F e^{i\omega_{int}t}$. La règle d'or de Fermi nous donne accès au taux de transition w_{mn} d'un état $|m\rangle$ à un état $|n\rangle$:

$$w_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m | \mathcal{T} | n \rangle|^2 F^2 \delta(E_m - E_n + \hbar\omega_{int}) . \quad (1.12)$$

Cette probabilité dépend du couplage entre les états $|m\rangle$ et $|n\rangle$ à travers l'opérateur \mathcal{J} . La fonction de Dirac $\delta(E_m - E_n + \hbar\omega_{int})$ traduit la conservation de l'énergie : seule une composante pour laquelle $\hbar\omega_{int} = E_m - E_n$ est susceptible de faire la transition d'un état $|m\rangle$ à un état $|n\rangle$.

Le temps de relaxation T_1 mesure le retour à l'équilibre de la répartition des noyaux dans les différents états de spins. Il peut être estimé à partir de la règle d'or de Fermi ci-dessus, en considérant un environnement à l'équilibre. Pour un spin à deux niveaux ($I = 1/2$), le temps de relaxation s'écrit [15] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{\hbar^2} |\langle m | \mathcal{J} | n \rangle|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle F(0)F(t) \rangle e^{i\omega_0 t}. \quad (1.13)$$

Le retour à l'équilibre des populations est donc lié aux fluctuations de l'interaction entre le noyau et son environnement, quantifiées par la fonction de corrélation $\langle \mathcal{H}_{int}(0)\mathcal{H}_{int}(t) \rangle$. Pour respecter la conservation de l'énergie, seul le mode du bain de fréquence ω_0 est susceptible d'induire les phénomènes d'absorption ou d'émission stimulée qui feront relaxer la distribution des spins vers sa répartition d'équilibre.

La règle d'or de Fermi ne fournit cependant qu'une première compréhension qualitative du processus de relaxation. Son domaine de validité est limité à certaines gammes de temps et d'énergie. De plus, elle ne décrit le système de spins qu'à travers leurs répartitions en terme d'états propres $|m\rangle$. Les phénomènes de superposition et de cohérence ne sont pas modélisés, la règle d'or de Fermi ne permet ainsi pas de comprendre l'apparition et la relaxation de l'aimantation transverse.

1.2 | Théorie microscopique de la relaxation RMN

Nous venons de décrire qualitativement les expériences de relaxométrie RMN et de donner une première interprétation simple des phénomènes microscopiques sous-jacents. Pour extraire des informations précises de la mesure des temps de relaxation RMN, il faut pouvoir exprimer ces derniers en fonction des fluctuations microscopiques. Ensuite, différentes approches sont imaginables pour décrire la dynamique à l'échelle moléculaire.

Pour obtenir l'expression microscopique des coefficients cinétiques pilotant la relaxation de l'aimantation, nous décrirons formellement le système à modéliser pour interpréter les expériences de relaxométrie. Nous détaillerons ensuite les différentes étapes et approximation de la procédure du changement d'échelle : partant des équations microscopiques « mécaniques », les degrés de liberté non pertinents sont intégrés pour obtenir les équations d'évolution macroscopique.

1.2.1 | Description formelle des expériences de relaxométrie RMN

Distribution de systèmes microscopiques

Il est impossible de résoudre la dynamique d'un système macroscopique (de longueur caractéristique ~ 1 cm) en décrivant les degrés de liberté à l'échelle atomique (associée à une longueur caractéristique de $\sim 1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ cm). Il y a environ $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23}$ degrés de liberté atomique dans un échantillon macroscopique. D'un autre côté, les interactions entre le spin des noyaux et leurs environnements sont typiquement moléculaires. C'est pour comprendre les propriétés macroscopiques à partir des interactions microscopiques que les outils de la physique statistique ont été développés.

La première hypothèse est que l'on peut décomposer l'ensemble des noyaux excités de l'échantillon en un (très) grand nombre de sous-ensembles décorrélés. Chaque sous-ensemble peut contenir un ou plusieurs spins en interaction, mais n'interagit pas avec les autres sous-ensembles. Il est alors possible de considérer chaque sous-ensemble de spins, et son environnement, comme un système indépendant. L'échantillon macroscopique se décompose ainsi en un (très) grand nombre de sous-systèmes microscopiques. Ces sous-systèmes sont décrits par la même dynamique interne (ils ont tous les mêmes interactions), mais ils n'ont pas les mêmes conditions initiales, et ne subissent pas les mêmes fluctuations thermiques. Le système macroscopique, l'échantillon étudié par RMN, est décrit par la distribution de ces systèmes microscopiques, cette distribution évoluant

au cours de l'expérience.

Pour déterminer l'évolution macroscopique de l'échantillon, il faut donc calculer la trajectoire d'un sous-système microscopique à partir d'une condition initiale donnée, évaluer la distribution initiale des sous-systèmes pour obtenir *in fine* l'évolution de la distribution des sous-systèmes dans le temps.

Description formelle du système microscopique

Lors du processus de relaxation, trois types de degrés de liberté entrent en jeu : le spin (ou l'ensemble de spins) excité, le bain moléculaire (c'est-à-dire tous les degrés de liberté électroniques et atomiques autres que le spin) et le champ électromagnétique. Aux échelles moléculaires, ce dernier peut être directement exclu des degrés de liberté à modéliser : il est vu comme une simple fonction de la position et de la quantité de mouvement des charges en présence, et il ne dépend du temps qu'à travers leurs dynamiques.

Pour les degrés de liberté de spin et du bain, plusieurs approches sont possibles. Soit les spins et le bain seront modélisés dans le même système quantique, le système sera alors décrit par un vecteur d'onde $|\psi_{tot}\rangle$ appartenant à l'espace de Hilbert : $\mathbb{H}_{tot} = \mathbb{H}_I \otimes \mathbb{H}_B$, qui est le produit tensoriel entre l'espace de Hilbert des spins \mathcal{H}_I et celui du bain \mathcal{H}_B . Cette approche permet de reproduire des résultats rigoureux et valides à toute température. Cependant, les calculs sont relativement complexes.

À haute température, l'approche « semi-classique » est généralement utilisée. Le bain est traité classiquement. Il peut alors être vu comme un « champ extérieur » dépendant du temps [13, 14, 16], agissant sur les spins et le système se restreint à l'espace de Hilbert \mathbb{H}_I . Ou alors, dans l'approche de Zwanzig [15], le bain est traité classiquement, mais sa dynamique n'est pas décorrélée de celles des spins. Le système est décrit par le produit entre un vecteur d'onde $|\psi\rangle_I$ appartenant à l'espace de Hilbert \mathbb{H}_I et un vecteur $\{\mathbf{R}, \mathbf{P}\}$ appartenant à l'espace des phases du bain. Dans le cas où le bain est décrit classiquement, le système ne relaxe pas vers son état d'équilibre, il est nécessaire d'introduire ce dernier de manière *ad hoc*.

Pour résoudre les équations dynamiques et pour obtenir directement l'évolution des populations dans les états propres et les cohérences entre ces états, il est plus facile de travailler avec la matrice densité du système total :

$$\sigma_{tot} = |\psi_{tot}\rangle\langle\psi_{tot}|. \quad (1.14)$$

À l'équilibre, la théorie quantique de la physique statistique indique que la matrice densité σ_{tot} n'évolue pas dans le temps et s'écrit :

$$\sigma_{tot}^{eq} = \frac{1}{\text{Tr}_{\mathcal{B}} \text{Tr}_I e^{-\mathcal{H}_{tot}/k_B T}} e^{-\mathcal{H}_{tot}/k_B T}, \quad (1.15)$$

où \mathcal{H}_{tot} est le hamiltonien du système décrit ci-dessous, et les opérateurs $\text{Tr}_{\mathcal{B}}$ et Tr_I somment respectivement les degrés de liberté de bain et de spin. Enfin, puisque nous nous intéressons uniquement au processus de relaxation et que nous traitons le bain classiquement, nous nous concentrerons sur l'évolution de la matrice densité hors-équilibre :

$$\delta\sigma_{tot} = \sigma_{tot} - \sigma_{tot}^{eq}. \quad (1.16)$$

Équation d'évolution

L'équation d'évolution de la matrice densité $\delta\sigma_{tot}$ est l'équation de Liouville quantique suivante :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\delta\sigma_{tot} &= -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_{tot}, \delta\sigma_{tot}] \\ &= -i\mathcal{L}_{tot}\delta\sigma_{tot}, \end{aligned} \quad (1.17)$$

où \mathcal{H}_{tot} est le hamiltonien du système, $[\cdot, \cdot]$ désigne le commutateur ($[A, B] = AB - BA$) et où nous définissons le super-opérateur liouvillien $i\mathcal{L}_{tot} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_{tot}, \cdot]$. L'équation ci-dessus peut s'intégrer formellement :

$$\delta\sigma_{tot}(t) = e^{-i\mathcal{L}_{tot}t}\delta\sigma_{tot}(0). \quad (1.18)$$

Interactions

Le hamiltonien pilotant la dynamique du système microscopique se décompose en trois parties : (i) le hamiltonien Zeeman \mathcal{H}_Z qui décrit l'interaction entre les spins et le champ magnétique statique \mathbf{B}_0 ; (ii) le hamiltonien du bain $\mathcal{H}_{\mathcal{B}}$ qui décrit la dynamique propre du bain et enfin (iii) le hamiltonien d'interaction \mathcal{H}_{int} qui décrit le couplage entre les spins et leur environnement. Le hamiltonien total s'écrit ainsi : $\mathcal{H}_{tot} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\mathcal{B}} + \mathcal{H}_{int}$. De même, le liouvillien total s'écrit : $i\mathcal{L}_{tot} = i\mathcal{L}_Z + i\mathcal{L}_{\mathcal{B}} + i\mathcal{L}_{int}$, où chaque liouvillien $i\mathcal{L}_X$ se définit à partir du hamiltonien correspondant : $i\mathcal{L}_X = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_X, \cdot]$.

Le hamiltonien Zeeman est : $\mathcal{H}_Z = -\gamma\hbar\mathbf{I}\cdot\mathbf{B}$. Il n'agit que sur les spins du système étudié. Le bain étant décrit classiquement, son hamiltonien $\mathcal{H}_{\mathcal{B}}$ est un hamiltonien moléculaire classique qui sera discuté en détail au chapitre suivant. Ces deux hamiltoniens agissent respectivement soit uniquement sur les spins, soit uniquement sur le bain. Le couplage entre les spins et le bain est à l'origine du processus de relaxation. Les interactions entre le spin des noyaux et leurs environnements sont essentiellement de

nature électromagnétique [13]. Suivant l'approche d'Abragam [13], présentons les en considérant le développement multipolaire de la distribution électrique et magnétique du noyau.

Le monopôle électrostatique d'un noyau, c'est-à-dire sa charge q , interagit avec le potentiel électrostatique V ressenti par le noyau : $\mathcal{H}_{coul} = qV$. Cette interaction n'agit pas sur les spins des noyaux. Le dipôle magnétique d'un noyau, c'est-à-dire son moment magnétique intrinsèque $\boldsymbol{\mu}_I$, interagit avec le champ magnétique résultant $\delta\mathbf{B} = \mathbf{B} - \mathbf{B}_0$ ressenti par le noyau : $\mathcal{H}_\mu = -\boldsymbol{\mu}_I \cdot \delta\mathbf{B}$. Ce champ magnétique local $\delta\mathbf{B}$ est induit par le mouvement des charges à l'échelle atomique. Une grande partie des expériences de RMN reposent sur la mesure des effets des fluctuations de ce champ magnétique local sur la fréquence de précession ou sur les temps de relaxation. Ce champ magnétique local est décomposé selon ses sources : le champ magnétique issu d'un autre spin est à l'origine de l'interaction dipolaire ou du couplage scalaire, celui dû aux mouvements des électrons est à l'origine du déplacement chimique [13, 14].

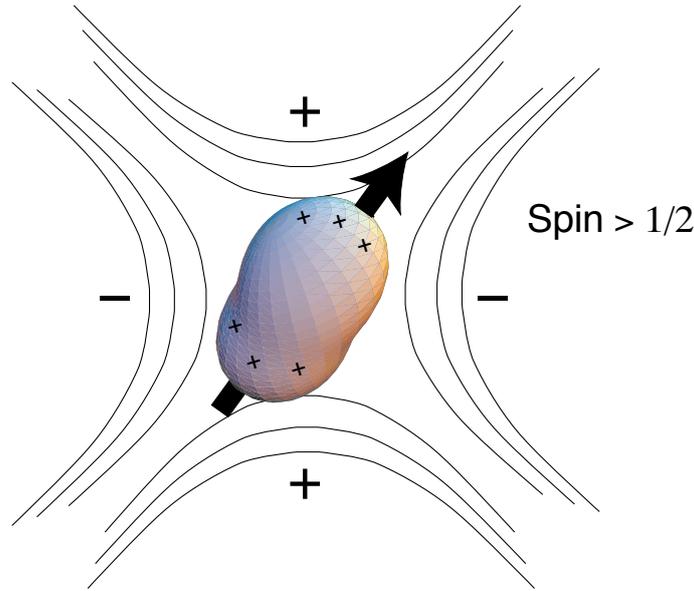


FIG. 1.2 | Illustration de la distribution de charge non sphérique d'un noyau quadrupolaire (extrait de [12]).

Enfin, les noyaux pour lesquels $I > 1/2$ ont une distribution de charge nucléaire qui n'est pas sphérique, comme illustré dans la figure 1.2. Cette distribution se caractérise par un quadropôle \mathbf{Q} qui interagit avec le gradient du champ électrique \mathbf{V} (dans la suite appelé EFG pour *Electric Field Gradient*) :

$$\mathcal{H}_Q = \mathbf{Q} : \mathbf{V} = \sum_{\alpha,\beta} Q_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} . \quad (1.19)$$

La somme ci-dessus porte sur les neuf composantes cartésiennes $\alpha\beta$ du quadrupole \mathbf{Q} et de l'EFG \mathbf{V} . Seuls les noyaux avec $I > 1/2$ ont un quadrupole non nul, on parle alors de noyau quadrupolaire, ce qui représente 70 % des isotopes existants. Quand cette interaction est présente, elle domine en général les différentes interactions magnétiques : $|\mathcal{H}_Q| \gg |\mathcal{H}_\mu|$. Dans notre étude qui porte sur les ions mono-atomiques quadrupolaires, ce sera la seule interaction considérée entre les spins et leur environnement. Notons cependant le cas de l'isotope 7 du lithium, et dans une moins mesure du césium 133, pour lesquels le rapport gyromagnétique est important et le quadrupôle électrostatique faible, et où l'interaction dipolaire ne peut être négligée pour calculer les temps de relaxation [17]. Les ordres de grandeurs des différentes interactions sont indiqués dans le tableau 1.1.

Interaction	Zeeman	Quadrupolaire	Dipolaire	Déplacement chimique	Couplage
$\Delta E/\hbar$ (Hz)	10^8	10^6	10^3 - 10^4	10^5	10^3

TAB. 1.1 | Ordre de grandeurs des énergies (exprimées en Hertz (Hz)) des interactions entre le noyau et son environnement.

Pour simplifier le calcul de l'évolution des spins, il est intéressant d'écrire le hamiltonien d'interaction sous la forme suivante :

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_p \mathcal{T}^p F^p, \quad (1.20)$$

où les opérateurs \mathcal{T}^p agissent sur les spins et sont des « modes propres » du liouvillien Zeeman :

$$i\mathcal{L}_Z \mathcal{T}^p = p i\omega_0 \mathcal{T}^p, \quad (1.21)$$

et où les fonctions F^p ne dépendent que des degrés de liberté du bain. La formulation ci-dessus est toujours possible. Physiquement, les opérateurs de spin \mathcal{T}^p sont associés au processus d'absorption et d'émission stimulée entre les états propres du hamiltonien Zeeman. L'hamiltonien d'interaction évolue simplement sous l'action de l'hamiltonien principal $i\mathcal{L}_Z + i\mathcal{L}_B$:

$$e^{-(i\mathcal{L}_Z + i\mathcal{L}_B)t} \mathcal{H}_{int} = \sum_p e^{-ip\omega_0 t} \mathcal{T}^p F^p(t). \quad (1.22)$$

Observable macroscopique

Pour conclure la présentation du formalisme utilisé pour modéliser les expériences de relaxométrie RMN, nous indiquons maintenant comment calculer les aimantations

longitudinale et transversale. Restreignons tout d'abord le système à la matrice densité des spins :

$$\overline{\delta\sigma_I}(t) = \text{Tr}_{\mathcal{B}} \delta\sigma_{tot}(t) . \quad (1.23)$$

À partir de la matrice densité des spins, il est possible de calculer les aimantations. Rappelons leurs valeurs à l'équilibre :

$$\overline{I}_x^{eq} = \text{Tr}_I \text{Tr}_{\mathcal{B}} I_x \sigma_{tot}^{eq} = 0 , \quad (1.24)$$

$$\overline{I}_y^{eq} = \text{Tr}_I \text{Tr}_{\mathcal{B}} I_y \sigma_{tot}^{eq} = 0 , \quad (1.25)$$

$$\overline{I}_z^{eq} = \text{Tr}_I \text{Tr}_{\mathcal{B}} I_z \sigma_{tot}^{eq} \neq 0 . \quad (1.26)$$

À partir de l'intégration formelle de l'équation de Liouville (Équation 1.18) et de la moyenne sur les degrés de liberté de bain (Équation 1.23), l'évolution temporelle des aimantations à partir d'une condition initiale connue s'écrit :

$$\begin{aligned} \delta\overline{I}_x(t) &= \overline{I}_x(t) = \text{Tr}_I \text{Tr}_{\mathcal{B}} [I_x e^{i\mathcal{L}_{tot}t} \delta\sigma_{tot}(0)] , \\ \delta\overline{I}_y(t) &= \overline{I}_y(t) = \text{Tr}_I \text{Tr}_{\mathcal{B}} [I_y e^{i\mathcal{L}_{tot}t} \delta\sigma_{tot}(0)] , \\ \delta\overline{I}_z(t) &= \overline{I}_z(t) - \overline{I}_z^{eq} = \text{Tr}_I \text{Tr}_{\mathcal{B}} [I_z e^{i\mathcal{L}_{tot}t} \delta\sigma_{tot}(0)] . \end{aligned} \quad (1.27)$$

1.2.2 | La théorie de Redfield

Les équations donnant l'évolution de $\overline{I}_x(t)$, $\overline{I}_y(t)$ et $\delta\overline{I}_z(t)$ ne sont pas simplement intégrables à cause du couplage \mathcal{H}_{int} entre les spins et le bain. Cependant, comme le couplage est beaucoup plus faible que l'interaction Zeeman, il est possible de faire un développement perturbatif de l'équation de Liouville. De plus, en moyennant l'équation sur les états du bain supposé en permanence à l'équilibre, il est possible d'obtenir des équations d'évolution des observables macroscopiques simples et d'associer les coefficients cinétiques à des fluctuations microscopiques.

La théorie de Redfield [2] propose cette procédure de changement d'échelle pour obtenir l'évolution des aimantations macroscopiques. Les détails de cette procédure sont décrits dans de nombreux articles et ouvrages traitant de la RMN [13, 14, 16]. Nous avons fait le choix de présenter ici la théorie de Redfield en adoptant le point de vue de Zwanzig [15]. Cette démarche permet selon nous de mieux comprendre les approximations sous-jacentes de la théorie de Redfield et est rarement considérée dans la littérature. Nous détaillerons les différentes étapes du raisonnement, sans entrer dans les détails des calculs. Notons qu'une théorie plus sophistiquée, utilisant des projecteurs plutôt qu'un développement perturbatif, a aussi été développée [18].

Intégration au second ordre de l'équation de Liouville

Les deux opérateurs liouvilliens $i\mathcal{L}_Z$ et $i\mathcal{L}_B$ ne commutent pas avec celui du couplage $i\mathcal{L}_{int}$, ce qui rend impossible tout traitement simple de l'équation de Liouville :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\delta\sigma_{tot} &= -i\mathcal{L}_{tot}\delta\sigma_{tot}(t) \\ &= -i\mathcal{L}_Z\delta\sigma_{tot}(t) - i\mathcal{L}_B\delta\sigma_{tot}(t) - i\mathcal{L}_{int}\delta\sigma_{tot}(t) . \end{aligned} \quad (1.28)$$

Définissons un opérateur principal $i\mathcal{L}_0 = i\mathcal{L}_Z + i\mathcal{L}_B$. La formule de Dyson permet de réécrire exactement l'opérateur d'évolution tout en séparant les effets de l'opérateur principal de celui de couplage :

$$e^{-i\mathcal{L}_{tot}t} = e^{-i\mathcal{L}_0t} - \int_0^t du e^{-i\mathcal{L}_0(t-u)} i\mathcal{L}_{int} e^{-i\mathcal{L}_{tot}u} . \quad (1.29)$$

Rappelons l'intégration formelle l'équation de Liouville : $\delta\sigma_{tot}(t) = e^{-i\mathcal{L}_{tot}t}\delta\sigma_{tot}(0)$. À partir de cette intégration formelle et de la formule de Dyson, il est possible de réécrire le dernier terme de l'équation de Liouville ($i\mathcal{L}_{int}\delta\sigma_{tot}(t)$) pour obtenir :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\delta\sigma_{tot} &= -i\mathcal{L}_Z\delta\sigma_{tot}(t) - i\mathcal{L}_B\delta\sigma_{tot}(t) \\ &\quad - i\mathcal{L}_{int}e^{-i\mathcal{L}_0t}\delta\sigma_{tot}(0) \\ &\quad + i\mathcal{L}_{int} \int_0^t du e^{-i\mathcal{L}_0(t-u)} i\mathcal{L}_{int}\delta\sigma_{tot}(u) . \end{aligned} \quad (1.30)$$

Cette expression est exacte. Nous introduisons désormais la décomposition du hamiltonien d'interaction en somme de modes propres de l'effet Zeeman (équation 1.20). Le liouvillien d'interaction s'écrit :

$$i\mathcal{L}_{int} = \frac{i}{\hbar} \sum_p F^p [\mathcal{J}^p, \cdot] , \quad (1.31)$$

et l'équation se réécrit :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\delta\sigma_{tot} &= -i\mathcal{L}_Z\delta\sigma_{tot}(t) - i\mathcal{L}_B\delta\sigma_{tot}(t) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \sum_p F^p [\mathcal{J}^p, e^{-i\mathcal{L}_0t}\delta\sigma_{tot}(0)] \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{p,q} \int_0^t du F^p F^q(t-u) e^{-iq\omega_0(t-u)} [\mathcal{J}^p, [\mathcal{J}^q, e^{-i\mathcal{L}_0(t-u)}\delta\sigma_{tot}(u)]] . \end{aligned} \quad (1.32)$$

L'équation ci-dessus est toujours exacte, il ne s'agit que d'une réécriture de l'équation de Liouville [15].

Hypothèse d'équilibre local et moyenne statistique

Nous avons vu ci-dessus que pour obtenir l'évolution d'une observable macroscopique, il suffisait de moyenner la trajectoire du système microscopique sur toutes ses réalisations. Zwanzig propose de faire l'hypothèse d'équilibre local : le bain est donc supposé en permanence décrit par sa distribution d'équilibre, invariante dans le temps. La matrice densité s'écrit :

$$\delta\sigma_{tot}(t) = \text{Tr}_{\mathcal{B}} [\delta\sigma_{tot}] \times \sigma_{\mathcal{B}}^{eq} = \delta\bar{\sigma}_I(t)\sigma_{\mathcal{B}}^{eq} . \quad (1.33)$$

Cette approximation est possible car le bain est effectivement insensible à l'évolution du spin, quand ce dernier est au contraire très sensible à la dynamique du bain. Cette hypothèse est possible si le hamiltonien d'interaction est faible, elle est physiquement et mathématiquement équivalente au développement au second ordre du hamiltonien total généralement présenté [13, 14, 16]. L'intégration sur les degrés de liberté du bain en utilisant cette matrice densité fait apparaître la moyenne statistique d'équilibre pour une observable A :

$$\text{Tr}_{\mathcal{B}} [\sigma_{tot}(t)A] = \text{Tr}_{\mathcal{B}} [A\delta\bar{\sigma}_I(t)\sigma_{\mathcal{B}}^{eq}] = \langle A \rangle \delta\bar{\sigma}_I(t) , \quad (1.34)$$

où $\langle \cdot \rangle$ désigne donc la moyenne statistique d'équilibre. En intégrant l'équation de Liouville réécrite ci-dessus sur les degrés de liberté du bain, la contribution du premier ordre du hamiltonien d'interaction disparaît. L'équation est désormais :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\delta\bar{\sigma}_I(t) &= -i\mathcal{L}_Z\delta\bar{\sigma}_I(t) \\ &- \frac{1}{\hbar^2} \sum_{p,q} \int_0^t du \langle F^p F^q(t-u) \rangle e^{-iq\omega_0(t-u)} [\mathcal{J}^p, [\mathcal{J}^q, e^{-i\mathcal{L}_Z(t-u)}\delta\bar{\sigma}_I(u)]] \end{aligned} \quad (1.35)$$

Cette expression nous permet de définir un opérateur de mémoire \mathcal{K} :

$$\mathcal{K}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{p,q} \langle F^p F^q(t) \rangle e^{-iq\omega_0 t} [\mathcal{J}^p, [\mathcal{J}^q, e^{-i\mathcal{L}_Z(t)} \cdot]] , \quad (1.36)$$

avec lequel elle s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \delta \overline{\sigma}_I(t) &= -i\mathcal{L}_Z \delta \overline{\sigma}_I(t) \\ &\quad - \int_0^t du \mathcal{K}(t-u) \delta \overline{\sigma}_I(u) . \end{aligned} \quad (1.37)$$

Cette équation nous donne accès à la trajectoire des spins, moyennée sur un bain à l'équilibre. Le couplage entre les spins et le bain apparaît à travers les transformées de Laplace des fonctions de corrélation $\langle V^p V^q(t) \rangle$ des fluctuations du bain.

Hypothèse markovienne

En présentant les équations de Bloch, nous avons souligné qu'elles étaient markoviennes : l'évolution de l'aimantation à l'instant t ne dépendaient que de sa valeur à l'instant t . C'est un comportement usuel des observables macroscopiques quand les fluctuations des degrés de liberté intégrés (ici les fluctuations du bain), sont beaucoup plus rapides que l'évolution de l'observable. Dans l'équation ci-dessus, la densité de spin $\delta \overline{\sigma}_I(t)$ évolue vite à cause de l'interaction Zeeman. L'observable lente sur laquelle l'approximation markovienne peut être faite est : $e^{i\mathcal{L}_Z t} \delta \overline{\sigma}_I(t)$. Partant de l'équation 1.37, nous supposons que cette observable évolue très lentement par rapport au bain, l'équation obtenue est :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \delta \overline{\sigma}_I(t) &= -i\mathcal{L}_Z \delta \overline{\sigma}_I(t) \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{p,q} \int_0^\infty du \langle F^p F^q(u) \rangle e^{-iq\omega_0 u} [\mathcal{J}^p, [\mathcal{J}^q, \delta \overline{\sigma}_I(t)]] . \end{aligned} \quad (1.38)$$

L'équation ci-dessus décrit l'évolution des spins faiblement couplés avec le bain et en faisant l'hypothèse markovienne. C'est l'équation pilote de la théorie de Redfield. Les coefficients cinétiques qui déterminent le retour à l'équilibre des degrés de liberté de spin sont les densités spectrales :

$$J_{pq}(-q\omega_0) = \int_0^\infty du \langle F^p F^q(u) \rangle e^{-iq\omega_0 u} . \quad (1.39)$$

Ce sont les transformées de Laplace des fonctions de corrélation des fluctuations du bain prises aux fréquences $iq\omega_0$. Physiquement, l'apparition des fréquences $q\omega_0$ traduit les échanges d'énergie entre les spins et le bain lors des processus d'absorption et d'émission stimulée. Le fait que ces coefficients ne dépendent que des fluctuations du bain à l'équilibre est un résultat essentiel de la théorie de Redfield. La procédure formelle de changement d'échelle est ainsi achevée : partant d'une dynamique microscopique, nous avons trouvé l'évolution macroscopique associée.

En utilisant les relations 1.28, il est possible d'obtenir l'équation différentielle qui pilote le retour à l'équilibre de l'aimantation $(\bar{I}_x, \bar{I}_y, \delta\bar{I}_z)$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\bar{I}_x &= \omega_0\bar{I}_y(t) \\ &- \frac{1}{\hbar^2} \sum_{p,q} J_{pq}(-q\omega_0) \text{Tr}_I [[\bar{I}_x(t), \mathcal{J}^p], \mathcal{J}^q] , \end{aligned} \quad (1.40)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\bar{I}_y &= -\omega_0\bar{I}_x(t) \\ &- \frac{1}{\hbar^2} \sum_{p,q} J_{pq}(-q\omega_0) \text{Tr}_I [[\bar{I}_y(t), \mathcal{J}^p], \mathcal{J}^q] , \end{aligned} \quad (1.41)$$

$$\frac{d}{dt}\delta\bar{I}_z = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{p,q} J_{pq}(-q\omega_0) \text{Tr}_I [[\delta\bar{I}_z(t), \mathcal{J}^p], \mathcal{J}^q] . \quad (1.42)$$

Ces équations généralisent les équations de Bloch 1.11 à n'importe quel système étudié en RMN, tant que la théorie de Redfield est valable (hypothèse d'équilibre du bain et approximation markovienne).

1.2.3 | Dynamique du bain

Pour extraire des informations microscopiques précises de la mesure des temps de relaxation, il faut associer ces fluctuations du couplage spin-bain aux différents mouvements à l'échelle microscopique. Historiquement, ces fluctuations sont en général décrites par des modèles microscopiques simples, où les molécules sont animées de mouvements de rotation et de translation décrits par une seule constante de temps [1]. Des modèles microscopiques sophistiqués, mais reposant sur une description phénoménologique de la dynamique microscopique ont été très largement utilisés pour comprendre les expériences de RMN dans les milieux biologiques [5, 19] ou dans les milieux poreux [7]. Il faut noter le rôle primordial des mouvements de rotation moléculaire dans les fluctuations des champs électromagnétiques locaux, ce qui amena à développer des approches diffusionnelles (équations de Fokker-Planck ou de Langevin) pour les comprendre [14, 20].

Le développement des simulations moléculaires en phase condensée a rendu possible le calcul d'un grand nombre de propriétés macroscopiques (coefficients de transports, équations d'état...) à partir d'une description aux échelles atomiques et moléculaires [21, 22]. Elles ont pour objectifs de décrire la structure et la dynamique de la matière à l'échelle moléculaire à partir d'un modèle mécanique. Pour la RMN, les simulations moléculaires peuvent être utilisées de deux façons différentes. D'une part, elles sont utilisées pour valider ou éclaircir les résultats d'une expérience de relaxométrie en calculant directement une propriété du système étudié, par exemple le coefficient de diffusion dans un

milieu poreux [23] ou les temps de réorientation de l'eau sur elle-même [24]. D'autre part, les simulations moléculaires peuvent aussi être utilisées pour calculer directement les fluctuations du bain, les fonctions de corrélation $\langle F^p F^q(u) \rangle$ et les densités spectrales associées. Les interactions moléculaires sont souvent décrites classiquement [25], mais des trajectoires issues du calcul quantique des interactions se développent [26, 27]. Le calcul direct des fonctions de corrélation du bain présente un double défi : calculer finement le couplage entre le spin et le champ électromagnétique local, ce qui peut être très coûteux numériquement, et propager la dynamique du bain pendant un temps suffisamment long pour calculer les fonctions de corrélation et leurs densités spectrales.

Pour conclure cette partie, signalons que la théorie de Redfield peut être mise en défaut. Cette méthode repose sur la séparation des échelles de temps entre la dynamique du bain et celles des spins. Quand la relaxation de l'aimantation devient trop rapide, la théorie de Redfield n'est plus valide, mais il est alors envisageable d'intégrer directement l'équation de Liouville 1.17. De telles méthodes théoriques sont développées pour calculer directement les spectres RPE (résonance paramagnétique électronique, une méthode proche théoriquement de la RMN) [28, 29]. De même, en présence d'un spin électronique, de nouvelles méthodes théoriques et numériques doivent être développées pour comprendre la relaxation [30, 31].

Dans le cadre cette thèse, nous avons fait le choix d'utiliser des simulations moléculaires classiques pour calculer les temps de relaxation RMN des ions mono-atomiques quadrupolaires en phase condensée. En effet, à ce jour, seules les simulations classiques permettent d'échantillonner correctement les fluctuations du bain. Nous allons maintenant appliquer la théorie de Redfield à ces noyaux pour exprimer les temps de relaxation en fonction des fluctuations microscopiques de l'EFG.

1.3 | Relaxométrie des ions quadrupolaires mono-atomiques

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la relaxation de certains noyaux quadrupolaires d'ions mono-atomiques. De plus, pour développer notre approche du calcul des temps de relaxation à partir des simulations moléculaires classiques, nous nous sommes restreints à des systèmes relativement simples, mais néanmoins réalistes : les ions dans l'eau à dilution infinie, les ions dans des électrolytes aqueux à concentration finie et les ions dans des verres de silicate de sodium.

Nous décrirons dans un premier temps les propriétés physico-chimiques de ces systèmes. Nous appliquerons ensuite la théorie de Redfield au cas où le seul couplage entre le noyau et le bain est l'interaction quadrupolaire. La simplicité des systèmes considérés permet de réécrire l'équation pilote 1.38. L'équation d'évolution d'aimantation associée est celle de Bloch (équation 1.11), où il est possible de déterminer l'expression microscopique des temps de relaxation RMN T_1 et T_2 . Nous présenterons ensuite le gradient du champ électrique ressenti par l'ion, qui est l'observable fondamentale couplant le noyau à son environnement. Enfin, un état de l'art du calcul des temps de relaxation par simulation moléculaire pour ce type de systèmes sera donné.

1.3.1 | Présentation des systèmes

Les électrolytes aqueux

Les solutions aqueuses d'électrolytes sont constituées d'eau liquide dans laquelle des espèces ioniques sont dissoutes. En fait, la plupart des systèmes aqueux présents dans notre environnement sont des électrolytes : l'eau de mer, l'eau de pluie, l'eau présente dans les roches ou dans les organismes vivants. Ces systèmes sont donc très étudiés en physique et en chimie, en grande partie quand ils interagissent avec d'autres systèmes : par exemple quand ils sont le solvant des molécules du vivant ou quand ils interviennent dans le transport de l'eau ou d'autres espèces, dans des milieux plus ou moins complexes.

Nous étudions ici des solutions constituées des isotopes des ions mono-atomiques suivants : l'ion lithium ${}^7\text{Li}^+$, l'ion sodium ${}^{23}\text{Na}^+$, l'ion potassium ${}^{39}\text{K}^+$, l'ion rubidium ${}^{87}\text{Rb}^+$, l'ion césium ${}^{133}\text{Cs}^+$, l'ion magnésium ${}^{25}\text{Mg}^{2+}$ et l'ion chlorure ${}^{35}\text{Cl}^-$. Les propriétés RMN de ces isotopes (le spin, le rapport gyromagnétique, le quadrupôle et l'abondance naturelle) sont rassemblées dans le tableau 1.2. Nous étudions des solutions à dilution infinie pour l'ensemble de ces ions, et des solutions concentrées de chlorure de sodium à différentes concentrations.

Noyau	Spin I	Abondance	Rapport γ gyromagnétique ($10^6 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$)	Quadrupôle eQ ($10^{-30} \text{ m}^2 \times e$)	ω_0 (MHz)
$^7\text{Li}^+$	3/2	62%	104	-4,01e	39
$^{23}\text{Na}^+$	3/2	100%	70,8	10,4e	26
$^{39}\text{K}^+$	3/2	93%	12,5	5,85e	5
$^{85}\text{Rb}^+$	5/2	72%	25,9	27,6e	10
$^{87}\text{Rb}^+$	3/2	28%	88	13,4e	33
$^{133}\text{Cs}^+$	7/2	100%	35,3	-0,0343e	13
$^{25}\text{Mg}^{2+}$	5/2	10%	-16,4	19,94e	6
$^{35}\text{Cl}^-$	3/2	76%	26,2	-8,165e	10

TAB. 1.2 | Propriétés nucléaires des isotopes étudiés au cours de cette thèse : le spin, l'abondance naturelle, le rapport gyromagnétique et le quadrupôle du noyau. e désigne la charge élémentaire $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{C}$. La fréquence de Larmor ω_0 pour un champ magnétique $B_0 = 2.35 \text{ T}$ est aussi indiquée (pour un proton, on aurait : $\omega_0 = 100 \text{ MHz}$).

Ces systèmes ont été très étudiés, mais toutes leurs propriétés ne sont pas encore comprises. Par exemple, la différence des propriétés de transport à dilution infinie selon la taille [32] et la charge [33] de l'ion ne sont pas encore expliquées à l'échelle microscopique. En particulier, l'effet de l'eau dans l'environnement immédiat de l'ion sur sa diffusion est encore en question [34]. Dans des solutions plus concentrées, le transport de l'eau [35], sa réorientation [36] ou la formation de paires d'ions [37] sont toujours des sujets très étudiés. Enfin, ces solutions ont un intérêt particulier quand elles sont partie prenante d'un système plus complexe. Des effets spécifiques des ions, qui ne dépendent pas uniquement de charge, sont observés pour le comportement des protéines solvatées [38] ou de la tension de surface entre l'eau et sa vapeur [39].

Comme nous le verrons au cours de cette thèse, les temps de relaxation RMN T_1 et T_2 sont associés aux fluctuations locales de l'eau autour des ions. La simulation moléculaire peut nous permettre de déterminer quelles sont précisément les fluctuations de l'eau à l'origine du processus de relaxation, et donc d'associer les temps de relaxation à un mécanisme microscopique particulier. Cette approche nous permettra d'interpréter les résultats des expériences de relaxométrie RMN appliquées aux ions dans des systèmes complexes.

Les verres de silicate de sodium

Les verres de silicate ont une importance majeure dans le domaine des géosciences, où ils jouent un rôle essentiel dans les mécanismes à l'oeuvre dans le manteau terrestre [40,41],

ainsi que différents domaines industriels, où ils apparaissent dans de nombreux verres synthétiques. De nombreuses études ont été réalisées pour acquérir une compréhension atomique des propriétés de ces systèmes, en particulier l'évolution de ces propriétés en fonction de la température [42, 43].

Nous nous intéressons dans cette thèse à la relaxométrie RMN appliquée aux ions sodium dans des verres sodo-silicatés. Les propriétés RMN de ce noyau sont indiquées dans le tableau 1.2. Nous étudions deux types de composition : $NS2$, avec un groupes Na_2O pour deux groupes SiO_2 et $NS4$, avec un groupes Na_2O pour quatre groupes SiO_2 . Pour chaque composition, nous avons étudié différentes températures entre 300 K et 1800 K.

Parmi les questions actuelles relatives aux verres silicatés, se pose la compréhension des propriétés de transports des ions alcalins (lithium et sodium) à travers la matrice désordonnée formée par le réseau des SiO_2 . Ce transport peut se fait par saut, de site en site. Des phénomènes collectifs [44, 45] et des dynamiques hétérogènes [43, 46] sont envisagés. La relaxométrie RMN appliquée aux cations alcalins et combinée à des modèles théoriques est un outil de choix pour obtenir des informations sur leur dynamique microscopique [47], comme par exemple la distribution des temps de vie des cations dans les différentes cages moléculaires [?, 48]. En particulier, un modèle microscopique du transport des ions doit permettre de modéliser simultanément les expériences de relaxométrie RMN et les expériences de spectroscopie diélectrique [49, 50].

1.3.2 | Equation pilote

L'application de la théorie de Redfield au noyau quadrupolaire est décrite dans différents ouvrages et revues [13, 14, 51, 52]. Nous en rappelons ici les principales étapes.

Description du modèle

Nous considérons des expériences de relaxométrie appliquées aux noyaux suivant : l'ion lithium ${}^7\text{Li}^+$, l'ion sodium ${}^{23}\text{Na}^+$, l'ion potassium ${}^{39}\text{K}^+$, l'ion rubidium ${}^{87}\text{Rb}^+$, l'ion césium ${}^{133}\text{Cs}^+$, l'ion magnésium ${}^{25}\text{Mg}^{2+}$ et l'ion chlorure ${}^{35}\text{Cl}^-$. Ces ions sont quadrupolaires, c'est-à-dire que $I > 1/2$. L'espace de Hilbert associé à ces degrés de liberté de spin \mathbb{H}_I est de dimension $2I + 1$, et la matrice densité de spin σ_I est de dimension $(2I + 1)^2$.

Nous supposons ensuite que le seul couplage existant entre le noyau et le bain est l'interaction quadrupolaire \mathcal{H}_Q , décrite dans l'équation 1.19. Cet hamiltonien se réécrit en terme de modes de spin :

$$\mathcal{H}_Q = \sum_{p=-2}^2 \mathcal{J}_Q^p F_{EFG}^p, \quad (1.43)$$

avec les « modes propres » de spins, les composantes sphériques du quadrupôle du noyau :

$$\begin{aligned}
\mathcal{T}_Q^{\pm 2} &= \frac{\sqrt{6}}{4} \frac{eQ}{I(2I-1)} (I_x \pm iI_y)^2, \\
\mathcal{T}_Q^{\pm 1} &= \frac{\sqrt{6}}{4} \frac{eQ}{I(2I-1)} (I_z(I_x \pm iI_y) + (I_x \pm iI_y)I_z), \\
\mathcal{T}_Q^0 &= \frac{1}{2} \frac{eQ}{I(2I-1)} (3I_z^2 - I(I+1)),
\end{aligned} \tag{1.44}$$

et avec les fluctuations du bain :

$$\begin{aligned}
F_{EFG}^{\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}), \\
F_{EFG}^{\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (V_{xz} \pm iV_{yz}), \\
F_{EFG}^0 &= \frac{1}{2} V_{zz}.
\end{aligned} \tag{1.45}$$

À partir de cet hamiltonien d'interaction, nous allons obtenir l'équation pilote pour les noyaux quadrupolaires.

Simplification des équations de Redfield

L'équation pilote dans le cas d'une interaction quadrupolaire s'écrit :

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \delta\bar{\sigma}_I(t) &= -i\mathcal{L}_Z \delta\bar{\sigma}_I(t) \\
&- \frac{1}{\hbar^2} \sum_{p=-2}^2 \sum_{q=-2}^2 \int_0^\infty du \langle F_{EFG}^p F_{EFG}^q(u) \rangle e^{-iq\omega_0 u} [\mathcal{T}_Q^p, [\mathcal{T}_Q^q, \delta\bar{\sigma}_I(t)]] .
\end{aligned} \tag{1.46}$$

Nous considérons au cours de ce travail des phases condensées désordonnées, ne présentant pas de symétries particulières. En particulier, ces systèmes sont invariants par rotation (propriété d'isotropie). Les fonctions de corrélation tensorielles, comme les fonctions F_{EFG}^p vérifient la relation de Hubbard [53] :

$$\langle F_{EFG}^p(\tau) F_{EFG}^q \rangle = \delta_{q,-p} (-1)^p \langle F_{EFG}^0(\tau) F_{EFG}^0 \rangle . \tag{1.47}$$

L'équation pilote 1.46 se simplifie :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \delta \bar{\sigma}_I(t) &= -i\mathcal{L}_Z \delta \bar{\sigma}_I(t) \\ &- \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty du \langle F_{EFG}^0 F_{EFG}^0(u) \rangle \sum_{p=-2}^2 e^{-ip\omega_0 u} [\mathcal{J}^p, [\mathcal{J}^{-p}, \delta \bar{\sigma}_I(t)]] . \end{aligned} \quad (1.48)$$

La relaxation de l'aimantation obtenue à partir de l'équation ci-dessus ne correspond pas aux équations de Bloch. En toute généralité pour les noyaux quadrupolaires, les aimantations longitudinales et transversales relaxent vers leurs valeurs d'équilibre en suivant des lois multi-exponentielles [54].

Pour les systèmes que nous étudions, les fluctuations de l'EFG sont relativement rapides devant les temps caractéristiques de la fréquence de Larmor. Les fonctions de corrélation $\langle F_{EFG}^0(\tau) F_{EFG}^0 \rangle$ sont décorréélées pour une gamme de temps τ_c comprise entre la dizaine de picosecondes (pour les électrolytes aqueux) à quelques nanosecondes (pour les verres de silicate). Pour une fréquence de Larmor très élevée (de l'ordre de 100 MHz), le temps caractéristique de Larmor associé est ~ 100 ns. Dans cette situation où $\omega_0 \tau_c \ll 2\pi$, la transformée de Laplace des fonctions de corrélation prise à la fréquence de Larmor sont égales à celles prises à fréquence nulle :

$$\int_0^\infty dt \langle F^0(t) F^0 \rangle e^{ip\omega_0 t} \simeq \int_0^\infty dt \langle F^0(t) F^0 \rangle . \quad (1.49)$$

Cette hypothèse, dite de « extreme narrowing » (en français : rétrécissement extrême), permet de déterminer l'équation pilote :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \delta \bar{\sigma}_I(t) &= -i\mathcal{L}_Z \delta \bar{\sigma}_I(t) \\ &- \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty du \langle F_{EFG}^0 F_{EFG}^0(u) \rangle \sum_{p=-2}^2 [\mathcal{J}^p, [\mathcal{J}^{-p}, \langle \delta \bar{\sigma}_I(t) \rangle]] . \end{aligned} \quad (1.50)$$

En utilisant les relations 1.28, il est possible de montrer que l'aimantation évolue en suivant l'équation [13, 55] :

$$\frac{d}{dt} \bar{I}_x = \omega_0 \bar{I}_y(t) - \frac{1}{T_2} \bar{I}_x(t) , \quad (1.51)$$

$$\frac{d}{dt} \bar{I}_y = -\omega_0 \bar{I}_x(t) - \frac{1}{T_2} \bar{I}_y(t) , \quad (1.52)$$

$$\frac{d}{dt} \delta \bar{I}_z = -\frac{1}{T_1} \delta \bar{I}_z(t) . \quad (1.53)$$

où les temps de relaxation RMN T_1 et T_2 s'expriment à partir des fluctuations microscopiques :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{1}{20} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \int_0^\infty dt \langle \mathbf{V}(t) : \mathbf{V} \rangle . \quad (1.54)$$

Dans l'équation ci-dessus, nous avons utilisé l'isotropie pour exprimer la densité spectrale à fréquence nulle en fonction de la corrélation tensorielle de l'EFG. L'équation d'évolution de l'aimantation 1.53 et celle des temps de relaxation 1.54 sont valables pour des noyaux quadrupolaires dans des systèmes « simples ». C'est un résultat majeur pour la compréhension et la modélisation des expériences de relaxométrie appliquées à ces noyaux. La seconde étape du processus de modélisation est d'obtenir la fonction de corrélation $\langle \mathbf{V}(t) : \mathbf{V} \rangle$.

Pour conclure cette partie sur la relaxation des noyaux quadrupolaires, remarquons trois points : (i) dans cette limite du rétrécissement extrême, le temps de relaxation longitudinale T_1 est égal au temps de relaxation transversale T_2 . (ii) Pour les noyaux étudiés, les temps de relaxation sont dans un domaine entre la milliseconde et la centaine de secondes, très différents du temps caractéristique des fluctuations $\tau_c \sim 10 - 100$ ps. Ces deux temps ont des sens physiques très différents : les temps de relaxation mesurent le retour à l'équilibre d'un système macroscopique de spins, quand τ_c quantifie les fluctuations moléculaires du champ électromagnétique. (iii) Dans la limite du rétrécissement extrême, les temps de relaxation RMN ne dépendent plus de la fréquence de Larmor ω_0 , il est donc légèrement abusif de parler d'une expérience de relaxométrie RMN, ce que nous ferons néanmoins par la suite.

1.3.3 | EFG pour les ions mono-atomiques

Le gradient du champ électrique (EFG) est la grandeur physique qui couple la dynamique du bain avec le spin du noyau. La mesure des temps de relaxation RMN d'un noyau quadrupolaire donne accès aux fluctuations de l'EFG. Réciproquement, pour modéliser la relaxation d'un noyau quadrupolaire, il est nécessaire de connaître les fluctuations de l'EFG. Puisque le champ électrique est l'opposé du gradient du potentiel électrostatique, l'EFG est l'opposé de la hessienne du potentiel électrostatique :

$$\mathbf{V} = \nabla \mathbf{E} = -\nabla \nabla V , \quad (1.55)$$

$$V_{\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial \alpha} E_\beta = -\frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial \beta} V . \quad (1.56)$$

Différentes propriétés de l'EFG ont été rassemblées dans l'annexe B.2.1. L'EFG induit par une charge à une distance r du noyau évolue en r^{-3} , l'EFG induit par un dipôle évolue en r^{-4} . L'EFG a donc pour source la distribution charge dans l'environnement immédiat du noyau. Il est en particulier particulièrement sensible à l'arrangement des électrons de cœur autour du noyau, c'est pourquoi c'est une observable très difficile à calculer.

Si le noyau sondé fait partie d'une molécule, le calcul de l'EFG doit se faire en calculant la structure électronique de cette dernière le plus précisément possible. Des calculs de chimie quantique ont par exemple été utilisés pour calculer l'EFG dans les molécules d'eau [26, 56–60] ou dans d'autres systèmes [61]. Cependant, ces calculs sont très coûteux et il peut être avantageux de calculer l'EFG à partir d'une fonction dépendant uniquement des propriétés géométriques de la molécule et de son environnement. Cette fonction est ajustée sur des calculs quantiques de précision. Cette démarche a été utilisée pour les molécules diatomiques [62] ou pour l'eau [63–65].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux noyaux quadrupolaires des ions mono-atomiques. Pour ces ions, le calcul de l'EFG au cours d'une trajectoire peut se faire à partir de méthodes quantiques [27, 66, 67], par l'utilisation d'une fonction préalablement paramétrée [17, 52, 55, 68] ou en utilisant la réponse linéaire du nuage électronique. Détaillons cette approche qui sera au cœur du travail de notre thèse.

En l'absence de leur environnement, les ions mono-atomiques sont entourés d'un nuage électronique parfaitement sphérique qui ne crée donc aucun EFG sur le noyau. La présence de l'environnement va légèrement déformer ce nuage, ce qui conduit à l'apparition d'un EFG ressenti par le noyau. Cet EFG se décompose alors en deux termes : l'EFG \mathbf{V}^{ext} induit par les charges portées par l'environnement de l'ion et l'EFG \mathbf{V}^{el} induit par le nuage électronique déformé :

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}^{ext} + \mathbf{V}^{el} . \quad (1.57)$$

En supposant que l'effet de l'environnement est « faible », le nuage électronique va répondre linéairement à cet effet. Cette hypothèse conduit à l'approximation de Sternheimer [69], selon laquelle l'EFG électronique est proportionnel à l'EFG extérieur :

$$\mathbf{V}^{el} = \gamma_{\infty} \mathbf{V}^{ext} , \quad (1.58)$$

où nous avons introduit le facteur de proportionnalité γ_{∞} , appelé facteur de Sternheimer. Ce facteur de Sternheimer mesure une partie de la réponse électronique de l'ion à un champ extérieur. Cette approximation suppose que les déformations du noyau sont uniquement provoquées par les charges de l'environnement, négligeant ainsi les effets de répulsion

stérique qui peuvent contraindre le nuage électronique du noyau. Avec l'approximation de Sternheimer, l'EFG total s'écrit :

$$\mathbf{V} = (1 + \gamma_\infty) \mathbf{V}^{ext} . \quad (1.59)$$

Cette approximation facilite beaucoup le calcul de l'EFG ressenti par le noyau : il « suffit » de connaître la distribution de charge portée par l'environnement pour obtenir l'EFG complet, ce qui est beaucoup plus aisément accessible. Avec l'approximation de Sternheimer, les temps de relaxation RMN s'écrivent désormais uniquement en fonction des fluctuations microscopiques de l'environnement de l'ion :

$$\boxed{\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{1}{20} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 (1 + \gamma_\infty)^2 \int_0^\infty dt \langle \mathbf{V}^{ext}(t) : \mathbf{V}^{ext} \rangle .} \quad (1.60)$$

L'expression ci-dessus est celle utilisée dans cette thèse pour calculer les temps de relaxation RMN des ions mono-atomiques quadrupolaires. Cette expression se décompose en trois termes qui seront calculés indépendamment :

1. Le préfacteur $\frac{1}{20} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2$ ne dépend que des propriétés du noyau : le spin I et le quadrupôle eQ que l'on peut obtenir dans des tables [70].
2. Le terme de Sternheimer $(1 + \gamma_\infty)^2$ que l'on obtiendra par des calculs quantiques.
3. Les fluctuations du bain, encodées dans la densité spectrale de l'EFG extérieur à fréquence nulle $J_{EFG}(0) = \int_0^\infty dt \langle \mathbf{V}^{ext}(t) : \mathbf{V}^{ext} \rangle$ qui seront obtenues par une simulation moléculaire classique. Au cours de ce thèse, ce terme $J_{EFG}(0)$ sera appelé « coefficient de relaxation. »

1.3.4 | État de l'art de la modélisation

La théorie de Redfield permet d'exprimer les temps de relaxation RMN uniquement à partir des fluctuations microscopiques du bain à l'équilibre : il est remarquable que l'on puisse calculer l'évolution des degrés de spin sans que ceux-ci soient explicitement pris en compte. Quand le couplage entre le noyau et le bain est uniquement quadrupolaire, deux questions se posent pour calculer les temps de relaxation :

1. Comment calculer l'EFG ressenti par le noyau ?
2. Comment propager la dynamique du bain ?

Nous allons présenter maintenant les différentes approches existantes dans la littérature pour calculer les temps de relaxation RMN de noyau quadrupolaire mono-atomique. Notons que contrairement à de nombreux autres noyaux étudiés par RMN, la relaxation des ions mono-atomiques quadrupolaires n'est pas liée à un mouvement de rotation moléculaire. Les méthodes pour modéliser les fluctuations du bain sont assez différentes de celles usuellement utilisées [14].

Solutions aqueuses d'électrolytes

Les premières modélisations des temps de relaxation pour les cations alcalins, alcalino-terreux ou les anions halogénures reposent sur des modèles simples de la dynamique du bain, que l'on peut résoudre analytiquement. Ces théories sont divisées selon leur description de l'EFG entre théories électrostatiques, qui utilisent l'approximation de Sternheimer (équation 1.59) et théories électroniques, qui calculent l'EFG électronique \mathbf{V}^{el} directement. De plus, elles sont aussi divisées selon leur manière de décrire du bain, entre celles qui utilisent un bain moléculaire, où l'eau est décrite par un ensemble de charges et de dipôles ponctuels et celles qui utilisent un bain continu, où le solvant est décrit par une densité continue de charge ou de dipôle.

Deverell supposa tout d'abord que les fluctuations de l'EFG étaient induites par les chocs entre l'ion et l'eau [71], ce qui n'est pas décrit dans le cadre de l'approximation de Sternheimer. Hertz développa par la suite une théorie sophistiquée pour les ions à dilution infinie [72] ou à concentration finie [73]. Ses principaux ingrédients sont : (i) l'EFG est décrit par l'approximation de Sternheimer (équation 1.59), (ii) les molécules d'eau sont des dipôles animés de mouvements diffusifs de translation et de rotation et (iii) les fluctuations à trois corps sont décrites de manière effective par une approche « continue ». Hynes et Wolynes proposèrent une théorie entièrement continue [74], où l'EFG est décrit par l'approximation de Sternheimer et où le solvant est décrit par ses propriétés diélectriques. Ces approches sont limitées car la dynamique de l'eau à l'échelle moléculaire n'est décrite que de manière simplifiée.

Les simulations moléculaires permettent de décrire plus précisément les interactions entre les molécules et donc d'obtenir une dynamique du bain plus réaliste. Les premiers travaux pour le calcul des temps de relaxation RMN par simulation moléculaire furent ceux d'Engström et Jönsson, tout d'abord pour calculer les propriétés statiques des fluctuations de l'EFG ressenti par un ion dans l'eau [52], [55], puis les fluctuations dynamiques et les temps de relaxation [68]. Ils étudièrent les ions lithium, sodium et chlorure. L'EFG ressenti par l'ion est obtenu en sommant les EFGs induits par chaque molécule d'eau. Ces derniers sont obtenus en déterminant au préalable une « surface paramétrique » d'EFG ajustée sur des calculs quantiques. Plus précisément l'EFG induit par une molécule est modélisé comme une fonction de différentes variables géométriques (les distances entre l'ion et les atomes de la molécule d'eau, les angles...). Ils calculèrent les fonctions de corrélation temporelles à partir de simulation de dynamique moléculaire classique. L'analyse des trajectoires issues de leur simulation montre que les fluctuations de l'EFG sont principalement dues aux fluctuations de l'eau dans la première sphère de solvatation. Les temps de relaxation obtenus ne se comparent pas quantitativement aux résultats expérimentaux, mais donnent néanmoins les bons ordres de grandeurs. Enfin, ils soulignèrent que la fonction de corrélation de l'EFG calculée grâce à leur simulation ne coïncide avec aucun

résultat des théories analytiques.

Dans leur article de 1993, Roberts et Schnitker [75] présentent le calcul du temps de relaxation RMN pour une grande variété d'ions (les ions alcalins, l'ion magnésium, l'ion nickel et les ions halogènes) dans l'eau à dilution infinie. L'EFG est calculé à partir de l'approximation de Sternheimer (équation 1.59) : l'EFG du solvant est déterminé par la distribution de charge portée par les molécules d'eau décrites classiquement, tandis que le facteur de Sternheimer γ_∞ utilisé est obtenu à partir de calculs quantiques [76]. La dynamique microscopique est obtenue par une simulation de dynamique moléculaire. Les temps de relaxation issus des simulations reproduisent de manière semi-quantitative les expériences, à part pour l'ion sodium ou l'ion magnésium. Roberts et Schnitker soulignent que les valeurs du quadrupole du noyau et du facteur de Sternheimer qu'ils utilisent manquent de précision. Les fonctions de corrélation de l'EFG obtenues sont similaires à celles de Engström et Jönsson [68].

L'ion lithium dans l'eau à dilution infinie a été étudié en plus grand détail par Odelius et Kowaleski [17] et par Baumert *et al.* [66]. Les premiers s'intéressèrent notamment aux poids relatifs de la relaxation quadrupolaire et de la relaxation dipolaire, cette dernière n'étant pas négligeable pour l'ion lithium. Ils réalisèrent des simulations de dynamique moléculaire et calculèrent l'EFG à partir de la surface paramétrique proposée par Engström et Jönsson. Baumert *et al.* [52] calculèrent le temps de relaxation à différentes températures, en utilisant la dynamique moléculaire et calculant l'EFG dans le cadre de l'approximation de Sternheimer, ou en extrayant quelques configurations de leurs dynamiques moléculaires, et en calculant l'EFG par un calcul quantique.

Enfin, ces dernières années deux travaux ont été réalisés dans le domaine du calcul du temps de relaxation par simulation moléculaire. Aidas *et al.* [67] ont questionné la validité de l'approximation de Sternheimer pour un ion sodium dans l'eau à dilution infinie. Ils ont donc calculé les fluctuations statiques de l'EFG $\langle \mathbf{V}^2 \rangle$ par une méthode QM/MM (*Quantum Mechanics/ Mechanical Mechanics*) où le sodium et sa première sphère de solvatation sont décrits quantiquement et où les autres molécules d'eau sont décrites classiquement. Leurs résultats remettent en cause l'approximation de Sternheimer pour le sodium dans l'eau. Enfin Badu *et al.* [27] ont calculé le temps de relaxation RMN des ions lithium, sodium, chlorure, bromure et iodure dans l'eau à partir d'une dynamique moléculaire *ab initio*. Leurs résultats sont encourageants, mais leur dynamique n'est pas assez longue pour faire converger les fonctions de corrélation.

Les simulations moléculaires décrivent mieux la dynamique du bain que les modèles analytiques, mais ces derniers donnent accès à une meilleure compréhension des mécanismes microscopiques sous-tendant les fluctuations de l'EFG. Perng et Ladanyi proposèrent une

approche hybride : ils généralisèrent formellement la théorie de Hynes et Wolynes [74] pour un solvant décrit par une densité continue de charge. Les fluctuations de la charge sont ensuite calculées à partir d'une simulation moléculaire. Dans le chapitre 4, nous chercherons à décrire les fluctuations de l'EFG à partir d'un modèle moléculaire simple.

À notre connaissance, les temps de relaxation RMN n'ont jamais été calculés pour des solutions concentrées d'électrolytes.

Électrolytes dans un environnement complexe

Les ions quadrupolaires (comme l'ion lithium ou l'ion sodium) sont souvent utilisés pour aller sonder des matériaux complexes comme les protéines [77] ou des milieux poreux [78]. Les temps de relaxation RMN étant liés aux fluctuations dans l'environnement immédiat des ions, il est possible d'extraire des informations sur les différents environnements explorés par ceux-ci dans des systèmes plus complexes. La simulation moléculaire peut apporter une aide importante pour interpréter ces expériences.

Par exemple, la relaxation RMN d'un ion sodium à proximité de molécules d'ADN dans l'eau a été régulièrement étudiée soit en utilisant des simulations de dynamique moléculaire classique [79, 80], soit à partir d'une approche en solvant continu [81]. Cette approche, dans lequel le solvant n'est pas décrit à l'échelle moléculaire, est utile pour accéder à des échelles de temps beaucoup plus longues. Cependant, elle nécessite de bien décrire l'effet du solvant continu sur la dynamique de l'ion et de l'ADN, ainsi que son effet sur l'EFG.

De manière analogue, l'ion lithium ou l'ion sodium sont utilisés pour comprendre la structure et la dynamique multi-échelle des argiles [78]. Pour interpréter l'évolution des différents temps de relaxation en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué, Porion *et al.* réalisèrent des simulations à différentes échelles [82, 83] : simulation moléculaire pour décrire les fluctuations de l'EFG aux temps courts (~ 10 ps) et dynamique brownienne pour comprendre l'évolution de ces fluctuations aux temps longs. Cette approche permet notamment de mieux comprendre l'organisation macroscopique de l'argile à travers les différents environnements visités par l'ion.

Autres noyaux quadrupolaires mono-atomiques

Plusieurs isotopes des gaz nobles ont des noyaux quadrupolaires : le néon ^{21}Ne , le krypton ^{83}Kr ou le xénon ^{121}Xe . Les temps de relaxation RMN de ces gaz nobles dissouts dans différents liquides ont été souvent étudiés par simulation. Le gaz noble interagissant

très peu avec le solvant (excepté la répulsion stérique), les expériences de relaxométrie ambitionnent de mieux comprendre la dynamique du solvant pur. Les simulations étudièrent les temps de relaxation RMN dans différents solvants : le benzène [84], le méthanol [85], le dioxane [86] ou l'acétontrile [87]. Ces travaux soulevèrent différentes questions [88] : (i) l'EFG peut-il être calculé à partir de l'approximation de Sternheimer ? (ii) Quel est le rôle des fluctuations collectives du solvant autour du noyau étudié, et notamment comment expliquer les différences de comportement entre les solvants polaires et apolaires ? Ces systèmes sont différents des ions dans l'eau, mais la théorie les décrivant est similaire. Par exemple, la théorie de Perng et Ladanyi [89] s'appliquent aux gaz nobles ou aux ions dissouts dans des solvants diélectriques.

Il est aussi possible d'étudier la relaxation RMN d'un liquide atomique où les atomes portent un noyau quadripolaire. Ces systèmes ont par exemple été étudiés par un modèle analytique pour le rubidium liquide [90] ou par une simulation moléculaire *ab initio* pour le néon à l'état liquide ou super-critique [91]. Là encore, ces systèmes sont relativement différents des systèmes étudiés au cours de cette thèse, mais les concepts développés dans leurs analyses peuvent nous aider à mieux comprendre les mécanismes microscopiques pilotant les fluctuations de l'EFG.

1.4 | Objectifs et plan de thèse

Les objectifs de cette thèse sont d'une part de développer une méthode pour calculer les temps de relaxation RMN pour des noyaux quadrupolaires mono-atomiques, et, d'autre part, grâce à l'analyse des trajectoires issues des simulations, de proposer une compréhension moléculaire des mécanismes sous-tendant le processus de relaxation. Pour développer cette méthode, nous nous sommes d'abord intéressés à deux systèmes simples, mais potentiellement intéressants sur les plans industriel ou biologique : les solutions aqueuses d'électrolytes et les verres de silicate de sodium.

La relaxation RMN sera d'abord étudiée dans des solutions d'électrolytes à dilution infinie contenant les isotopes quadrupolaires suivants : l'ion lithium ${}^7\text{Li}^+$, l'ion sodium ${}^{23}\text{Na}^+$, l'ion potassium ${}^{39}\text{K}^+$, l'ion rubidium ${}^{87}\text{Rb}^+$, l'ion césium ${}^{133}\text{Cs}^+$, l'ion magnésium ${}^{25}\text{Mg}^{2+}$ et l'ion chlorure ${}^{35}\text{Cl}^-$. De plus, nous calculerons les temps de relaxation RMN du sodium ${}^{23}\text{Na}^+$ dans des solutions aqueuses de chlorure de sodium à différentes concentrations. La relaxation RMN du sodium ${}^{23}\text{Na}^+$ sera aussi analysée dans des verres de silicate avec différentes compositions et à différentes températures.

Pour des noyaux quadrupolaires mono-atomiques, en considérant l'approximation de Sternheimer, les temps de relaxation RMN s'expriment en fonction des fluctuations microscopiques du bain entourant le noyau :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{1}{20} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 (1 + \gamma_\infty)^2 J_{EFG}(0). \quad (1.61)$$

Le calcul de ces temps de relaxation par simulation moléculaire dans les différents systèmes étudiés sera l'objet du chapitre 2. Deux quantités sont nécessaires pour obtenir les temps de relaxation : la densité spectrale à fréquence nulle de l'EFG ou coefficient de relaxation $J_{EFG}(0) = \int_0^\infty dt \langle \mathbf{V}^{ext}(t) : \mathbf{V}^{ext} \rangle$ et le facteur de Sternheimer γ_∞ . Nous présenterons dans un premier temps le calcul de la densité spectrale à partir de simulations moléculaires classiques. Nous décrirons ensuite comment obtenir, à partir de calculs quantiques, un facteur de Sternheimer « effectif » qui décrit le plus précisément possible l'EFG total (la somme de l'EFG induit par l'eau et de l'EFG induit par le nuage électronique) à partir de l'EFG induit uniquement par l'environnement. En combinant une description classique des fluctuations du bain et un ajustement simple de l'EFG quantique sur l'EFG classique, il est ainsi possible de calculer les temps de relaxation RMN avec une précision raisonnable.

Le chapitre 3 est dédié à l'analyse des fluctuations de l'EFG ressenti par les noyaux quadrupolaires. Nous limiterons cette étude aux ions dans l'eau à dilution infinie. Les propriétés structurales et dynamiques de ces systèmes, extraites des trajectoires des simulations moléculaires classiques, seront d'abord présentées pour acquérir une compréhension

de ces systèmes à l'échelle moléculaire. Les propriétés statistiques de l'EFG seront ensuite analysées, avec pour objectif de leur associer un modèle statistique simple. La dynamique des fluctuations de l'EFG sera détaillée, en quantifiant notamment les temps caractéristiques associés à ces fluctuations. Finalement, la distribution de charge portée par le solvant sera décomposée en différentes contributions. Le rôle et les propriétés des EFGs induites par ces contributions seront présentés pour conclure cette analyse des fluctuations de l'EFG.

Les simulations moléculaires nous permettent de comprendre les mécanismes microscopiques dominant les fluctuations de l'EFG. Une fois ces mécanismes compris, il est possible de développer un modèle analytique simple exprimant le temps de relaxation RMN en fonction de propriétés moléculaires. La détermination de ces mécanismes et la discussion sur le développement d'un modèle simple décrivant les fluctuations de l'EFG seront l'objet du chapitre 4.

Enfin, une conclusion générale nous permettra de faire le bilan de notre approche pour le calcul des temps de relaxation RMN, en soulignant notamment quelles en sont ses limites. Nous présenterons également les perspectives de cette approche, en particulier les développements à faire pour les systèmes étudiés et comment utiliser cette méthode pour des systèmes plus complexes.

Calcul du temps de relaxation RMN par simulation de dynamique moléculaire

Contents

2.1	Dynamique moléculaire par une simulation classique	40
2.1.1	Présentation des simulations moléculaires	40
2.1.2	Le potentiel d'interaction	47
2.1.3	Calcul des interactions	58
2.1.4	Conclusion sur les simulations moléculaires	61
2.2	Calcul de l'EFG et sa fonction de corrélation par une simulation classique	63
2.2.1	Ions dans l'eau à dilution infinie	63
2.2.2	Solutions aqueuses de chlorure de sodium	69
2.2.3	Verres de silicates de sodium	72
2.3	Calcul <i>ab initio</i> du facteur de Sternheimer	76
2.3.1	Calcul du facteur de Sternheimer dans la littérature	76
2.3.2	La méthode DFT-PAW	77
2.3.3	Facteur de Sternheimer pour les ions dans l'eau	85
2.3.4	Facteur de Stenheimer pour les verres de silicates	97
2.4	Calcul des temps de relaxation RMN	101
2.4.1	Ions en solution aqueuse à dilution infinie	101
2.4.2	Solutions aqueuses de chlorure de sodium	103
2.4.3	Verres de silicate de sodium	104

Dans ce chapitre, nous développerons la méthode que nous avons utilisée pour calculer les temps de relaxation RMN grâce à des simulations numériques, appliquée aux ions dans l'eau à dilution infinie, aux ions dans l'eau à concentration finie et aux ions dans des verres de silicate de sodium. Nous avons vu au chapitre précédent que, pour les noyaux quadrupolaires, deux grandeurs devaient être extraites des simulations : nous présenterons dans une première partie le calcul de l'intégrale de la fonction de corrélation du gradient du champ électrique dit « extérieur » ressenti par le noyau et dans une seconde partie nous présenterons le calcul du facteur de Sternheimer, qui décrit les effets du nuage électronique avoisinant le noyau considéré. Avant chaque partie, nous décrirons les différentes méthodes de simulation que nous avons utilisées, en justifiant notamment les choix des paramètres que nous avons faits. Nous concluons ce chapitre par la présentation des temps de relaxation RMN calculés par simulation moléculaire, et nous discuterons la pertinence de ces résultats en les comparant aux expériences et à la littérature.

2.1 | Dynamique moléculaire par une simulation classique

2.1.1 | Présentation des simulations moléculaires

Moyenne d'ensemble et fonction de corrélation

Le principe des simulations moléculaires est intimement lié aux concepts de la physique statistique et des moyennes d'ensemble que nous avons abordés au chapitre précédent. Nous nous intéressons au cas où le système microscopique modèle est décrit à l'échelle moléculaire. Chaque atome (ou molécule) est modélisé par un point matériel (ou un ensemble de points), doté d'une masse et de plusieurs paramètres d'interaction. Un système microscopique avec N atomes est donc décrit par la donnée des positions et des quantités de mouvement de tous les atomes qui le composent : $\mathbf{X} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$. Le vecteur $\mathbf{X}(t)$ qui décrit l'état du système à un instant t évolue donc dans un espace des phases à $6N$ dimensions. Dans le cas d'une situation d'équilibre, la probabilité qu'un système microscopique soit dans l'état \mathbf{X} est donnée par $\rho(\mathbf{X})d\mathbf{X}$, avec $\rho(\mathbf{X})$ la densité de probabilité dans l'espace des phases. Connaissant cette probabilité, on peut calculer les propriétés d'équilibre (comme la moyenne d'une observable \mathcal{A}) en sommant sur tout l'espace des phases et en pondérant chaque état microscopique par sa probabilité :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \int d\mathbf{X} \mathcal{A}(\mathbf{X})\rho(\mathbf{X}) . \quad (2.1)$$

La théorie de la physique statistique permet de relier la densité de probabilité $\rho(\mathbf{X})$ au Hamiltonien du système $\mathcal{H}(\mathbf{X})$ selon les différentes contraintes thermodynamiques imposées au système. Par exemple :

$$\rho_{NVE}(\mathbf{X}) = \frac{1}{Z_{NVE}} \delta(\mathcal{H}(\mathbf{X}) - E) , \quad (2.2)$$

$$\rho_{NVT}(\mathbf{X}) = \frac{1}{Z_{NVT}} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{X})}{k_B T}\right) , \quad (2.3)$$

Dans les formules ci-dessus, Z_{NVE} et Z_{NVT} sont les fonctions de partition pour chaque ensemble :

$$Z_{NVE} = \int d\mathbf{X} \delta(\mathcal{H}(\mathbf{X}) - E) , \quad (2.4)$$

$$Z_{NVT} = \int d\mathbf{X} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{X})}{k_B T}\right) . \quad (2.5)$$

Les indices NVE et NVT correspondent aux contraintes thermodynamiques imposées au système. Dans le cas NVE (appelé ensemble micro-canonique), le nombre de particules N , le volume V et l'énergie E sont fixés, et tous les états de même énergie sont équiprobables. Dans le cas NVT (appelé ensemble canonique) le nombre de particules N , le volume V et la température T sont fixés. L'effet de la température est de rendre moins probables les états de haute énergie tout en favorisant ceux de basse énergie. D'autres ensembles sont possibles, où l'on peut par exemple faire varier le volume ou le nombre de particules [21].

Le calcul des propriétés d'équilibre d'un système physico-chimique se réduit donc au calcul de l'intégrale (2.1). Dans le cas où le système microscopique modèle est très simple (gaz parfait, spins sur réseau en interaction), l'intégration directe « à la main » est possible, mais ce n'est malheureusement pas le cas pour les systèmes réalistes, et une intégration numérique doit être effectuée. L'idée la plus naïve pour réaliser cette intégration numérique serait d'utiliser une somme de Riemann discrétisée, en décomposant l'espace des phases en petits volumes élémentaires et en sommant sur l'ensemble de ces volumes. La dimensionnalité de l'espace des phases $6N$, où N est généralement de l'ordre de $10^2 - 10^5$, rend impossible cette méthode d'intégration. La simulation numérique moléculaire utilise donc une toute autre approche pour effectuer ces calculs de valeur moyenne : le système décrit une trajectoire dans l'espace des phases (c'est-à-dire une suite de micro-états $\mathbf{X}(t_i)$). Chaque élément de volume de l'espace des phases $d\mathbf{X}$ est visité un nombre de fois proportionnel à $\rho(\mathbf{X})d\mathbf{X}$ au cours de cette trajectoire. Ensuite, il suffit de calculer à chaque pas de la trajectoire la grandeur qui nous intéresse et de faire la moyenne sur l'ensemble des N_{traj} micro-états de la trajectoire pour obtenir :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{1}{N_{traj}} \sum_i \mathcal{A}(\mathbf{X}(t_i)) . \quad (2.6)$$

Il existe deux grandes familles d'algorithmes pour réaliser ce type de trajectoires : la méthode de Monte-Carlo et la dynamique moléculaire [22]. Dans la méthode de Monte-Carlo, les trajectoires sont réalisées de manière stochastique dans l'espace des configurations avec des critères d'acceptation et de rejet pour s'assurer que la distribution des micro-états soit respectée [22]. Avec la dynamique moléculaire, les trajectoires sont obtenues par intégration d'équations dynamiques déterministes. Par exemple, en intégrant les équations de mouvement de Newton, l'énergie reste constante le long de la trajectoire et la simulation reproduit donc la densité de l'ensemble NVE . D'autres équations déterministes existent pour produire d'autres types d'ensemble, par exemple les équations de Nosé-Hoover permettent de générer des trajectoires dans l'ensemble NVT [92, 93].

Nous avons vu au chapitre précédent que le calcul du temps de relaxation RMN fait appel à des fonctions de corrélation temporelles. Ces fonctions sont aussi calculées à travers une moyenne d'ensemble : on somme sur tous les micro-états, pondérés par leurs probabilités, le produit entre la valeur de \mathcal{A} pour ce micro-état \mathbf{X} , et la valeur de $\mathcal{A}(\tau)$ pour le micro-état atteint après avoir laissé le système évoluer pendant une durée τ .

$$\langle \mathcal{A}(\tau)\mathcal{A} \rangle = \int d\mathbf{X} \mathcal{A}(\mathbf{X}(\tau))\mathcal{A}(\mathbf{X})\rho(\mathbf{X}) . \quad (2.7)$$

Pour réaliser le calcul de l'intégrale dans l'équation précédente, il faut donc : (1) échantillonner l'espace des phases avec la probabilité d'équilibre ρ et (2) pour chaque micro-état, intégrer les équations du mouvement de Newton. Or, nous avons vu qu'une trajectoire générée par intégration des équations du mouvement de Newton échantillonne correctement l'espace des phases avec la densité de l'ensemble NVE , et de plus nous donne accès à la valeur de l'observable après une durée τ : pour ces trajectoires, nous réalisons les étapes (1) et (2) simultanément. Dans ce cas, le calcul des fonctions de corrélations s'obtient par :

$$\langle \mathcal{A}(\tau)\mathcal{A}(0) \rangle_{NVE} = \frac{1}{N_{traj}} \sum_i \mathcal{A}(\mathbf{X}(t_i + \tau))\mathcal{A}(\mathbf{X}(t_i)) \quad (2.8)$$

Mais cette méthode n'est possible que dans le cas où la trajectoire est générée par l'intégration des équations de Newton, c'est-à-dire uniquement pour calculer des fonctions de corrélation dans l'ensemble NVE . Nous allons maintenant aborder les équations du mouvement et les algorithmes d'intégration.

Equations du mouvement et algorithme d'intégration

Dans le cadre de la physique classique, les équations du mouvement pour N atomes en interaction s'écrivent :

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r}_i = \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathbf{p}_i}, \quad (2.9)$$

$$\frac{d}{dt}\mathbf{p}_i = -\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathbf{r}_i}. \quad (2.10)$$

Ce sont $6N$ équations différentielles du premier ordre couplées par le Hamiltonien \mathcal{H} . Le Hamiltonien classique \mathcal{H} se décompose en une partie cinétique \mathcal{K} et une partie d'interaction \mathcal{V} :

$$\mathcal{H} = \mathcal{K} + \mathcal{V} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{V} \quad (2.11)$$

Ici m_i est la masse de l'atome i . La connaissance du potentiel d'interaction \mathcal{V} est l'ingrédient essentiel de la modélisation du système microscopique. Pour un Hamiltonien décomposé comme ci-dessus, les équations de mouvement se simplifient pour donner le principe fondamental de la dynamique de Newton :

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \quad (2.12)$$

$$\frac{d}{dt}\mathbf{p}_i = -\frac{\partial\mathcal{V}}{\partial\mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i, \quad (2.13)$$

avec \mathbf{F}_i la force exercée sur l'atome i . Il existe de nombreux algorithmes pour intégrer les équations ci-dessus. Le programme de simulation que nous avons utilisé fait appel à l'algorithme « Velocity-Verlet » [22]. Le temps est discrétisé en incréments de même taille (le pas de temps δt). Le schéma de l'algorithme est le suivant : (1) les positions $\mathbf{r}_i(t)$, les vitesses $\mathbf{v}_i(t)$ et les forces $\mathbf{F}_i(t)$ des atomes sont supposés connus à l'instant t , (2) les positions à l'instant $t + \delta t$ sont calculées à partir de l'équation 2.14, (3) les forces $\mathbf{F}_i(t + \delta t)$ sont calculées à partir du potentiel d'interaction et (4) les vitesses $\mathbf{v}_i(t + \delta t)$ sont calculées à partir de l'équation 2.15. L'algorithme recommence alors à l'étape (1).

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)(\delta t)^2}{2m_i}, \quad (2.14)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2} \left[\frac{\mathbf{F}_i(t + \delta t)}{m_i} + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \right]. \quad (2.15)$$

Cet algorithme présente de nombreux avantages : l'erreur commise à chaque pas de temps est seulement de l'ordre δt^3 , ce qui permet de réaliser de longues trajectoires sans dérive d'énergie ; il ne nécessite qu'une seule évaluation des forces, ce qui est souvent l'étape la plus longue, il est « ergodique » et le jacobien de la transformation entre les coordonnées à l'instant t et à l'instant $t + \delta t$ vaut 1. Ces deux dernières propriétés sont

des caractéristiques fondamentales des équations du mouvement de Newton, il est donc important que l'algorithme d'intégration les vérifie aussi.

Contraintes thermodynamiques et condition initiale

À l'échelle macroscopique, les systèmes physico-chimiques ne sont cependant pas isolés et échangent de l'énergie et de la matière avec le « monde extérieur ». La densité et l'énergie sont susceptibles de fluctuer, alors que la température T du système est imposée par l'extérieur. L'ensemble NVE devrait donc être proscrit, alors qu'il est recommandé pour le calcul des fonctions de corrélation temporelle par simulation numérique. Les systèmes étudiés ici sont en phase condensée et loin de toutes interfaces et seront donc supposés incompressibles, la densité $\rho = N/V$ restera constante lors de la simulation. Ceci nous permet de générer des trajectoires à nombre de particules N et à volume V fixés, mais il reste le problème des échanges thermiques et de la température. Nous allons donc utiliser le fait qu'avec un nombre suffisamment grand de particules, la valeur moyenne des observables microscopiques sont équivalentes :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVE} \underset{N \rightarrow \infty}{=} \langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} . \quad (2.16)$$

Partant d'une condition initiale quelconque (où les atomes sont souvent répartis de manière très régulière dans l'espace car ce sont les configurations les plus simples à construire), une première trajectoire est réalisée en échantillonnant l'ensemble NVT grâce à l'algorithme de Nosé-Hoover [92, 93], à la température T désirée. Après un régime transitoire, la trajectoire parcourt l'espace des phases à travers des configurations qui ont toutes la même température, c'est-à-dire toute la même énergie cinétique \mathcal{K} . En prélevant une de ces configurations et en l'utilisant comme condition initiale pour intégrer l'équation du mouvement, l'énergie cinétique moyenne de l'ensemble NVE reste constante, égale à sa valeur initiale, et donc égale à l'énergie cinétique de l'ensemble NVT . Nous simulons donc des systèmes dans l'ensemble NVE à la température T désirée, même si dans ce cas la température fluctue autour de sa valeur moyenne.

Conditions aux limites périodiques

Devant l'impossibilité de reproduire le système macroscopique, nous le remplaçons par un système modèle microscopique avec un nombre beaucoup plus restreint d'atomes et dans un volume beaucoup plus petit. Cependant, que se passe-t-il quand un atome atteint le bord de la boîte ? La solution la plus naïve consisterait à enfermer le système entre des murs et de faire rebondir les atomes sur ces murs. Cependant, nous modéliserions dans ce cas là un système confiné, dont on sait que les propriétés physiques sont très différentes.

Pour modéliser les propriétés d'un liquide dans un récipient macroscopique, des conditions aux limites périodiques sont utilisées : la boîte est répliquée dans les trois

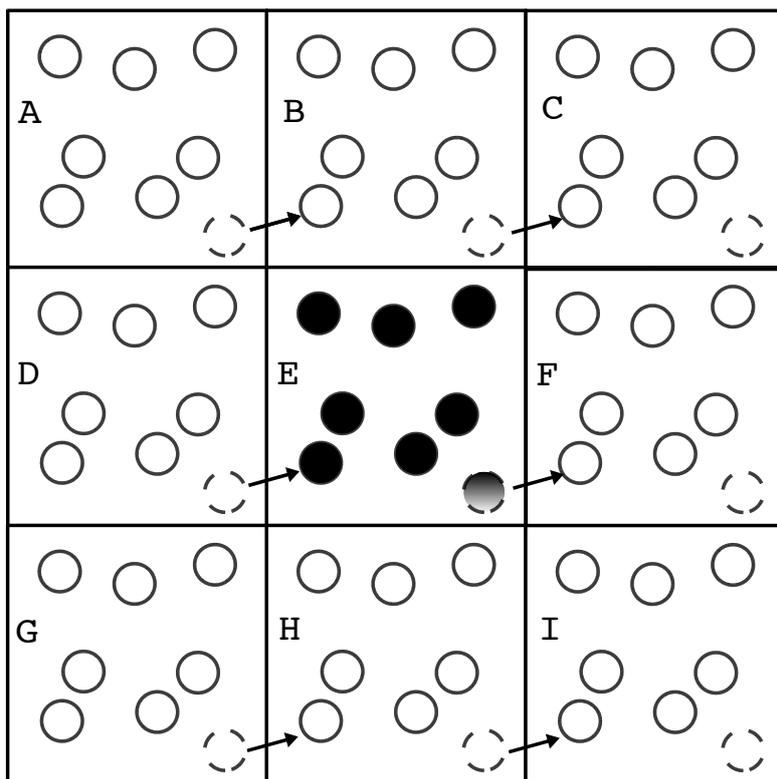


FIG. 2.1 | Illustration des conditions aux limites périodiques. Lorsqu'un atome quitte la cellule E pour la cellule F, une de ses images provenant de la cellule D entre dans la cellule E.

directions de l'espace à l'infini, comme présenté dans la figure 2.1. Ainsi, quand un atome quitte la boîte de simulation, une de ses images entre dans la boîte par le côté opposé. Les conditions aux limites périodiques offrent ainsi la possibilité de reproduire les propriétés d'un liquide macroscopique, mais il existe certaines limitations : il est impossible de générer des fluctuations (de densité, de courants hydrodynamiques) d'une taille supérieure à celle de la boîte. Certaines observables dépendent de ces fluctuations à grandes longueurs d'onde (comme le coefficient de diffusion [94–96]) et donc de la taille de la boîte. Il est donc conseillé de vérifier la dépendance de la taille de la boîte pour les observables qui nous intéressent (dans notre cas, le gradient du champ électrique).

Description des systèmes étudiés

Les ions dans l'eau à dilution infinie sont étudiés dans les conditions standard : la température est fixée à $T = 298$ K et la densité de l'eau pur à $\rho = 0,997$ g/cm³. Pour une boîte cubique de côté L contenant $N = 216$ molécules d'eau, il faut que $L = 18,65$ Å. Dans nos simulations, une molécule d'eau est remplacée par un ion, ce qui correspond à une concentration de 0,26 mol/L. Une boîte typique de simulation est présentée dans la

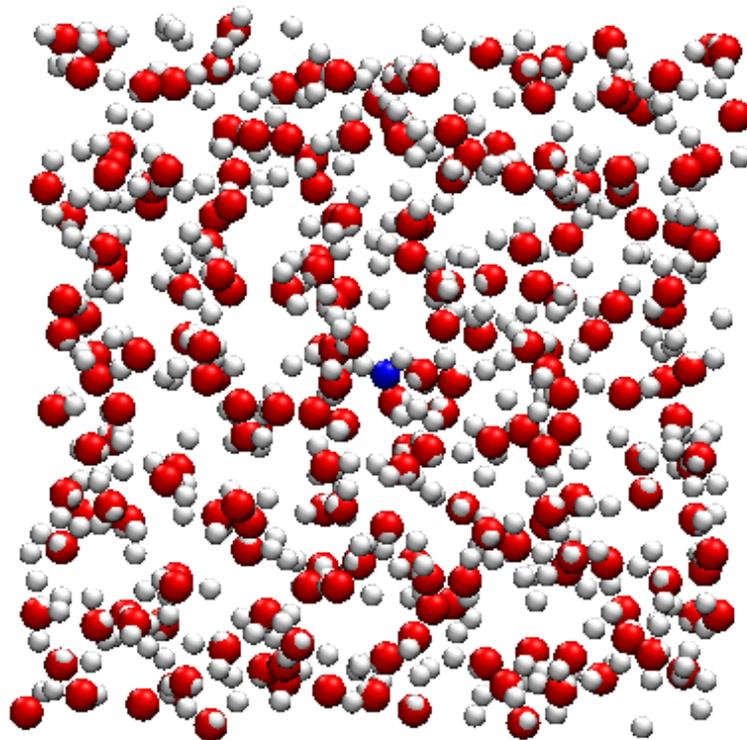


FIG. 2.2 | Boîte de simulation contenant 215 molécules d'eau (les oxygènes sont en rouge, les hydrogènes en blanc) et un ion (en bleu).

figure 2.2.

Dans les cas des solutions de chlorure de sodium, nous étudions des concentrations allant de 0,1 mol/L à 5,2 mol/L. Pour chacune de ces concentrations, la densité correspondante a été trouvée dans la littérature [97]. À partir de cette densité et du nombre d'ions et de molécules souhaités dans la boîte, nous pouvons calculer le côté de la boîte cubique. Les données sont collectées dans le tableau 2.1 et une boîte typique est présentée dans la figure 2.4.

Enfin, les verres de silicates de sodium sont des mélanges d'oxyde de sodium (Na_2O) et d'oxyde de silicium (SiO_2). Nous étudierons deux types de composition : « NS2 » (avec un ion sodium pour un ion silicium) et « NS4 » (avec un ion sodium pour deux ions silicium). Chaque boîte contient 90 atomes au total. Pour chaque composition, nous souhaitons étudier les températures : $T = 300, 600, 900, 1200, 1500$ et 1800 K. Ces données sont là encore rassemblées dans le tableau 2.1.

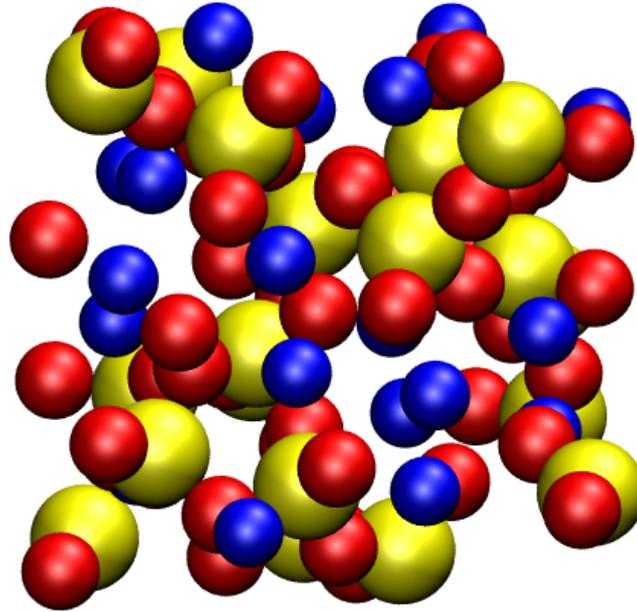


FIG. 2.3 | Boîte de simulation d'un verre de silicate de sodium contenant 20 ions sodium, (en bleu) 50 ions oxygène (en rouge) et 20 ions silicium (en jaune).

2.1.2 | Le potentiel d'interaction

Le choix du potentiel d'interaction est la partie centrale de la modélisation en physico-chimie. Aux échelles atomiques et moléculaires, les interactions entre les particules (électrons et noyaux) sont principalement de nature électrostatique, exceptés certains effets quantiques comme le principe d'exclusion de Pauli. Connaissant les charges de ces particules, le potentiel d'interaction « exact » s'écrit :

$$\mathcal{V}_{exact} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.17)$$

où la somme porte sur toutes les paires de particules (i,j) (noyaux ou électrons) portant des charges q_i et q_j et séparées d'une distance r_{ij} . Pour décrire uniquement les degrés de liberté atomiques et moléculaires, l'hypothèse d'une séparation des échelles de temps (Born-Oppenheimer) est faite : les électrons relaxent instantanément vers leur état d'énergie fondamental entre chaque mouvement des noyaux. Cette hypothèse repose sur la différence de masse entre les noyaux et les électrons. La masse du noyau d'hydrogène, le plus léger des atomes, est en effet 1800 fois plus grande que celle d'un électron. Il résulte un potentiel d'interaction effectif entre les atomes et les molécules.

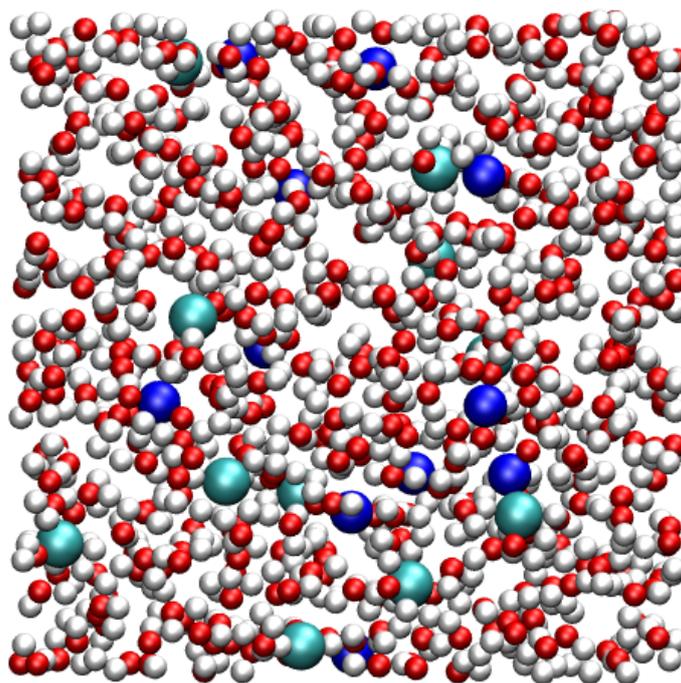


FIG. 2.4 | Boîte de simulation contenant 480 molécules d'eau (les oxygènes sont en rouge, les hydrogènes en blanc), 13 ions sodium (en bleu) et 13 ions chlorures (en cyan).

Obtention du champ de force

Il n'existe pas de forme fonctionnelle universelle de ce potentiel effectif. Pour évaluer sa valeur en fonction des degrés de liberté atomiques et moléculaires, différentes possibilités existent.

- Pour chaque configuration moléculaire, la densité électronique de l'état fondamental est calculée par des méthodes quantiques. On en déduit les forces qui agissent sur les noyaux : il s'agit de la dynamique moléculaire *ab initio*. Le potentiel d'interaction obtenu est le potentiel effectif exact (ou quasi-exact, puisque des approximations sont introduites pour trouver la densité électronique). Mais cette méthode est très coûteuse en ressources informatiques.
- Des approches en utilisant des réseaux de neurones se développent [98].
- Il est possible de supposer une forme analytique pour le potentiel effectif : l'ensemble des interactions est décrit dans un champ de force, une fonction des positions des atomes et des molécules dans le système. Pour déterminer la forme de cette fonction, le champ de force est en général décomposé arbitrairement en différents termes

N	V Å^3	T K	ρ g/cm^3	c mol/L
215 W 1 XI	18,65 ³	298	0,997	$c_{XI} = 0,26$
500 W 1 Na ⁺ 1 Cl ⁻	24,67 ³	298	1,001	$c_{Na^+} = c_{Cl^-} = 0,11$
480 W 13 Na ⁺ 13 Cl ⁻	24,56 ³	298	1,005	$c_{Na^+} = c_{Cl^-} = 1,46$
460 W 22 Na ⁺ 22 Cl ⁻	24,43 ³	298	1,090	$c_{Na^+} = c_{Cl^-} = 2,51$
416 W 45 Na ⁺ 45 Cl ⁻	24,29 ³	298	1,173	$c_{Na^+} = c_{Cl^-} = 5,22$
20 Na ⁺ 50 O ⁻² 20 Si ⁴⁺	10,67 ³	300 – 1800	2,49	
12 Na ⁺ 54 O ⁻² 24 Si ⁴⁺	10,65 ³	300 – 1800	2,49	

TAB. 2.1 | Présentation des trois types de systèmes étudiés. Pour chaque système, nous donnons le nombre et le type d'atomes (W représente une molécule d'eau, XI un des ions étudiés) ou de molécules présents, le volume, la température, la densité massique totale et la concentration des différentes espèces. Chaque boîte de simulation est cubique.

décrivant des effets physiques différents :

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_{intra} + \mathcal{V}_{charge} + \mathcal{V}_{disp} + \mathcal{V}_{rep} . \quad (2.18)$$

- Enfin, il existe des approches mixtes combinant les méthodes citées ci-dessus. Par exemple, les champs de force polarisables ajoutent à la fonction ci-dessus un terme \mathcal{V}_{pol} qui décrit une partie de la densité électronique dans son état fondamental.

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé des champs de force polarisables et non polarisables pour décrire les interactions dans les systèmes étudiés. Ces champs de force sont donc entièrement décrits par leur forme fonctionnelle et par les différents paramètres nécessaires pour calculer les interactions. Pour déterminer les paramètres d'interaction propres à chaque espèce atomique et moléculaire intervenant dans ce type

de champ de force, plusieurs approches sont possibles. Soit les paramètres sont ajustés pour reproduire un jeu de données expérimentales (par exemple structurales). Mais le champ de force obtenu ne sera pas toujours capable de reproduire un autre type de données (par exemple dynamique), et les paramètres seront très dépendants du système et des conditions thermodynamiques. Soit les paramètres sont directement calculés à partir de simulations quantiques ou ajustés pour reproduire des grandeurs calculées par des simulations quantiques (comme les forces ou les dipôles). Cette approche permet de reproduire une plus large gamme de données et de transférer les paramètres entre systèmes très différents.

Au cours de nos travaux, nous avons utilisé deux champs de force différents pour étudier les ions dans l'eau : un polarisable appelé PIME (*Polarizable Ion Model for electrolytes*) et un non polarisable (modèle de Dang *et al.*). Nous avons utilisé un champ de force polarisable appelé PIMs (*Polarizable Ion Model for silicates*) pour étudier les verres de silicates. La famille des champs de force PIM (PIME et PIMs) est au cœur de ces travaux. Elle a été développée à l'origine par Paul Madden pour étudier les sels fondus [99, 100], puis a été étendue aux interactions dans les électrolytes au cours de la thèse de Sami Tazi [101, 102] et constitue toujours un champ actif de recherche dans le laboratoire. La spécificité de ce champ de force polarisable réside dans la prise en compte de certains effets physiques à courte portée (pour sa formulation), et dans sa paramétrisation pour reproduire les forces et les dipôles issues de calcul quantique. Nous allons maintenant décrire les différentes interactions présentes dans les champs de forces utilisés dans nos travaux.

Interaction moléculaire : traitement de la molécule d'eau

Le premier terme \mathcal{V}_{intra} correspond aux interactions intramoléculaires entre atome d'une molécule. Dans les systèmes étudiés ici, seule l'eau présente dans les solutions d'électrolytes est moléculaire. Dans les deux champs de force pour les ions dans l'eau, la molécule d'eau sera traitée comme rigide : il n'existe donc pas de terme \mathcal{V}_{intra} . Mais il faut néanmoins spécifier sa géométrie.

Il existe un très grand nombre de modèles d'eau dans la littérature. Certains modèles reproduisent mieux des propriétés thermodynamiques, d'autres mieux des propriétés dynamiques [103]. Dans la famille des champs de force non polarisables, le meilleur compromis est TIP4P/2005 [103].

Dans le modèle PIME, l'eau est décrite par le modèle de Dang et Chang, à l'origine développé pour étudier les propriétés des interfaces liquide-vapeur des solutions aqueuses [104]. La molécule d'eau est modélisée par un ensemble de quatre points matériels : l'un correspond à l'atome d'oxygène (noté O_{dc} par la suite), deux aux atomes d'hydrogène (H_{dc})

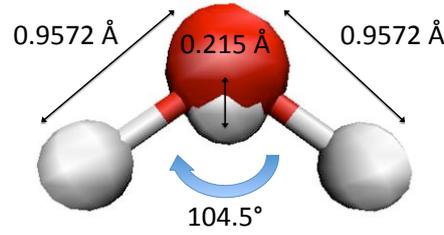


FIG. 2.5 | Caractéristiques géométriques du modèle à quatre points de Dang Chang pour la molécule d'eau.

et le dernier est un site dit « fictif » (noté M_{dc}). Ce site fictif portera une grande partie des interactions de la molécule avec son environnement. Les caractéristiques géométriques sont résumées sur la figure 2.5.

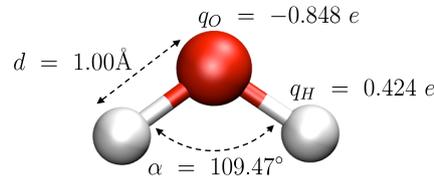


FIG. 2.6 | Caractéristiques géométriques du modèle à trois points SPC/E pour la molécule d'eau. Les charges partielles sont également indiquées.

Dans le modèle de Dang *et al.*, l'eau est décrite par le modèle SPC/E [105]. La molécule d'eau est modélisée par un ensemble de trois points matériels : l'un correspond à l'atome d'oxygène (noté O_{spce}) et les deux autres aux atomes d'hydrogène (H_{spce}). Les caractéristiques géométriques sont résumées sur la figure 2.6.

Interaction coulombienne

Les atomes ressentent la charge des autres noyaux, mais écrantée par le nuage électronique entourant chaque noyau. Il en résulte une interaction à longue distance entre les charges effectives (les monopôles électriques de la densité de charge locale), qui s'écrit :

$$\mathcal{V}_{charge} = \sum_{j>i} \frac{q^i q^j}{r_{ij}} = \sum_{i,j>i} q^i T^{(0)}(r_{ij}) q^j, \quad (2.19)$$

où la somme porte sur toutes les paires d'atomes i, j , avec q^i et q^j leurs charges effectives et r_{ij} la distance qui les sépare. Dans l'équation ci-dessus, nous avons introduit la fonction $T^{(0)}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r}$. La famille des tenseurs électrostatiques $\mathbf{T}^{(n)}$ est présentée dans l'annexe B.2.

Les atomes isolés, dont la charge du noyau est exactement compensée par la charge des électrons, ne portent donc aucune charge ponctuelle. Pour les ions dans l'eau, la charge

nucléaire n'est pas totalement compensée par la charge électronique et il reste donc une charge nette portée par l'atome : ainsi les alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) portent une charge effective $q = e$, les alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) portent une charge $q = 2e$ et le chlorure (Cl^-) porte une charge $q = -e$.

Dans les molécules, la charge des électrons compense globalement la charge des noyaux. Mais la distribution électronique n'est pas homogène, et la densité de charge peut être localement différente de zéro. Pour rendre compte de cet effet, les atomes dans les molécules portent des charges partielles. Il n'existe pas de critère systématique pour déterminer ces charges partielles qui sont spécifiques à chaque champ de force. Les charges partielles du modèle d'eau de Dang-Chang sont indiquées dans le tableau 2.2, et celles du modèle d'eau SPC/E sont indiquées dans le tableau 2.3

	O_{dc}	H_{dc}	M_{dc}
$q(e)$	0,0	0,519	-1,038

TAB. 2.2 | Charges partielles portées par les différents sites du modèle d'eau de Dang-Chang. Les charges des deux atomes d'hydrogène compensent celle du site fictif : la molécule est globalement neutre. C'est le site fictif qui porte la charge négative, et non l'atome d'oxygène. La conversion en unités du système international est donnée en annexe A.

	O_{spce}	H_{spce}
$q(e)$	-0,8476	0,4238

TAB. 2.3 | Charges partielles portées par les différents sites du modèle d'eau SPCE. Les charges des deux atomes d'hydrogène compensent celle de l'oxygène : la molécule est globalement neutre. La conversion en unités du système international est donnée en annexe A.

Enfin, dans le cas des verres, la distribution électronique n'est pas non plus homogène. Deux approches sont possibles : soit utiliser des charges partielles à déterminer [40, 41], soit utiliser des charges formelles et des dipôles. Dans notre modèle PIMs, chaque ion porte sa charge formelle : $q^{\text{Na}^+} = e$, $q^{\text{O}^{2-}} = -2e$ et $q^{\text{Si}^{4+}} = 4e$.

Interactions de dispersion et de répulsion

Quand deux atomes se rapprochent, leurs nuages électroniques commencent à interagir. Des effets de nature quantique apparaissent : la corrélation instantanée des fluctuations de densité des nuages électroniques entraîne une interaction attractive : la dispersion. À l'ordre le plus bas dans le calcul des corrélations, on peut montrer que ce potentiel d'interaction décroît en $\sim r_{ij}^{-6}$. Lorsque la distance entre les atomes est encore plus petite, une

force répulsive apparaît, due aux interactions électrostatiques répulsives entre les nuages électroniques, ainsi qu'au principe d'exclusion de Pauli qui interdit l'interpénétration des nuages électroniques. Il existe plusieurs formes analytiques de ces potentiels d'interaction, nous allons présenter les deux que nous avons utilisés.

Tout d'abord, le potentiel de Lennard-Jones s'écrit :

$$\mathcal{V}_{rep} + \mathcal{V}_{disp} = \sum_{j>i} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2.20)$$

C'est un potentiel de paire, où les paramètres sont : σ_{ij} , la longueur caractéristique de l'interaction (en quelque sorte, la taille des particules) et ϵ_{ij} l'énergie caractéristique de cette interaction. Le premier terme en $\sim r_{ij}^{-12}$ représente la répulsion et le deuxième en $\sim r_{ij}^{-6}$ la dispersion. Dans le modèle PIME, ce potentiel sera utilisé pour décrire les interactions à courte portée entre les atomes d'oxygène des différentes molécules d'eau ($O_{dc} - O_{dc}$). Dans le modèle de Dang *et al.*, il sera utilisé pour les décrire les interactions entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau, mais aussi les interactions entre l'eau et les ions. Nous utiliserons aussi le potentiel de Born-Huggins-Meyer-Fumi-Tosi (BMHFT) :

$$\mathcal{V}_{rep} + \mathcal{V}_{disp} = \sum_{i,j>i} A^{ij} e^{-B^{ij}r_{ij}} - f_6^{ij}(r_{ij}) \frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} - f_8^{ij}(r_{ij}) \frac{C_8^{ij}}{r_{ij}^8}. \quad (2.21)$$

Dans ce potentiel, les paramètres A^{ij} et B^{ij} décrivent respectivement l'énergie caractéristique et l'inverse de la longueur caractéristique de l'interaction de répulsion. Contrairement au potentiel de Lennard-Jones, cette interaction ne diverge pas quand la distance entre les atomes tend vers 0. L'interaction de dispersion contient un terme supplémentaire en $\sim r_{ij}^{-8}$: il y a donc deux paramètres C_6^{ij} et C_8^{ij} qui caractérisent respectivement l'interaction dipôle-dipôle et dipôle-quadrupôle. Une fonction d'amortissement (« damping ») dite de Tang-Toennies [106] vient corriger la dépendance en distance pour les petites distances :

$$f_n^{ij} = 1 - e^{-b_D^{ij}r_{ij}} \sum_{k=0}^n \frac{(b_D^{ij}r_{ij})^k}{k!}. \quad (2.22)$$

Le terme b_D^{ij} est l'inverse de la portée de cette fonction d'amortissement. Ce potentiel sera utilisé pour la plupart des interactions à courte portée des modèles PIM (PIME et PIMs) : entre les ions et les molécules d'eau et entre les ions, tant pour les solutions aqueuses que pour les verres de silicates de sodium.

Toutes les paramètres nécessaires aux interactions de dispersion et de répulsion sont présentés dans le tableau 2.4 pour le champ de forces de Dang *et al.*, le tableau 2.5 pour

le modèle PIM pour les ions dans l'eau et dans le tableau 2.6 pour les verres de silicate de sodium.

Potentiel de Lennard-Jones

Paire	ϵ (kJ/mol)	σ (Å)
$O_{spce} - O_{spce}$	0,6502	3,169
$Li^+ - O_{spce}$	0,6700	2,337
$Na^+ - O_{spce}$	0,5216	2,876
$K^+ - O_{spce}$	0,5216	3,250
$Rb^+ - O_{spce}$	0,5216	3,348
$Cs^+ - O_{spce}$	0,5216	3,526
$Cl^- - O_{spce}$	0,5216	3,785

TAB. 2.4 | Paramètres des interactions de répulsion et dispersion du modèle de Dang *et al.* pour les ions dans l'eau. Le potentiel de Lennard-Jones est donné dans l'équation 2.20. La conversion en unités du système international est donnée en annexe A.

Potentiel de Lennard-Jones

Paire	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)
$O_{dc} - O_{dc}$	0,1825	3,2340

Potentiel BMHFT

Paire	A^{ij} (Ha)	B^{ij} (Å ⁻¹)	C_6^{ij} (Ha.Å ⁶)	C_8^{ij} (Ha.Å ⁸)	b_D^{ij} (Å ⁻¹)
$Li^+ - O_{dc}$	24,75	4,094	$1,103 \cdot 10^{-2}$	$1,037 \cdot 10^{-2}$	3,000
$Na^+ - O_{dc}$	711,1	5,061	$1,335 \cdot 10^{-1}$	$1,572 \cdot 10^{-1}$	3,000
$K^+ - O_{dc}$	125,7	3,735	$7,530 \cdot 10^{-1}$	1,206	3,000
$Rb^+ - O_{dc}$	157,8	3,656	1,225	2,267	3,000
$Cs^+ - O_{dc}$	269,4	3,635	2,040	4,644	1,800
$Mg^{2+} - O_{dc}$	65,67	3,963	$6,408 \cdot 10^{-2}$	$7,231 \cdot 10^{-3}$...
$Ca^{2+} - O_{dc}$	57,94	3,327	$5,055 \cdot 10^{-1}$	$7,502 \cdot 10^{-1}$...
$Sr^{2+} - O_{dc}$	41,55	2,991	$9,159 \cdot 10^{-1}$	1,576	...
$Cl^- - O_{dc}$	499,6	3,560	2,039	4,296	...
$Na^+ - Na^+$	$1,701 \cdot 10^{-2}$	4,965	$2,914 \cdot 10^{-2}$	$1,394 \cdot 10^{-2}$	4,965
$Na^+ - Cl^-$	44,43	3,000	$2,971 \cdot 10^{-1}$	$3,785 \cdot 10^{-1}$	3,000
$Cl^- - Cl^-$	698,4	3,777	5,951	12,85	1,650

TAB. 2.5 | Paramètres des interactions de répulsion et dispersion du modèle PIME pour les solutions d'électrolytes. Le potentiel de Lennard-Jones est donné dans l'équation 2.20 et le potentiel BMHFT est donné dans l'équation 2.21. La conversion en unités du système international est donnée en annexe A.

Potentiel BMHFT					
Paire	A^{ij} (Ha)	B^{ij} (Å^{-1})	C_6^{ij} (Ha. Å^6)	C_8^{ij} (Ha. Å^8)	b_D^{ij} (Å^{-1})
O ²⁻ -O ²⁻	290,4	4,547	$4,831 \cdot 10^{-1}$	2,619	2,646
O ²⁻ -Si ⁴⁺	48,25	3,186	$4,392 \cdot 10^{-2}$	$1,537 \cdot 10^{-1}$	4,157
O ²⁻ -Na ⁺	221,5	4,092	$4,392 \cdot 10^{-2}$	$1,537 \cdot 10^{-1}$	4,157
Si ⁴⁺ -Si ⁴⁺	0,001	9,449	0,000	0,000	0,000
Si ⁴⁺ -Na ⁺	0,001	9,449	0,000	0,000	0,000
Na ⁺ -Na ⁺	0,001	9,449	0,000	0,000	0,000

TAB. 2.6 | Paramètres des interactions de répulsion et dispersion du modèle PIMs pour les verres de silicate de sodium. Le potentiel BMHFT est donné dans l'équation 2.21. La conversion en unités du système international est donnée en annexe A.

Énergie de polarisation

Les précédents termes dans le potentiel d'interaction décrivent des interactions effectives où les densités électroniques des atomes, des ions et des molécules sont supposées identiques pour un même type de particule. Il résulte de cette hypothèse que les charges partielles sont identiques pour toutes les molécules d'eau quel que soit leur environnement, et que les interactions entre les ions et leur environnement sont isotropes. Or les densités électroniques portées par les particules peuvent fluctuer d'une particule à l'autre ou d'un instant à l'autre. Par exemple, la densité électronique portée par une molécule d'eau est très différente si elle avoisine un cation divalent ou si elle est simplement entourée d'autres molécules d'eau. Ces effets sont dits « à plusieurs corps » car l'interaction effective entre deux particules dépend de l'environnement respectif de chacune d'entre elles. Ils peuvent être très importants dans les phases condensées [107]. Ces effets ne peuvent être décrits par des potentiels de paires.

Pour décrire ces fluctuations de la densité électronique, sans pour autant faire appel à une dynamique *ab initio*, nous avons utilisé des champs de force polarisables : les modèles PIMe et PIMs. La densité électronique ρ_{el} est séparée en deux parties : une densité « moyenne » supposée identique pour tous les particules d'un même type et qui est décrite implicitement dans les interactions coulombiennes, de dispersion et de répulsion et une partie fluctuante. Dans les modèles PIM, cette partie fluctuante n'est pas décrite par un champ $\rho_{el}(\mathbf{r})$, mais par des moments électrostatiques ponctuels. Pour les ions dans l'eau (modèle PIMe) et les verres de silicate de sodium (modèle PIMs), chaque particule i porte un dipôle ponctuel fluctuant $\boldsymbol{\mu}^i$. Tout comme la densité électronique totale, ces dipôles sont obtenus en minimisant leur énergie $\mathcal{V}_{pol}[\{\boldsymbol{\mu}^i\}]$. Nous allons maintenant décrire les termes intervenant dans cette énergie.

Un dipôle fluctuant $\boldsymbol{\mu}^i$ soumis à un champ électrique extérieur \mathbf{E}^{ext} prend une valeur :

$$\boldsymbol{\mu}^i = \alpha_{pol}^i \mathbf{E}^{ext} \quad (2.23)$$

où α_{pol}^i est la polarisabilité du dipôle i . Dans notre simulation, le champ électrique ressenti par le dipôle est dû aux charges et aux dipôles présents dans le système. Or nous avons vu que les charges ne sont pas portées par des particules ponctuelles, mais par les noyaux habillés du nuage électronique les avoisinants. Les densités électroniques modélisées par le dipôle fluctuant et par la charge effective peuvent avoir d'autres interactions que celles électrostatiques, par exemple les effets de répulsion dûs au principe de Pauli. Pour décrire cet effet à courte portée, l'équation ci-dessus est corrigée dans le cas d'une interaction dipôle fluctuant-charge effective :

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_{pol}^i g^{ij}(\mathbf{r}_{ij}) \mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{r}_{ij}) q^j \quad (2.24)$$

où la fonction g^{ij} , qui décrit les effets à courte de distance, est de type Tang-Toennies :

$$g^{ij}(r) = 1 - c^{ij} e^{-b^{ij}r} \sum_{k=0}^4 \frac{(b^{ij}r)^k}{k!} . \quad (2.25)$$

Ces effets à courte distance sont asymétriques ($g^{ij} \neq g^{ji}$) : l'effet d'un ion sodium sur le dipôle d'un ion oxygène n'est pas le même que l'effet d'un ion oxygène sur le dipôle d'un ion sodium. Enfin, il faut indiquer qu'une partie du champ électrique ressenti par l'ion est émis par les dipôles fluctuants portés par les autres particules, et ceux-ci sont eux mêmes influencés par la valeur du dipôle considéré :

$$\boldsymbol{\mu}^1 = \alpha_{pol}^1 \mathbf{E}^1(\boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2, \dots) , \quad (2.26)$$

$$\boldsymbol{\mu}^2 = \alpha_{pol}^2 \mathbf{E}^2(\boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2, \dots) , \quad (2.27)$$

$$\dots \quad (2.28)$$

En prenant en compte ces effets, l'énergie de polarisation \mathcal{V}_{pol} à minimiser s'écrit :

$$\mathcal{V}_{pol} = \sum_i \frac{1}{2\alpha_{pol}^i} \|\boldsymbol{\mu}^i\|^2 + \sum_{i,j} [q^i \boldsymbol{\mu}^j g^{ij}(r_{ij}) - q^j \boldsymbol{\mu}^i g^{ji}(r_{ji})] \cdot \mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{r}_{ij}) - \sum_{i,j} \boldsymbol{\mu}^i \cdot \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \boldsymbol{\mu}^j . \quad (2.29)$$

Les expressions ci-dessus utilisent les tenseurs des interactions électrostatiques $\mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{r})$ et $\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r})$ décrits dans l'annexe B.2. Le premier terme décrit donc le coût énergétique pour déformer le nuage électronique et faire apparaître ces dipôles. Le deuxième terme décrit l'interaction (charge effective)-(dipôle fluctuant) avec les effets à courte portée pris en compte à travers les fonctions de Tang-Toennies. Le dernier terme décrit les interactions dipôle-dipôle, il se réécrit : $\sum_i \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^{dip}$, avec \mathbf{E}_i^{dip} est le champ ressenti par le dipôle i dû

à tous les autres dipôles.

Les étapes de la propagation de la trajectoire sont différentes avec un champ de force polarisable. Connaissant la position des charges effectives, l'énergie de polarisation ci-dessus est minimisée pour obtenir la valeur des dipôles fluctuants. Les forces sont ensuite calculées à partir du champ de force classique et à partir des interactions entre les charges effectives et les dipôles fluctuants. La trajectoire est ensuite propagée à partir des équations de Verlet.

Dans le modèle PIMe des ions dans l'eau, seules les molécules d'eau et l'ion chlorure portent des dipôles ponctuels fluctuants. Pour les verres de silicates de sodium (modèle PIMS), les ions oxygène et sodium portent des dipôles, pas l'ion silicium. Tous les paramètres nécessaires pour le calcul de l'énergie de polarisation sont indiqués dans les tableaux 2.7 (PIMe) et 2.8 (PIMS).

Polarisabilité α_{pol}		
Ion	M_{dc}	Cl^-
$\alpha_{pol}(\text{\AA}^3)$	1,444	3,50

Effets à courte distance		
Paire	b^{ij} (\AA^{-1})	c^{ij}
Li^+-M_{dc}	4,011	2,950
Na^+-M_{dc}	1,562	$6,839 \cdot 10^{-1}$
K^+-M_{dc}	1,315	$4,623 \cdot 10^{-1}$
Rb^+-M_{dc}	1,248	$4,765 \cdot 10^{-1}$
Cs^+-M_{dc}	2,524	2,948
$Mg^{2+}-M_{dc}$	3,963	2,820
$Ca^{2+}-M_{dc}$	3,327	3,000
$Sr^{2+}-M_{dc}$	2,991	2,041
$M_{dc}-Cl^-$	2,444	-1,901
$H_{dc}-Cl^-$	4,794	1,093
Na^+-Cl^-	2,775	2,040

TAB. 2.7 | Paramètres du potentiel de polarisation \mathcal{V}_{pol} pour le modèle PIMe des solutions d'électrolytes. Le premier tableau contient la polarisabilité des différents sites polarisables. Le deuxième contient les paramètres b^{ij} et c^{ij} intervenant dans les fonctions d'atténuation pour rendre compte des effets à courte distance. Dans les paires $X - Y$, le site Y est celui qui porte le dipôle. Il n'y a pas d'effet d'atténuation pour les paires qui ne sont pas indiquées. La conversion en unités du système international est donnée en annexe A.

Polarisabilité α_{pol}		
Ion	O ²⁻	Na ⁺
$\alpha_{pol}(\text{\AA}^3)$	1,592	$1,469 \cdot 10^{-1}$

Effets à courte distance		
Paire	b^{ij}	c^{ij}
	(\AA^{-1})	
O ²⁻ -O ²⁻	4,749	2,227
O ²⁻ -Si ⁴⁺	3,664	1,446
O ²⁻ -Na ⁺	3,712	2,493
Na ⁺ -O ²⁻	3,712	$6,585 \cdot 10^{-2}$

TAB. 2.8 | Paramètres du potentiel de polarisation \mathcal{V}_{pol} pour le modèle PIMs des verres de silicate. Le premier tableau contient la polarisabilité des différents sites polarisables. Le deuxième contient les paramètres b^{ij} et c^{ij} intervenant dans les fonctions d'atténuation pour rendre compte des effets à courte distance. Dans les paires $X - Y$, le site Y est celui qui porte le dipôle. Il n'y a pas d'effet d'atténuation pour les paires qui ne sont pas indiquées. La conversion en unités du système international est donnée en annexe A.

2.1.3 | Calcul des interactions

Une fois connue la forme analytique du potentiel d'interaction, il faut l'évaluer, ainsi que les forces correspondantes, à chaque pas de temps. Cependant, cette évaluation pose deux problèmes numériques. Tout d'abord, la boîte de simulation se répliquant à l'infini avec les conditions aux limites périodiques, chaque atome interagit avec une infinité d'autres atomes. Il est donc impossible d'évaluer numériquement la force ressentie par un atome. Nous verrons les deux approches pour calculer les interactions avec des conditions aux limites périodiques. Puis nous discuterons le cas des molécules rigides, qui nécessitent un traitement spécial pour propager leur dynamique.

Interactions et conditions aux limites périodiques

Interaction à courte portée : rayon de coupure Pour évaluer les interactions à courte portée (qui décroissent plus vite que r^{-3} , comme par exemple les interactions de répulsion et de dispersion), nous introduisons un rayon de coupure r_{cut} . Si la distance entre deux atomes est plus petite que r_c , les interactions sont calculées normalement. Si elle est plus grande, les interactions entre chaque paire d'atomes ne sont pas calculées explicitement, mais elles sont prises en compte avec une approche de type de type « champ moyen » où l'on suppose que les corrélations entre atomes ont disparu au-delà du rayon de coupure. Cette interaction de champ moyen n'apporte pas de terme supplémentaire dans le calcul de la force ressentie par l'atome, mais en introduit un pour l'énergie et la pression. Pour éviter un biais dû aux conditions aux bords périodiques, le rayon de

coupure est choisi égal à la longueur de la boîte divisée par deux ($r_c = L/2$).

Interaction à longue portée : sommation d’Ewald Pour les interactions à longue portée (dont la décroissance est plus lente que r^{-3}), il a été montré que l’utilisation d’un rayon de coupure modifie profondément les propriétés du système et est à proscrire. Dans les champs de force que nous utilisons, les interactions à longue portée sont les interactions électrostatiques (charge-charge, charge-dipôle et dipôle-dipôle). De plus, le couplage entre le noyau et son environnement est une interaction charge-quadrupôle. L’EFG ne pourra pas être calculé avec un rayon de coupure. Parmi les différentes méthodes existantes pour calculer ces interactions à longues portées, nous allons présenter le principe de la sommation d’Ewald que nous avons utilisée [22, 108]. Cette méthode exploite la périodicité du système et le principe de superposition.

Nous commencerons par décrire le cas où seules des charges sont présentes. Le potentiel électrostatique dû à une charge ponctuelle décroît en $1/r$. Pour pallier cette décroissance à trop longue portée, chaque charge q_i portée par un atome i est habillée d’une densité de charge diffuse centrée sur l’atome i et portant une charge globale opposée. Cette densité diffuse est une densité gaussienne de largeur $\sqrt{2}/\alpha_E$, soit $-q_i(\alpha_E^2/\pi)^{3/2} \exp(-\alpha_E^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)^2)$. Enfin, pour retrouver la densité de charge initiale, des densités gaussiennes de charges opposées sont ajoutées. Mathématiquement, cela revient à réécrire la densité de charges ρ_q :

$$\rho_q(\mathbf{r}) = \sum_i q^i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.30)$$

$$= \sum_i q^i \left(\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) - \left(\frac{\alpha_E}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha_E^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)^2} \right) + \sum_i q^i \left(\frac{\alpha_E}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha_E^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)^2} \quad (2.31)$$

$$= \rho_{q-g} + \rho_g . \quad (2.32)$$

Cette décomposition est illustrée dans la figure 2.7. Grâce au principe de superposition, le potentiel électrostatique dû à la distribution de charge ρ_q est la somme des potentiels électrostatiques des deux distributions de charges ρ_{q-g} et ρ_g . Grâce à la densité diffuse ajoutée, le potentiel issu de la distribution ρ_{q-g} décroît désormais rapidement avec r et peut être calculé en utilisant un rayon de coupure. L’énergie coulombienne issue de cette distribution s’écrit :

$$\mathcal{V}_{q-g} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} q^i q^j \frac{\text{erfc}(r_{ij})}{r_{ij}} = \sum_{i<j} q^i q^j \tilde{T}^{(0)}(r_{ij}) . \quad (2.33)$$

Dans l’expression ci-dessus, nous avons introduit le tenseur modifié d’ordre 0, $\tilde{T}^{(0)}(r) = \text{erfc}(r)/(4\pi\epsilon_0 r)$ par analogie avec les expressions données ci-dessus pour le potentiel coulombien.

bien. La fonction d'erreur complémentaire $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$ décroît très rapidement vers 0. Le potentiel et l'énergie issus de la deuxième distribution ρ_g se calculent facilement par transformation de Fourier. Il faut cependant prendre soin de bien corriger l'effet d'auto-interaction entre chaque charge ponctuelle q_i et la distribution gaussienne compensatrice. L'énergie coulombienne issue de la deuxième distribution s'écrit :

$$\mathcal{V}_g = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{G}} \frac{4\pi}{G^2} |\rho(\mathbf{G})|^2 \exp(-G^2/4\alpha_E^2) + \mathcal{V}_{self} . \quad (2.34)$$

La somme porte sur tous les vecteurs \mathbf{G} du réseau réciproque. Pour une boîte parallélépipédique de dimensions (a_x, a_y, a_z) il s'agit des vecteurs de la forme $\mathbf{G} = n_x \mathbf{b}_x + n_y \mathbf{b}_y + n_z \mathbf{b}_z$ où les n_i sont des entiers et les \mathbf{b}_i sont les vecteurs de base de l'espace réciproque : $\mathbf{b}_i = (2\pi/a_i) \mathbf{e}_i$ avec $i = x, y, z$. Nous avons introduit la transformée de Fourier de la densité de charges :

$$\rho(\mathbf{G}) = \sum_i e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i} q_i . \quad (2.35)$$

La correction à apporter à l'électrostatique est :

$$\mathcal{V}_{self} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha_E}{\sqrt{\pi}} \sum_i q_i^2 \quad (2.36)$$

Des expressions pour l'énergie, on peut déduire celles pour la force, le potentiel électrostatique, le champ électrique et l'EFG.

Pour un système contenant aussi des dipôles ponctuels, les équations ci-dessus doivent maintenant prendre en compte les interactions dipôles-dipôles et charges-dipôles. On trouve ces expressions en faisant un développement multipolaire de la densité de charge [109–112]. Nous donnerons ici simplement les principales expressions pour l'énergie totale. Pour la partie du potentiel d'interaction à courte portée, il est pratique de définir les tenseurs $\widetilde{\mathbf{T}}^{(n)}$ qui sont les versions écrantées des tenseurs $\mathbf{T}^{(n)}$ où les termes en $1/r^n$ sont remplacés par des termes en $\widetilde{1/r^n}$, eux même définis par les équations [112] :

$$\frac{\widetilde{1}}{r} = \frac{\operatorname{erfc}(\alpha_E r)}{r} \quad (2.37)$$

$$\frac{\widetilde{1}}{r^{2n+1}} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\widetilde{1}}{r^{2n-1}} + \frac{(2\alpha_E^2)^n}{\sqrt{\pi}\alpha_E(2n-1)!!} e^{-\alpha_E^2 r^2} \right] . \quad (2.38)$$

Il est donc facile décrire l'énergie électrostatique due à la distribution écrantée :

$$\mathcal{V}_{q-g} = \mathcal{V}_{q-g}^{charge-charge} + \mathcal{V}_{q-g}^{charge-dip} + \mathcal{V}_{q-g}^{dipe-dip} \quad (2.39)$$

avec

$$\mathcal{V}_{q-g}^{charge-charge} = \sum_{i<j} q^i \tilde{\mathbf{T}}^{(0)}(\mathbf{r}_{ij}) q^j, \quad (2.40)$$

$$\mathcal{V}_{q-g}^{charge-dip} = \sum_{i<j} \boldsymbol{\mu}^i \cdot \tilde{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{r}_{ij}) q^j, \quad (2.41)$$

$$\mathcal{V}_{q-g}^{dip-dip} = \sum_{i<j} \boldsymbol{\mu}^i \cdot \tilde{\mathbf{T}}^{(2)}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \boldsymbol{\mu}^j. \quad (2.42)$$

Les contributions à l'énergie dans l'espace réciproque sont calculées en utilisant le formalisme de Laino et Hutter [111] :

$$\mathcal{V}_g = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{G}} \frac{4\pi}{G^2} |\rho^*(\mathbf{G})|^2 e^{-G^2/4\alpha_E^2} + \mathcal{V}_{self}, \quad (2.43)$$

où la somme porte sur tous les vecteurs de l'espace réciproque, mais où la densité de charge « étendue » ρ^* s'écrit désormais :

$$\rho^*(\mathbf{G}) = \sum_i \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i) (q_i + i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\mu}_i), \quad (2.44)$$

et où le terme d'auto-interaction prend aussi en compte les interactions dipôles-dipôles [109, 110] :

$$\mathcal{V}_{self} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha_E}{\sqrt{\pi}} \sum_i q_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\alpha_E^3}{3\sqrt{\pi}} \sum_i \mu_i^2. \quad (2.45)$$

Le cas des molécules rigides : algorithme SHAKE

La molécule d'eau est supposée rigide dans nos simulations : les angles et les distances restent fixes entre les différents sites qui la composent. Cette contrainte ne peut pas être traitée par un terme dans le potentiel d'interaction. Pour maintenir les contraintes d'angle et de distance dans les molécules, nous utiliserons au cours de cette thèse l'algorithme SHAKE [113, 114]. La méthode est la suivante : on calcule tout d'abord le déplacement que les atomes auraient sous l'action des forces qui s'exercent sur eux ; puis on calcule la force nécessaire pour maintenir les contraintes entre les différents atomes d'une même molécule. Enfin, le déplacement est réalisé après l'ajout de ces nouvelles forces aux forces s'exerçant sur les atomes.

2.1.4 | Conclusion sur les simulations moléculaires

Le calcul des temps de relaxation RMN par une méthode numérique nécessite l'intégration de la fonction de corrélation temporelle de l'EFG ressenti par le noyau de l'ion

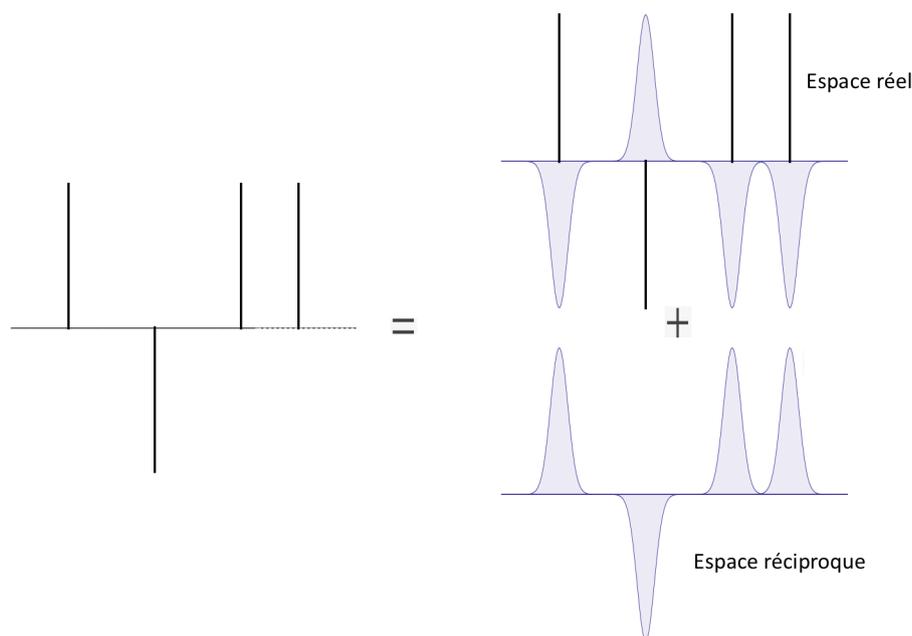


FIG. 2.7 | Représentation schématique de la méthode d'Ewald : les charges ponctuelles (ici indiquées par des traits fins), sont remplacées par des distributions gaussiennes (ici, les courbes en cloches) dont le potentiel sera calculé dans l'espace réciproque et par la différence entre ces deux distributions, dont le potentiel sera calculé dans l'espace réel.

étudié. Nous venons de présenter comment calculer cette fonction de corrélation par une simulation de dynamique moléculaire. Pour calculer l'intégrale de la fonction de corrélation tout en limitant les coûts en ressources numériques, nous avons discuté l'utilisation d'un champ de force classique (polarisable ou non polarisable) pour décrire les interactions entre les particules des systèmes étudiés. Ces champs de force représentent des interactions effectives. Cette méthode de calcul numérique repose sur l'utilisation d'un très grand nombre de paramètres. Une grande partie concerne le choix du champ de force et est donc propre à notre modélisation (une trentaine de paramètres est nécessaire pour décrire les forces dans les solutions d'ions dans l'eau dans le modèle PIMe). Mais plusieurs ne sont pas liés au modèle choisi mais à la convergence numériques des simulations : le pas de temps, la durée de simulation, la taille de la boîte ; ainsi que les paramètres liés au traitement mathématique (une dizaine pour la sommation d'Ewald et l'algorithme SHAKE).

Nous allons maintenant présenter les fonctions de corrélations obtenues par les simulations de dynamique moléculaire pour les ions dans l'eau (avec les deux champs de force), pour les solutions d'électrolytes et pour les verres de silicates de sodium.

2.2 | Calcul de l'EFG et sa fonction de corrélation par une simulation classique

À partir des simulations décrites ci-dessus, nous avons calculé la fonction de corrélation de l'EFG ressenti par les noyaux d'intérêt. Nous les présentons ici pour les différents systèmes que nous avons étudiés : les ions dans l'eau à dilution infinie, les solutions de chlorure de sodium pour différentes concentrations et les verres de silicates de sodium à différentes compositions et différentes températures.

2.2.1 | Ions dans l'eau à dilution infinie

Choix des paramètres

Lors de simulation par dynamique moléculaire, un certain nombre de paramètres peuvent jouer sur les résultats obtenus. Pour exclure ces éventuels artefacts numériques du calcul de l'EFG et sa fonction de corrélation, il faut dans un premier temps déterminer lesquels de nos choix influencent leur calcul. Nous étudierons d'abord les paramètres liés à la fonction de corrélation et aux échelles de temps : la fréquence d'échantillonnage de l'EFG et la longueur globale de la simulation. Puis nous étudierons deux paramètres liés au calcul de l'EFG à chaque pas de temps et aux effets de taille : la taille de la boîte périodique et le choix du paramètre α_E dans la sommation d'Ewald.

Échantillonnage Le pas de temps choisi pour la discrétisation des équations du mouvement est $\delta t = 1$ fs, cependant l'écriture des différentes quantités qui nous intéressent (les positions, vitesses et forces des atomes du système, ainsi que les dipôles induits et le gradient du champ électrique ressenti par chaque atome) est coûteuse en terme de mémoire physique de l'ordinateur, ce qui ralentit l'analyse postérieure de ces données. Ainsi, un compromis doit être trouvé entre écrire les données à une fréquence plus grande que celles caractéristiques des phénomènes étudiés, sans pour autant dépasser les moyens informatiques. Prenant le cas d'un ion lithium entouré de 215 molécules d'eau, nous avons réalisé des trajectoires d'une durée totale de simulation de 100 ps et calculé l'EFG avec différentes fréquences d'échantillonnages. Les fonctions de corrélation temporelle de l'EFG $C_{EFG}(\tau)$ et leurs intégrales $I_{EFG}(\tau)$, définies par :

$$C_{EFG}(\tau) = \langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V} \rangle , \quad (2.46)$$

$$I_{EFG}(\tau) = \int_0^\tau \langle \mathbf{V}(t) : \mathbf{V} \rangle dt , \quad (2.47)$$

sont présentées dans la figure 2.8. Les oscillations, visibles pour des échantillonnages plus fréquents que 20 fs, disparaissent pour l'échantillonnage toutes les 100 fs. Cet effet est visible

en comparant les intégrales des fonctions de corrélation : celle issue de l'échantillonnage toutes les 100 fs est nettement différentes des quatre autres. Pour reproduire un maximum d'effets aux temps courts, sans écrire les données à chaque pas de temps, nous avons fait le choix d'écrire les observables toutes les 5 fs.

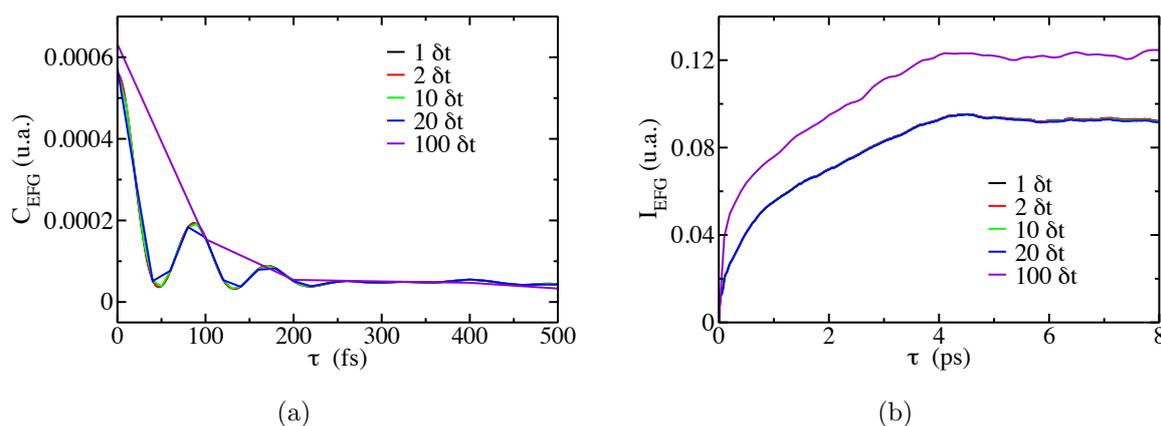


FIG. 2.8 | Fonction de corrélation temporelle ($C_{EFG}(\tau)$) et son intégrale ($I_{EFG}(\tau)$) de l'EFG ressenti par un ion lithium entouré de 215 molécules d'eau, obtenues après l'écriture du gradient du champ électrique à différentes fréquences d'échantillonnage : tous les pas de temps (noir), un pas de temps sur deux (rouge), un sur 10 (vert), un sur 20 (bleu) et un sur 100 (violet). Pour les intégrales, seule celle issue de l'échantillonnage tous les 100 pas de temps se distingue.

Longueur de la trajectoire Plus les trajectoires sont longues, plus l'incertitude sur les grandeurs calculées est faible. Ce résultat est vrai pour les grandeurs de type « moyenne », puisque leur incertitude est directement relié aux nombres de pas de la trajectoire, mais l'est d'autant plus pour les fonctions de corrélation, en particulier pour obtenir avec précision leur évolution aux temps long. Il est très important d'obtenir avec précision ces temps longs pour pouvoir intégrer correctement les fonctions de corrélation. Prenant le cas de l'ion potassium entouré de 215 molécules d'eau, nous avons réalisé des trajectoires avec différentes longueurs de simulation : 100 ps, 500 ps et 1,5 ns. L'EFG ressenti par l'ion est écrit tous les 5 fs. Dans la figure 2.9 sont présentées les différentes intégrales des fonctions de corrélation normalisée $I_{EFG}^{norm}(\tau)$, définies par :

$$I_{EFG}^{norm}(\tau) = \frac{1}{\langle \mathbf{V}^2 \rangle} \int_0^\tau \langle \mathbf{V}(t) \mathbf{V} \rangle dt . \quad (2.48)$$

Cette intégrale converge vers un plateau pour les trois différentes longueurs de trajectoire étudié. Les résultats entre la trajectoire de longueur 500 ps et celle de longueur 1,5 ns diffèrent de l'ordre de 15 %. Pour permettre un compromis entre des statistiques suffisantes et un coût en ressource numérique raisonnable, les trajectoires analysées par

la suite pour les ions dans l'eau à dilution infinie auront une longueur de simulation de 500 ps. L'incertitude sur les intégrales des fonctions de corrélation des EFGs sera estimée de l'ordre de 15 %.

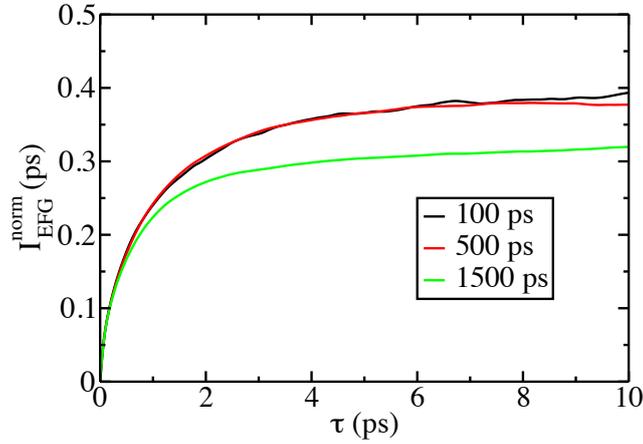


FIG. 2.9 | Intégrale des fonctions de corrélation temporelle normalisées ($I_{EFG}^{norm}(\tau)$, en ps) de l'EFG ressenti par un ion potassium avec 215 molécules d'eau pour des longueurs de trajectoire différentes : 100 ps (noir), 500 ps (rouge) et 1,5 ns (vert).

Taille de la boîte La taille du système peut jouer dans le cas de grandeurs dépendant de fluctuations de grandes longueurs d'onde, ce qui est par exemple le cas pour la fonction de corrélation des vitesses d'une particule [94–96]. L'EFG est dominé par les fluctuations à très courte distance de la densité de charge, il est donc raisonnable d'espérer que la taille de la boîte de simulation aura peu d'influence. Pour nous en assurer, nous avons fait trois simulations dans des boîtes de tailles différentes : 12,428 Å, 18,65 Å et 24,86 Å, où un ion potassium est accompagné de respectivement 63, 215 et 511 molécules d'eau. La longueur des trajectoires est 100 ps, l'échantillonnage toutes les 5 fs. Les intégrales normalisées des trois fonctions de corrélations $I_{EFG}^{norm}(\tau)$ sont présentées dans la figure 2.10. Un plateau est atteint à partir de 10 ps pour les boîtes contenant au moins 215 molécules d'eau. Nous choisirons donc cette taille de boîte pour calculer le temps de relaxation des ions dans l'eau à dilution infinie.

Paramètre α_E Le gradient du champ électrostatique est calculé par la méthode de la sommation d'Ewald et dépend donc de la valeur du paramètre α . La valeur conseillée pour α_E est $3,4/r_{cut} = 0,3646 \text{ \AA}^{-1}$ pour $L = 18,65 \text{ \AA}$ [22]. Pour un ion potassium entouré de 215 molécules d'eau, nous avons réalisé quatre trajectoires avec des valeurs de Ea différentes : $2,4/r_{cut} = 0,2581 \text{ \AA}^{-1}$, $3,4/r_{cut} = 0,3646 \text{ \AA}^{-1}$, $4,4/r_{cut} = 0,4731 \text{ \AA}^{-1}$ et $5,4/r_{cut} = 0,5806 \text{ \AA}^{-1}$. Les intégrales normalisées $I_{EFG}^{norm}(\tau)$ des fonctions de corrélation de l'EFG ressenti par l'ion potassium avec 215 molécules d'eau sont présentées dans la

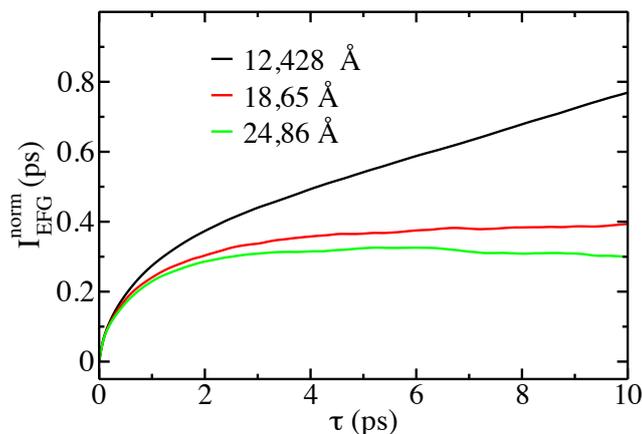


FIG. 2.10 | Intégrale des fonctions de corrélation temporelle normalisées ($I_{EFG}^{norm}(\tau)$, en ps) de l'EFG ressenti par un ion potassium avec 63 (noir), 215 (rouge) ou 511 (vert) molécules d'eau dans la boîte de simulation.

figure 2.11. La longueur des trajectoires est 500 ps, l'échantillonnage toutes les 5 fs. Le paramètre α_E peut faire varier la valeur du plateau de l'ordre d'une dizaine de pourcents, ce qui correspond à notre erreur sur l'intégration de la fonction de corrélation. Nous le choisissons à sa valeur conseillée : $3,4/r_{cut} = 0,3646 \text{ \AA}^{-1}$.

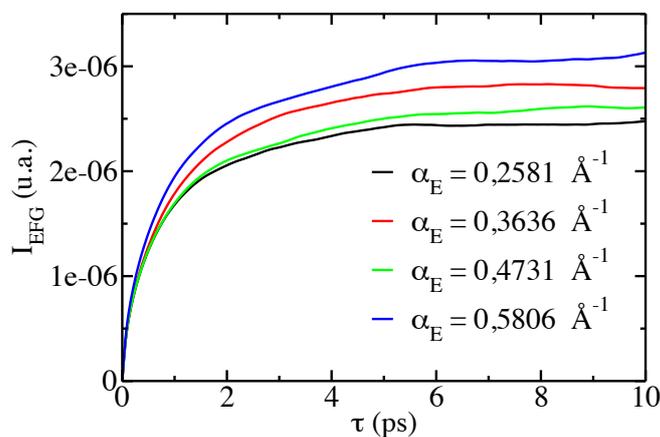


FIG. 2.11 | Intégrale des fonctions de corrélation temporelle normalisées ($I_{EFG}^{norm}(\tau)$, en ps) de l'EFG ressenti par un ion potassium avec 215 molécule d'eau et pour différentes valeurs du paramètres α_E : $0,2581 \text{ \AA}^{-1}$ (noir), $0,3646 \text{ \AA}^{-1}$ (rouge), $0,4731 \text{ \AA}^{-1}$ (vert) et $0,5806 \text{ \AA}^{-1}$ (bleu).

Détails des simulations

Pour chaque ion aqueux, la fonction de corrélation de l'EFG ressenti par l'ion a été calculée à partir de trajectoires issues de simulations moléculaires classiques réalisées avec le programme CP2K [115]. Les paramètres choisis ci-dessus seront utilisés. Pour chacune de ces simulations, le système se compose d'un ion et de 215 molécules d'eau dans une boîte cubique de côté $L = 18,65 \text{ \AA}$. Pour chaque système, cinq trajectoires indépendantes de 500 ps ont été réalisées dans l'ensemble NVE en utilisant le champ de force PIMe ou le champ de force de Dang *et al.* Le pas de temps de l'algorithme de Verlet est de 1 fs, les EFG et les autres observables sont échantillonnées toutes les 5 fs. Entre chaque simulation, le système est chauffé à 1000 K pendant 150 ps, puis équilibré à 298 K pendant 50 ps. Cette procédure dite de « recuit simulé » permet de parvenir à des configurations décorréelées de la trajectoire précédente. Dans ces deux cas, le système est modélisé dans l'ensemble NVT par l'algorithme de Nosé-Hoover avec un thermostat de 1 ps.

L'EFG est calculé directement par le programme CP2K [115] en utilisant la méthode de la sommation d'Ewald pour les termes à longues portées. Les fonctions de corrélations sont obtenues par application directe de l'équation 2.8.

Résultats pour le champ de force PIMe

Les fonctions de corrélation de l'EFG $C_{EFG}(\tau)$ ressenti par les ions alcalins, alcalino-terreux et chlorure et les intégrales $I_{EFG}(\tau)$ sont présentées dans la figure 2.12. Ces fonctions de corrélation décrivent la dynamique de l'EFG, et donc la dynamique de l'interaction entre le spin du noyau étudié en RMN et son environnement. À partir de ces fonctions, il est possible d'obtenir les temps de relaxation RMN. Ces fonctions constituent un résultat important de cette thèse. De ces fonctions, nous pouvons extraire leur valeur initiale, c'est-à-dire la variance de l'EFG $\langle \mathbf{V}^2 \rangle$, ainsi que leurs intégrales, c'est-à-dire la densité spectrale à fréquence nulle ou coefficient de relaxation $J_{EFG}(0) = \int_0^\infty \langle \mathbf{V}(t) : \mathbf{V} \rangle dt$. Ces données sont rassemblées dans le tableau 2.9.

L'interprétation quantitative en terme de dynamique et de structure moléculaire de ces fonctions de corrélation et de ces résultats sera l'objet du chapitre 3. Nous décrivons ici les résultats les plus marquants. Les fonctions de corrélations tendent vers 0 de manière non triviale : deux échelles de temps apparaissent. La première partie de la courbe correspond soit à une décroissance rapide (la plupart des ions alcalins -sauf l'ion lithium-, l'ion chlorure), soit à une ou des oscillations (l'ion lithium, l'ion magnésium). Ces effets aux temps courts ne durent que quelques centaines de femtosecondes. La deuxième partie correspond à une décroissance plus lente, quasi-exponentielle, présente pour tous les ions. Le temps caractéristique associé est légèrement supérieur à 1 ps. Les intégrales des fonctions de corrélation atteignent leur plateau en une dizaine de picosecondes. La variance de l'EFG

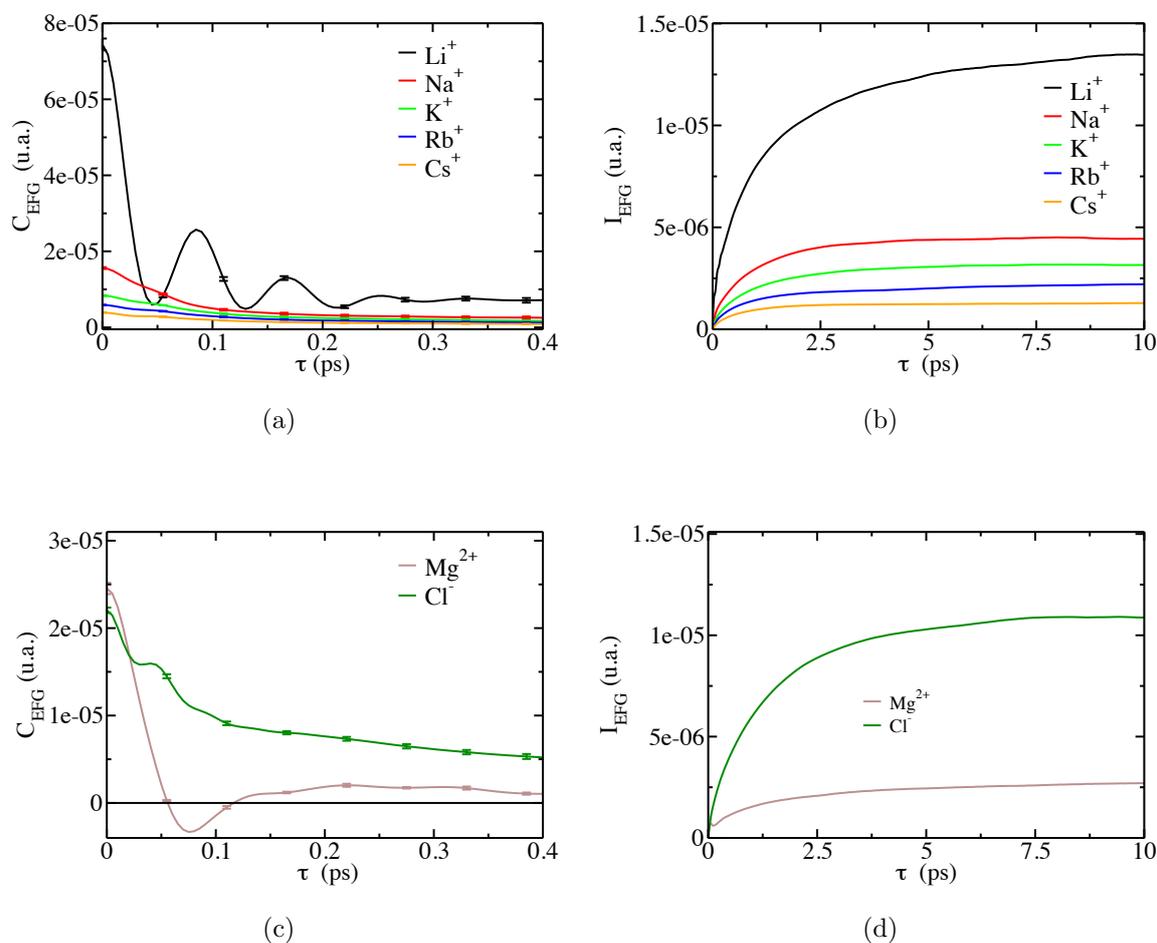


FIG. 2.12 | Fonctions de corrélation $C_{EFG}(\tau)$, et leurs intégrales $I_{EFG}(\tau)$, de l'EFG ressenti par les différents ions dans l'eau à dilution infinie. Les figures (a) et (b) présentent les résultats pour les ions alcalins, les figures (c) et (d) pour les ions alcalino-terreux et l'ion chlorure. Le champ de force PIM est utilisé.

$\langle \mathbf{V}^2 \rangle$ et le coefficient de relaxation $J_{EFG}(0)$ diminuent avec la taille de l'ion au sein de la famille des alcalins. L'ion magnésium et l'ion chlorure ont une valeur comprise entre l'ion lithium et l'ion sodium.

Résultats pour le champ de force de Dang *et al.*

Les fonctions de corrélation de l'EFG $C_{EFG}(\tau)$ ressenti par les ions ont aussi été calculées à partir du modèle de Dang *et al.*. Les fonctions de corrélations et les intégrales sont présentées dans la figure 2.13. Dans le tableau 2.10, les différentes données nécessaires au calcul du temps de relaxation ont été rassemblées : la variance de l'EFG $\langle \mathbf{V}^2 \rangle$ et le coefficient de relaxation $J_{EFG}(0)$. Au sein de la famille des ions alcalins, la variance de

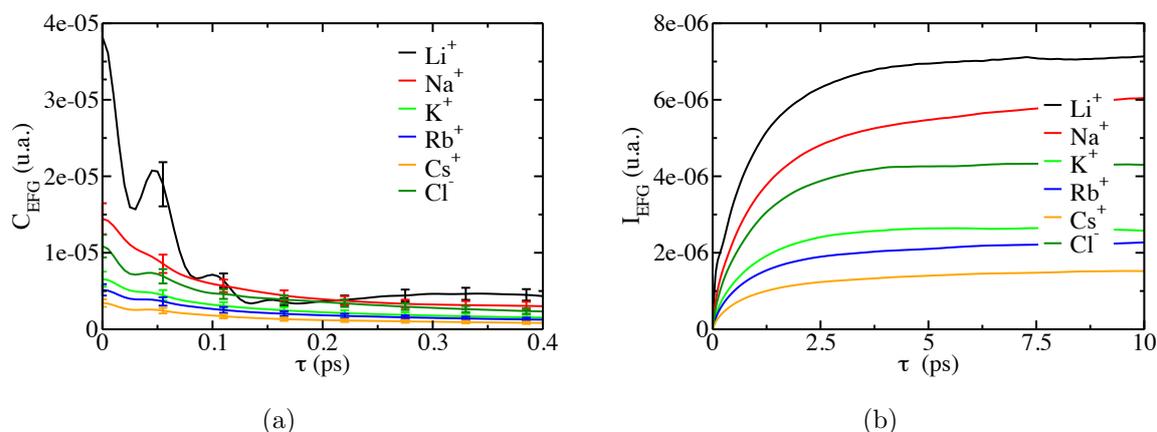


FIG. 2.13 | Fonctions de corrélation $C_{EFG}(\tau)$, et leurs intégrales $I_{EFG}(\tau)$, de l'EFG ressenti par les différents ions dans l'eau à dilution infinie. Les figures (a) et (b) présentent les résultats pour les ions alcalins et l'ion chlorure. Le champ de force utilisé est celui de Dang *et al.*

l'EFG diminue quand la taille de l'ion augmente : les molécules d'eau sont plus loin du noyau, l'amplitude des fluctuations de l'EFG est donc plus faible. Le coefficient de relaxation diminue avec la taille de l'ion. Ces évolutions sont semblables à celles obtenues avec le champ de force PIME.

Dans la section 2.4.1, les coefficients de relaxation présentés dans le tableau 2.9 seront utilisés pour calculer les temps de relaxation RMN des différents ions dans l'eau à dilution infinie pour les deux champs de forces étudiés.

2.2.2 | Solutions aqueuses de chlorure de sodium

Détails des simulations

Pour chaque solution aqueuse d'électrolyte, les fonctions de corrélation de l'EFG ressenti par les ions sodium et chlorure ont été calculées à partir de trajectoires issues de simulations moléculaires classiques réalisées avec le programme CP2K [115]. Les ions et les molécules d'eau présents pour les différentes concentrations étudiées sont indiqués dans le tableau 2.1. Les boîtes de simulations sont cubiques, les conditions aux bords périodiques sont utilisées. Pour chaque système, cinq trajectoires indépendantes de 200 ps dans l'ensemble NVE ont été réalisées en utilisant le champ de force PIME. Le pas de temps de l'algorithme de Verlet est de 1 fs, les EFGs sont échantillonnés toutes les 5 fs. Entre chaque simulation, le système est chauffé à 1000 K pendant 200 ps puis équilibré à 298 K pendant 200 ps. Dans ces deux cas, le système est modélisé dans l'ensemble NVT

Ion	$\langle \mathbf{V}^2 \rangle$ (10^{38} S.I.)	$J_{EFG}(0)$ (10^{27} S.I.)
-----	---	-----------------------------------

Champ de force PIM

Li ⁺	521 ± 10	9,66
Na ⁺	109 ± 2	3,08
K ⁺	58,5 ± 0,6	2,22
Rb ⁺	41,2 ± 0,5	1,58
Cs ⁺	27,3 ± 0,3	0,952
Mg ²⁺	150 ± 5	1,68
Cl ⁻	154 ± 2	6,54

Champ de force de Dang *et al.*

Li ⁺	267±40	4,99
Na ⁺	101±20	4,21
K ⁺	45,9±7	1,80
Rb ⁺	36,1±5	1,57
Cs ⁺	24,0±4	1,06
Cl ⁻	76,1±10	2,99

TAB. 2.9 | Variance de l'EFG $\langle \mathbf{V}^2 \rangle$ et coefficient de relaxation $J_{EFG}(0)$ pour différents ions dans l'eau à dilution infinie modélisés par deux champs de forces classiques.

par l'algorithme de Nosé-Hoover avec un thermostat de 1 ps.

L'EFG est calculé directement par le programme CP2K [115] en utilisant la méthode de la sommation d'Ewald pour les termes à longue portée. Les fonctions de corrélations sont obtenues par application directe de l'équation 2.8.

Résultats

Les fonctions de corrélation de l'EFG ressenties par l'ion sodium et l'ion chlorure dans des solutions aqueuses de chlorure de sodium à différentes concentration, ainsi que les intégrales de ces fonctions sont présentées dans la figure 2.14. La valeur initiale de ces fonctions (la variance de l'EFG $\langle \mathbf{V}^2 \rangle$) et leur intégrale (le coefficient de relaxation $J_{EFG}(0)$) sont indiquées dans le tableau 2.10. La variance de l'EFG ressenti par un ion sodium augmente très légèrement (10 %) quand la concentration augmente considérablement (d'un facteur 50). Pour l'EFG ressenti par l'ion chlorure, l'évolution de la variance n'est pas statistiquement significative. La présence des autres ions ne vient donc pas influencer sur les propriétés statiques de l'EFG.

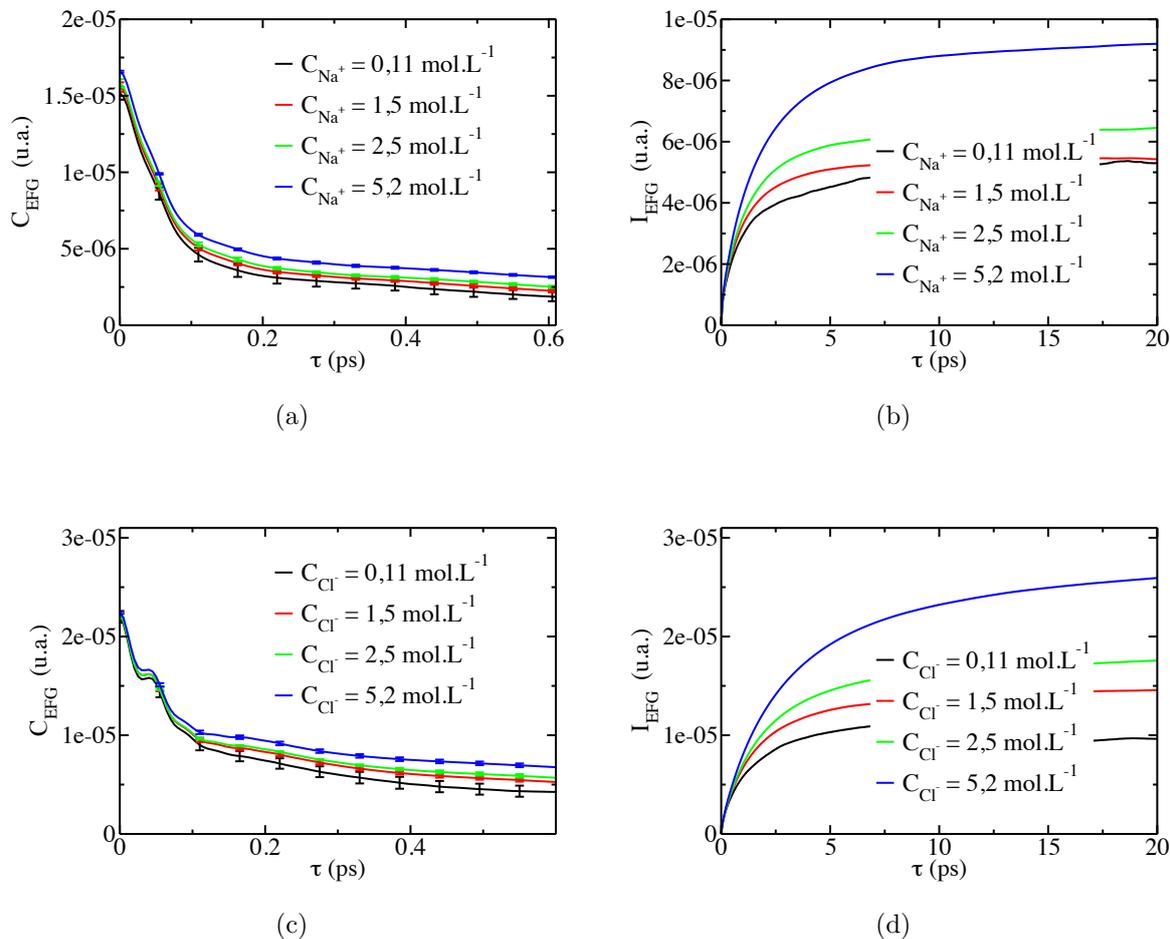


FIG. 2.14 | Fonctions de corrélation $C_{EFG}(\tau)$, et leurs intégrales $I_{EFG}(\tau)$, de l'EFG ressenti par l'ion sodium (figures (a) et (b)) et l'ion chlorure (figures (c) et (d)) dans des solutions aqueuses d'électrolytes à différentes concentrations.

À l'inverse, le coefficient de relaxation $J_{EFG}(0)$ augmente nettement pour l'ion sodium (d'un facteur 2) et pour l'ion chlorure (d'un facteur 3). Cette augmentation reste relativement faible par rapport à celle de la concentration. Les propriétés statistiques de l'EFG ne changeant pas avec la concentration, l'augmentation du coefficient de relaxation est probablement liée à un ralentissement de la dynamique des fluctuations de l'EFG. Ce type de ralentissement est souvent corrélé avec une augmentation de la viscosité dans les solutions aqueuses concentrées [36].

Dans la section 2.4.2, les coefficients de relaxation présentés dans le tableau 2.10 seront utilisés pour calculer les temps de relaxation RMN des ions sodium et des ions chlorure dans des solutions d'électrolytes à différentes concentrations.

Ion	Concentration (mol/L)	$\langle \mathbf{V}^2 \rangle$ (10^{38} S.I.)	$J_{EFG}(0)$ (10^{27} S.I.)
Na ⁺	0,11	106 ± 3	3,67
Cl ⁻		153 ± 3	6,70
Na ⁺	1,46	109 ± 2	3,78
Cl ⁻		155 ± 2	10,2
Na ⁺	2,51	111 ± 2	4,51
Cl ⁻		155 ± 2	12,3
Na ⁺	5,22	116 ± 0,5	6,49
Cl ⁻		157 ± 1	18,1

TAB. 2.10 | Variance de l'EFG $\langle \mathbf{V}^2 \rangle$ et coefficient de relaxation $J_{EFG}(0)$ pour l'ion sodium Na⁺ et l'ion chlorure Cl⁻ dans des solutions aqueuses d'électrolytes à différentes concentrations.

2.2.3 | Verres de silicates de sodium

Détails des simulations

Pour chaque verre de silicate de sodium, la fonction de corrélation de l'EFG ressenti par les ions sodium a été calculée à partir de trajectoires issues de simulations moléculaires classiques réalisées avec le programme CP2K [115]. Les ions présents dans les deux types de systèmes étudiés (*NS2* et *NS4*) sont indiqués dans le tableau 2.1. Les boîtes de simulations sont cubiques, les conditions aux bords périodiques sont utilisées. Pour chaque système et chaque température, une unique trajectoire de 10 ns dans l'ensemble NVE a été réalisée en utilisant le champ de force PIMs. Le pas de temps de l'algorithme de Verlet est de 0,5 fs, les EFGs sont échantillonnés toutes les 100 fs. L'EFG est calculé directement par le programme CP2K [115] en utilisant la méthode de la sommation d'Ewald pour les termes à longue portée. Les fonctions de corrélations sont obtenues par application directe de l'équation 2.8. Pour vérifier que l'énergie reste constante durant chaque simulation, la température est calculée tous les pas de temps. Les températures restent constantes au cours des simulations, mais leurs valeurs sont légèrement différentes de celles souhaitées. Dans la suite, nous indiquerons les températures mesurées au cours de chaque simulation.

Résultats

Les fonctions de corrélation de l'EFG ressenti par l'ion sodium dans des verres de silicate de sodium à différentes compositions et à différentes températures sont présentées dans la figure 2.15. Pour les systèmes à basse température ($T < 1200K$), elles présentent un comportement singulier. Contrairement aux fonctions de corrélation de l'EFG vues précédemment (pour les ions dans l'eau dans la figure 2.14 et pour les ions dans des électrolytes dans la figure 2.14), ces fonctions de corrélation pour l'EFG ressenti par un

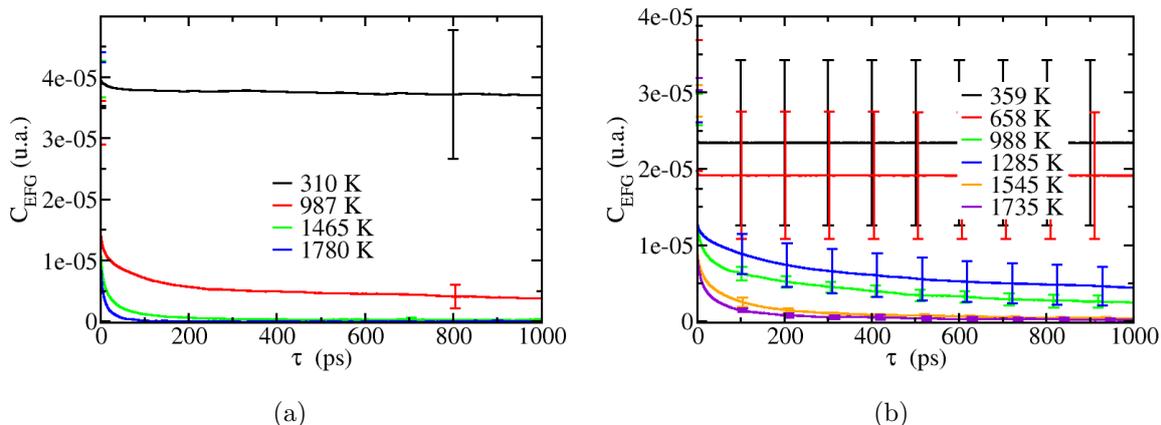


FIG. 2.15 | Fonction de corrélation temporelle $C_{EFG}(\tau)$ de l'EFG ressenti par un ion sodium dans des verres de silicate de sodium de différentes compositions (figure (a) pour la composition $NS2$ et figure (b) pour la composition $NS4$) et à différentes températures.

ion sodium ne décroissent pas vers 0 aux temps longs. Or, sachant que les fonctions de corrélation de l'EFG tendent vers :

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V}(0) \rangle = \langle \mathbf{V} \rangle^2, \quad (2.49)$$

ce résultat indique qu'une partie de l'EFG ressenti par les différents ions sodium est constant dans le temps. Ces EFGs statiques auront pour effet de modifier les fréquences de Larmor de chacun des ions sodium, provoquant ainsi une modification du spectre RMN. Cependant ils n'interviendront pas dans les fluctuations pilotant le retour à l'équilibre des spins portés par les ion sodium.

Pour estimer les temps de relaxation RMN des ions sodium, nous avons fait le choix de calculer les fonctions de corrélation de la partie fluctuante de l'EFG et leurs intégrales :

$$C_{EFG}^{\delta}(\tau) = \langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V}(0) \rangle - \langle \mathbf{V} \rangle^2, \quad (2.50)$$

$$I_{EFG}^{\delta}(\tau) = \int_0^{\tau} dt C_{EFG}^{\delta}(t). \quad (2.51)$$

Ces fonctions sont présentées dans la figure 2.16 pour les différentes compositions et différentes températures. Les fonctions $C_{EFG}^{\delta}(\tau)$ tendent désormais vers 0 aux temps longs, ce qui rend possible la convergence des fonctions $I_{EFG}^{\delta}(\tau)$ vers un plateau.

Les variances de l'EFG $\langle \mathbf{V}^2 \rangle$ ont été rassemblées dans le tableau 2.11. Ces variances sont plus grandes pour la composition $NS2$ que pour la composition $NS4$. Il est difficile de décrire une évolution significative de ces variances en fonction de la température. Les

coefficients de relaxation $J_{EFG}^{\delta}(0)$ nécessaires au calcul des temps de relaxation RMN ont été rassemblés dans le tableau 2.11. Ces coefficients de relaxation évoluent eux aussi de manière complexe en fonction de la température et de la composition. Dans le tableau 2.10, nous avons aussi indiqué la valeur moyenne de l'EFG $\langle V \rangle$ qui diminue quand la température augmente.

Dans la section 2.4.3, les coefficients de relaxation présentés dans le tableau 2.11 seront utilisés pour calculer les temps de relaxation RMN des ions sodium dans les verres sodosilicatés.

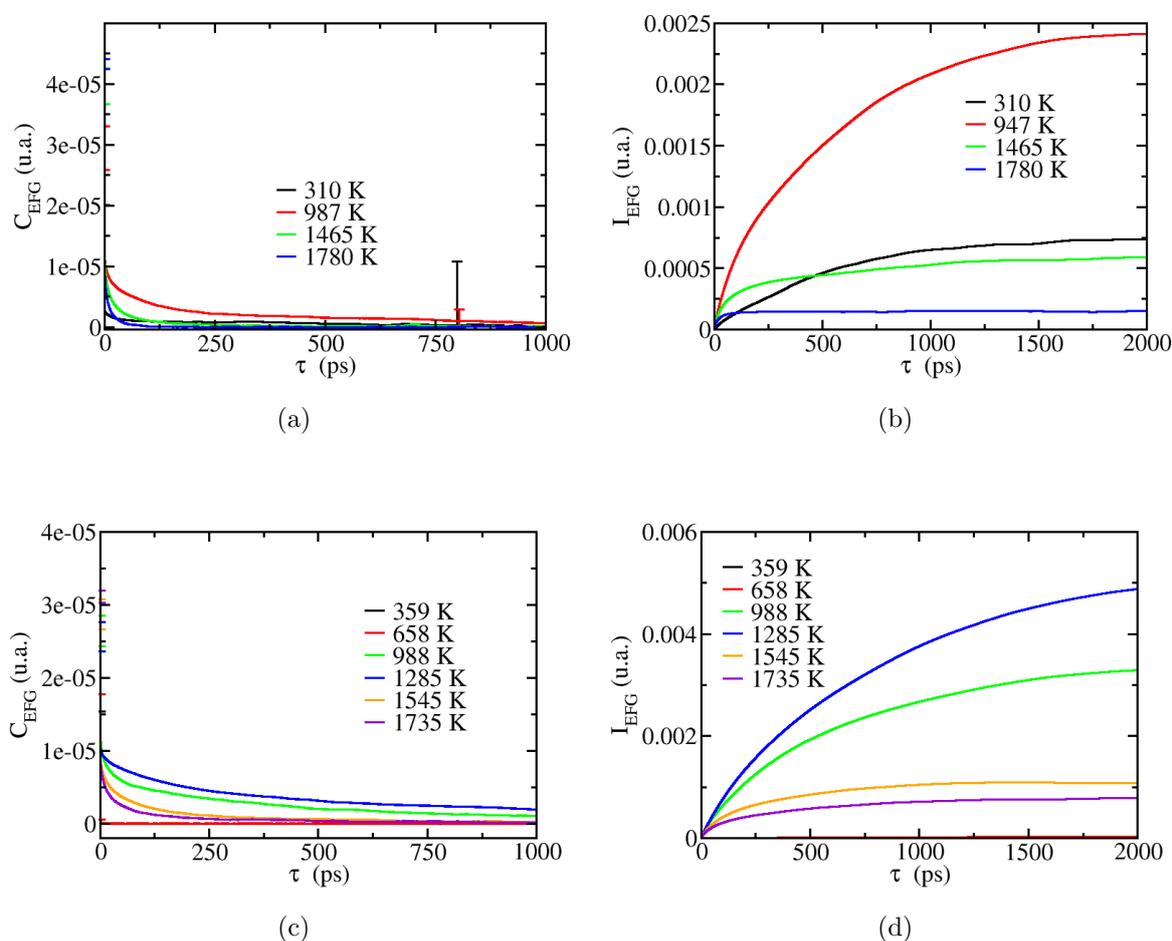


FIG. 2.16 | Fonction de corrélation temporelle $C_{EFG}^{\delta}(\tau)$, et leurs intégrales $I_{EFG}^{\delta}(\tau)$, des fluctuations de l'EFG ressenti par un ion sodium dans des verres de silicate de sodium de différentes compositions (figures (a) et (b) pour la composition NS2 et figures (c) et (d) pour la composition NS4) et à différentes températures.

Ion	Composition	Température (K)	$\langle \mathbf{V}^2 \rangle$ (10^{38} S.I.)	$J_{EFG}^\delta(0)$ (10^{27} S.I.)	$\langle \mathbf{V} \rangle$ (10^{19} S.I.)
Na ⁺	NS2	310	1290 ± 80	441	32,2 ± 17,1
		987	911 ± 30	5930	9,32 ± 6,26
		1465	1110 ± 20	1660	1,88 ± 2,97
		1780	1210 ± 60	400	0,12 ± 1,85
	NS4	359	786 ± 70	0,42	25,60 ± 17,4
		658	791 ± 60	4,40	23,1 ± 15,3
		988	778 ± 10	6400	6,30 ± 5,72
		1285	787 ± 10	9950	8,28 ± 6,02
		1545	808 ± 10	3030	2,03 ± 2,50
		1735	871 ± 5	2110	0,37 ± 1,50

TAB. 2.11 | Variance de l'EFG $\langle \mathbf{V}^2 \rangle$, coefficient de relaxation $J_{EFG}^\delta(0)$ de la fonction de corrélation réduite et moyenne thermique de l'EFG $\overline{\mathbf{V}}$ pour l'ion sodium Na⁺ dans des silicates de différentes compositions et différentes températures.

2.3 | Calcul *ab initio* du facteur de Sternheimer

Nous avons présenté dans le chapitre d'introduction l'approximation de Sternheimer qui permet d'estimer l'EFG ressenti par le noyau sans calculer la distribution électronique autour de ce dernier. Le facteur de Sternheimer qui prend en compte ces degrés de liberté électroniques est donc primordial pour pouvoir calculer les temps de relaxation RMN. Dans cette partie, nous détaillerons les calculs des facteurs de Sternheimer dans la littérature, puis nous expliquerons la méthode que nous avons utilisée pour calculer les facteurs de Sternheimer « effectifs » associés à la distribution électrostatiques des champs de forces présentés dans la partie précédente.

2.3.1 | Calcul du facteur de Sternheimer dans la littérature

Le facteur de Sternheimer est une propriété électronique « hyperfine » qui décrit la déformation du nuage électronique par une distribution de charges extérieures et l'interaction entre le quadrupôle du noyau et cette déformation. Ce phénomène a été à l'origine décrit par Sternheimer dans les années 50 [69, 116]. Dans les décennies qui ont suivi, Sternheimer *et al.* ont calculé le facteur γ_∞ en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Il utilisa en général la méthode de résolution de Hartree-Fock. Les résultats qu'il a obtenus pour les noyaux d'intérêt sont rassemblés dans le tableau 2.12. Le facteur de Sternheimer a une valeur négative pour le lithium ($\gamma_\infty = -0,263$), ce qui signifie que le nuage électronique « écran » le quadrupôle du noyau. Pour tous les autres ions, le facteur de Sternheimer est positif, on parle donc d'un phénomène d'« anti-écranage » (ou *anti-shielding* en anglais). La valeur de ce facteur augmente le long de colonne des alcalins : plus le nuage électronique est riche en électrons, plus la déformation peut être importante. Le facteur de Sternheimer du chlorure a une valeur intermédiaire entre le rubidium et le césium.

En phase condensée, les déformations du nuage électronique sont gênées stériquement par les molécules avoisinantes. Ces effets sont notamment connus pour changer la valeur de la polarisabilité, ou encore pour rendre possible l'existence de l'ion oxygène O^{2-} . Pour prendre en compte ces effets, Schmidt *et al.* ont calculé le facteur de Sternheimer avec un modèle de sphère de Watson [76]. Le nuage électronique est soumis principalement à la charge du noyau q et à un potentiel électrostatique isotrope dû à une sphère uniformément chargée, portant globalement la charge $-q$, centrée sur le noyau et de rayon égal au rayon ionique de Pauling. Les interactions provoquées par la source extérieure et le quadrupôle du noyau sont introduites perturbativement. Les résultats de Schmidt *et al.* pour les facteurs de Sternheimer sont présentés dans le tableau 2.12. Les résultats sont proches de

ceux obtenus par Sternheimer *et al.*. La valeur du magnésium est proche de celle du sodium.

À notre connaissance, aucun autre calcul de facteurs de Sternheimer n'a été présenté dans la littérature pour les ions étudiés ici. L'approximation de Sternheimer est régulièrement questionnée. Des extensions ont été proposées comme nous le verrons par la suite [62, 117–119]. Le facteur de Sternheimer peut être aussi utilisé comme un paramètre ajustable [10, 120]. Récemment, Aidas *et al.* ont remis en cause l'approximation de Sternheimer dans le cas d'un sodium dans l'eau [67]. Nous allons maintenant présenter la méthode que nous avons utilisée pour le calcul du facteur de Sternheimer.

Ions	$1 + \gamma_\infty$	
	Sternheimer <i>et al.</i>	Schmidt <i>et al.</i> [76]
Li ⁺	0,737 ^(a)	0,7445
Na ⁺	5,56 ^(a)	6,452
K ⁺	18,32 ^(a)	22,782
Rb ⁺	48,2 ^(a)	53,781
Cs ⁺	103,5 ^(b)	111,81
Mg ²⁺	NA	5,118
Cl ⁻	57,6 ^(c)	41,118

TAB. 2.12 | Facteur de Sternheimer γ_∞ calculé par Sternheimer *et al.* ((a) [121], (b) [122], (c) [123]) et par Schmidt *et al.* [76].

2.3.2 | La méthode DFT-PAW

Pour vérifier l'approximation de Sternheimer et calculer le facteur de Sternheimer γ_∞ , il faut donc calculer l'EFG total ressenti par le noyau des ions dans l'eau et dans les verres de silicates en prenant en compte explicitement les degrés de liberté électroniques, et le comparer avec l'EFG extérieur dû uniquement à la distribution de charge portée par les autres ions et molécules. Nous présentons maintenant la méthode DFT-PAW qui permet le calcul des propriétés électroniques en phase condensée.

Principe du calcul des propriétés électroniques

Contrairement à la simulation de dynamique moléculaire classique présentée précédemment, le calcul des propriétés électroniques ne se fait pas par un échantillonnage de l'espace des configurations atomiques par un champ de force, mais par le calcul très précis de la structure électronique pour une configuration atomique donnée. Les degrés de liberté électroniques doivent être traités par le formalisme de la mécanique quantique. En considérant que les interactions entre les particules à l'échelle atomique sont uniquement

de nature électrostatique, l'opérateur Hamiltonien \mathcal{H} du système complet (atomes et électrons) s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{K}_N + \mathcal{K}_e + \mathcal{V}_{NN} + \mathcal{V}_{Ne} + \mathcal{V}_{ee} \quad (2.52)$$

avec les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons :

$$\mathcal{K}_N = - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2, \quad (2.53)$$

$$\mathcal{K}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2, \quad (2.54)$$

et avec les potentiels d'interaction entre les différentes particules (noyaux-noyaux, noyaux-électrons, électrons-électrons) :

$$\mathcal{V}_{NN} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I>J}^{N,N} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.55)$$

$$\mathcal{V}_{Ne} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i}^{N,n} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.56)$$

$$\mathcal{V}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j}^{n,n} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}. \quad (2.57)$$

Dans les équations précédentes, e désigne la charge élémentaire, m_e la masse de l'électron, \mathbf{r}_i la position de l'électron i , M_I la masse du noyau I , Z_I son numéro atomique et \mathbf{R}_I sa position. La résolution complète de l'équation de Schrödinger associée à l'opérateur Hamiltonien ci-dessus est impossible. Pour permettre le calcul des propriétés électroniques, les approximations adiabatique et de Born-Oppenheimer sont à nouveau invoquées : la dynamique des électrons est découplée de celles des noyaux, les premiers ressentent l'interaction de ces derniers comme un champ extérieur. Ces approximations permettent donc de se concentrer uniquement sur la dynamique de degrés de liberté électroniques. Mais en phase condensée, il est toujours trop coûteux en terme de ressources numériques de considérer l'ensemble des électrons du système étudié. Seule une partie des électrons (les plus pertinents pour les phénomènes chimiques) est explicitement modélisée, nous verrons ci-dessous comment prendre en compte les autres électrons. L'opérateur Hamiltonien pilotant la dynamique de ces degrés de liberté électroniques modélisés s'écrit :

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{el} &= \mathcal{K}_e + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{ext} \\
&= - \sum_{i=1}^{n'} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j}^{n',n'} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} + \sum_i^{N,n} v_{ext}(\mathbf{r}_i; \{\mathbf{R}_j\})
\end{aligned} \tag{2.58}$$

où les sommes portent sur les n' électrons modélisés ($n' < n$), et où le dernier terme \mathcal{V}_{ext} correspond à l'interaction « effective » entre les électrons modélisés et les noyaux. Nous reviendrons sur ce terme par la suite. Enfin, aux températures étudiées, les électrons relaxent instantanément vers leur état d'énergie minimum. Le système électronique est donc dans son état fondamental et décrit par la fonction d'onde $|\Psi_0\rangle$ correspondant à l'énergie la plus basse E_0 dans l'équation Schrödinger indépendante du temps :

$$\mathcal{H}_{el}|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle . \tag{2.59}$$

La résolution de l'équation aux valeurs propres ci-dessus permet donc de trouver la fonction d'onde du système électronique et de calculer ses propriétés électroniques.

Méthode de résolution : la DFT Kohn-Sham

Il existe trois grandes familles de méthodes numériques pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps reliée à l'opérateur Hamiltonien décrit ci-dessus (c'est-à-dire pour déterminer la plus petite valeur propre et le vecteur propre associé) :

- les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock sont basées sur la construction de la fonction d'onde complète (poly-électronique) par diverses approximations, puis par la résolution de l'équation de Schrödinger avec cette fonction d'onde ;
- les méthodes DFT (Density Functional Theory - Théorie Fonctionnelle de la Densité) sont construites sur la densité électronique et
- les méthodes Monte-Carlo utilisent le parallèle entre l'équation de Schrödinger et l'équation de Fokker-Planck.

La méthode DFT est la plus couramment utilisée pour calculer les propriétés électroniques en phase condensée. La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur les théorèmes de Kohn et Honenberg [124]. Le premier théorème démontre l'équivalence entre le potentiel extérieur auquel les électrons sont soumis et la densité électronique du système. Le second théorème précise que cette densité électronique de l'état fondamental minimise l'énergie électronique totale. Pour trouver cette densité, il « suffit » donc de minimiser la fonctionnelle de l'énergie totale :

$$E[\rho_{el}] = K[\rho_{el}] + E_{e-e}[\rho_{el}] + E_{ext}[\rho_{el}] , \tag{2.60}$$

où les différents termes correspondent aux fonctionnelles des termes du Hamiltonien électronique : l'énergie cinétique $K[\rho_{el}]$, le potentiel d'interaction entre les électrons $E_{e-e}[\rho_{el}]$ et le potentiel d'interaction extérieur $E_{ext}[\rho_{el}]$. L'avantage considérable de la DFT est donc de travailler avec la densité électronique ρ_{el} (une fonction réelle à un corps), plutôt qu'avec la fonction d'onde complète (une fonction complexe à n' corps). Outre le fait que cette méthode ne permet pas d'accéder aux propriétés à deux corps, le désavantage de cette méthode est l'absence d'expression exacte pour ces fonctionnelles. Elles ne sont connues exactement que pour le terme extérieur $E_{ext}[\rho_{el}]$ et pour une partie du terme d'interaction entre électrons.

La méthode Kohn-Sham permet d'utiliser en pratique la DFT [125]. Les théorèmes de Kohn et Hohenberg ne donnant aucune prescription sur la fonction d'onde, cette liberté est utilisée pour construire un système électronique fictif, sans interaction, mais avec la même densité que le système réel. Ainsi, le problème de plusieurs électrons en interaction mais dont le Hamiltonien est connu est remplacé par un problème à un électron mais soumis à un potentiel effectif inconnu. Par une méthode de résolution itérative, les équations de Kohn-Sham permettent de trouver ce potentiel effectif inconnu et les fonctions d'onde mono-électroniques associées : les orbitales Kohn-Sham Ψ_i^{KS} . Connaissant ces orbitales, nous pouvons calculer la densité électronique :

$$\rho_{el}(\mathbf{r}) = \sum_{i \in occ} |\Psi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.61)$$

où la somme porte sur toutes les orbitales occupées.

Symétries et construction des orbitales Kohn-Sham

La résolution itérative des équations Kohn-Sham repose sur des méthodes algébriques, ce qui signifie que les orbitales Kohn-Sham sont décrites comme une combinaison linéaire de fonctions plus simples :

$$\Psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha}^M c_{i\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (2.62)$$

Les coefficients $c_{i\alpha}$ décrivent donc exactement l'orbitale Ψ_i dans la base des fonctions $\{\phi_{\alpha}\}$ de dimension M . Pour simplifier les calculs, ces fonctions de base sont en général constituées à partir des symétries du problème. Dans le cas des systèmes moléculaires isolés (ou clusters), les fonctions de bases sont les orbitales atomiques centrées sur les différents noyaux et sont donc localisées spatialement. Dans les systèmes que nous étudions ici, les conditions aux limites périodiques entraînent la périodicité du potentiel extérieur auquel sont soumis les électrons : $\mathcal{V}_{ext}(\mathbf{r}) = \mathcal{V}_{ext}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$, avec \mathbf{a}_i un vecteur décrivant la boîte de simulation ($i = 1,2,3$). Nous introduisons les trois vecteurs de base de l'espace réciproque

$\{\mathbf{b}_i\}$ ($i = 1,2,3$), qui vérifient les relations $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ et qui définissent la première zone de Brillouin. Pour ce type de symétrie translationnelle, le théorème de Bloch [126] précise la forme la plus générale des fonctions d'onde solution des équations de Schrödinger :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) . \quad (2.63)$$

C'est le produit d'une onde plane $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ et d'une fonction périodique de même période que le potentiel $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$. La probabilité de présence $|\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$ a donc la même périodicité que le potentiel. Cette décomposition est unique si le vecteur \mathbf{k} appartient à la première zone de Brillouin. Par décomposition en série de Fourier, on peut finalement écrire les fonctions d'onde :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} . \quad (2.64)$$

Dans l'équation ci-dessus, la somme se fait sur les vecteurs \mathbf{G} du réseau réciproque, $\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3$, où les n_i sont des entiers . Les fonctions de base $\{\phi_{\alpha}\}$ adaptées aux conditions aux limites périodiques sont donc les ondes planes : $\{\phi_{\alpha}\} = \{e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}\}$. Mais cette base étant de taille infinie, des restrictions seront donc utilisées pour permettre le calcul numérique. Tout d'abord la première zone de Brillouin à laquelle appartiennent les vecteurs \mathbf{k} sera discrétisée. La grille d'échantillonnage dépend des symétries et de la taille du système. Nous discuterons par la suite de nos choix de grille de points- k .

Ensuite, il faut aussi restreindre la somme infinie portant sur les vecteurs de l'espace réciproque \mathbf{G} . Aux grandes valeurs de $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$, les coefficients de la série de Fourier $C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ deviennent très faibles et peuvent donc être négligés. Pour arrêter cette sommation, une énergie cinétique maximale est donc imposée E_{cut}^{wfc} . Pour $\mathbf{k} = 0$, cette condition s'écrit :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{G}|^2 < E_{cut}^{wfc} . \quad (2.65)$$

Ce paramètre permet de choisir simplement la taille de la base d'onde plane et d'optimiser cette base pour trouver un compromis entre le temps de calcul et la précision que l'on désire obtenir sur les propriétés électroniques. En conclusion, pour tout calcul électronique en ondes planes, il faut donc observer la convergence des propriétés étudiées en fonction de ces deux paramètres : l'échantillonnage de la grille des points- k et l'énergie de coupure E_{cut}^{wfc} .

Dans cette étude, nous avons utilisé le programme de simulation Quantum-ESPRESSO [127] pour réaliser le calcul de la densité électronique par la méthode de Kohn-Sham et en utilisant une base d'ondes planes.

Potentiel d'interaction inter-électronique : choix de la fonctionnelle

Maintenant que nous avons discuté de la description mathématique des degrés de liberté électroniques et de la manière de résoudre l'équation de Schrödinger, il faut décrire les différents termes dans le potentiel d'interaction. La méthode Kohn-Sham permet de décomposer les termes d'énergie cinétique $K[\rho_{el}]$ et d'interaction électrons-électrons $E_{e-e}[\rho_{el}]$ ainsi :

$$K[\rho_{el}] + E_{e-e}[\rho_{el}] = K_{SI}[\rho_{el}] + E_{Coul}[\rho_{el}] + E_{XC}[\rho_{el}] . \quad (2.66)$$

Dans le membre de droite, le premier terme est la fonctionnelle d'énergie cinétique des électrons sans interaction du système fictif, le deuxième terme est la fonctionnelle d'interaction électrons-électrons « classique », c'est-à-dire sans prendre en compte la nature fermionique de l'électron et le principe de répulsion de Pauli. Ce terme classique est appelé le terme d'interaction coulombienne. Ces deux premières fonctionnelles sont connues explicitement. Enfin le dernier terme, appelé la fonctionnelle d'échange et de corrélation, contient « le reste », tout ce qu'on ne connaît pas explicitement.

Il existe désormais dans la littérature un très grand nombre d'approximations pour cette fonctionnelle d'échange et de corrélation. Parmi les grandes familles d'approximation, les fonctionnelles du type LDA (Local Density Approximation) décrivent le système réel par un gaz d'électron localement homogène, les fonctionnelles du type GGA (Generalized Gradient Approximation) prennent aussi en compte le gradient local de la densité et enfin les fonctionnelles hybrides font appel aux calculs de type Hartree-Fock pour une meilleure description du terme d'échange.

Nous utiliserons dans nos travaux la fonctionnelle PBE (du nom de ses concepteurs Perdew, Burke et Ernzerhof) [128], qui est d'usage courant en physique du solide et de la matière condensée. Cette fonctionnelle de type GGA vérifie des propriétés fondamentales sans aucun paramètre ajustable.

Potentiel d'interaction « extérieur » : approche pseudo-potentiel

Enfin, nous devons décrire le potentiel d'interaction extérieur, c'est-à-dire l'interaction entre les électrons modélisés et les particules vues comme extérieures : les noyaux et les autres électrons. En effet, prendre en compte l'ensemble des électrons en phase condensée serait trop coûteux en temps de calcul et seuls les électrons de valence, c'est-à-dire les électrons les plus éloignés du noyau et qui participent aux propriétés chimiques, sont modélisés. Une première approche consiste à considérer que les électrons de cœur, les plus proches du noyau, sont gelés. Les électrons de valence voient alors une charge nucléaire écrantée par ses électrons de cœur.

Cependant, dans le cas d'un système décrit par des ondes planes, le potentiel coulombien en $1/r$, qui apparaît même pour une charge nucléaire écrantée, et la contrainte d'orthonormalité entre les fonctions d'onde sont la cause d'une oscillation très rapide de la fonction d'onde à proximité du noyau. Pour décrire simultanément les variations lentes de la fonction d'onde loin des noyaux, et très rapides proches des noyaux, il faudrait avoir un très grand nombre de fonctions dans la base d'ondes planes (de l'ordre de 10^5 par atome). L'approche « pseudo-potential » consiste à remplacer le potentiel en $1/r$ par un potentiel plus « doux », dont les fonctions d'onde associées (ou pseudo-fonctions d'onde) nécessiteront un nombre moins élevé d'ondes planes pour être décrites.

Il existe de nombreux critères et différentes méthodologies pour la construction des pseudo-potentiels. Les deux grandes familles sont les potentiels « Norm-Conserving » et les potentiels « Ultrasoft ». Pour ces pseudo-potentiels, un rayon de coupure est introduit : au-delà de ce rayon de coupure, le pseudo-potential est égal au potentiel « tout-électron » ; en-deçà, dans la région de cœur, les pseudo-fonctions d'onde sont sans nœud. Les potentiels « Norm-Conserving » imposent aux pseudo-fonctions d'onde et aux fonctions d'onde « tout-électron » de porter la même charge dans la région de cœur. Les potentiels « Ultrasoft » lèvent cette contrainte, ce qui permet de réduire le nombre d'ondes planes nécessaires pour le calcul des propriétés électroniques. Mais, pour maintenir la conservation de la charge, des fonctions d'onde très localisées sont donc ajoutées dans la région de cœur. Ces fonctions localisées nécessitent beaucoup d'ondes planes pour être décrites. Une deuxième énergie de coupure E_{cut}^p est donc introduite, pour permettre de reproduire la densité dans la région de cœur. Ce paramètre doit être déterminé pour calculer les propriétés électroniques. Lors de nos travaux, nous avons utilisé les pseudo-potentiels « Ultrasoft » fournis par le programme de simulation Quantum-ESPRESSO [129].

Calcul des propriétés tout-électron : la méthode PAW

Grâce à l'approche pseudo-potential présentée précédemment, le calcul des propriétés chimiques et structurales des phases condensées est possible, car ces propriétés sont principalement dues aux électrons de valence. Mais pour les propriétés plus fines qui dépendent de la structure électronique proche du noyau, l'approche pseudo-potential est insuffisante. En effet, la structure des électrons de cœur est indispensable pour les calculer. C'est en particulier le cas pour le calcul de l'EFG ressenti par le noyaux des ions.

La méthode PAW (Projector Augmented Wave) permet de reconstruire la réponse tout électron à partir d'un calcul fait avec l'approche pseudo-potential [130–132]. Cette méthode utilise un opérateur linéaire \mathcal{T} qui transforme les fonctions correspondant au pseudo-potential $|\tilde{\Psi}\rangle$ en fonction tout-électron $|\Psi\rangle$:

$$|\Psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Psi}\rangle \quad (2.67)$$

avec

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_{\mathbf{R},n} \left[|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle - |\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle \right] \langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n} |, \quad (2.68)$$

où la somme porte sur les différents noyaux, indiqués par leur site \mathbf{R} et sur les différents moments angulaires indicés par n . $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$ et $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$ sont respectivement les fonctions d'onde tout-électron utilisées pour calculer le pseudo-potentiel (donc pour un atome isolé) et les fonctions d'onde issue du calcul avec ce pseudo-potentiel. Les projecteurs $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n} |$ sont la base duale des fonctions d'onde $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$: $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n} | \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle = \delta_{\mathbf{R},n}$. L'opérateur \mathcal{T} permet donc de retrancher la contribution due au pseudo-potentiel et de la remplacer par des fonctions d'onde radiales tout-électron. La fonction d'onde tout-électron est celle qui a permis de construire le pseudo-potentiel, elle ne dépend pas de l'environnement chimique. Malgré cette approximation, cette technique est très utile pour calculer des interactions fines entre les noyaux et leur environnement, notamment l'EFG ressenti par le noyau [133]. Dans ce formalisme, l'EFG sera calculé par :

$$\mathbf{V} = \langle \Psi_0 | \mathbf{V} | \Psi_0 \rangle \quad (2.69)$$

$$= \langle \tilde{\Psi}_0 | {}^t \mathcal{T} \mathbf{V} \mathcal{T} | \tilde{\Psi}_0 \rangle \quad (2.70)$$

$$= \langle \tilde{\Psi}_0 | \tilde{\mathbf{V}} | \tilde{\Psi}_0 \rangle, \quad (2.71)$$

où $\tilde{\mathbf{V}}$ désigne le pseudo-opérateur EFG qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde. Celui-ci s'écrit :

$$\tilde{\mathbf{V}} = \mathbf{V} + \sum_{\mathbf{R},n,m} |\tilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle \left[\langle \phi_{\mathbf{R},n} | \mathbf{V} | \phi_{\mathbf{R},m}\rangle - \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n} | \mathbf{V} | \tilde{\phi}_{\mathbf{R},m}\rangle \right] \langle \tilde{p}_{\mathbf{R},m} |. \quad (2.72)$$

Cette méthode peut être utilisée pour calculer d'autres grandeurs RMN (comme le déplacement chimique), mais elle doit être étendue à un système soumis à un champ magnétique : il s'agit de la méthode GIPAW (Gauge Including Projector Wave) [134] .

Conclusion sur le calcul de l'EFG

Nous venons de décrire la méthode DFT-PAW pour le calcul des propriétés électroniques en prenant en compte l'ensemble des électrons. Bien que dite « ab initio », cette méthode repose sur un certain nombre d'approximations et de paramètres associés. De l'équation de Schrödinger associée à l'opérateur Hamiltonien (2.52) à l'expression de l'EFG (2.71), différentes étapes ont été franchies. Certaines d'entre elles ne sont que des réécritures des équations et restent donc exactes : la méthode Kohn-Sham et le choix de la base d'ondes planes. Mais différentes approximations ont été effectuées : le choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, le choix des paramètres qui limitent la base d'ondes planes : l'énergie de coupure des ondes planes E_{cut}^{wfc} et le nombre de points- k et en-

fin le choix des pseudo-potentiels et du paramètre de l'énergie de coupure de la densité E_{cut}^ρ .

Nous allons maintenant présenter nos résultats pour le calcul du gradient du champ ressenti par les ions dans l'eau et dans les verres de silicate de sodium.

2.3.3 | Facteur de Sternheimer pour les ions dans l'eau

Choix des paramètres

Nous venons de discuter les différentes approximations nécessaires au calcul de l'EFG par la méthode DFT-PAW. Pour les ions dans l'eau, les valeurs de l'énergie de coupure des ondes planes E_{cut}^{wfc} et de l'énergie de coupure de la densité E_{cut}^ρ ont été déterminées pour permettre le meilleur compromis entre un temps de calcul raisonnable et la justesse dans le calcul de la fonction d'onde par la méthode DFT-PAW. Pour déterminer ces paramètres, nous effectuons les calculs pour une configuration contenant un ion et 63 molécules d'eau dans une boîte cubique de côté $L = 12,428 \text{ \AA}$. Nous utilisons la fonctionnelle PBE [128], les pseudo-potentiels fournis par le logiciel QE-GIPAW [129] et l'échantillonnage de la grille des points- k est limitée à un seul point, le point Γ ($\mathbf{k} = (0,0,0)$).

Dans un premier temps, nous avons fixé l'énergie de coupure de la densité E_{cut}^ρ à 400 Ry et calculé pour chaque ion les 6 composantes de l'EFG pour différentes valeurs de E_{cut}^{wfc} (20, 40, 60, 80, 100 et 120 Ry). Les résultats sont présentés dans la figure 2.17. Pour le lithium, le sodium, le potassium et le magnésium, les différentes composantes de l'EFG atteignent un plateau à partir de $E_{cut}^{wfc} = 60$ Ry. Pour réaliser un compromis entre justesse et temps de calcul, nous avons choisi la valeur : $E_{cut}^{wfc} = 80$ Ry.

Dans un second temps, considérant seulement l'ion sodium Na^+ , nous avons fixé $E_{cut}^{wfc} = 80$ Ry, limité la grille de points- k au point Γ fait varier E_{cut}^ρ de 200 à 1200 Ry. Les résultats, présentés dans la figure 2.18 indiquent que ce paramètre influe peu dans le calcul de l'EFG. Au final, les paramètres choisis pour le calcul de l'EFG pour les ions dans l'eau par la méthode DFT-PAW sont rassemblés dans le tableau 2.13.

Détails des simulations

Le calcul de l'EFG par la méthode DFT-PAW ressenti par les ions et de l'EFG issu de la distribution de charges classique a été fait pour 100 configurations. Pour chaque ion aqueux, les 100 configurations sont extraites de trajectoires issues de simulations moléculaires classiques réalisées avec le programme CP2K [115]. Pour chacune de ces simulations, le système se compose d'un ion et de 63 molécules d'eau dans une boîte cubique de côté $L = 12,428 \text{ \AA}$. Pour chaque système, cinq trajectoires indépendantes de 40 ps ont été réalisées en utilisant le champ de force PIM. Le pas de temps de l'algorithme

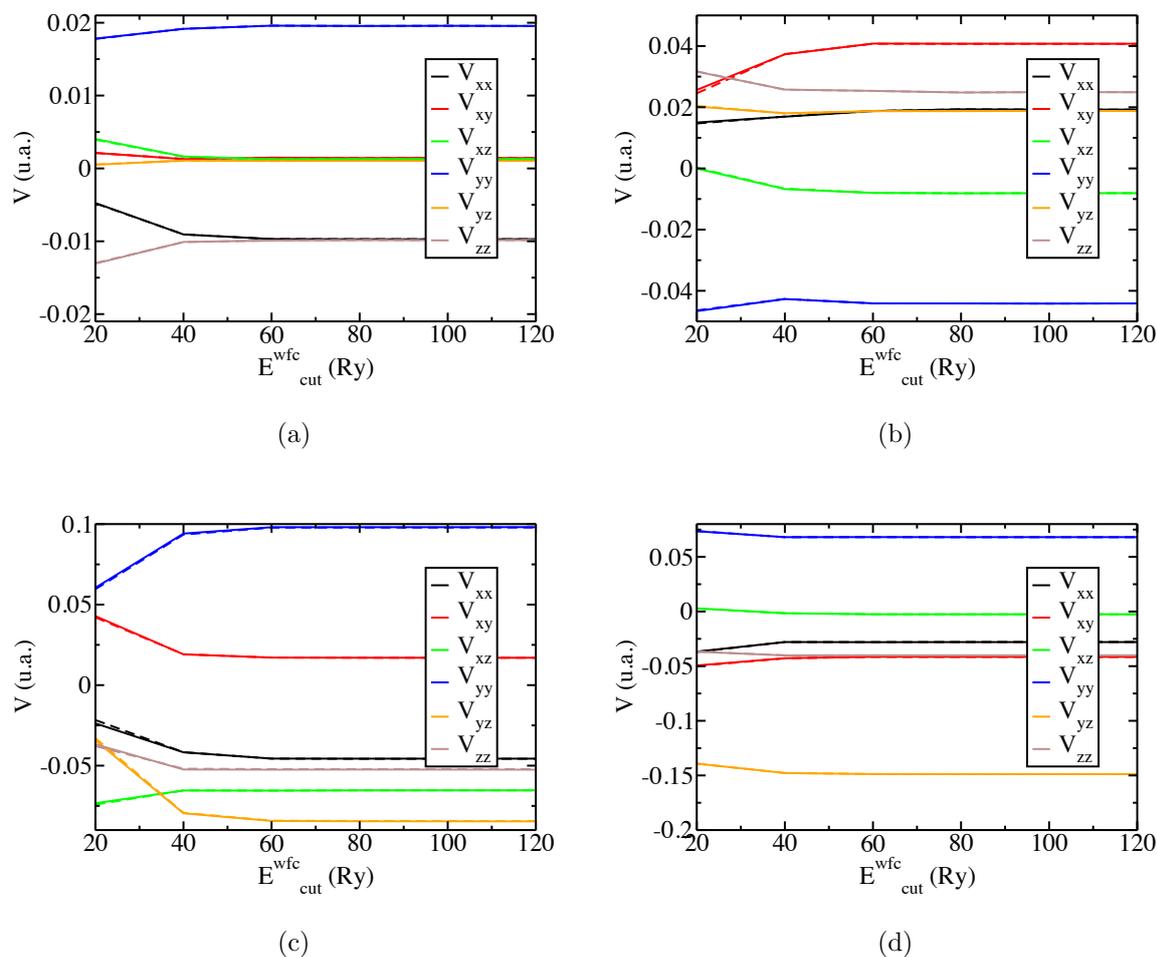


FIG. 2.17 | Valeurs des six composantes cartésiennes de l'EFG (en unités atomiques) ressenti par un ion entouré de 63 molécules d'eau, en fonction de l'énergie de coupe de la fonction d'onde E_{cut}^{wfc} , pour une valeur d'énergie de coupe de la densité E_{cut}^{ρ} fixé à 400 Ry . Pour chaque ion, une seule configuration a été étudiée. Les différents ions sont : (a) lithium, (b) sodium, (c) potassium et (d) magnésium.

Ions	E_{cut}^{wfc} Ry	E_{cut}^{ρ} Ry
Li ⁺	80	400
Na ⁺	80	400
K ⁺	80	400
Mg ²⁺	80	400

TAB. 2.13 | Paramètres choisis pour le calcul par la méthode DFT-PAW du gradient du champ électrique ressenti par un ion entouré de 63 molécules d'eau. La conversion en unités du système international est donnée en annexe A.

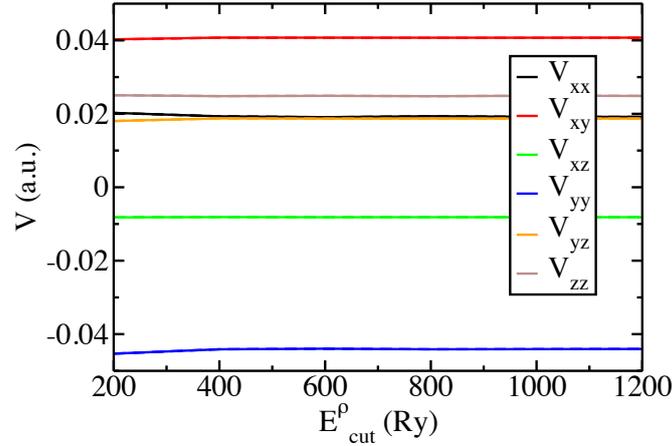


FIG. 2.18 | Valeurs des six composantes cartésiennes de l'EFG (en unités atomiques) ressenti par un sodium entouré de 63 molécules d'eau, en fonction de l'énergie de coupure de la densité E_{cut}^{ρ} , pour une valeur d'énergie de coupure de la fonction d'onde E_{cut}^{wfc} fixé à 80 Ry. E_{cut}^{ρ} n'influe pas sur le calcul de l'EFG.

de Verlet est de 1 fs, les configurations et les EFG sont échantillonnés toutes les 2 ps. Entre chaque simulation, le système est chauffé à 1000 K pendant 200 ps, puis équilibré à 298 K pendant 200 ps. Cette procédure dite de « recuit simulé » permet de parvenir à des configurations décorrélatées de la trajectoire précédente. Dans ces deux cas, le système est modélisé dans l'ensemble NVT par l'algorithme de Nosé-Hoover avec un thermostat de 1 ps.

Pour chaque configuration extraite, l'EFG est calculé en utilisant la méthode DFT-PAW, avec les programmes de simulation Quantum Espresso et QE-GIPAW pour les ions lithium, sodium, potassium et magnésium, et avec le programme de simulation VASP [135–138] pour les ions rubidium, césium et chlorure, en collaboration avec Thibault Charpentier. La fonctionnelle utilisée pour la DFT est PBE [128], les pseudopotentiels sont ceux fournis par le logiciel QE-GIPAW [129] ou ceux fournis par le logiciel VASP [131, 139]. Les calculs sont fait à partir du seul point Γ . L'énergie de coupure de la fonction d'onde E_{cut}^{wfc} et de la densité E_{cut}^{ρ} sont indiqués dans le tableau 2.13 pour les ions lithium, sodium, potassium et magnésium. Pour les ions rubidium, césium et chlorure : $E_{cut}^{wfc} = 550$ Ry.

Résultats

Dans la figure 2.19, nous présentons les composantes cartésiennes de l'EFG \mathbf{V}^{AI} ressenti par l'ion, calculées par la méthode DFT-PAW pour chaque configuration, en fonction des composantes cartésiennes de l'EFG calculées à partir de la distribution de charges et de dipôles du champ de force PIM \mathbf{V}^{PIM} . Il apparaît clairement une corrélation linéaire entre

ces deux observables : $\mathbf{V}^{AI} \propto \mathbf{V}^{PIM}$. L'EFG ab initio \mathbf{V}^{AI} prends en compte l'ensemble de la densité de charge autour du noyau de l'ion, notamment la densité de charge électronique, et sera noté $\mathbf{V}^{AI,tot}$, où l'exposant « tot » précise bien son caractère total. A contrario, l'EFG \mathbf{V}^{PIM} est calculé uniquement à partir de la distribution de charges et de dipôles portée par les molécules de solvant (décrite classiquement), il correspond donc à une distribution de charges extérieure et sera noté $\mathbf{V}^{PIM,ext}$. La relation $\mathbf{V}^{AI,tot} \propto \mathbf{V}^{PIM,ext}$ ressemble à l'approximation de Sternheimer, mais nous ne comparons pas ici l'EFG total ressenti par l'ion $\mathbf{V}^{AI,tot}$ avec l'EFG dû uniquement aux molécules d'eau $\mathbf{V}^{AI,ext}$, mais bien l'EFG total $\mathbf{V}^{AI,tot}$ avec l'EFG dû aux molécules d'eau du champ de force PIM $\mathbf{V}^{PIM,ext}$. La relation entre les EFG extérieurs ($\mathbf{V}^{AI,ext}$ et $\mathbf{V}^{PIM,ext}$) est inconnue. Néanmoins, par analogie avec la relation de Sternheimer, nous écrivons :

$$\mathbf{V}^{AI,tot} \simeq (1 + \gamma_{eff}^{PIM}) \mathbf{V}^{PIM,ext} , \quad (2.73)$$

où un coefficient de Sternheimer « effectif » γ_{eff}^{PIM} a été introduit. La pente des droites obtenues par régression linéaire des nuages de points de la figure 2.19 permet de trouver γ_{eff}^{PIM} pour les différents ions. Une fois γ_{eff}^{PIM} connu, nous pouvons définir l'EFG total ressenti par le noyau en combinant le modèle PIM et la relation effective obtenue ci-dessus :

$$\mathbf{V}^{PIM,tot} \equiv (1 + \gamma_{eff}^{PIM}) \mathbf{V}^{PIM,ext} . \quad (2.74)$$

Les différentes valeurs de γ_{eff}^{PIM} que nous avons obtenues sont rassemblées dans le tableau 2.14, avec l'erreur relative entre les EFG $\mathbf{V}^{AI,tot}$ et $\mathbf{V}^{PIM,tot}$ pour chaque configuration :

$$\sigma(\mathbf{V}) = \sqrt{\frac{\langle \delta \mathbf{V}^2 \rangle}{\langle \mathbf{V}^2 \rangle}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |V_i^{AI,tot} - V_i^{PIM,tot}|^2}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |V_i^{AI,tot}|^2}} , \quad (2.75)$$

où la somme porte sur les six composantes cartésiennes des EFG issues des 100 configurations ($N = 600$). Le facteur de Sternheimer effectif augmente de l'ion lithium Li^+ à l'ion potassium K^+ , et diminue du sodium Na^+ au magnésium Mg^{2+} . Ce comportement est lié à la polarisabilité du nuage électronique : plus celui-ci est grand, plus il est déformable et plus le facteur de Sternheimer effectif est grand. Par rapport à la littérature [76], nous ne pouvons pas directement comparer le facteur de Sternheimer exact γ_∞ et ce facteur de Sternheimer effectif γ_{eff} , notons cependant que la pente $(1 + \gamma_{eff})$ diffère d'un facteur 1,5 – 1,9 avec $(1 + \gamma_\infty)$. Les valeurs de γ_{eff} sont donc du même ordre de grandeur. Bien que l'EFG prédit par l'équation 2.74 ne soit pas quantitatif pour chaque configuration, l'erreur estimée par l'équation ci-dessus est raisonnable (de l'ordre de 30 %), d'autant plus que cette erreur relative est principalement dominée par les petites valeurs de l'EFG total, pour lesquelles l'erreur relative est importante, mais l'erreur absolue est très faible. Le facteur de Sternheimer effectif obtenu est quant à lui estimé avec une assez bonne précision (l'erreur est de l'ordre de quelques pourcents). À partir de ces 100 configurations,

nous avons calculé la variance des EFG $\mathbf{V}^{AI,tot}$ et $\mathbf{V}^{PIM,tot}$ (issu de l'équation 2.74). Ces valeurs sont données dans le tableau 2.15. L'accord entre la variance des EFG calculés par les deux méthodes est plutôt bon.

Ces résultats valident ainsi le calcul des propriétés de l'EFG ressenti par l'ion par la combinaison d'un champ de force classique pour calculer la trajectoire et l'EFG extérieur et de simulations ab initio pour ajuster l'EFG classique à sa valeur exacte. Grâce à cette approche, nous pourrions calculer les fluctuations et les fonctions de corrélation de l'EFG total ressenti par les noyaux des ions, en utilisant des trajectoires issues d'un champ de force classique et en utilisant les facteurs de Sternheimer effectifs :

$$\langle \mathbf{V}^{PIM,tot}(t) \mathbf{V}^{PIM,tot} \rangle = (1 + \gamma_{eff}^{PIM})^2 \langle \mathbf{V}^{PIM,ext}(t) \mathbf{V}^{PIM,ext} \rangle . \quad (2.76)$$

Ceci constitue un premier résultat important de nos travaux. Nous allons maintenant discuter les différents éléments qui peuvent jouer sur la valeur du facteur de Sternheimer. Tout d'abord, nous étudierons le rôle des dipôles électroniques fluctuants, et en particulier les effets à courte portée spécifiques au modèle PIME. Nous étudierons aussi les effets de l'environnement autour de l'ion, la possibilité d'étendre l'approximation de Sternheimer. Nous présenterons aussi les facteurs de Sternheimer effectifs pour le champ de force de Dang *et al.* qui nous permettront de calculer les temps de relaxation issues de ces champs de force pour les comparer avec ceux issus du modèle PIME.

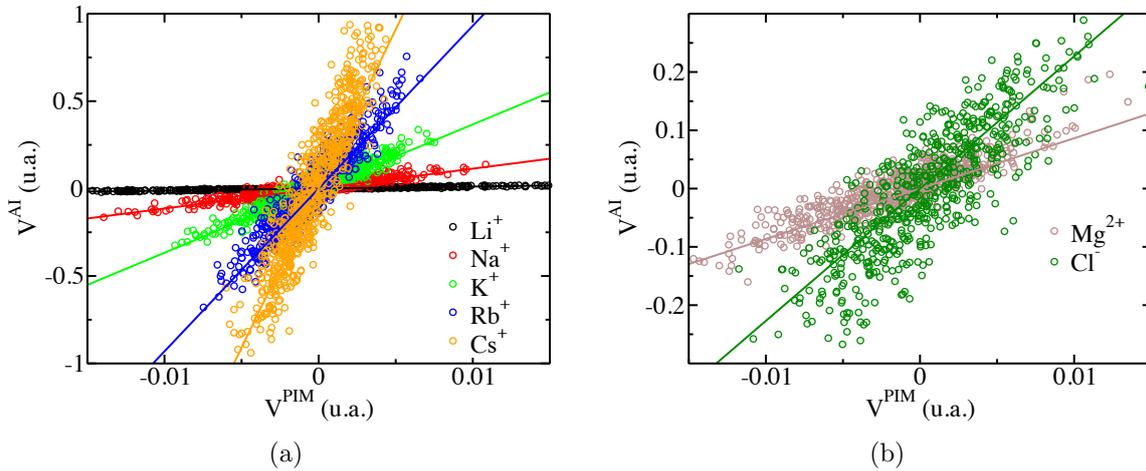


FIG. 2.19 | $\mathbf{V}^{AI,tot}$ vs $\mathbf{V}^{PIM,ext}$. Pour chaque ion, les six composantes cartésiennes de l'EFG (en unités atomiques) sont reportées pour 100 configurations avec un ion et 63 molécules d'eau. La relation linéaire entre ces deux EFG permet de définir $\mathbf{V}^{PIM,tot}$ par la relation 2.74.

Ions	$1 + \gamma_{eff}^{PIM}$	σ (V)
Li ⁺	1,17 ± 0,01	0,29
Na ⁺	11,4 ± 0,22	0,42
K ⁺	36,7 ± 0,51	0,32
Rb ⁺	93,1 ± 1,5	0,37
Cs ⁺	182 ± 3,3	0,43
Cl ⁻	22,7 ± 0,59	0,54
Mg ²⁺	8,64 ± 0,21	0,50

TAB. 2.14 | Facteur de Sternheimer effectif γ_{eff}^{PIM} calculé pour le champ de force PIM et erreur relative σ (V) entre l'EFG *ab initio* $\mathbf{V}^{AI,tot}$ et l'EFG corrigé $\mathbf{V}^{PIM,tot}$ pour chaque configuration (voir l'équation 2.75).

Ions	$\langle (\mathbf{V}^{AI,tot})^2 \rangle$ (10 ³⁸ S.I.)	$\langle (\mathbf{V}^{PIM,tot})^2 \rangle$ (10 ³⁸ S.I.)
Li ⁺	630 ± 140	570 ± 140
Na ⁺	170 ± 20	140 ± 20
K ⁺	93 ± 7	83 ± 7
Mg ²⁺	160 ± 30	120 ± 14

TAB. 2.15 | Variance des EFG $\mathbf{V}^{AI,tot}$ et $\mathbf{V}^{PIM,tot}$ obtenue à partir de 100 configurations extraites des trajectoires classiques. Les résultats sont donnés en unités atomiques.

Rôle des dipôles fluctuants

Une des particularités du champ de force PIM est la présence d'un dipôle ponctuel fluctuant porté par chaque molécule d'eau. Ces dipôles représentent les fluctuations du nuage électronique dues à son environnement et sont la source d'un potentiel électrostatique, d'un champ électrique et d'un EFG ressentis par le noyau. Pour déterminer l'importance de ces dipôles dans le calcul de l'EFG, du facteur de Sternheimer effectif et de la validité de la relation 2.74, nous avons calculé l'EFG issu uniquement de la distribution de charges (c'est-à-dire sans prendre en compte les dipôles induits) du modèle PIM, $\mathbf{V}^{PCM,ext}$ (PCM pour Point Charge Model), pour les configurations que nous avons extraites. Dans la figure 2.20, nous présentons les six composantes cartésiennes de l'EFG calculées de manière *ab initio* (en utilisant la méthode DFT-PAW) pour chaque configuration, en fonction des composantes cartésiennes de l'EFG calculées uniquement à partir de la distribution de charge du modèle PIM. Nous voyons qu'il existe là encore une relation linéaire entre l'EFG total *ab initio* $\mathbf{V}^{AI,tot}$, et l'EFG issu de la distribution de charges $\mathbf{V}^{PCM,ext}$. La présence des dipôles électroniques ne semble donc pas jouer un rôle dans la proportionnalité entre $\mathbf{V}^{AI,tot}$ et $\mathbf{V}^{PCM,ext}$. Cette relation permet de définir un autre facteur de Sternheimer effectif γ_{eff}^{PCM} , et de définir l'EFG total issu de la seule distribution de charge :

$$\mathbf{V}^{PCM,tot} \equiv (1 + \gamma_{eff}^{PCM}) \mathbf{V}^{PCM,ext} . \quad (2.77)$$

Nous avons rassemblé dans le tableau 2.16 les valeurs du facteur effectif de Sternheimer γ_{eff}^{PCM} , ainsi que l'erreur relative entre l'EFG $\mathbf{V}^{PCM,tot}$ calculé par l'équation 2.77 et l'EFG *ab initio* $\mathbf{V}^{AI,tot}$. Pour l'ensemble des ions étudiés, le facteur de Sternheimer effectif dans ce cas γ_{eff}^{PCM} est plus grand que le facteur de Sternheimer effectif en présence de dipôle γ_{eff} , le cas le plus marquant étant pour le magnésium, où sa valeur est deux fois plus grande. Ceci signifie que l'EFG $\mathbf{V}^{PIM,ext}$ est plus proche de l'EFG total que ne l'est l'EFG $\mathbf{V}^{PCM,ext}$: $\mathbf{V}^{AI,tot} > \mathbf{V}^{PIM,ext} > \mathbf{V}^{PCM,ext}$. Les dipôles induits portés par les molécules d'eau permettent donc de mieux reproduire la densité de charge réelle autour de l'ion et donc les propriétés électrostatiques ressenties par son noyau. De plus, la relation linéaire entre $\mathbf{V}^{AI,tot}$ et $\mathbf{V}^{PIM,ext}$ d'une part et $\mathbf{V}^{AI,tot}$ et $\mathbf{V}^{PCM,ext}$ d'autre part signifie que la part de $\mathbf{V}^{PIM,ext}$ uniquement due aux dipôles induits (notée $\mathbf{V}^{DIP,ext}$) est linéairement reliée à $\mathbf{V}^{PCM,ext}$:

$$\mathbf{V}^{DIP,ext} = (\mathbf{V}^{PIM,ext} - \mathbf{V}^{PCM,ext}) \propto \mathbf{V}^{PCM,ext} . \quad (2.78)$$

Cette relation est assez analogue au résultat de Sternheimer. Partant d'une distribution de charges fixée autour du noyau (ici les charges ponctuelles portées par les molécules d'eau), un premier EFG peut être calculé. Cette distribution permet aussi de calculer une distribution de charges induite (ici les dipôles induits) et l'EFG issu de cette distribution induite. L'approximation de Sternheimer stipule donc que l'EFG issue de la distribution induite est proportionnelle à l'EFG issue de la distribution de charges.

Nous pouvons définir l'erreur relative entre les EFG $\mathbf{V}^{AI,tot}$ et $\mathbf{V}^{PCM,tot}$ pour chaque configuration :

$$\sigma^{PCM}(\mathbf{V}) = \sqrt{\frac{\langle \delta \mathbf{V}^2 \rangle}{\langle \mathbf{V}^2 \rangle}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |V_i^{AI,tot} - V_i^{PCM,tot}|^2}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |V_i^{AI,tot}|^2}} , \quad (2.79)$$

Les erreurs relatives obtenues pour les différents ions sont rassemblées dans le tableau 2.16. Ces erreurs relatives sont très similaires à celles pour le modèle PIM.

Effets à courte distance dans le calcul des dipôles

Dans l'expression de l'énergie d'interaction charge-dipôle, les effets à courte portée sont pris en compte à travers une fonction de type Tang-Toennies [106] comme nous l'avons décrit dans la section 2.1. Ces effets jouent un rôle important dans la valeur des dipôles obtenus après minimisation de l'énergie électrostatique, et donc influent sur la valeur de l'EFG du modèle PIM $\mathbf{V}^{PIM,ext}$. Pour chaque configuration extraite décrite ci-dessus, nous avons calculé la valeur des dipôles en l'absence de ces effets à courte portée dans

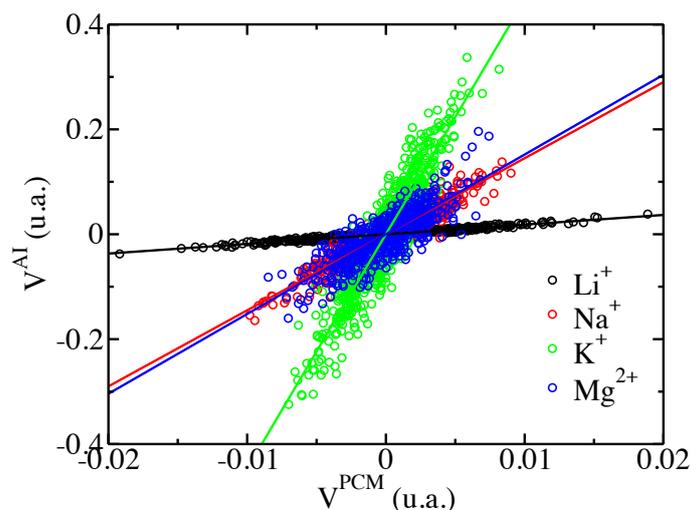


FIG. 2.20 | $\mathbf{V}^{AI,tot}$ vs $\mathbf{V}^{PCM,ext}$. Pour chaque cation, les six composantes cartésiennes de l'EFG sont reportées pour 100 configurations avec un cation et 63 molécules d'eau. La relation linéaire entre ces deux EFG permet de définir $\mathbf{V}^{PCM,tot}$ par la relation 2.77.

Ions	$1 + \gamma_{eff}^{PCM}$	σ^{PCM} (V)
Li ⁺	$1,840 \pm 0,018$	0,24
Na ⁺	$14,5 \pm 0,23$	0,36
K ⁺	$44,7 \pm 0,733$	0,37
Mg ²⁺	$15,2 \pm 0,4$	0,6

TAB. 2.16 | Facteur de Sternheimer effectif γ_{eff}^{PCM} calculé pour la distribution de charge du champ de force PIM et erreur relative σ^{PCM} (V) entre l'EFG *ab initio* $\mathbf{V}^{AI,tot}$ et l'EFG corrigé $\mathbf{V}^{PCM,tot}$ pour chaque configuration.

l'expression de l'énergie d'interaction charge-dipôle, et la valeur de l'EFG obtenue à partir de la distribution de ces nouveaux dipôles (et à partir de la distribution de charge propre au modèle PIM). Les résultats obtenus pour la valeur de l'EFG issu de cette approche et de l'EFG *ab initio* sont comparés dans la figure 2.21. Il existe toujours une relation linéaire entre ces deux grandeurs. Nous pouvons donc définir un nouveau facteur de Sternheimer effectif et un EFG total pour cette approche (indiqué ici par « PIMnd » pour « PIM no damping ») :

$$\mathbf{V}^{PIMnd,tot} \equiv (1 + \gamma_{eff}^{PIMnd}) \mathbf{V}^{PIMnd,ext} . \quad (2.80)$$

Les effets à courte portée ne semblent pas jouer un rôle dans la proportionnalité entre $\mathbf{V}^{AI,tot}$ et $\mathbf{V}^{PIM,ext}$. Le tableau 2.17 rassemble les valeurs du facteur de Sternheimer effectif γ_{eff}^{PIMnd} , ainsi que l'erreur relative entre l'EFG calculé par l'équation 2.80 et l'EFG *ab initio*. Pour l'ensemble des ions étudiés, le facteur de Sternheimer effectif γ_{eff}^{PIMnd} est légèrement plus petit que dans le cas du modèle PIM complet. Les effets à courte portée semblent

éloigner l'EFG $\mathbf{V}^{PIM,ext}$ de sa valeur exacte. Cependant, leur rôle est très important pour reproduire correctement la dynamique microscopique, et donc pour le calcul de la fonction de corrélation temporelle de l'EFG. Ces effets à courte portée seront donc pris en compte pour réaliser les simulations de dynamique moléculaire, et donc, par cohérence, dans le calcul de l'EFG.

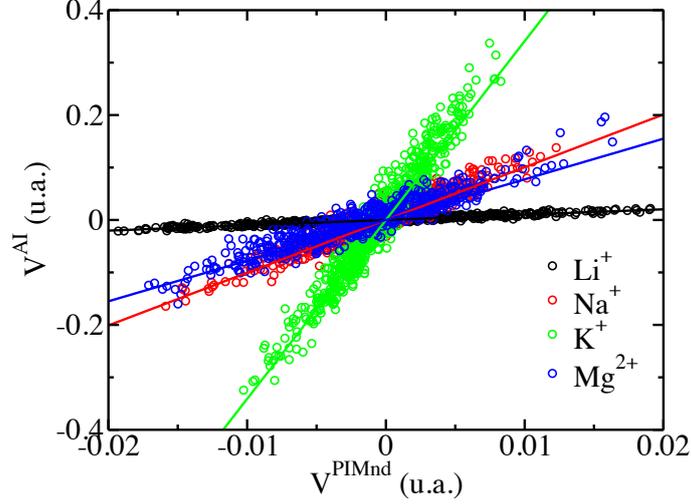


FIG. 2.21 | $\mathbf{V}^{AI,tot}$ vs $\mathbf{V}^{PIMnd,ext}$. Pour chaque cation, les six composantes cartésiennes de l'EFG (en unité atomique) sont reportées pour 100 configurations avec un cation et 63 molécules d'eau. La relation linéaire entre ces deux EFG permet de définir $\mathbf{V}^{PIMnd,tot}$ par la relation 2.80.

Ions	$1 + \gamma_{eff}^{PIMnd}$	σ^{PIMnd} (V)
Li ⁺	$1,016 \pm 0,013$	0,29
Na ⁺	$10,050 \pm 0,14$	0,32
K ⁺	$34,1 \pm 0,402$	0,28
Mg ²⁺	$7,75 \pm 0,15$	0,43

TAB. 2.17 | Facteur de Sternheimer effectif γ_{eff}^{PIMnd} calculé pour la distribution de charge du champ de force PIM où les dipôles sont calculés sans les effets à courte distance, et erreur relative σ^{PIMnd} (V) (définie de manière analogue aux équations 2.75 et 2.77) entre l'EFG *ab initio* $\mathbf{V}^{AI,tot}$ et l'EFG corrigé $\mathbf{V}^{PIMnd,tot}$ pour chaque configuration.

Effet de l'environnement

Le facteur de Sternheimer mesure une partie de la déformation du nuage électronique de l'ion soumis à une distribution de charges extérieure source d'un EFG. Dans les phases condensées (les liquides ou les solides), cette déformation est contrainte stériquement par les particules avoisinant l'ion. Pour étudier l'influence de l'environnement, nous avons donc

calculé le facteur de Sternheimer effectif en sélectionnant parmi les 100 configurations extraites, celles ayant un nombre donné de molécules autour de l'ion. Le nombre de coordination N_c est le nombre de molécule dans la première sphère de solvation, elle même définie par son rayon, le premier minimum de la fonction de distribution radiale (RDF pour Radial Distribution Function). Dans le chapitre suivant, nous donnerons une définition plus précise de ce nombre de coordination N_c et des RDFs.

Dans le tableau 2.18, les facteurs de Sternheimer effectifs calculés pour chaque ion et pour les différents nombres de coordination sont indiqués. Ces données peuvent être entachées d'erreurs importantes, car pour certaines valeurs de N_c , il n'y a que quelques configurations existantes parmi les 100 extraites. Les résultats ne sont pas indiqués pour le magnésium, car son nombre de coordination est invariant ($N_c = 6$). Pour le lithium, il n'y a pas assez de nombres de coordination différents pour conclure sur une tendance en particulier. Dans le cas du sodium et du potassium, il n'y pas d'évolution statistiquement significative du facteur de Sternheimer effectif γ_{eff} avec le nombre de coordination. Nous concluons simplement que le facteur de Sternheimer effectif semble très peu influencé par le nombre de coordination de l'ion. Mais l'EFG du modèle PIM $\mathbf{V}^{PIM,ext}$ dépend fortement du nombre de coordination N_c , et donc les fluctuations de $\mathbf{V}^{PIM,ext}$ sont liées aux fluctuations de N_c .

Ions	N	$1 + \gamma_{eff}$	$\sigma(\mathbf{V})$
Li ⁺	4	$1,17 \pm 0,01$	0,29
	5	$1,20 \pm 0,12$	0,22
Na ⁺	4	$11,5 \pm 2,03$	0,37
	5	$11,6 \pm 0,35$	0,32
	6	$11,3 \pm 0,29$	0,47
	7	$11,7 \pm 0,98$	0,33
	8	$11,5 \pm 1,50$	0,28
K ⁺	5	$37,1 \pm 1,39$	0,28
	6	$36,9 \pm 0,86$	0,33
	7	$36,2 \pm 0,86$	0,32
	8	$37,6 \pm 1,49$	0,35
	9	$33,8 \pm 2,84$	0,33

TAB. 2.18 | Facteur de Sternheimer effectif γ_{eff} calculé pour le champ de force PIM, pour des configurations contenant 63 molécules d'eau et un ion et pour nombre de coordination donné N_c et erreur relative $\sigma(\mathbf{V})$ entre l'EFG *ab initio* $\mathbf{V}^{AI,tot}$ et l'EFG corrigé $\mathbf{V}^{PIM,tot}$ pour chaque configuration.

Développement multipolaire au delà de la réponse linéaire.

L'approximation de Sternheimer se généralise par un développement en série de Taylor en faisant intervenir d'autres tenseurs électrostatiques [62, 117–119]. En tenant compte de la première correction non linéaire, ce développement s'écrit pour un noyau sphérique :

$$\mathbf{V}^{tot} = \mathbf{V}^{ext} + \gamma_{\infty} \mathbf{V}^{ext} + \epsilon \mathbf{E}^{ext} \otimes \mathbf{E}^{ext} + \dots, \quad (2.81)$$

où ϵ est une constante qui décrit le phénomène d'hyperpolarisation, et où intervient le produit tensoriel du champ électrique extérieur ressenti par l'ion, dont les éléments matriciels sont $(\mathbf{E}^{ext} \otimes \mathbf{E}^{ext})_{\alpha\beta} = E_{\alpha}^{ext} E_{\beta}^{ext}$. Pour vérifier si le calcul de l'EFG peut être affiné par cette approche, nous avons calculé le tenseur $\mathbf{E}^{ext} \otimes \mathbf{E}^{ext}$ pour chacun des configurations extraites, et nous avons tracé $\mathbf{V}^{res} = (\mathbf{V}^{tot} - (1 + \gamma_{\infty})\mathbf{V}^{ext})$ en fonction de $\mathbf{E}^{ext} \otimes \mathbf{E}^{ext}$. Nous présentons le cas du potassium, qui a le nuage électronique le plus déformable parmi les quatre atomes étudiés ici, dans la figure 2.22. Il n'y a aucune corrélation linéaire entre ces deux grandeurs, mais un nuage de point. Dans la suite, nous utiliserons donc l'approximation de Sternheimer en nous limitant à l'ordre linéaire pour calculer l'EFG total $V^{PIM,tot}$ à partir de $V^{PIM,ext}$.

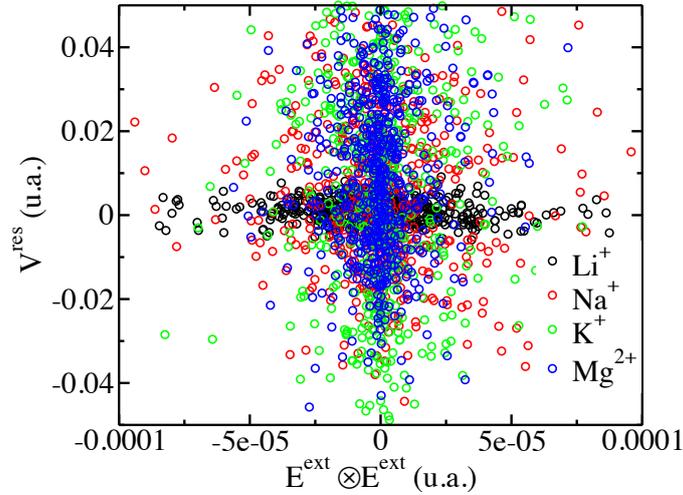


FIG. 2.22 | $\mathbf{V}^{res} = (\mathbf{V}^{tot} - (1 + \gamma_{\infty})\mathbf{V}^{ext})$ vs $\mathbf{E}^{ext} \otimes \mathbf{E}^{ext}$. Pour chaque cation, les six composantes cartésiennes de l'EFG sont reportés pour 100 configurations avec un cation et 63 molécules d'eau.

Effet du champ de force

Dans ces travaux, nous cherchons aussi à calculer les temps de relaxation RMN à partir d'un autre champ de force (celui de Dang *et al.* décrit précédemment) pour analyser l'intérêt d'utiliser le modèle PIM. Il faut donc vérifier s'il existe une approximation de Sternheimer effective pour ce modèle. À partir d'une configuration contenant un ion

et 63 molécules d'eau, nous avons réalisé des trajectoires avec le champ de force de Dang *et al.*, extrait cent configurations, calculé l'EFG dû à la distribution des charges classiques et l'EFG total par le calcul *ab initio*. Dans la figure 2.22, nous présentons les six composantes cartésiennes de l'EFG calculées *ab initio* (en utilisant la méthode DFT-PAW) pour chaque configuration en fonction des composantes cartésiennes de l'EFG calculées de manière classique (en utilisant le champ de force de Dang *et al.*). Nous voyons qu'il y a effectivement une corrélation linéaire entre ces deux grandeurs, l'approximation « effective » de Sternheimer est aussi vérifiée avec le champ de force de Dang *et al.* : ce qui permet de définir :

$$\mathbf{V}^{Dang,tot} \equiv (1 + \gamma_{eff}^{Dang}) \mathbf{V}^{Dang,ext} . \quad (2.82)$$

Les différentes valeurs du facteur de Sternheimer effectif pour ce champ de force sont indiquées dans le tableau 2.19. Ces valeurs sont assez proches de celles obtenues pour le champ de force PIM. Ces facteurs de Sternheimer effectifs nous permettront de calculer les fonctions de corrélations de l'EFG total à partir de celles de l'EFG extérieur, et donc les temps de relaxation du modèle de Dang *et al.*. La relation entre les fonctions de corrélation s'écrit :

$$\langle \mathbf{V}^{Dang,tot}(t) \mathbf{V}^{Dang,tot} \rangle = (1 + \gamma_{eff}^{Dang})^2 \langle \mathbf{V}^{Dang,ext}(t) \mathbf{V}^{Dang,ext} \rangle \quad (2.83)$$

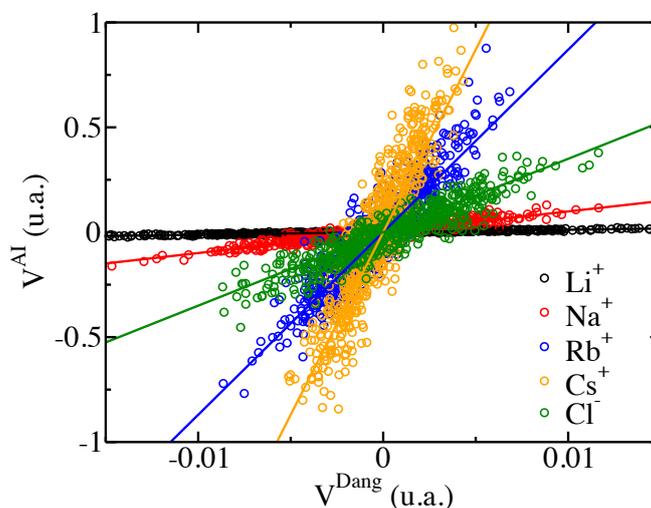


FIG. 2.23 | $\mathbf{V}^{AI,tot}$ vs $\mathbf{V}^{Dang,ext}$. Pour chaque cation, les six composantes cartésiennes de l'EFG (en unité atomique) sont reportées pour 100 configurations avec un cation et 63 molécules d'eau. La relation linéaire entre ces deux EFG permet de définir $\mathbf{V}^{Dang,tot}$ à partir de la relation 2.82.

Ions	$1 + \gamma_{eff}^{Dang}$	$\sigma^{Dang} (\mathbf{V})$
Li ⁺	1,184 ± 0,02	0,39
Na ⁺	9,915 ± 0,17	0,39
Rb ⁺	87,3 ± 1,6	0,40
Cs ⁺	174 ± 3,6	0,45
Cl ⁻	35,3 ± 0,70	0,44

TAB. 2.19 | Facteur de Sternheimer effectif γ_{eff}^{Dang} calculé pour le champ de force de Dang *et al.* et erreur relative $\sigma^{Dang} (\mathbf{V})$ entre l'EFG *ab initio* \mathbf{V}^{AI} et l'EFG corrigé $\mathbf{V}^{Dang,tot}$ pour chaque configuration (définie de manière analogue aux équations 2.75 et 2.79).

2.3.4 | Facteur de Sternheimer pour les verres de silicates

Détails des simulations

Le calcul du facteur de Sternheimer « effectif » du sodium et de l'oxygène dans les verres de silicates de sodium a été effectué en collaboration avec Thibault Charpentier, qui nous a fourni treize configurations de verre de silicate de sodium de compositions différentes. La taille et la composition de ces treize configurations sont indiquées dans le tableau 2.20. Pour chaque configuration, les EFG ressentis par chaque ion ont été calculés par la méthode DFT-PAW. Les paramètres correspondants sont précisés dans le tableau 2.20. Puis, pour chaque configuration, les EFG ont été calculés avec la distribution de charges et de dipôles du champ de force PIMs (que nous avons décrit dans la partie 2.1). Les résultats pour le silicium ne sont pas présentés.

Résultats

Les six composantes cartésiennes de l'EFG calculées de manière *ab initio* (DFT-PAW) pour chaque configuration en fonction des composantes cartésiennes de l'EFG calculées de manière classique (champ de force PIMs) sont présentées dans la figure 2.24. Nous voyons qu'il y a là encore une corrélation linéaire entre ces deux observables, ce qui valide une fois de plus l'approximation « effective » de Sternheimer ainsi que le calcul de l'EFG $\mathbf{V}^{PIM,tot}$ par l'équation 2.74. Les valeurs du facteur de Sternheimer effectif obtenu après le calcul de la pente pour les différents noyaux sont indiquées dans le tableau 2.21. La valeur de γ_{eff}^{PIM} obtenue ici pour le sodium (6,47) est plus petite que celle obtenue dans le cas du même ion dans l'eau (9,4). Cette valeur est beaucoup plus proche de la valeur théorique de γ_{∞} issu de la littérature [76, 122]. Pour l'oxygène, la valeur est 13 fois plus petite que la valeur théorique γ_{∞} issue de la littérature [76]. Pour ces deux ions, les erreurs relatives configuration par configuration $\sigma (\mathbf{V})$ calculées par l'équation 2.75 sont plus faibles que dans le cas des ions aqueux. Ceci signifie que $\mathbf{V}^{PIM,ext}$ décrit mieux l'environnement électrostatique autour de l'ion dans le cas des verres silicates que dans le cas des ions dans

	$N_{\text{Si}^{4+}}$	$N_{\text{O}^{2-}}$	N_{Na^+}	Volume (a_0^3)	E_{cut}^ρ (Ry)	E_{cut}^{wfc} (Ry)
N23S77_p1c	77	177	46	30 534	100	400
N23S77_p2c	77	177	46	29 690	80	320
N23S77_p3c	77	177	46	29 103	100	400
N40S60_p1c_rrkjus	48	128	64	24 904	100	400
N40S60_p1c_van	48	128	64	25 017	100	400
N40S60_p2c	48	128	64	24 317	100	400
N40S60_p3c	48	128	64	24 414	100	400
N40S60_p4c	48	128	64	24 214	100	400
N40S60_p6c	48	128	64	24 202	100	400
N40S60_p7c	48	128	64	24 953	100	400
N45S55_p1c	55	155	90	29 394	100	400
N45S55_p2c	55	155	90	28 417	100	400
N45S55_p3c	55	155	90	28 389	100	400
N45S55_p5c	55	155	90	28 214	100	400

TAB. 2.20 | Compositions et volumes des treize configurations fournies par Thibault Charpentier, ainsi que les paramètres choisis pour le calcul par la méthode DFT-PAW. Les unités sont celles utilisées pour le logiciel Quantum-ESPRESSO : les volumes sont en a_0^3 et les énergies en Ry.

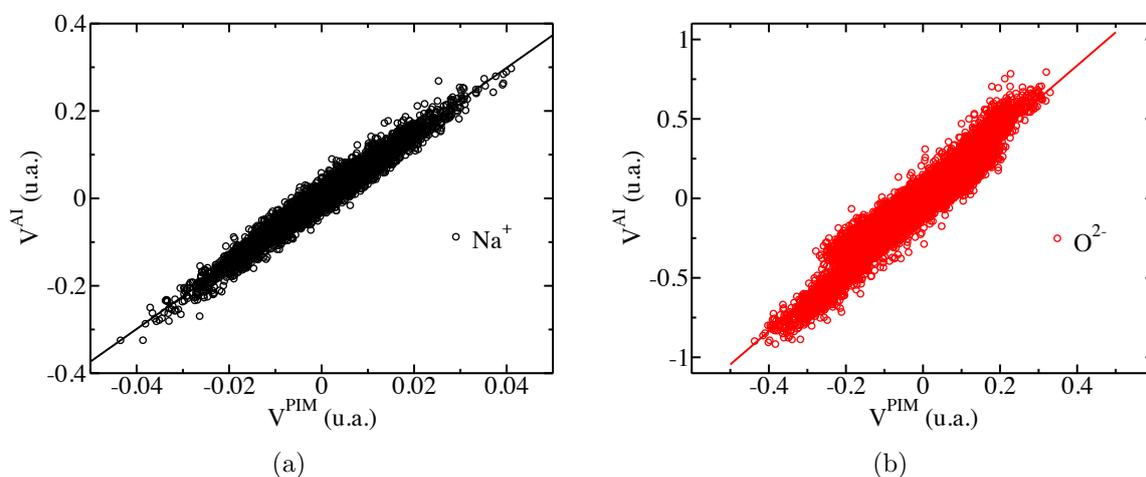


FIG. 2.24 | $V^{Al,tot}$ vs $V^{PIM,ext}$ pour les verres de silicates. Pour chaque ion, les six composantes cartésiennes de l'EFG (en unités atomiques) sont reportées pour les treize configurations décrites dans le tableau 2.20. La relation linéaire entre ces deux EFG permet de définir la relation 2.74. Les courbes ci-dessus représentent (a) le sodium et (b) l'oxygène.

l'eau. Cette différence s'explique par la différence de paramétrisation du modèle PIM pour ces deux systèmes : dans le cas des silicates, toutes les interactions ont été ajustées pour

reproduire les forces et les dipôles des calculs *ab initio*, alors que dans le cas des ions dans l'eau, le modèle d'eau n'a pas été adapté.

Ions	$1 + \gamma_{eff}^{PIM}$	σ (V)
Na ⁺	$7,47 \pm 0,02$	0,20
O ²⁻	$2,09 \pm 0,005$	0,26

TAB. 2.21 | Facteur de Sternheimer effectif γ_{eff}^{PIM} calculé pour le champ de force PIM et erreur relative σ (V) entre l'EFG *ab initio* $\mathbf{V}^{AI,tot}$ et l'EFG corrigé $\mathbf{V}^{PIM,tot}$ pour les ions dans les verres de silicates appartenant aux treize configurations décrites ci-dessus.

Rôle des dipôles fluctuants

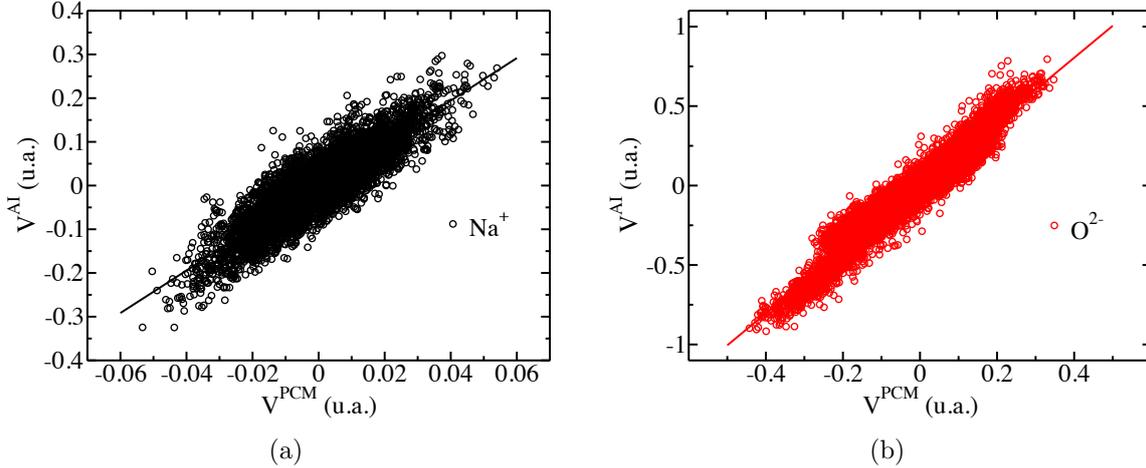


FIG. 2.25 | $\mathbf{V}^{AI,tot}$ vs $\mathbf{V}^{PCM,ext}$ pour les ions dans les verres de silicate. Pour chaque ion, les six composantes cartésiennes de l'EFG sont reportées pour les treize configurations décrites dans le tableau 2.20. La relation linéaire entre ces deux EFG permet de définir la relation 2.77. Les courbes ci-dessus représentent (a) le sodium et (b) l'oxygène.

Pour vérifier le rôle éventuel des dipôles électroniques propres au modèle PIM, l'EFG issu uniquement de la distribution de charges à lui aussi été calculé. Dans la figure 2.25, nous présentons les six composantes cartésiennes de l'EFG calculées de manière *ab initio* (DFT-PAW) pour chaque configuration en fonction des composantes cartésiennes de l'EFG calculées de manière classique (champ de force PIM) mais sans tenir compte des dipôles induits. Comme on peut le voir dans la figure 2.25, ces grandeurs sont toujours linéairement reliées, les valeurs du facteur de Sternheimer effectif γ_{eff}^{PCM} pour ce champ de force sont indiquées dans le tableau 2.22. La valeur de $\gamma_{eff}^{PCM} = 3,86$ du sodium est plus petite en l'absence des dipôles fluctuants, ce qui est le cas inverse pour le sodium aqueux. Ici, γ_{eff}^{PCM} devient même plus petit que la valeur théorique γ_{∞} . Mais l'erreur relative

$\sigma(\mathbf{V})$ a plus que doublé en l'absence des dipôles, ces derniers sont donc importants pour reproduire précisément l'EFG ressenti par les noyaux des ions sodium. Pour l'oxygène, la valeur de γ_{eff}^{PCM} ne change pas par rapport à γ_{eff}^{PIM} , ni la valeur de l'erreur relative $\sigma(\mathbf{V})$. L'oxygène est principalement entouré de cations ne portant pas de dipôle fluctuant, la présence ou l'absence de ces dipôles dans le champ de force ne joue donc pas sur une observable très locale comme l'EFG. À l'inverse, le sodium est entouré d'ions oxygène fortement polarisables, et les dipôles fluctuants jouent donc un rôle plus important.

Ions	$1 + \gamma_{eff}^{PCM}$	$\sigma^{PCM}(\mathbf{V})$
Na ⁺	4,86 ± 0,04	0,49
O ²⁻	2,01 ± 0,004	0,25

TAB. 2.22 | Facteur de Sternheimer effectif γ_{eff}^{PCM} calculé pour le champ de force PIM et erreur relative $\sigma^{PCM}(\mathbf{V})$ entre l'EFG *ab initio* $\mathbf{V}^{AI,tot}$ et l'EFG corrigé $\mathbf{V}^{PCM,tot}$ pour chaque configuration.

2.4 | Calcul des temps de relaxation RMN

Pour calculer les temps de relaxation RMN des ions mono-atomiques quadrupolaires dans les solutions aqueuses et dans les verres de silicate de sodium, l'équation suivante est utilisée :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{1}{20} \frac{2I + 3}{I^2(2I - 1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 (1 + \gamma_{eff}^{PIM})^2 J_{EFG}(0). \quad (2.84)$$

Les coefficients de relaxation $J_{EFG}(0)$ ont été calculés par les simulations moléculaires classiques présentées dans la partie 2.1 et leurs valeurs sont indiquées pour les différents systèmes dans la partie 2.2. Les facteurs de Sternheimer ont été calculés par des calculs quantiques présentés dans la partie 2.3.2 et leurs valeurs sont indiquées pour les différents ions dans les différents systèmes dans les parties 2.3.3 et 2.3.4. Nous présentons maintenant les temps de relaxation que nous avons obtenus, en les comparant notamment aux résultats expérimentaux et aux calculs présents dans la littérature.

2.4.1 | Ions en solution aqueuse à dilution infinie

Pour les ions dans l'eau à dilution infinie, les coefficients de relaxation $J_{EFG}(0)$ obtenus à partir du champ de force PIM et celui de Dang *et al.* sont rassemblés dans le tableau 2.9. Les facteurs de Sternheimer effectifs des ions dans l'eau sont rassemblés dans le tableau 2.14 pour le champ de force PIM, et dans le tableau 2.19 pour le champ de force de Dang *et al.* À partir de ces grandeurs, les temps de relaxation RMN T_1 et T_2 ont été calculés à partir de l'équation 2.84 pour les ions dans l'eau à dilution infinie et rassemblés dans le tableau 2.23. Dans ce tableau, les temps de relaxation RMN issus des expériences et d'autres simulations décrites dans la littérature sont aussi indiqués. La principale source d'incertitude dans le calcul des temps de relaxation est l'intégrale de la fonction de corrélation de l'EFG. Comme nous l'avons indiqué dans nos travaux préliminaires pour déterminer les paramètres adéquats pour le calcul des fonctions de corrélation de l'EFG (voir partie 2.2.1), nous estimons l'erreur sur ces temps de relaxation de l'ordre de 15 %. Le tableau 2.23 est un des résultats majeurs de cette thèse.

Les résultats de nos simulations sont en assez bon accord avec les expériences, compte tenu de la relative dispersion de ces mêmes résultats. En particulier, les temps de relaxation de l'ion lithium et de l'ion chlorure obtenus avec le champ de force PIM reproduisent très bien les temps de relaxation expérimentaux. Les plus mauvais accords sont pour l'ion sodium (avec un facteur 2,5) et pour l'ion magnésium (avec un facteur 2,3). Pour l'ion magnésium, ce résultat est néanmoins remarquable compte-tenu du facteur 18 entre le temps de relaxation précédemment obtenu par simulation [75] et celui expérimental. Ceci confirme

la capacité du champ de force PIMe à décrire cet ion multivalent et sa sphère de solvation.

Pour les ions monovalents, il y a assez peu de différence entre le champ de force polarisable PIMe et celui non-polarisable de Dang *et al.* L'écart le plus important est pour l'ion lithium (environ 50 %), ce qui confirme là aussi la capacité du champ de force PIMe à décrire la déformation des dipôles de l'eau à proximité de l'ion lithium. Enfin, notons que pour l'ion lithium les résultats expérimentaux sont obtenus dans de l'eau lourde (D₂O) pour supprimer la relaxation dipôle-dipôle entre le spin du noyau lithium et le spin des noyaux hydrogènes ¹H de l'eau.

Ions	$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{PIM}$ (s ⁻¹)	$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{Dang}$ (s ⁻¹)	$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{exp}$ (s ⁻¹)	$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{sim}$ (s ⁻¹)
⁷ Li ⁺	0,032	0,017	0,027 ^(a) 0,03 ^(c)	0,07 ^(b) 0,020 ^(d) 0,0358 ^(e)
²³ Na ⁺	6,7	6,9	16,2 ^(f) 17 ^(c)	22 ^(b) 8 ^(d) 14,12 ^(e)
³⁹ K ⁺	15	13	26 ^(g) 17,8 ^(h)	17 ^(d)
⁸⁷ Rb ⁺	370	330	420 ⁽ⁱ⁾ 408 ^(h) 368 ^(m)	
¹³³ Cs ⁺	0,055	0,059	0,075 ⁽ⁱ⁾	0,042 ^(d)
²⁵ Mg ²⁺	1,8		4,16 ^(j)	0,23 ^(d)
³⁵ Cl ⁻	40	38	42 ^(k) 28 ^(l) 29,2 ^(j)	41 ^(b) 55 ^(d) 143 ^(e)

TAB. 2.23 | Temps de relaxation RMN ($1/T_1 = 1/T_2$) pour différents ions quadripolaires mono-atomiques dans l'eau à dilution infinie. La deuxième et la troisième colonne correspondent respectivement à nos simulations en utilisant les fonctions de corrélation et les facteurs de Sternheimer effectifs associés aux champs de force PIM et Dang *et al.* L'erreur sur ces temps de relaxation est de l'ordre de 15 %. La quatrième colonne rassemble les données expérimentales relevées dans la littérature. Les références de la littérature sont : (a) Hertz *et al.* [140], (c) Chizhik *et al.* [141], (f) Eisenstadt [142], (g) Deverell [143], (h) Weingärtner et Hertz *et al.* [144], (i) Hertz *et al.* [145], (j) Struis *et al.* [146], (k) Hertz *et al.* [147], (l) Wehrli [148] et (m) Sacco *et al.* [149] La dernière colonne rassemble les données de précédentes simulations. Les références de la littérature sont : Ensgtröm *et al.* [68], (d) Roberts et Schnitker [75] et (e) Badu *et al.* [27].

2.4.2 | Solutions aqueuses de chlorure de sodium

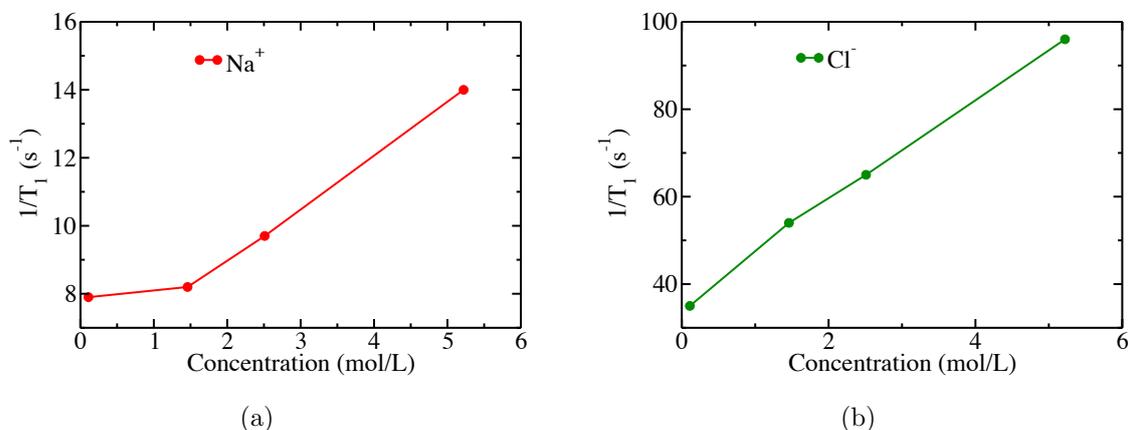


FIG. 2.26 | Évolution du temps relaxation $1/T_1$ en fonction de la concentration de solution aqueuse de chlorure de sodium. La figure (a) présente les résultats pour l'ion sodium, la figure (b) présente les résultats pour l'ion chlorure.

Pour les ions dans des solutions aqueuses de chlorure de sodium, les coefficients de relaxation $J_{EFG}(0)$ obtenus à partir du champ de force PIM sont rassemblés dans le tableau 2.10. Les facteurs de Sternheimer effectifs des ions dans l'eau sont rassemblés dans le tableau 2.14 pour le champ de force PIM. À partir de ces grandeurs, les temps de relaxation RMN T_1 et T_2 ont été calculés par l'équation 2.84 pour les ions dans des solutions aqueuses de chlorure de sodium et rassemblés dans le tableau 2.24. La figure 2.26 présente l'évolution de ces temps de relaxation en fonction de la concentration des électrolytes. Nous n'avons pas indiqué sur la figure 2.26 les valeurs des temps de relaxation RMN obtenus pour un ion à dilution infinie, puisque les tailles de boîte et les longueurs de simulations ne correspondent pas. À notre connaissance, il s'agit du premier calcul de temps de relaxation RMN dans des solutions concentrées par simulation moléculaire. Le tableau 2.24 est également un des résultats majeurs de cette thèse.

L'évolution du temps de relaxation RMN en fonction de la concentration de solutions aqueuses d'ions alcalins et halogénures a été présentée à plusieurs reprises dans la littérature [73, 142, 146, 147, 149]. Pour le sodium dans des solutions de chlorure de sodium, les seuls temps de relaxation présentés à notre connaissance sont ceux de Woessner [150]. Les résultats de nos simulations (indiqués dans le tableau 2.24 et illustrés dans la figure 2.26) montrent une augmentation d'un facteur 2 de la vitesse de relaxation ($1/T_1$) de l'ion sodium quand la concentration varie de 0,1 mol/L à 5 mol/L. Dans la même gamme de concentration les résultats expérimentaux varient d'un facteur 1,5 [150], ce qui montre la capacité de nos simulations à reproduire correctement l'évolution des temps de relaxation

RMN avec la concentration. Les temps de relaxation de l'ion chlorure ne sont pas indiqués dans la publication de Woessner. Nos simulations prédisent une augmentation de $1/T_1$ avec la concentration, similaire à celle observée pour l'ion sodium. Ces observations sont cohérentes avec le ralentissement de la dynamique microscopique lorsque la concentration augmente [36, 151].

L'évolution du relaxation RMN en fonction de la concentration de solutions aqueuses d'alcalins et halogènes et encore mal comprise aujourd'hui et différentes questions se posent. Existe-t-il une loi simple régissant le comportement du T_1 ou du T_2 en fonction de la concentration? Cette question se pose en particulier quand la concentration tend vers 0 [146, 149]. De même, selon le contre-ion en présence, le temps de relaxation RMN évolue très différemment [149]. Les simulations moléculaires pourront apporter des éléments nouveaux pour répondre à ces questions.

Ion	Concentration (mol/L)	$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{PIM}$ (s ⁻¹)
Na ⁺	0,11	7,9
Cl ⁻		35
Na ⁺	1,46	8,2
Cl ⁻		54
Na ⁺	2,51	9,7
Cl ⁻		65
Na ⁺	5,22	14
Cl ⁻		96

TAB. 2.24 | Temps de relaxation RMN ($1/T_1 = 1/T_2$) pour l'ion sodium Na⁺ et l'ion chlorure Cl⁻ dans des solutions aqueuses d'électrolytes à différentes concentrations.

2.4.3 | Verres de silicate de sodium

Pour les ions dans des verres de silicate de sodium, nous avons vu que les fonctions de corrélation de l'EFG ressenti par le sodium ne convergeaient pas vers 0. Nous proposons donc de calculer le temps de relaxation RMN à partir de l'équation suivante :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{1}{20} \frac{2I + 3}{I^2(2I - 1)} \left(\frac{eQ}{\hbar}\right)^2 (1 + \gamma_{eff}^{PIM})^2 J_{EFG}^\delta(0), \tag{2.85}$$

où $J_{EFG}^\delta(0)$ désigne le coefficient de relaxation associés aux fluctuations de l'EFG :

$$J_{EFG}^\delta(0) = \int_0^\infty (\langle \mathbf{V}(t) : \mathbf{V}(0) \rangle - \langle \mathbf{V}^2 \rangle) dt . \tag{2.86}$$

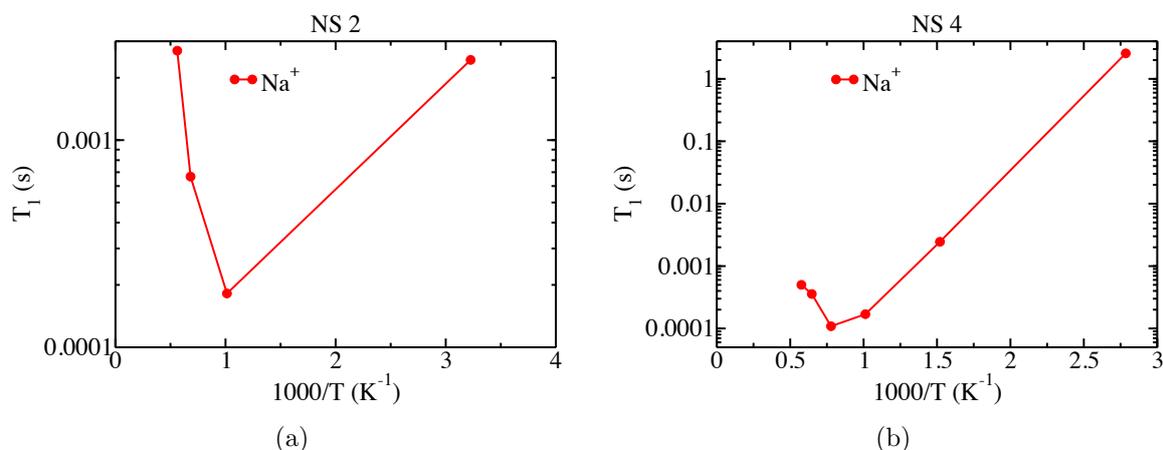


FIG. 2.27 | Évolution du temps relaxation de l'ion sodium dans des verres de silicate de sodium en fonction de la température et de la composition. La figure (a) présente la composition *NS2*, la figure (b) présente la composition *NS4*.

Les coefficients de relaxation $J_{EFG}^{\delta}(0)$ obtenus à partir du champ de force PIM sont rassemblés dans le tableau 2.11. Les facteurs de Sternheimer effectifs des ions dans les verres de silicate sont rassemblés dans le tableau 2.21 pour le champ de force PIMs. À partir de ces grandeurs, les temps de relaxation RMN T_1 et T_2 ont été calculés à par l'équation 2.85 pour les ions dans des verres de silicate de sodium et rassemblés dans le tableau 2.25. La figure 2.27 présente l'évolution de ces temps de relaxation en fonction de la température des verres. À notre connaissance, il s'agit du premier calcul de temps de relaxation RMN dans de ces verres par simulation moléculaire. Le tableau 2.25 est un des résultats majeurs de cette thèse.

Les temps de relaxation RMN calculés par simulation ont le bon ordre de grandeur comparés aux expériences de la littérature [152] ainsi qu'aux résultats indiqués par Thibault Charpentier pour des compositions légèrement différentes. Il est intéressant de noter l'évolution non monotone de ces temps de relaxation, elle aussi observée expérimentalement [152]. Nos calculs ayant été réalisés à partir d'une seule trajectoire, nous n'avons pas assez de statistique pour discuter pleinement les temps de relaxation. De plus, notre approche pour extraire le coefficient de relaxation $J_{EFG}^{\delta}(0)$ à partir de la fonction de corrélation est *ad hoc*. Des simulations plus longues, peut-être avec une méthode différente (dynamique brownienne ou Monte-Carlo cinétique), nous donneraient accès au comportement des fonctions de corrélation aux temps longs. Enfin, nous avons extrait de nos simulations la fréquence induite par la valeur moyenne de l'EFG : $\omega_{\nabla} = eQ \langle \mathbf{V} \rangle / \hbar$. Cette fréquence est probablement liée à un effet d'élargissement des pics en spectroscopie RMN.

Ion	Composition	Température (K)	$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{PIM}$ (s ⁻¹)	$\omega_{\mathbf{V}}$ (10 ⁵ Hz)
Na ⁺	NS2	310	410	50,7±27
		987	5500	14,±9,89
		1465	1500	2,98±4,69
		1780	370	0,197±2,92
	NS4	359	0,39	40,4±27,5
		658	408	36,5±24,1
		988	5900	9,94±9,03
		1285	9200	13,1±9,50
		1545	2800	3,21±3,94
		1735	2000	0,584±2,26

TAB. 2.25 | Temps de relaxation RMN ($1/T_1 = 1/T_2$) et moyennes « thermiques » de l'EFG, indiquées en fréquence ($\omega_{\mathbf{V}} = eQ \langle \mathbf{V} \rangle / \hbar$) pour l'ion sodium Na⁺ dans des verres de silicate de sodium de différentes compositions et différentes températures.

Résumé du chapitre

Après avoir expliqué le principe d'une simulation moléculaire classique et détaillé les caractéristiques des champs de forces que nous utilisons, nous avons présenté les fonctions de corrélation de l'EFG ressenti par un ion mono-atomique dans différents systèmes : les ions dans l'eau à dilution infinie, dans des solutions aqueuses d'électrolyte à concentration finie et dans des verres de silicates de sodium. Pour ces deux derniers systèmes, c'est la première fois que ces fonctions de corrélation sont explicitement calculées par simulation moléculaire.

Nous avons ensuite présenté le principe d'un calcul de structure électronique par DFT, puis expliqué la méthode PAW qui permet de reconstruire la structure électronique de cœur. En comparant l'EFG obtenu à partir de la distribution de charge classique propre aux champs de forces utilisés et l'EFG obtenu à partir de la distribution de charge complète grâce au calcul DFT-PAW, nous avons pu démontrer la validité de l'approximation de Sternheimer pour les systèmes étudiés, et calculer le facteur de Sternheimer effectif pour les différents ions dans l'eau et dans les verres de silicate.

Enfin, en combinant le facteur de Sternheimer effectif issu de l'approche DFT-PAW et les fluctuations de l'EFG induit par le solvant calculées par une simulation moléculaire classique, nous avons pu évaluer les temps de relaxation RMN des ions dans les différents systèmes étudiés. Les temps de relaxation calculés reproduisent correctement ceux mesurés expérimentalement.

Dans le chapitre précédent, nous avons rappelé les principes de la théorie de Redfield, où la dynamique hors-équilibre de l'interaction entre les spins et leurs environnements était décrite par les fluctuations à l'équilibre de l'environnement en l'absence de spin. Dans ce chapitre, nous avons démontré que l'EFG, qui dépend *a priori* des densités de charge électronique et nucléaire pouvait se calculer avec une bonne précision uniquement à partir d'une densité de charge atomique effective, et que la dynamique de l'environnement était correctement prédite avec des champs de forces classiques. Dans la suite de cette thèse, nous essayerons de simplifier la description de l'EFG et celle de l'environnement.

Analyse des fluctuations microscopiques à l'origine de la relaxation

Contents

3.1	Structure et dynamique microscopique des électrolytes à dilution infinie	110
3.1.1	Environnement microscopique autour d'un ion dans l'eau	111
3.1.2	Dynamique à l'échelle moléculaire	115
3.1.3	Transport à l'échelle macroscopique	121
3.2	Analyse détaillée des fluctuations de l'EFG	125
3.2.1	Distribution de l'EFG	125
3.2.2	Fonction de corrélation de l'EFG	130
3.3	Contributions à l'EFG	138
3.3.1	Importance des différentes contributions	138
3.3.2	Modèle des dipôles radiaux (RDM)	141
3.3.3	Fluctuations et temps de relaxation associés aux contributions	145

Nous avons présenté dans le chapitre précédent une méthode pour calculer les temps de relaxation quadrupolaire RMN pour des ions dans différents systèmes. Nous allons maintenant montrer comment les simulations moléculaires nous permettent de relier les temps de relaxation macroscopiques aux fluctuations microscopiques à l'origine du processus de relaxation. Nous cherchons ainsi à comprendre quelles sont les informations microscopiques que l'on peut obtenir grâce à une expérience de relaxométrie.

Nous limiterons notre étude aux cas de la relaxation des ions dans l'eau à dilution infinie. Pour comprendre les mécanismes moléculaires en jeu lors des fluctuations de l'EFG, nous présenterons dans un premier temps les propriétés structurales et dynamiques de ces systèmes aux échelles moléculaires. Puis nous discuterons en détail les propriétés statistiques et dynamiques des fluctuations de l'EFG ressenti par les ions. Enfin, nous analyserons les différentes contributions à l'EFG en terme de distribution de charges, ce qui nous permettra de montrer en particulier que les fluctuations de l'EFG sont corrélées aux fluctuations microscopiques de la densité. Dans nos analyses, nous comparerons notamment les ions au sein de leurs familles respectives (les alcalins et les alcalino-terreux), en nous intéressant à l'évolution des différentes propriétés microscopiques en fonction de la taille des ions.

Dans ce chapitre, nous avons utilisé les trajectoires issues des simulations par dynamique moléculaire classique présentées précédemment, en utilisant principalement le champ de force polarisable PIMe. Les résultats pour les cations calcium et strontium dans l'eau, eux aussi modélisés avec PIMe, sont aussi présentés pour mieux comprendre l'évolution des propriétés microscopiques en fonction de la charge et de la taille des ions.

3.1 | Structure et dynamique microscopique des électrolytes à dilution infinie

Les fluctuations microscopiques de l'EFG ressenti par les ions sont provoquées par la réorganisation du solvant autour de l'ion, ainsi que par les mouvements microscopiques de l'ion lui-même. Pour comprendre ces fluctuations, il est nécessaire de connaître les propriétés structurales et dynamiques de ces électrolytes à dilution infinie. Nous commencerons par détailler l'organisation de l'eau autour de l'ion et l'influence de ce dernier sur la structure intermoléculaire de l'eau. Puis nous étudierons la dynamique des ions et des molécules d'eau aux échelles moléculaires, ainsi que les propriétés de transport macroscopique.

3.1.1 | Environnement microscopique autour d'un ion dans l'eau

Nous commençons par présenter les propriétés structurales, c'est-à-dire la structure moyenne de l'environnement autour des ions étudiés. À l'échelle microscopique, différentes observables permettent de caractériser cet environnement [21].

Fonctions de distribution radiale

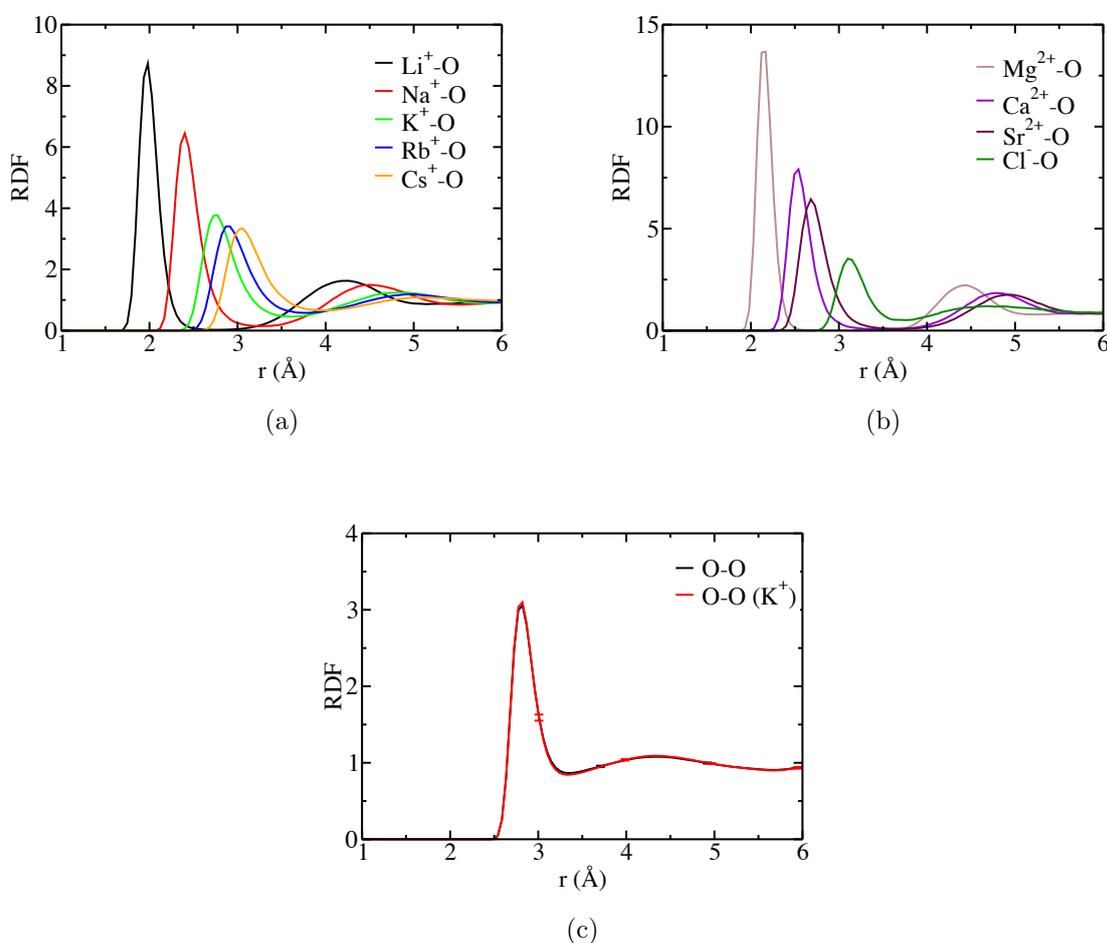


FIG. 3.1 | Fonctions de distribution radiale (RDF) $g_{ion-O}(r)$ et $g_{O-O}(r)$ décrivant la structure dans les électrolytes à dilution infinie. La figure (a) montre les RDFs $g_{ion-O}(r)$ pour des paires ion alcalin - atome d'oxygène, la figure (b) montre les RDFs $g_{ion-O}(r)$ pour des paires ion alcalino-terreux ou chlorure - atome d'oxygène et la figure (c) montre les RDFs $g_{O-O}(r)$ pour des paires oxygène-oxygène pour l'eau pure et l'eau en présence d'un ion potassium.

Les fonctions de distributions radiales (en anglais *Radial Distribution Function* - RDF), décrivent les corrélations à deux corps à l'échelle moléculaire. Une RDF $g_{a-b}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$ permet

de mesurer la probabilité de présence d'un type d'atome a donné (par exemple les atomes d'oxygène des molécules d'eau) autour d'un autre type d'atome b donné (par exemple l'ion) :

$$g_{a-b}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = \frac{\rho^{(a,b)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)}{\rho^{(a)}(\mathbf{r}_a)\rho^{(b)}(\mathbf{r}_b)} \quad (3.1)$$

où $\rho^{(a)}$ et $\rho^{(b)}$ désignent respectivement les densités à un corps des espèces a et b , et $\rho^{(a,b)}$ désigne la densité de présence à deux corps (a,b) . Pour un système isotrope, cette probabilité de présence ne dépend que de la distance r_{ab} entre les deux atomes : $g_{a-b}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = g_{a-b}(r_{ab})$. Pour comprendre l'organisation moyenne des molécules d'eau autour de l'ion, nous nous sommes intéressés à la RDF ion-oxygène $g_{ion-O}(r)$. Les RDFs ion-oxygène sont présentées dans la figure 3.1 pour les ions alcalins, alcalino-terreux et chlorure. Ces RDFs présentent les traits caractéristiques des liquides : elles sont nulles à courte distance (car il est impossible pour les atomes de s'interpénétrer), présentent un ou plusieurs pics entre 2 et 6 Å puis tendent vers 1 à longue distance ce qui traduit l'existence d'une structure à courte distance et l'absence d'une structure à longue distance dans les liquides.

En comparant les RDFs ion-oxygène entre les éléments au sein d'une même famille (de l'ion lithium à l'ion césium, ou de l'ion magnésium à l'ion strontium), le comportement attendu est observé. Dans le tableau 3.1 ont été rassemblées diverses données structurales extraites des RDFs. Le premier pic, positionné à R_{pic} , se décale progressivement, son amplitude $g_{ion-O}(R_{pic})$ décroît et sa largeur augmente. En comparant les ions divalents aux ions monovalents, on constate que les pics de ces derniers sont plus rapprochés de l'ion et plus fins. Ce pic montre l'existence d'une sphère de solvation, c'est-à-dire une densité de molécules d'eau plus grande que la densité moyenne de l'eau dans le voisinage immédiat de l'ion. Le premier minimum de la RDF permet de définir le rayon R_S de cette sphère de solvation. Dans le cas de l'ion magnésium, la RDF s'annule exactement à ce rayon : $g_{ion-O}(R_S) = 0$. Ceci signifie que, dans notre simulation de l'ion magnésium dans l'eau, aucune molécule d'eau ne se trouve jamais à cette distance : la sphère de solvation de l'ion magnésium est rigide, aucune molécule d'eau n'entre ni ne sort de cette sphère au cours de notre simulation. Pour l'ion lithium et les autres ions alcalino-terreux, ce minimum reste très faible, mais est néanmoins non nul. Leurs sphères de solvation sont relativement stables, mais des échanges de molécules d'eau sont possibles avec les molécules d'eau plus éloignées de l'ion. Ce minimum est de moins en moins marqué pour les ions alcalins les plus lourds. Enfin, pour l'ion lithium et les ions alcalino-terreux, un deuxième pic est visible, que l'on peut associer à une deuxième sphère de solvation. Ce deuxième pic est moins visible pour les autres ions alcalins. De l'analyse des RDFs $g_{ion-O}(r)$ émerge la vision d'un ion entouré d'une couche d'eau liée à l'ion de manière plus ou moins rigide. Nous verrons par la suite le rôle essentiel de cette sphère de solvation dans les fluctuations de l'EFG.

Pour analyser l'effet de l'ion solvaté sur la structure intermoléculaire de l'eau aux échelles moléculaires, nous avons aussi calculé les RDFs oxygène-oxygène $g_{O-O}(r)$ dans les différents électrolytes à dilution infinie étudiés, ainsi que dans le système contenant uniquement de l'eau pure. Pour calculer les RDFs, aucune distinction n'a été faite entre les atomes d'oxygène dans la sphère de solvation et les autres. Nous avons pu constater que toutes les RDFs oxygène-oxygène $g_{O-O}(r)$ sont identiques : la présence et la nature de l'ion influe donc très peu sur la structure intermoléculaire dans l'eau dans l'ensemble de la boîte de simulation. La figure 3.1 présente notamment les RDFs oxygène-oxygène $g_{O-O}(r)$ pour le système composé d'eau pure et pour le système contenant un ion potassium entouré de 215 molécules d'eau. L'ion altère la structure intermoléculaire de l'eau uniquement dans une région très petite, ce qui montre que la taille du système simulé est raisonnable pour décrire l'ion à dilution infinie.

Enfin, il est important de noter que ces résultats structuraux du champ de force PIM reproduisent bien les résultats expérimentaux [101].

Nombre de coordination

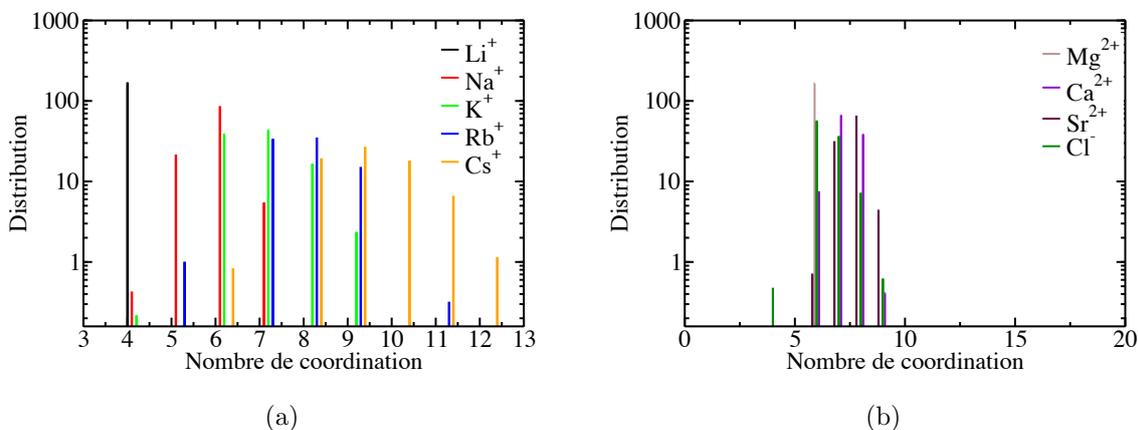


FIG. 3.2 | Probabilité du nombre de coordination instantané autour d'un ion dans l'eau à dilution infinie. La figure (a) montre les distributions pour les ions alcalins, la figure (b) pour les ions alcalino-terreux et l'ion chlorure.

La sphère de solvation jouant un rôle important dans les fluctuations de l'EFG, il est nécessaire de la caractériser en précisant notamment le nombre de molécules présentes à l'intérieur. Grâce aux simulations, il est possible de calculer le nombre de molécules d'eau, ou nombre de coordination, N_c dans la première sphère de solvation à chaque instant. La distribution des valeurs de ce nombre est présentée dans la figure 3.2 pour les différents ions dans l'eau à dilution infinie. De l'ion lithium à l'ion césium, et de l'ion magnésium à

l'ion strontium, ces distributions se décalent vers des valeurs de N_c plus élevées et sont de plus en plus larges. La sphère de solvation contient en moyenne de plus en plus de molécules d'eau et les fluctuations de ce nombre sont de plus en plus importantes. Pour quantifier ces distributions, nous avons calculé leur moyenne (c'est-à-dire le nombre de distribution moyen, $\langle N_c \rangle$) et leur écart-type :

$$\sigma_{N_c} = \sqrt{\langle N_c^2 \rangle - \langle N_c \rangle^2}, \quad (3.2)$$

elles aussi rassemblées dans le tableau 3.1. Les résultats quantitatifs valident la description qualitative de la figure 3.2 : le nombre de coordination et les variances augmentent au sein de la famille des alcalins. L'augmentation du nombre d'ion dans la sphère de solvation est cohérent avec l'augmentation de la taille de l'ion, qui laisse la possibilité à un plus grand nombre de molécules d'être présentes dans la sphère de solvation. L'écart-type augmente lui aussi de l'ion lithium à l'ion césium, ce qui traduit le fait que la sphère de solvation est de moins en moins rigide. Les molécules d'eau étant de plus en plus éloignées de l'ion au sein de la famille des alcalins, elles ressentent moins l'effet de ce dernier et ont donc la possibilité de quitter ou de rentrer dans la sphère de solvation plus facilement. Les ions alcalino-terreux évoluent avec un comportement similaire de l'ion magnésium à l'ion strontium, en notant le cas particulier de l'ion magnésium qui a toujours exactement six molécules dans sa sphère de solvation.

Les résultats obtenus par nos simulations sont cohérents avec ceux déjà présentés par Tazi *et al.* [101] lors du développement du champ de force PIM pour les ions dans l'eau. Les résultats expérimentaux confirment bien la capacité de champ de force à reproduire les propriétés structurales des ions dans l'eau, et en particulier l'environnement local autour de l'ion, qui est directement lié aux fluctuations de l'EFG.

Symétrie de la sphère de solvation

À un instant donné, la valeur de l'EFG ressenti par l'ion n'est pas directement liée au nombre de molécules dans son environnement, mais plutôt aux symétries de la sphère de solvation. Une sphère de solvation parfaitement tétraédrique ou octaédrique, avec l'ion en son centre, ne crée aucun EFG sur le site de l'ion. Une image typique d'un ion (le potassium) et de sa sphère de solvation sont données dans la figure 3.3. On peut notamment voir que la sphère de solvation n'a pas de symétrie particulière, ce qui permet l'émergence d'un EFG dû à cette sphère de solvation.

En conclusion, les ions dans l'eau sont entourés d'une sphère de solvation relativement rigide, mais qui est assez peu symétrique. Au delà de cette sphère de solvation, l'eau est très peu influencée par la présence de l'ion. Nous allons maintenant nous intéresser à la dynamique de l'ion aux échelles moléculaire et macroscopique.

Atome	R_{pic} Å	$g(R_{pic})$	R_S Å	$g(R_S)$	N_c	σ_{N_c}
Li ⁺	1,98	8,7	2,8	0,02	4,0	0,06
Na ⁺	2,4	6,4	3,3	0,14	5,9	0,49
K ⁺	2,75	3,7	3,6	0,44	6,8	0,81
Rb ⁺	2,9	3,4	3,8	0,58	7,8	0,81
Cs ⁺	3,05	3,32	4	0,66	9,2	1,1
Mg ²⁺	2,17	13,6	3,1	0,0	6,0	0,00
Ca ²⁺	2,54	7,85	3,5	0,07	7,2	0,70
Sr ²⁺	2,68	6,37	3,7	0,07	7,7	0,54
Cl ⁻	3,1	3,51	3,7	0,5	6,5	0,69
O	2,82	3,06	3,34	0,86		

TAB. 3.1 | Données structurales pour les électrolytes à dilution infinie extraites des fonctions de distributions radiales (RDF) entre un atome (un ion ou un atome d'oxygène) et un atome d'oxygène et des distributions du nombre de molécules d'eau dans la sphère de solvation des ions dans l'eau.

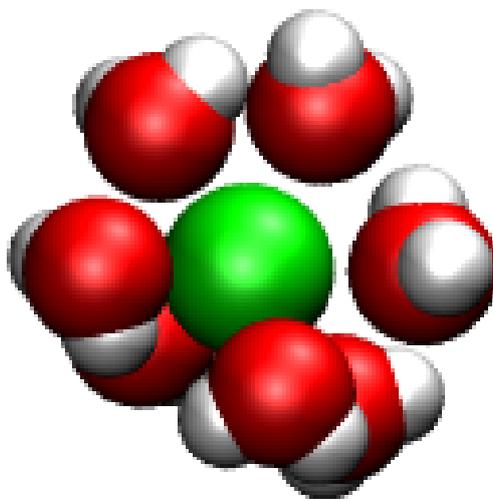


FIG. 3.3 | Image d'un ion potassium (en vert) entouré des molécules d'eau (oxygène en rouge, hydrogène en blanc) présentes dans sa première sphère de solvation. L'absence de symétrie, en particulier de structure octaédrique, est nettement visible.

3.1.2 | Dynamique à l'échelle moléculaire

Distribution des forces et des vitesses

Avant de considérer les propriétés de transport des ions aqueux, nous avons regardé les distributions de la vitesse \mathbf{v} des ions et de la force \mathbf{F} exercée sur eux. Les distributions de

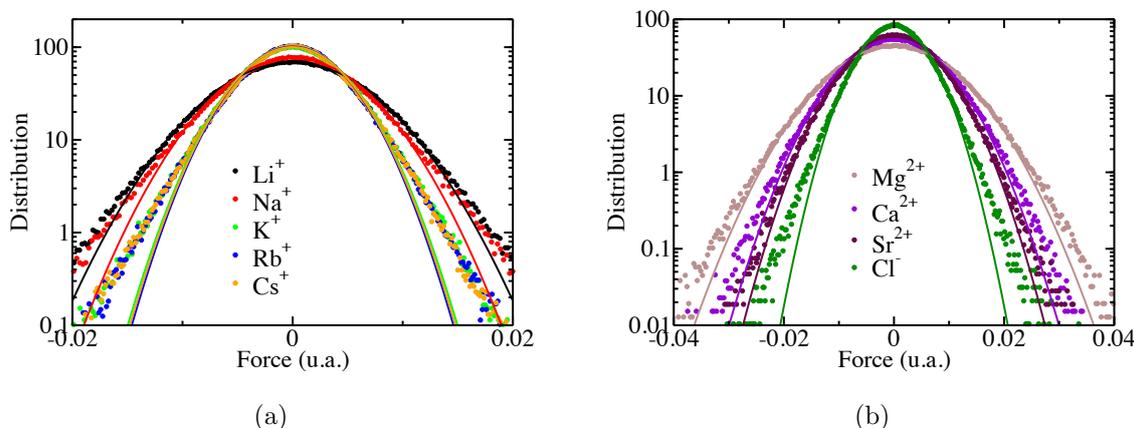


FIG. 3.4 | Distribution marginale $P(F_\alpha)$ d'une composante cartésienne F_α de la force ressentie par un ion dans l'eau à dilution infinie (indiquée par des symboles). Pour chaque ion, nous avons tracé la distribution gaussienne de même variance pour mettre en valeur le comportement leptokurtique (c'est-à-dire que la queue de la distribution est plus importante que la distribution gaussienne de même variance) des distributions marginales des composantes de la force. La figure (a) montre les résultats pour les ions alcalins, la figure (b) pour les ions alcalino-terreux et l'ion chlorure.

la vitesse (qui ne sont pas montrées ici) suivent le comportement prédit par la théorie de la physique statistique : ce sont des gaussiennes de moyenne nulle et de variance $k_B T / m_{ion}$.

L'analyse des propriétés statistiques de la force est intéressante car la force ressentie par l'ion et l'EFG ressenti par l'ion sont des grandeurs très similaires : elles dépendent de la position et de l'orientation des molécules avoisinantes, elles diminuent rapidement avec la distance eau-ion et elles sont fortement influencées par les symétries ou les absences de symétries de la sphère de solvation. La force est une grandeur vectorielle dont les propriétés statistiques sont quantifiées par la probabilité jointe de ses trois composantes cartésiennes $P(F_x, F_y, F_z)$. Pour des systèmes invariants par rotation, les trois composantes cartésiennes sont indépendantes, la distribution jointe se simplifie : $P(F_x, F_y, F_z) = P_\alpha(F_x)P_\alpha(F_y)P_\alpha(F_z)$. Les propriétés statistiques des forces sont donc simplement quantifiées dans la distribution marginale : $P_\alpha(F_\alpha)$, où F_α est une composante de la force dans n'importe quelle direction.

Les distributions de la force, présentées dans la figure 3.4 ne suivent pas une loi gaussienne. Pour caractériser ces distributions, nous avons calculé leur moyenne $\langle F_\alpha \rangle$, leur variance $\langle F_\alpha^2 \rangle$ et leur kurtosis normalisé :

$$\gamma_2^{F_\alpha} = \frac{\langle F_\alpha^4 \rangle}{\langle F_\alpha^2 \rangle^2} - 3. \quad (3.3)$$

Les moyennes statistiques de la force exercée pour les différents ions sont toutes nulles $\langle F_\alpha \rangle = 0$, comme attendu pour un système isotrope à l'équilibre. Les variances ont été rassemblées dans le tableau 3.2. Au sein d'une même famille, la variance diminue quand la taille de l'ion augmente. Ceci s'explique car les molécules d'eau sont plus éloignées pour les ions lourds, et donc l'amplitude de la force entre chaque molécule d'eau et l'ion est plus faible. Ce type de comportement se vérifie aussi pour l'EFG, comme nous le verrons par la suite. Cependant, cette analyse ne tient pas compte des effets de symétrie en ne se concentrant que sur la distance entre l'ion et les molécules d'eau. Les variances de la force ressentie par les ions divalents sont plus importantes que pour les ions monovalents : la charge étant plus élevée pour les premiers, l'amplitude de la force est plus grande, ce qui s'ajoute au fait que les molécules d'eau sont plus proches dans le cas des ions divalents. Enfin, il est intéressant de noter que les trois alcalins les plus lourds (potassium, rubidium et césium) ont des variances très proches, ce qui est visible dans la figure 3.4 où leurs distributions marginales d'une composante de la force sont semblables.

Le kurtosis normalisé γ_2 est aussi présenté dans le tableau 3.2. Cette grandeur permet de calculer l'écart à la loi normale (pour laquelle $\gamma_2 = 0$). Pour tous les ions étudiés, ces valeurs sont différentes de 0 et positives, ce qui signifie que ces distributions sont leptokurtiques : la probabilité d'avoir des valeurs élevées de la force est plus importante que dans le cas d'une distribution gaussienne. Ce résultat est visible sur la figure 3.4 où les probabilités pour des grandes valeurs de $|F_\alpha|$ décroissent approximativement exponentiellement. Ce type de comportement a aussi été observé dans le cas d'un liquide simple de particules interagissant avec un potentiel de Lennard-Jones [153, 154] ou avec des potentiels en loi de puissance [154]. La force ressentie par une particule donnée prend des valeurs importantes quand une seule autre particule se trouve dans l'environnement de la particule considérée et où il n'y a donc pas de symétrie dans son voisinage. Comme le soulignèrent Shin *et al.* [153], l'étendue de « l'environnement » de la particule dépend de la portée de la force et du rayon de la particule. Reprenant cette idée que les grandes valeurs des forces apparaissent quand deux particules sont proches, Rickayzen *et al.* [154] établirent un lien entre le comportement de la distribution de la force aux grandes valeurs et la RDF, qui décrit justement les corrélations de paires. Dans le cas particulier d'un liquide de particules interagissant avec un potentiel en loi de puissance, ils démontrèrent précisément que la décroissance de la distribution des forces aux grandes valeurs est effectivement quasiment exponentielle [154]. Cependant, Rickayzen *et al.* ne précisèrent pas à partir de quelle amplitude de la force se comportement « de paire » est visible. Dans le cas d'un ion entouré de molécules d'eau, l'interprétation est plus complexe à cause des interactions électrostatiques dont la portée est très grande, mais elle peut éventuellement s'appliquer pour la partie de la force issue des interactions de répulsion et de dispersion. Nous retiendrons cette idée pour analyser la distribution de l'EFG ressenti par l'ion.

Ions	$\langle F_\alpha^2 \rangle$ (10^{-19} S.I.)	γ_2
Li ⁺	2,47	0,71
Na ⁺	2,12	0,81
K ⁺	1,28	0,76
Rb ⁺	1,22	0,84
Cs ⁺	5,53	0,80
Mg ²⁺	8,15	0,21
Ca ²⁺	3,73	0,23
Sr ²⁺	3,06	0,19
Cl ⁻	1,78	0,51

TAB. 3.2 | Variances et kurtosis normalisés de la distribution de la force exercée sur les différents ions à dilution infinie.

Mouvement à l'échelle moléculaire

Aux échelles de temps moléculaires, la dynamique des ions et des molécules est en partie quantifiée par la fonction de corrélation des vitesses $C_{vel}(\tau) = \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v} \rangle$ (en anglais Velocity Auto-Correlation Function - VACF) ou par la fonction de corrélation des forces $C_{\mathbf{F}}(\tau) = \langle \mathbf{F}(\tau) \cdot \mathbf{F} \rangle$ (en anglais Force Auto-Correlation Function - FACF). Ces deux fonctions sont en fait reliées :

$$\frac{d^2}{d\tau^2} \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v} \rangle = -\frac{1}{m^2} \langle \mathbf{F}(\tau) \cdot \mathbf{F} \rangle . \quad (3.4)$$

Comme indiqué précédemment, la valeur initiale de la VACF est donnée par $\langle \mathbf{v}^2 \rangle = 3k_B T / m_{ion}$. La figure 3.5 présente les VACF normalisées des ions alcalins $C_{vel}^{norm}(\tau)$ et leurs intégrales normalisées $I_{vel}^{norm}(\tau)$, définies par :

$$C_{vel}^{norm}(\tau) = \frac{1}{\langle \mathbf{v}^2 \rangle} \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v} \rangle \quad (3.5)$$

$$I_{vel}^{norm}(\tau) = \frac{1}{\langle \mathbf{v}^2 \rangle} \int_0^\tau \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v} \rangle dt . \quad (3.6)$$

Aux temps courts, la VACF de l'ion lithium présente des oscillations de période ~ 80 fs. Ces oscillations témoignent d'un mouvement oscillatoire de l'ion à l'intérieur de sa première sphère de solvation composée de molécules plus lourdes que lui. Pour les alcalins plus grands et plus lourds, cet effet disparaît. Pour ces ions, après un délai de plus en plus important le long de la colonne des alcalins (de 100 fs pour l'ion sodium à 700 fs pour l'ion césium), la VACF atteint un minimum négatif avant de converger vers 0. Ce minimum indique qu'après ce délai, la vitesse de l'ion est en moyenne opposée à sa vitesse initiale. Cette inversion s'explique par le rebond de l'ion sur les « parois » internes de la sphère de

solvatation. Ce type de mouvement est typique de la dynamique des ions et des molécules en phase condensée.

Grâce aux intégrales $I_{vel}^{norm}(\tau)$ nous pouvons extraire deux temps caractéristiques : le temps « de plateau » quand l'intégrale atteint un plateau. Ce temps est la limite supérieure des temps caractéristiques des mécanismes en jeu lors du mouvement de l'ion (à l'exception des phénomènes hydrodynamiques qui apparaissent pour des échelles de temps plus longues). Le deuxième temps est la valeur du plateau $\tau_{vel}^{int} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} I_{vel}^{norm}(\tau)$ qui est associé au coefficient de diffusion, comme nous allons le voir ci-dessous. Ces deux temps caractéristiques sont indiqués dans le tableau 3.3. Le temps de plateau varie très peu d'un ion à l'autre, et reste de l'ordre de 2 picosecondes. La valeur du plateau τ_{vel}^{int} augmente au sein de la famille des alcalins de quelques femtosecondes pour l'ion lithium à une centaine de femtosecondes pour l'ion césium. Ces temps caractérisent le mouvement de l'ion à cette échelle moléculaire et donnent des éléments de comparaison pertinents pour la dynamique des fluctuations de l'EFG.

Pour étudier l'effet de l'ion sur la dynamique de l'eau dans la boîte de simulation, nous avons calculé la VACF des atomes d'oxygène pour tous les systèmes étudiés, sans discerner les atomes d'oxygène dans la sphère de solvatation des autres, ainsi que la VACF des atomes d'oxygène dans le système contenant uniquement 216 molécules d'eau. Quel que soit l'ion présent dans la boîte de simulation, les VACFs des atomes d'oxygène se recouvrent parfaitement. Ce résultat est montré dans la figure 3.5, qui présente les VACFs normalisées, et leurs intégrales, des atomes d'oxygène dans le cas de l'eau pure et pour le système contenant un ion potassium. À dilution infinie, la présence de l'ion n'intervient pas dans la dynamique de la plupart des molécules d'eau.

Ions	τ_{vel}^{int} (fs)	τ_{vel}^{plat} (ps)
Li ⁺	2,3	2,15
Na ⁺	9,5	2
Rb ⁺	26	1,5
K ⁺	61	1,5
Cs ⁺	98	1,5
Mg ²⁺	4,5	2

TAB. 3.3 | Temps caractéristiques du mouvement des ions dans l'eau à l'échelle moléculaire.

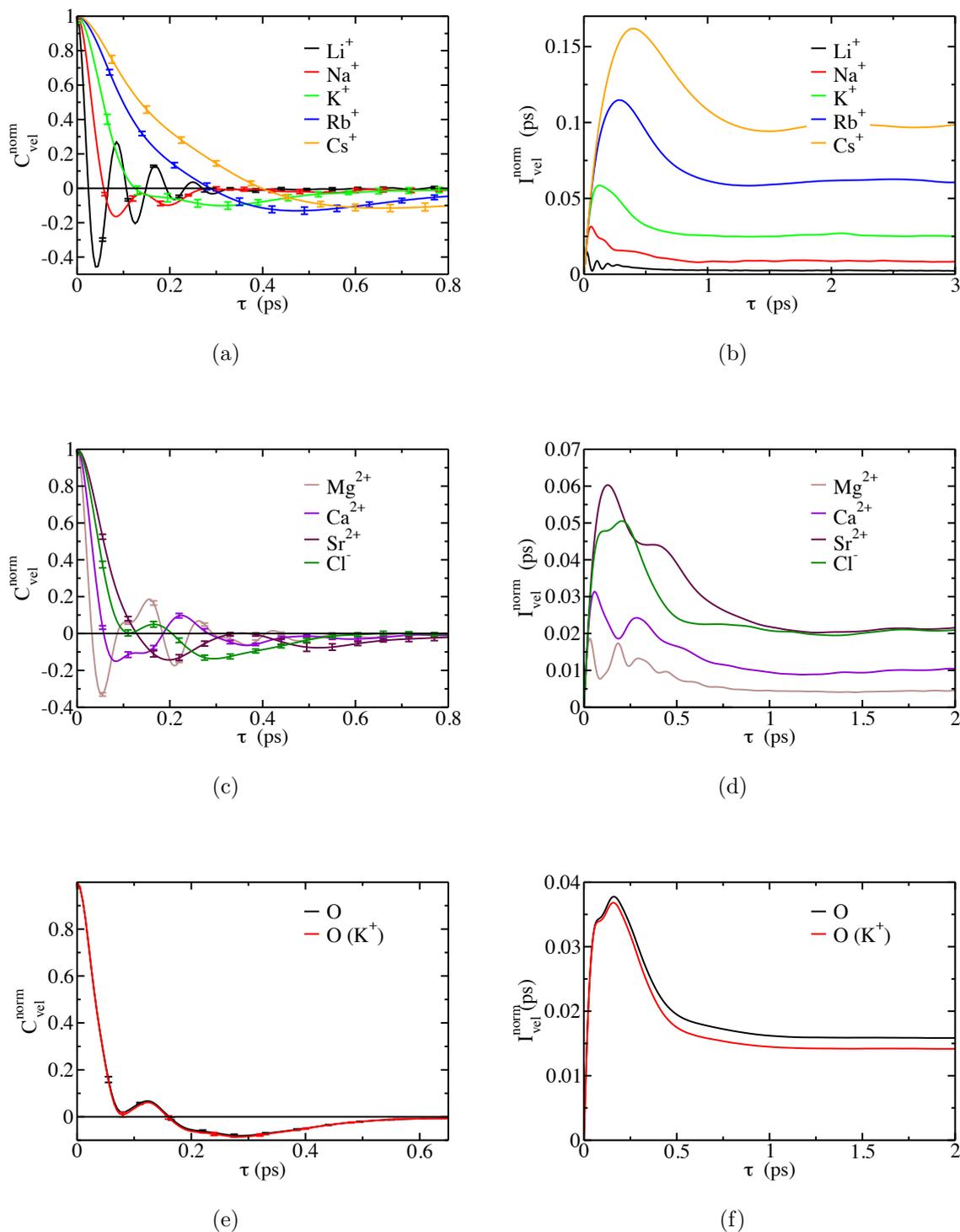


FIG. 3.5 | Fonction de corrélation des vitesses (VACF) normalisées, et leurs intégrales, des différents ions dans l'eau à dilution infinie. Les figures (a) et (b) présentent les résultats pour les ions alcalins, les figures (c) et (d) pour les ions alcalino-terreux et l'ion chlorure et enfin les figures (e) et (f) présentent les résultats pour les atomes d'oxygène dans l'eau pur et dans le système contenant un ion potassium.

3.1.3 | Transport à l'échelle macroscopique

Coefficient de diffusion

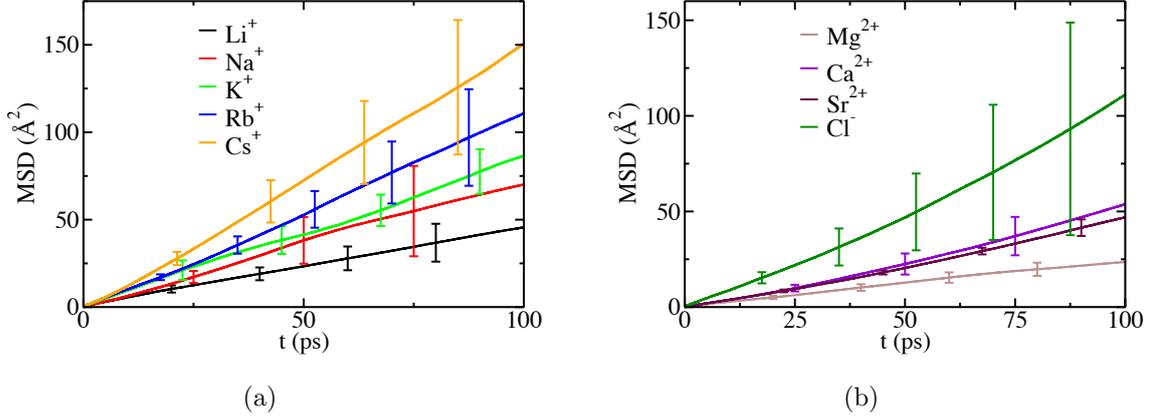


FIG. 3.6 | Déplacement carré moyen (MSD) des ions dans l'eau à dilution infinie. La figure (a) présente les résultats pour les ions alcalins et la figure (b) pour les ions alcalino-terreux et l'ion chlorure.

Aux échelles macroscopiques, le transport d'un ion ou d'une molécule est quantifié par son coefficient de diffusion. Par simulation numérique, deux approches sont possibles pour calculer le coefficient de diffusion. La première repose sur le formalisme de Kubo [22] :

$$D_{VACF} = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v} \rangle dt = \frac{k_B T}{m_{ion}} \tau_{vel}^{int} \quad (3.7)$$

tandis que la seconde utilise la formule d'Einstein [22] :

$$D_{MSD} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle}{dt} . \quad (3.8)$$

Dans cette dernière équation, nous faisons intervenir le déplacement carré moyen (en anglais Mean Square Displacement - MSD) : $\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle$, où $\mathbf{r}(0)$ et $\mathbf{r}(t)$ sont respectivement deux positions de la particule étudiée prises à deux instants séparés de t . Ces deux approches doivent en principe coïncider. Les MSDs des ions dans l'eau dans les systèmes étudiés sont présentés dans la figure 3.6. Les barres d'erreurs des MSDs sont relativement importantes : il est difficile d'obtenir des statistiques suffisantes pour le calcul du coefficient de diffusion, car il n'y a qu'un ion dans la boîte de simulation.

De plus, le phénomène de diffusion est liée en partie à des fluctuations hydrodynamiques de grandes longueurs d'onde qui ne sont pas reproduites dans une boîte de simulation de taille finie [94, 95, 155]. Pour obtenir le coefficient de diffusion macroscopique D^∞ à partir

du coefficient de diffusion calculé dans une boîte de taille finie aux limites périodiques, une correction doit être appliquée [94, 95, 155] :

$$D^\infty = D^L + \frac{2.837k_B T}{6\pi\eta L} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{L^3}\right), \quad (3.9)$$

où D^L est le coefficient de diffusion calculé à partir de la simulation (soit par la méthode de Kubo, soit par celle d'Einstein) dans une boîte de taille L et η est la viscosité du solvant ($\eta = 0,78$ cP pour l'eau du modèle Dang-Chang utilisé dans le champ de force PIM). Les valeurs du coefficient de diffusion macroscopique D^∞ sont rassemblées dans le tableau

Ions	D_{VACF}^∞ ($10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)	D_{MSD}^∞ ($10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)	ζ_{VACF} ($10^{-12} \text{ kg.s}^{-1}$)	ζ_{MSD} ($10^{-12} \text{ kg.s}^{-1}$)
Li ⁺	1,3	1,2 ± 0,43	3,3	3,4
Na ⁺	1,4	1,3 ± 0,84	2,8	3,0
Rb ⁺	2,0	1,9 ± 0,13	2,0	2,1
K ⁺	2,2	2,5 ± 1,2	1,9	1,6
Cs ⁺	2,2	3,1 ± 1,6	1,8	1,3
Mg ²⁺	0,87	0,76 ± 0,19	4,6	5,3
Ca ²⁺	ND	0,87 ± 0,19	ND	4,7
Sr ²⁺	ND	0,88 ± 0,39	ND	4,7
Cl ⁻	ND	2,5 ± 2,2	ND	1,6

TAB. 3.4 | Coefficients de diffusion et coefficients de friction des ions dans l'eau à dilution infinie. Les coefficients de diffusion ont été calculés par la formule de Kubo (3.7) et la formule d'Einstein (3.8) et corrigés pour prendre en compte les effets de taille finie (3.9). Les coefficients de diffusion calculés par la méthode d'Einstein sont obtenus en calculant les pentes des MSDs entre 50 et 150 ps pour chacune des cinq trajectoires pour chaque ion. La valeur moyenne et la barre d'erreur sont calculées à partir des coefficients de diffusion obtenus pour les cinq trajectoires. Les coefficients de friction ont été calculés à partir de la formule d'Einstein 3.10 utilisant les coefficients de diffusion calculés par les deux méthodes présentées ci-dessus.

Coefficient de friction

Le coefficient de friction ζ mesure à la fois la résistance de l'ion solvaté à une force extérieure ainsi que la dissipation de la quantité de mouvement de l'ion dans le solvant l'environnant. Ce coefficient de friction est relié au coefficient de diffusion D par la formule d'Einstein [21] :

$$\zeta = \frac{k_B T}{D}. \quad (3.10)$$

Pour comprendre les fluctuations de l'EFG, ce coefficient de friction présente un intérêt particulier. En effet, la théorie des projecteurs de Mori-Zwanzig [15, 32, 156] permet de montrer que le coefficient de friction d'un ion ou d'une molécule est approximativement proportionnel à l'intégrale de la fonction de corrélation des forces d'ion ou d'une molécule identique mais de masse infinie :

$$\zeta \simeq \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \lim_{m \rightarrow \infty} \langle \mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{F} \rangle dt . \quad (3.11)$$

Dans l'équation ci-dessus, l'ordre des limites est important, car pour la particule de masse normale $\int_0^\infty \langle \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}(t) \rangle dt = 0$. La limite de masse infinie permet donc de sélectionner dans les fluctuations de la force ressentie par la particule, celles qui sont liées à la dissipation de la quantité de mouvement de la particule, et donc celles qui sont liées aux phénomènes de diffusion et de friction. Les coefficients de friction ont été calculés à partir de l'équation d'Einstein ci-dessus, en prenant les coefficients de diffusion calculés par les deux approches décrites ci-dessus, et corrigés pour prendre en compte les effets de taille finie. Le coefficient de friction décroît de l'ion lithium à l'ion césium et de l'ion magnésium à l'ion strontium. L'équation d'Einstein 3.10 montre que le coefficient de friction suit le comportement inverse de celui du coefficient de diffusion discuté ci-dessus.

Nous montrerons dans le chapitre suivant que le coefficient de relaxation $J_{EFG}(0)$ est très similaire entre un ion de masse normale et un ion fictif de masse infinie. Il est intéressant de comparer le coefficient de friction ζ et le coefficient de relaxation RMN $J_{EFG}(0)$. En effet, les équations suivantes soulignent une certaine analogie :

$$k_B T \zeta \simeq \int_0^\infty \lim_{m \rightarrow \infty} \langle \mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{F} \rangle dt , \quad (3.12)$$

$$\mathbf{F}(t) = \int d\mathbf{r} \mathbf{f}(\mathbf{r}) \rho_t(\mathbf{r}) ; \quad (3.13)$$

$$J_{EFG}(0) \simeq \int_0^\infty \lim_{m \rightarrow \infty} \langle \mathbf{V}(t) : \mathbf{V} \rangle dt , \quad (3.14)$$

$$\mathbf{V} = \int d\mathbf{r} \mathbf{u}(\mathbf{r}) \rho_t(\mathbf{r}) . \quad (3.15)$$

Dans l'équation ci-dessus, \mathbf{f} et \mathbf{u} désignent respectivement la force et l'EFG volumiques, tandis que ρ_t désigne la densité des molécules d'eau entourant l'ion à l'instant t . Nous avons volontairement simplifié l'expression de la force \mathbf{F} et de l'EFG \mathbf{V} pour faire ressortir l'analogie entre ces deux grandeurs, mais elles ne dépendent pas uniquement de la densité des molécules d'eau, mais aussi de leurs orientations, ainsi que des dipôles électroniques. Ce type d'expression sera utilisé plus largement dans le chapitre suivant. Cependant, le coefficient de friction d'un ion de masse normale dépend aussi du couplage entre la dynamique de l'ion et certaines fluctuations « transverses » du solvant [157] , ce couplage

est notamment à l'origine de la loi de Stokes. Une compréhension moléculaire du coefficient de friction et du coefficient de relaxation RMN est donc nécessaire pour comprendre quelles sont les fluctuations mesurées par chacune de ces observables macroscopiques.

3.2 | Analyse détaillée des fluctuations de l'EFG

Nous allons maintenant présenter les propriétés statistiques et dynamiques des fluctuations du tenseur EFG ressenti par les ions dans l'eau à dilution infinie. Nous commencerons par présenter la distribution de l'EFG ressenti par les différents ions, puis nous présenterons la dynamique de l'EFG à travers sa fonction de corrélation.

3.2.1 | Distribution de l'EFG

Pour décrire les propriétés statistiques du tenseur EFG, il faut en principe connaître la distribution jointe

$$P(V_{xx}, V_{xy}, V_{xz}, V_{yx}, V_{yy}, V_{yz}, V_{zx}, V_{zy}, V_{zz})$$

de ses neuf composantes cartésiennes. Cependant, à cause des propriétés du tenseur EFG, ces composantes cartésiennes ne sont pas indépendantes. En effet, l'EFG est symétrique ($V_{\alpha\beta} = V_{\beta\alpha}$) et de trace nulle ($V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$). On a donc seulement cinq composantes indépendantes. Pour ce type de tenseur, et pour un système invariant par rotation, il est d'usage de définir les cinq composantes sphériques [158, 159] :

$$U_1 = V_{zz}/2, \quad (3.16a)$$

$$U_2 = V_{xz}/\sqrt{3}, \quad (3.16b)$$

$$U_3 = V_{yz}/\sqrt{3}, \quad (3.16c)$$

$$U_4 = V_{xy}/\sqrt{3}, \quad (3.16d)$$

$$U_5 = (V_{xx} - V_{yy}) / (2\sqrt{3}). \quad (3.16e)$$

Ces composantes sphériques sont des combinaisons linéaires réelles des composantes cartésiennes $V_{\alpha\beta}$ dans le référentiel du laboratoire. Les propriétés statistiques du tenseur EFG sont ainsi quantifiées par la distribution jointe de ces cinq composantes sphériques, $P(U_1, U_2, U_3, U_4, U_5)$. L'utilisation des composantes sphériques donne certaines propriétés à la distribution jointe. D'une part, elle respecte deux conditions [159] :

1. $\langle U_i \rangle = 0$ pour $i = 1, \dots, 5$ et
2. $\langle U_i U_j \rangle = \sigma_c^2 \delta_{ij}$ pour $i, j = 1, \dots, 5$, où σ_c^2 est la variance identique pour toutes les composantes sphériques.

D'autre part, toutes les distributions marginales $P(U_k)$ (pour $k = 2, \dots, 5$) sont identiques, seule la distribution marginale $P(U_1)$ est différente des autres. Nous avons calculé

les cinq distributions marginales $P(U_i)$ des composantes sphériques des EFGs ressentis par les ions et par les atomes d'oxygène et d'hydrogène des molécules d'eau. Pour les composantes sphériques de l'EFG ressenti par les ions dans l'eau, nous constatons que les cinq distributions marginales sont identiques et semblent suivre une loi gaussienne. La figure 3.7 présente ces cinq distributions pour l'ion potassium. Constatant que toutes les distributions marginales sont effectivement identiques, seule la distribution $P(U_1)$ est présentée dans la figure 3.8 pour les différents ions dans l'eau à dilution infinie.

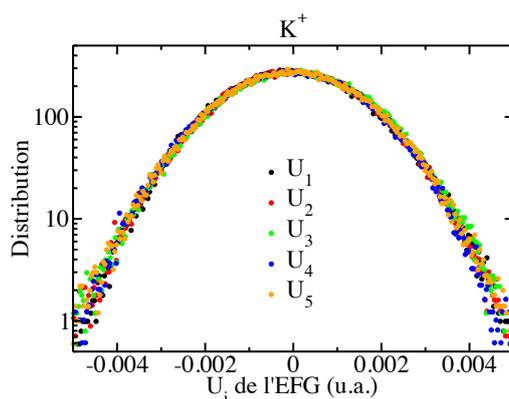


FIG. 3.7 | Distribution marginale $P(U_i)$ des différentes composantes sphériques U_i de l'EFG ressenti par un ion potassium dans l'eau à dilution infinie. Ces distributions semblent parfaitement identiques.

Comme pour les distributions de la force, nous avons calculé la moyenne $\langle U_i \rangle$, la variance $\langle U_i^2 \rangle$ et le kurtosis normalisé :

$$\gamma_2^{U_i} = \frac{\langle U_i^4 \rangle}{\langle U_i^2 \rangle^2} - 3. \quad (3.17)$$

On constate numériquement que les moyennes statistiques $\langle U_i \rangle$ des différentes composantes sphériques sont effectivement nulles. Les variances et les kurtosis normalisés sont présentés dans le tableau 3.5. Par rapport aux distributions des forces, le kurtosis normalisé est plus proche de 0 d'un ou deux ordres de grandeurs, excepté pour l'ion lithium et l'ion magnésium où il reste supérieur à 0,1. Ceci démontre le caractère gaussien des distributions marginales $P(U_i)$ pour l'EFG ressenti par les ions dans l'eau.

Ces deux résultats (distributions similaires des cinq composantes sphériques et caractère gaussien) indiquent que le tenseur EFG suit la statistique décrite par le Modèle Isotrope Gaussien (en anglais Gaussian Isotropic Model - GIM) développé par Czjzek *et al.* [158]. Ce modèle est construit avec deux hypothèses : les composantes sphériques U_i sont statistiquement indépendantes et suivent toutes une loi gaussienne (avec la même variance σ_c^2). La probabilité jointe des composantes sphériques s'écrit alors :

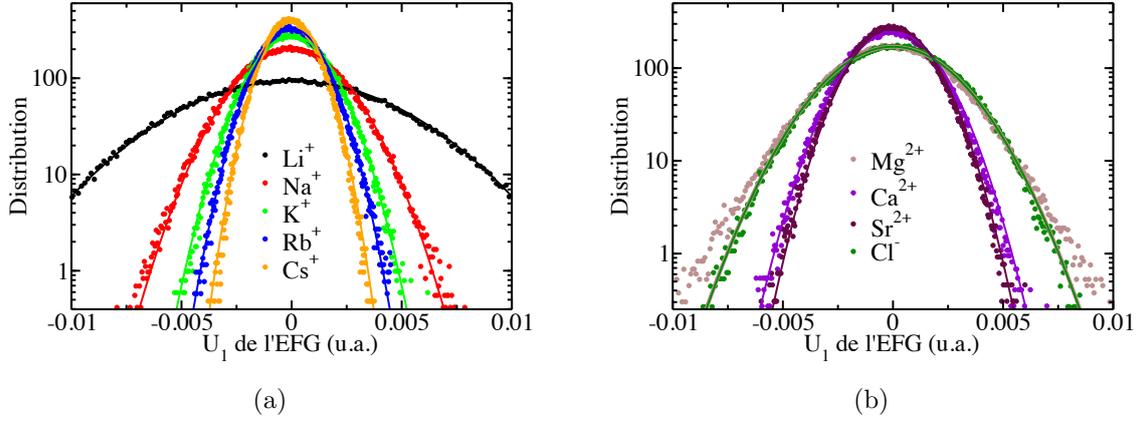


FIG. 3.8 | Distribution marginale $P(U_1)$ de la première composante sphérique de l'EFG ressenti par un ion à dilution infinie (indiquée par des symboles). Pour chaque ion, nous avons tracé la distribution gaussienne de même variance pour mettre en valeur le comportement quasi-gaussien des distributions marginales des composantes sphériques de l'EFG. La figure (a) montre les résultats pour les ions alcalins, la figure (b) pour les ions alcalino-terreux et l'ion chlorure.

$$P(U_1, U_2, U_3, U_4, U_5) = \prod_{i=1}^5 \frac{e^{-U_i^2/2\sigma_c^2}}{\sqrt{2\pi\sigma_c^2}}. \quad (3.18)$$

Dans le cadre de ce modèle, la plus grande valeur propre de l'EFG ($v > 0$) suit la distribution :

$$P(v) = \frac{1}{\sigma_c} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\left(\frac{3v^2}{8\sigma_c^2} - 1 \right) e^{-\frac{v^2}{8\sigma_c^2}} + \left(1 - \frac{v^2}{3\sigma_c^2} \right) e^{-\frac{v^2}{6\sigma_c^2}} \right]. \quad (3.19)$$

Nous présentons dans la figure 3.9 la distribution des trois valeurs propres de l'EFG ressenti par un ion potassium dans l'eau. Des distributions similaires sont obtenues pour les autres ions. Des distributions analogues avaient été calculées par Odelius et Kowaleski pour l'ion lithium [17]. La distribution prédite par le modèle de Czjzek (équation 3.19) est aussi présentée dans la figure 3.9. La distribution prédite par le modèle ne reproduit pas parfaitement à la distribution issue de la simulation, ce qui montre que le modèle de Czjzek ne décrit pas entièrement les propriétés statistiques de l'EFG. La justification du modèle de Czjzek repose essentiellement sur le théorème central limite. En effet, le tenseur EFG ressenti par l'ion est la somme de tous les tenseurs EFGs issus de chacune des charges et des dipôles entourant l'ion, la validité du modèle de Czjzek suppose d'une part que ces différentes contributions sont très nombreuses et d'autres part qu'elles sont décorrélatées les unes des autres. Ces hypothèses ne sont cependant pas complètement satisfaites pour le tenseur EFG ressenti par les ions dans l'eau : nous verrons par la suite que l'EFG ressenti par l'ion est principalement dû à la distribution de charge dans la première sphère de

solvatation. Dès lors, le tenseur EFG est la somme des EFGs issus d'un nombre très faible de molécules d'eau (entre quatre et dix). De plus, il est difficile de conclure quant aux corrélations éventuelles entre les EFGs issus de chacune des molécules de la sphère de solvatation. Les positions « moyennes » des molécules sont fortement corrélées, mais en général la somme des EFGs issus de ces positions « moyennes » est nulle pour des raisons de symétries. En revanche, nous n'avons aucune information sur les corrélations entre les fluctuations instantanées de la position des molécules par rapport à leurs positions « moyennes ».

Le deuxième point intrigant dans le caractère gaussien de ces distributions est la comparaison avec les distributions des composantes cartésiennes des forces (présentées dans la figure 3.4). Bien que les forces et l'EFG dépendent de la position et de l'orientation des molécules d'eau de manière très similaires (comme indiqué dans l'équation 3.15), les distributions des forces ne sont pas gaussiennes tandis que celles de l'EFG le sont. Si nous reprenons l'analyse précédemment faite pour la distribution des forces dans un liquide de Lennard-Jones [153, 154], nous pouvons conclure que si la distribution de l'EFG suit une loi gaussienne, alors la portée de ce dernier est suffisamment grande pour qu'il n'y ait jamais une seule molécule d'eau dans la « zone d'interaction » de l'EFG autour de l'ion. Cette analyse se justifie sachant que la portée de l'EFG dû à une molécule d'eau décroît plus lentement que r^{-4} alors que les forces de dispersion et de répulsion décroissent plus vite que r^{-5} . Il est intéressant de noter que les autres observables électrostatiques comme le potentiel ou le champ ressenti par l'ion ont une portée encore plus importante que l'EFG, respectivement en r^{-2} et r^{-3} , et que la distribution de ces observables est effectivement gaussienne dans les liquides [160–162].

Enfin, pour savoir si le caractère gaussien est propre à l'EFG ressenti par un ion dans l'eau ou, au contraire, une propriété générale des EFGs ressentis par les atomes dans les liquides, nous avons calculé les distributions marginales $P(U_i)$ des composantes sphériques U_i des EFGs ressentis par les atomes d'hydrogène et d'oxygène des molécules d'eau. Ces distributions sont présentées dans la figure 3.10. Ces distributions ne suivent pas une loi gaussienne, ce qui montre que le modèle de Czjzek s'applique spécifiquement aux EFGs ressentis par les ions. Notons cependant qu'elles vérifient bien les différentes conditions qui s'appliquent aux distributions marginales des composantes sphériques, en particulier les quatre distributions marginales $P(U_k)$ pour $k = 2, \dots, 5$ sont identiques et la distribution marginale $P(U_1)$ est différente des quatre autres.

Le tableau 3.5 rassemble les variances des distributions marginales $P(U_i)$. Comme attendu pour un système invariant par rotation, ces variances sont toutes identiques pour un ion donné : $\langle U_i^2 \rangle = \sigma_c^2$. Cette variance des composantes sphériques peut être reliée avec

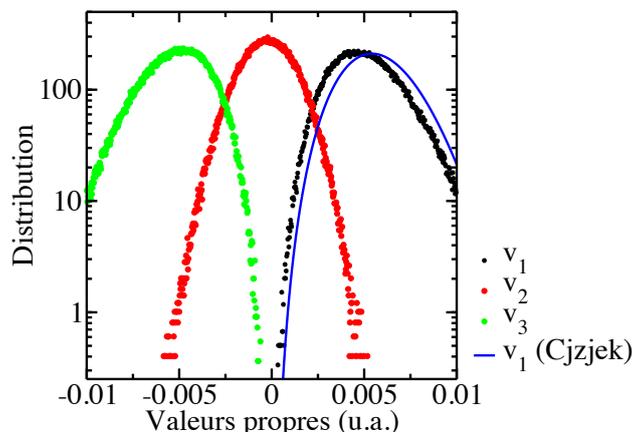


FIG. 3.9 | Distribution des trois valeurs propres v_1 (en noir), v_2 (en rouge) et v_3 (en vert) de l'EFG ressenti par un ion potassium dans l'eau à dilution infinie. Les valeurs propres sont calculées à chaque pas de temps, et classées par ordre croissant : ($v_1 > v_2 > v_3$). La distribution analytique du modèle de Czjzek (équation 3.19) est aussi indiquée (en bleu).

Ions	$\langle U_1^2 \rangle$	$\gamma_2^{U_1}$	$\langle U_2^2 \rangle$	$\gamma_2^{U_2}$	$\langle U_3^2 \rangle$	$\gamma_2^{U_3}$	$\langle U_4^2 \rangle$	$\gamma_2^{U_4}$	$\langle U_5^2 \rangle$	$\gamma_2^{U_5}$
Li ⁺	17,3	0,16	17,2	0,13	17,4	0,15	17,1	0,09	17,7	0,19
Na ⁺	3,64	0,08	3,62	0,08	3,71	0,10	3,58	0,08	3,63	0,09
K ⁺	1,93	-0,02	1,91	-0,03	1,98	-0,01	1,93	-0,09	1,99	-0,01
Rb ⁺	1,38	-0,004	1,37	-0,003	1,38	-0,005	1,36	-0,004	1,37	-0,019
Cs ⁺	0,92	-0,09	0,91	-0,07	0,91	-0,08	0,90	-0,06	0,90	-0,04
Mg ²⁺	5,58	0,42	5,85	0,32	5,74	0,37	5,74	0,38	5,69	0,37

TAB. 3.5 | Variances (données en 10^{38} S.I.) et kurtosis normalisés (sans unité) de la distribution des cinq composantes sphériques U_i de l'EFG ressenti par les ions dans l'eau à dilution infinie.

la variance globale du tenseur EFG par une simple relation linéaire :

$$\langle \mathbf{V}^2 \rangle = \sum_{\alpha, \beta} \langle V_{\alpha, \beta}^2 \rangle = 6 \sum_{i=1}^5 \langle U_i^2 \rangle = 30\sigma_c^2. \quad (3.20a)$$

Au sein des deux familles étudiées, la variance σ_c^2 diminue quand on passe des petits ions (lithium ou magnésium) aux ions plus grands. Ce comportement est identique à celui des variances de la distribution marginale des composantes de la force ressentie par l'ion. L'interprétation microscopique est identique : plus l'ion est grand, plus les molécules d'eau qui engendrent l'EFG sont éloignées, donc moins l'amplitude des EFGs induits par chaque molécule sera grande, et donc moins les fluctuations de l'EFG seront grandes. Cependant,

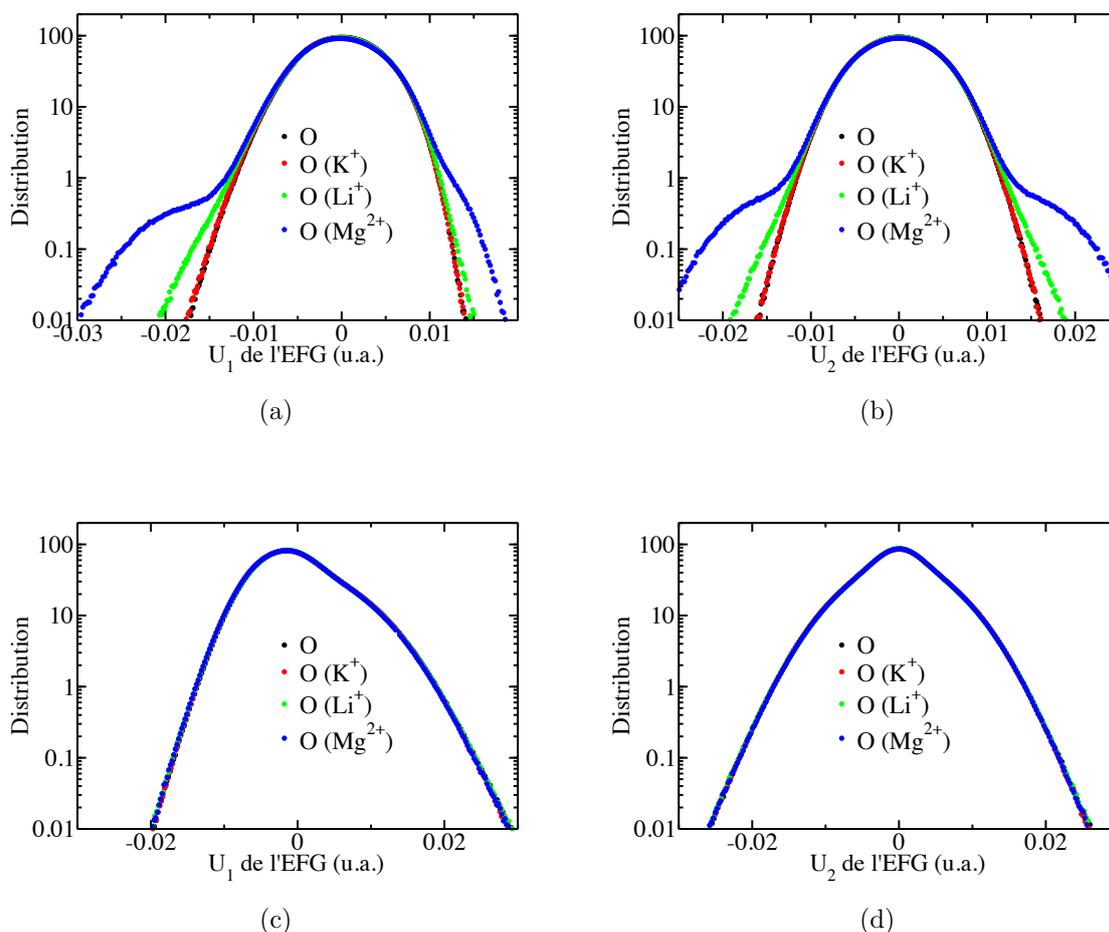


FIG. 3.10 | Distribution marginale $P(U_1)$ et $P(U_2)$ des deux premières composantes sphériques de l'EFG ressenti par les atomes d'oxygène et d'hydrogène des molécules d'eau entourant différents ions. Les figures (a) et (b) présentent les résultats pour l'atome d'oxygène, les figures (c) et (d) présentent les résultats pour les atomes d'hydrogène. Le caractère non gaussien de ces distributions apparaît nettement.

comme pour la force ressentie par l'ion, ce type d'analyse ne prend pas en compte les effets de symétries.

3.2.2 | Fonction de corrélation de l'EFG

Nous allons maintenant discuter les propriétés dynamiques des fluctuations de l'EFG, quantifiées par les fonctions de corrélations temporelles. Ces fonctions ont été présentées au chapitre précédent pour le calcul des temps de relaxation RMN. Pour mieux appréhender les effets dynamiques, nous présentons dans la figure 3.11 les fonctions de corrélation normalisées de l'EFG et leurs intégrales pour les ions alcalins, alcalino-terreux et chlorure, définies par :

$$C_{EFG}^{norm}(\tau) = \frac{1}{\langle \mathbf{V}^2 \rangle} \langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V} \rangle = \frac{1}{\langle \mathbf{V}^2 \rangle} \sum_{\alpha, \beta} \langle V_{\alpha\beta}(\tau) V_{\alpha\beta} \rangle , \quad (3.21)$$

$$I_{EFG}^{norm}(\tau) = \frac{1}{\langle \mathbf{V}^2 \rangle} \int_0^\tau \langle \mathbf{V}(t) : \mathbf{V} \rangle dt . \quad (3.22)$$

Dans un premier temps, il faut remarquer que ces fonctions décroissent vers 0 d'une manière non-triviale et en particulier non exponentielle. Ce résultat, déjà connu depuis les travaux de Engström *et al.* [68], de Roberts et Schnitker [75] et d'Odellius [17], invalide les différents modèles moléculaires proposés pour comprendre le processus de relaxation. Nous reviendrons en détail sur ces modèles dans le chapitre suivant. La décroissance de ces fonctions a plutôt lieu en deux étapes. La première étape est rapide (quelques centaines de femtosecondes) et de grande ampleur (la fonction de corrélation perd entre 70 % et 80 % par rapport à sa valeur initiale). Elle est très simple (c'est-à-dire monotone) pour les ions alcalins les plus lourds et l'ion chlorure, mais plus complexe pour l'ion lithium et les ions alcalino-terreux, pour lesquelles elle présente notamment des oscillations. La deuxième étape est une décroissance beaucoup plus lente (de l'ordre de la picoseconde) vers 0.

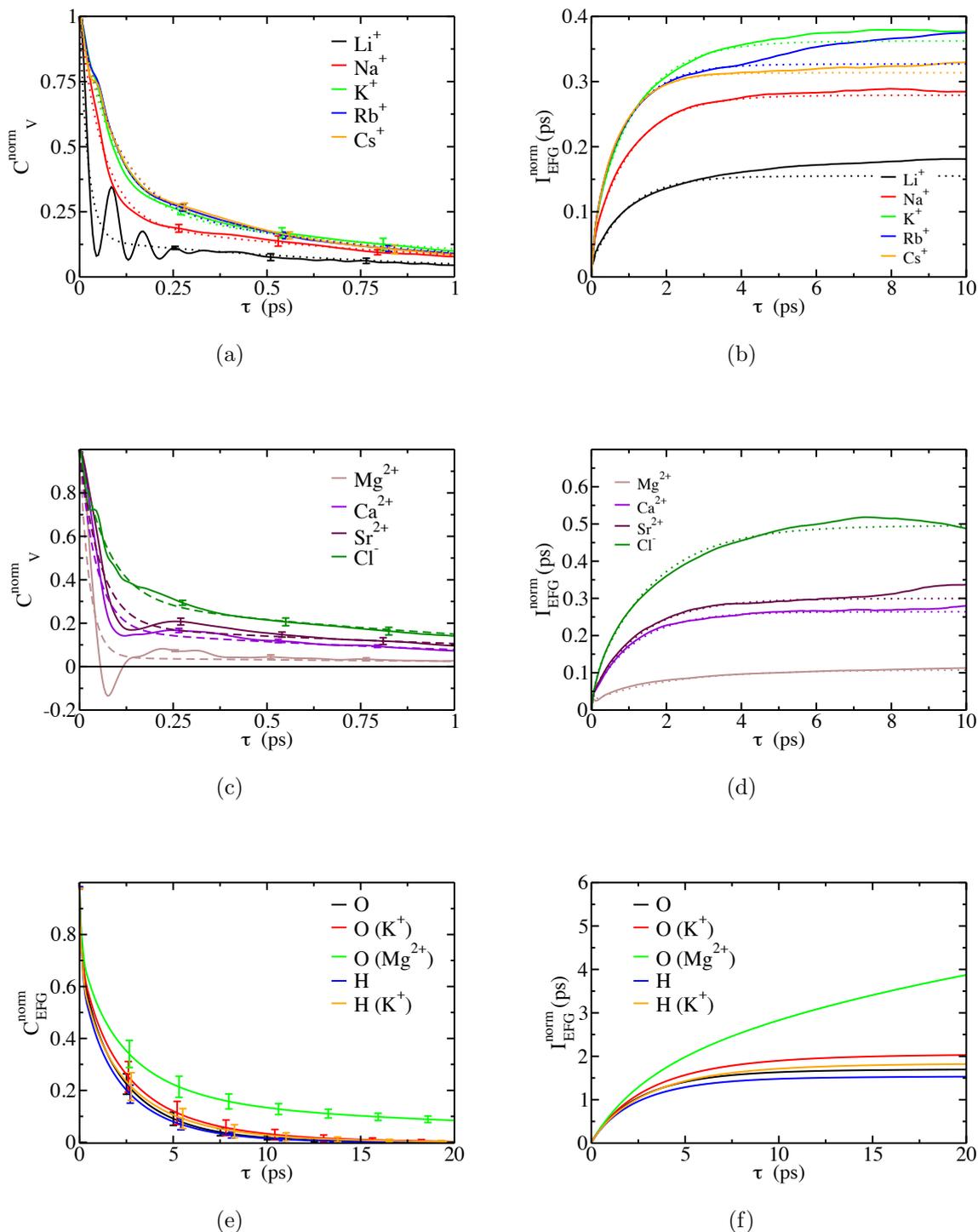


FIG. 3.11 | Fonctions de corrélation normalisées, et leurs intégrales, de l'EFG ressenti par les différents ions dans l'eau à dilution infinie. Les figures (a) et (b) présentent les résultats pour les ions alcalins, les figures (c) et (d) pour les ions alcalino-terreux et l'ion chlorure et enfin les figures (e) et (f) présentent les résultats pour les atomes d'oxygène et d'hydrogène dans l'eau pure et dans les systèmes contenant un ion potassium et un ion magnésium.

Il est intéressant d'analyser la première partie de la décroissance pour l'ion lithium. Comme dans le cas de la VACF et de la FACF, des oscillations sont présentes. De plus la période de ces oscillations est exactement la même (~ 80 fs) comme on peut le voir sur la figure 3.12 où les deux fonctions de corrélations normalisées sont présentées. Pour expliquer ce phénomène, il faut se rappeler que l'ion lithium est beaucoup plus léger (~ 7 g/mol) que les molécules d'eau autour de lui (~ 18 g/mol). On peut donc supposer que pendant un laps de temps relativement court (~ 200 fs), les molécules d'eau sont pratiquement fixes. L'ion lithium ressent donc un potentiel extérieur confinant qui le fait osciller dans la cage constituée des molécules d'eau de la sphère de solvation. Au court de sa trajectoire confinée, l'ion ressent aussi une surface d'EFG extérieur indépendante du temps. Il parcourt la surface d'EFG avec la même fréquence que la surface de potentiel extérieur : les oscillations des fonctions de corrélation sont donc semblables. Ce mécanisme moléculaire sera discuté plus en détails dans le chapitre suivant.

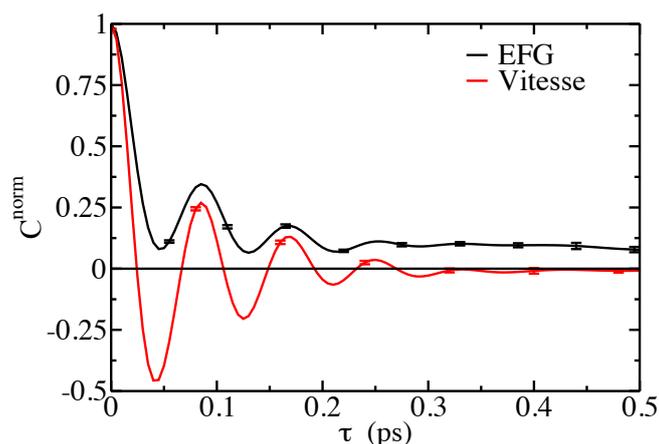


FIG. 3.12 | Fonctions de corrélation normalisées de l'EFG ressenti par l'ion lithium (en noir) et de la vitesse de l'ion (en rouge) dans l'eau à dilution infinie. La correspondance entre les oscillations des deux fonctions de corrélation est nettement visible.

Coefficient de relaxation

Pour calculer le temps de relaxation RMN, nous avons vu précédemment que la grandeur essentielle à extraire des simulations est le coefficient de relaxation $J_{EFG}(0)$:

$$J_{EFG}(0) = \int_0^{\infty} \langle \mathbf{V}(t) : \mathbf{V} \rangle dt . \quad (3.23)$$

Les coefficients de relaxation pour les ions dans l'eau à dilution infinie ont été rassemblés dans le tableau 3.6. Le coefficient de relaxation décroît de l'ion lithium à l'ion césium et de l'ion magnésium à l'ion strontium, tout comme le faisait le coefficient de friction, ce

qui souligne à nouveau la proximité entre ces deux observables macroscopiques.

Ions	$J_{EFG}(0)$ (10^{27} S.I.)
Li ⁺	9,37
Na ⁺	3,11
K ⁺	2,19
Rb ⁺	1,54
Cs ⁺	0,90
Mg ²⁺	1,65

TAB. 3.6 | Coefficients de relaxation calculés à partir de la fonction de corrélation exacte $J_{EFG}(0)$ pour les ions dans l'eau à dilution infinie.

Description quantitative du processus de relaxation

Pour quantifier les échelles de temps caractéristiques dans le mécanisme de relaxation, nous avons tout d'abord relevé le temps de plateau, c'est-à-dire le temps à partir duquel l'intégrale de la fonction de corrélation de l'EFG atteint un plateau. Pour l'ensemble des ions dans l'eau étudiés, les temps de plateau sont de l'ordre d'une dizaine de picosecondes. Ce temps est plus long que pour la décorrélation de la vitesse des ions, ce qui signifie que les mécanismes microscopiques en jeu lors des fluctuations de l'EFG sont plus lents que les mécanismes liés à la dynamique de l'ion et à ses propriétés de transports. Il est en général d'usage de définir aussi un temps d'intégration, comme le rapport entre l'intégrale de la fonction de corrélation et sa valeur initiale, c'est-à-dire la variance de l'observable considérée :

$$\tau_{EFG}^{int} = \frac{1}{\langle \mathbf{V}^2 \rangle} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{V}(t) : \mathbf{V} \rangle dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} I_{EFG}^{norm}(\tau). \quad (3.24)$$

Cependant, nous avons mentionné précédemment que les fonctions de corrélations de l'EFG ont un comportement complexe, ce qui veut dire que les fluctuations de l'EFG sont probablement dues à plusieurs mécanismes différents, auxquels sont associés des temps caractéristiques différents. Le temps d'intégration défini ci-dessus est donc la moyenne des temps caractéristiques des différents mécanismes, pondérés par leur poids relatif. Il est difficile d'extraire des temps caractéristiques du temps d'intégration [68].

Pour quantifier les temps caractéristiques et les poids des différents mécanismes dans le processus de relaxation, nous avons donc fait le choix d'ajuster les fonctions de corrélations à des formes analytiques simples. Nous supposons que la décorrélation de l'EFG se fait à partir de deux mécanismes qui se superposent, un caractérisant les temps longs (précisé

dans la suite par l'indice l) et un pour les temps courts (précisé par l'indice s). Pour ajuster les fonctions de corrélation, nous avons essayé différentes fonctions analytiques simples avec deux temps caractéristiques :

$$f(\tau) = \langle \mathbf{V}^2 \rangle_l e^{-\tau/\tau_l} + \langle \mathbf{V}^2 \rangle_s e^{-\tau/\tau_s} \quad (3.25)$$

$$f(\tau) = \langle \mathbf{V}^2 \rangle_l e^{-\tau/\tau_l} + \langle \mathbf{V}^2 \rangle_s e^{-\tau^2/\tau_s^2} \quad (3.26)$$

$$f(\tau) = \langle \mathbf{V}^2 \rangle_l e^{-(\tau/\tau_l)^\beta} + \langle \mathbf{V}^2 \rangle_s e^{-(\tau/\tau_s)^\beta} \quad (3.27)$$

La première forme, la somme de deux exponentielles, est la plus intuitive et la plus généralement utilisée. La deuxième forme où les temps courts sont décrits par une gaussienne est plus rigoureuse, car elle permet de mieux modéliser le comportement parabolique de la fonction de corrélation de l'EFG aux temps très courts. Enfin la dernière forme est une somme de deux exponentielles étirées, mais elle nécessite plus de paramètres pour l'ajuster. Pour toutes ces formes, nous avons introduits les variances ($\langle \mathbf{V}^2 \rangle_l$ et $\langle \mathbf{V}^2 \rangle_s$) et les temps caractéristiques (τ_l et τ_s) associés aux fluctuations aux temps longs et aux temps courts. La somme des variances est égale à la variance totale de l'EFG : $\langle \mathbf{V}^2 \rangle_l + \langle \mathbf{V}^2 \rangle_s = \langle \mathbf{V}^2 \rangle$. Nos résultats indiquent qu'aucune de ces formes ne semble vraiment plus pertinente que les autres pour analyser les fonctions de corrélation normalisées. Nous avons donc fait le choix d'analyser les résultats en utilisant la première forme (la somme de deux exponentielles) pour sa simplicité. Les coefficients d'ajustement $\langle \mathbf{V}^2 \rangle_l$, $\langle \mathbf{V}^2 \rangle_s$, τ_l et τ_s des fonctions de corrélation sont présentés dans les tableaux 3.7 et 3.8.

Ions	$\langle \mathbf{V}^2 \rangle$ (10^{38} S.I.)	$\langle \mathbf{V}^2 \rangle_l$ (10^{38} S.I.)	Fraction de $\langle \mathbf{V} \rangle$ (%)	$\langle \mathbf{V}^2 \rangle_s$ (10^{38} S.I.)
Li ⁺	521	74,5	14	446
Na ⁺	109	23,4	21	85,7
K ⁺	58,5	15,1	26	43,4
Rb ⁺	41,2	11,8	29	29,4
Cs ⁺	27,3	9,3	34	18
Mg ²⁺	150	6,0	4	144

TAB. 3.7 | Variance totale du tenseur EFG $\langle \mathbf{V}^2 \rangle$ et variances associées aux temps longs $\langle \mathbf{V}^2 \rangle_l$ et aux temps courts $\langle \mathbf{V}^2 \rangle_s$. Nous indiquons aussi la fraction de la variance aux temps longs dans la variance totale $\langle \mathbf{V}^2 \rangle_l / \langle \mathbf{V}^2 \rangle$.

Les amplitudes des fluctuations aux temps longs et aux temps courts ($\langle \mathbf{V}^2 \rangle_l$ et $\langle \mathbf{V}^2 \rangle_s$) diminuent avec le rayon de l'ion. Pour quantifier le poids relatif des fluctuations aux temps longs dans la variance totale de l'EFG ($\langle \mathbf{V}^2 \rangle$), nous avons calculé la fraction $\langle \mathbf{V}^2 \rangle_l / \langle \mathbf{V}^2 \rangle$, présentée dans le tableau 3.7. L'amplitude relative des fluctuations aux temps longs est

Ions	τ_s (fs)	τ_l (fs)	Fraction de $1/T_1$ (%)	R	$J_{EFG}^{fit}(0)$ (10^{27} S.I.)	$J_{EFG}(0)$ (10^{27} S.I.)
Li ⁺	22	950	88	0,959	8,06	9,37
Na ⁺	63	1070	82	0,992	3,04	3,11
K ⁺	91	1140	81	0,993	2,12	2,19
Rb ⁺	97	900	79	0,995	1,35	1,54
Cs ⁺	86	760	82	0,997	0,86	0,90
Mg ²⁺	26	2080	76	0,935	1,61	1,65

TAB. 3.8 | Propriétés dynamiques des fluctuations de l'EFG ressenti par un ion dans l'eau à dilution infinie : temps caractéristiques τ_l et τ_s associés aux temps longs et aux temps courts, fraction du taux de relaxation due aux fluctuations aux temps longs, coefficients de régression linéaire obtenus pour ajuster les fonctions de corrélation de l'EFG avec une somme d'exponentielle (3.25) et enfin coefficients de relaxation calculés à partir de la fonction d'ajustement (3.25) $J_{EFG}^{fit}(0)$ et à partir de la fonction de corrélation exacte $J_{EFG}(0)$.

plutôt faible, entre 5 % pour l'ion magnésium et 35 % pour l'ion césium et elle croît avec la taille de l'ion. Le temps caractéristique τ_l associé à la décroissance aux temps longs est de l'ordre d'une picoseconde. Il ne suit pas de comportement monotone avec le changement de taille des ions. Le temps caractéristique associé à la décroissance aux temps courts τ_s , de l'ordre de plusieurs dizaines de femtosecondes, a tendance à augmenter au sein de la même famille quand la taille de l'ion augmente. Pour évaluer l'influence de ces deux étapes dans le temps de relaxation, nous avons calculé leurs poids relatifs dans le temps de relaxation, indiqués dans le tableau 3.8. Bien que les fluctuations aux temps longs aient un poids plutôt faible dans la variance de l'EFG, elles sont responsables d'entre 75 et 90 % du taux de relaxation $1/T_1$. Pour évaluer la pertinence de cet ajustement, nous avons calculé le coefficient de régression linéaire R , également indiqué dans le tableau 3.7. Le coefficient de régression linéaire a des valeurs supérieures à 0,99, ce qui indique que notre ajustement est plutôt correct, sauf pour l'ion magnésium où $R = 0,935$ et pour l'ion lithium où $R = 0,959$. Le choix de la fonction d'ajustement (3.25) ne permet pas en particulier de reproduire correctement les oscillations aux temps courts du magnésium et du lithium. Nous avons aussi calculé le coefficient de relaxation associé à la fonction d'ajustement :

$$J_{EFG}^{fit}(0) = \int_0^{\infty} f(t) dt = \langle \mathbf{V}^2 \rangle_l \tau_l + \langle \mathbf{V}^2 \rangle_s \tau_s . \quad (3.28)$$

Les coefficients de relaxation ajustés $J_{EFG}^{fit}(0)$ sont légèrement plus petits que les coefficients de relaxation exacts. Mais l'erreur entre les deux est assez faible (le pire des cas est pour l'ion lithium où l'écart entre les deux est de l'ordre de 15 %), ce qui valide l'utilisation d'une somme d'exponentielles pour extraire les temps et les amplitudes

caractéristiques des fonctions de corrélation. Ce bon accord est presque surprenant pour le magnésium (de l'ordre de 2 %), mais il faut souligner que la fonction d'ajustement reproduit en particulier l'évolution de la fonction de corrélation aux temps longs, qui représente 76 % du coefficient de relaxation.

Évolution aux temps longs

Enfin, aux temps longs, certaines fonctions de corrélations présentent une décroissance algébrique (c'est-à-dire en $t^{-\alpha}$), comme la VACF ($t^{-3/2}$) ou la FACF ($t^{-7/2}$). Ces décroissances algébriques peuvent avoir un poids non négligeable dans l'intégrale de la fonction de corrélation et donc dans l'observable macroscopique (comme le coefficient de diffusion ou le temps de relaxation). Ces décroissances algébriques ont pour origine les fluctuations hydrodynamiques de grandes longueurs d'onde qui persistent sur des échelles de temps macroscopiques. Dans le cas des métaux liquides, les travaux de Bosse *et al.* [90] prédisent que ces fluctuations hydrodynamiques sont à l'origine d'une décroissance algébrique de la fonction de corrélation de l'EFG, avec une loi de puissance en $t^{-5/2}$. La figure 3.13 présente la partie aux temps longs des fonctions de corrélation normalisées des alcalins en échelle logarithmique. Nous voyons que le bruit dans les fonctions de corrélation n'est plus négligeable dès trois picosecondes. Il est donc impossible d'extraire de nos simulations des lois de puissance. De plus, la boîte de simulation est probablement trop petite pour permettre l'émergence des fluctuations hydrodynamiques lentes à l'origine des décroissances algébriques.

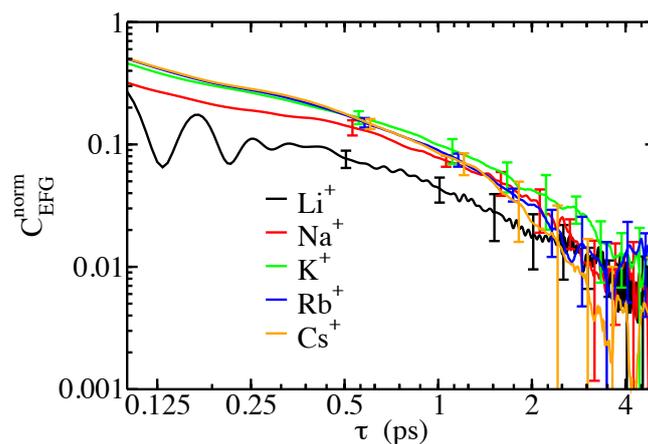


FIG. 3.13 | Fonctions de corrélation normalisées de l'EFG ressenti par les alcalins dans l'eau à dilution infinie. Les fonctions sont présentées en échelle logarithmique pour observer la présence éventuelle d'une loi de puissance.

3.3 | Contributions à l'EFG

L'EFG ressenti par les ions est calculé à partir de la densité de charge dans leurs environnements. Nous avons vu dans le chapitre 2 que l'EFG pouvait être calculé uniquement à partir de la densité de charge du solvant. Dans cette partie, nous allons chercher à simplifier encore plus la densité de charge nécessaire pour calculer l'EFG. Cette approche permet de comprendre quelles sont vraiment les fluctuations microscopiques sondées par la mesure des temps de relaxation RMN. Nous verrons ainsi qu'une grande partie du processus de relaxation est reliée aux fluctuations de densité des molécules d'eau dans la sphère de solvatation entourant l'ion.

Dans cette partie, nous avons limité notre étude aux cations alcalins et magnésium dans l'eau, à dilution infinie.

3.3.1 | Importance des différentes contributions

L'EFG extérieur ressenti par l'ion est calculé en prenant en compte l'ensemble de la densité de charges classiques (c'est-à-dire la distribution des charges ponctuelles et des dipôles portés par les molécules d'eau) dans la boîte de simulation. De plus, les conditions aux bords périodiques et toutes les répliques de la boîte de simulation sont prises en compte en utilisant la méthode de la sommation d'Ewald discutée précédemment. Nous étudierons tout d'abord trois contributions à l'EFG exact en calculant les EFGs à partir de densités de charge restreintes.

1. L'EFG est calculé en prenant en compte uniquement la densité de charge présente dans la boîte de simulation cubique centrée sur l'ion. Il s'agit en fait du calcul de l'EFG dans l'espace direct, sans prendre en compte la sommation d'Ewald, l'EFG associé à cette contribution sera noté \mathbf{V}^{BM} (pour Box Model).
2. L'EFG est calculé en prenant en compte uniquement la distribution des charges ponctuelles, sans utiliser la distribution des dipôles électroniques ponctuels portés par les molécules d'eau. Comme dans le chapitre précédent, cet EFG sera noté \mathbf{V}^{PCM} (pour Point Charge Model).
3. Et enfin, l'EFG est calculé en prenant en compte uniquement la densité de charge présente dans la sphère de solvatation, charges ponctuelles et dipôles électroniques inclus. Cet EFG sera noté \mathbf{V}^{SSM} (pour Solvation Shell Model).

Pour chacun des ions étudiés, les trois contributions décrites ci-dessus ont été calculées à chaque pas de temps. Pour chacune des cinq (ou quatre) trajectoires dans l'ensemble *NVE*, nous avons extrait les valeurs des différentes contributions à l'EFG pour les 2000 premières configurations. Dans la figure 3.14, nous présentons les composantes cartésiennes

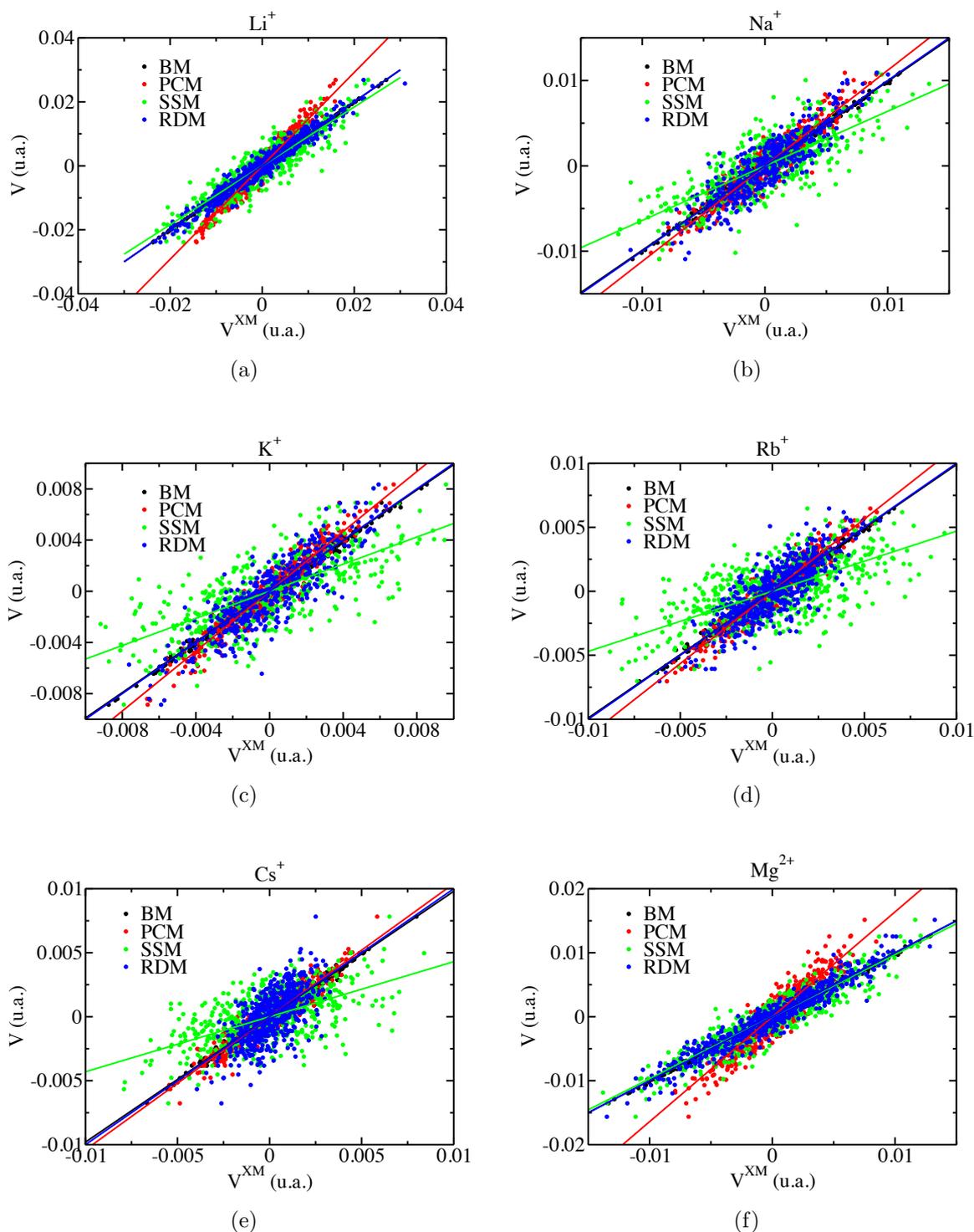


FIG. 3.14 | $V^{AI,tot}$ vs V^X avec $X = BM, PCM, SSM, RDM$. Pour chaque cation, les six composantes cartésiennes de l'EFG (en unité atomique) sont reportées pour 100 configurations avec un cation et 215 molécules d'eau.

de l'EFG exact \mathbf{V} ressenti par l'ion, calculées à partir de la distribution de charges et de dipôles et en prenant en compte la sommation d'Ewald, en fonction des composantes cartésiennes des trois EFG décrits ci-dessus \mathbf{V}^{BM} , \mathbf{V}^{PCM} et \mathbf{V}^{SSM} , pour tous les ions dans l'eau à dilution infinie. Pour chaque ion, et pour chacune des contributions, il apparaît de manière plus ou moins nette une corrélation linéaire entre les deux observables : $\mathbf{V} \propto \mathbf{V}^{XM}$, où XM désigne une des trois contributions étudiées. Pour chaque ion, et pour chaque contribution, le facteur de proportionnalité entre l'EFG exact et l'EFG de la contribution a été calculé à partir des pentes des courbes de la figure 3.14 et est présenté dans le tableau 3.9. Pour quantifier l'erreur entre l'EFG exact \mathbf{V} et l'EFG calculé à partir d'une densité de charge restreinte \mathbf{V}^{XM} , nous avons aussi calculé l'erreur relative entre ces deux observables :

$$\sigma^{XM}(\mathbf{V}) = \sqrt{\frac{\langle \delta \mathbf{V}^2 \rangle}{\langle \mathbf{V}^2 \rangle}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |V_i - V_i^{XM}|^2}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |V_i|^2}}, \quad (3.29)$$

où XM désigne une des trois contributions étudiées, et où la somme porte sur les six composantes cartésiennes des EFG issues des 10000 configurations ($N = 60000$). Cette expression pour mesurer l'erreur relative entre deux observables a déjà été utilisée dans le chapitre 2. Notons qu'elle est dominée les erreurs pour les petites valeurs de l'EFG.

L'EFG \mathbf{V}^{BM} calculé sans prendre en compte les répliques de la boîte de simulation à travers la méthode la sommation d'Ewald reproduit quasiment l'EFG exact \mathbf{V} . Le facteur de proportionnalité k^{BM} vaut 0,99 ou 1 pour tous les ions, et les erreurs relatives sont inférieures à 16 %. La sommation d'Ewald ne semble donc pas indispensable pour reproduire une grandeur comme l'EFG, dont la portée décroît en r^{-3} pour une charge ou en r^{-4} pour un dipôle. Ce résultat avait déjà été discuté par Madden *et al.* [110].

L'EFG \mathbf{V}^{PCM} calculé uniquement à partir de la distribution de charges reproduit moins bien l'EFG exact. Pour les ions alcalins, le facteur de proportionnalité k^{PCM} est supérieur à 1, ce qui signifie que l'EFG de la contribution PCM est en moyenne plus petit (en valeur absolue) que l'EFG exact. La partie manquante $\mathbf{V} - \mathbf{V}^{PCM}$, qui est donc due aux dipôles ponctuels portés par les molécules d'eau, amplifie la valeur de l'EFG \mathbf{V}^{PCM} . L'écart est le plus important pour l'ion lithium et l'ion magnésium (k^{PCM} vaut respectivement 1,46 et 1,64), probablement car les dipôles fluctuants prennent une valeur importante dans la sphère de solvation de ces ions, et donc apportent une contribution significative à l'EFG total. L'erreur relative est entre 30 % et 40 % pour les ions alcalins, ce qui est du même ordre de grandeur que l'erreur entre l'EFG *ab initio* $\mathbf{V}^{AI,tot}$ et l'EFG total du modèle PIM $\mathbf{V}^{PIM,tot}$ comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

Enfin, l'EFG \mathbf{V}^{SSM} calculé à partir de la densité de charge (charges ponctuelles et dipôles ponctuels) restreinte à la sphère de solvation est relativement différent de l'EFG exact. Cette contribution reproduit bien l'EFG total pour l'ion lithium et pour l'ion magnésium ($k^{SSM} = 0,97$ et l'erreur est de l'ordre de 40 %), mais reproduit beaucoup moins bien les autres alcalins (le facteur de proportionnalité s'éloigne de 1 et l'erreur atteint jusqu'à 100 %). Ceci s'explique car dans la sphère de solvation de l'ion lithium et l'ion magnésium, les molécules d'eau sont très proches du noyau et sont responsables de la plus grande partie de l'EFG. Pour tous les ions étudiés, le facteur de proportionnalité est inférieur à 1, donc l'EFG \mathbf{V}^{SSM} est supérieur à l'EFG exact en valeur absolue ($|\mathbf{V}^{SSM}| > |\mathbf{V}|$). L'EFG issu de la distribution de charge restante, c'est-à-dire calculé à partir de toute la densité de charge au-delà de la sphère de solvation, a donc un effet antagoniste par rapport à la contribution SSM . Enfin, plus l'ion est grand plus k^{SSM} est petit, ce qui signifie que la contribution de la densité de charge au-delà de la première sphère de solvation augmente pour les ions les plus grands.

Ions	k^{BM}	$\sigma^{BM} (\mathbf{V})$	k^{PCM}	$\sigma^{PCM} (\mathbf{V})$	k^{SSM}	$\sigma^{SSM} (\mathbf{V})$
Li ⁺	1,00	$3,52 \times 10^{-2}$	1,46	0,39	0,92	0,42
Na ⁺	0,99	$8,01 \times 10^{-2}$	1,12	0,36	0,64	0,77
K ⁺	0,99	0,10	1,17	0,32	0,53	0,94
Rb ⁺	0,99	0,12	1,13	0,33	0,47	1,06
Cs ⁺	0,98	0,16	1,04	0,37	0,43	1,12
Mg ²⁺	1,00	$7,1 \times 10^{-2}$	1,64	0,52	0,97	0,37

TAB. 3.9 | Coefficient de proportionnalité entre l'EFG exact \mathbf{V} et les trois EFGs issus d'une densité de charge restreinte : \mathbf{V}^{BM} , \mathbf{V}^{PCM} et \mathbf{V}^{SSM} et erreur relative $\sigma^{XM} (\mathbf{V})$ entre l'EFG exact et les EFGs \mathbf{V}^{XM} pour chaque configuration (voir l'équation 3.29). L'erreur sur la valeur des trois coefficients de proportionnalité est entre 0,01 % et 0,1 %.

3.3.2 | Modèle des dipôles radiaux (RDM)

Nous venons de voir que l'EFG total ressenti par l'ion était plus ou moins correctement reproduit en restreignant la densité de charge utilisée dans le calcul. Nous cherchons désormais à savoir si l'EFG peut être corrélé à des fluctuations microscopiques encore plus simples, et notamment aux fluctuations de densité de l'eau. Ces fluctuations de densité ne dépendent que des positions des molécules d'eau (soit en choisissant la position de leur atome d'oxygène, soit celle de leur centre de masse). En particulier, ces fluctuations ne dépendent pas (ou très peu) de l'orientation des molécules d'eau, ou du dipôle électronique. Nous avons donc calculé l'EFG issu de la densité de charge restreinte définie par les quatre propriétés suivantes :

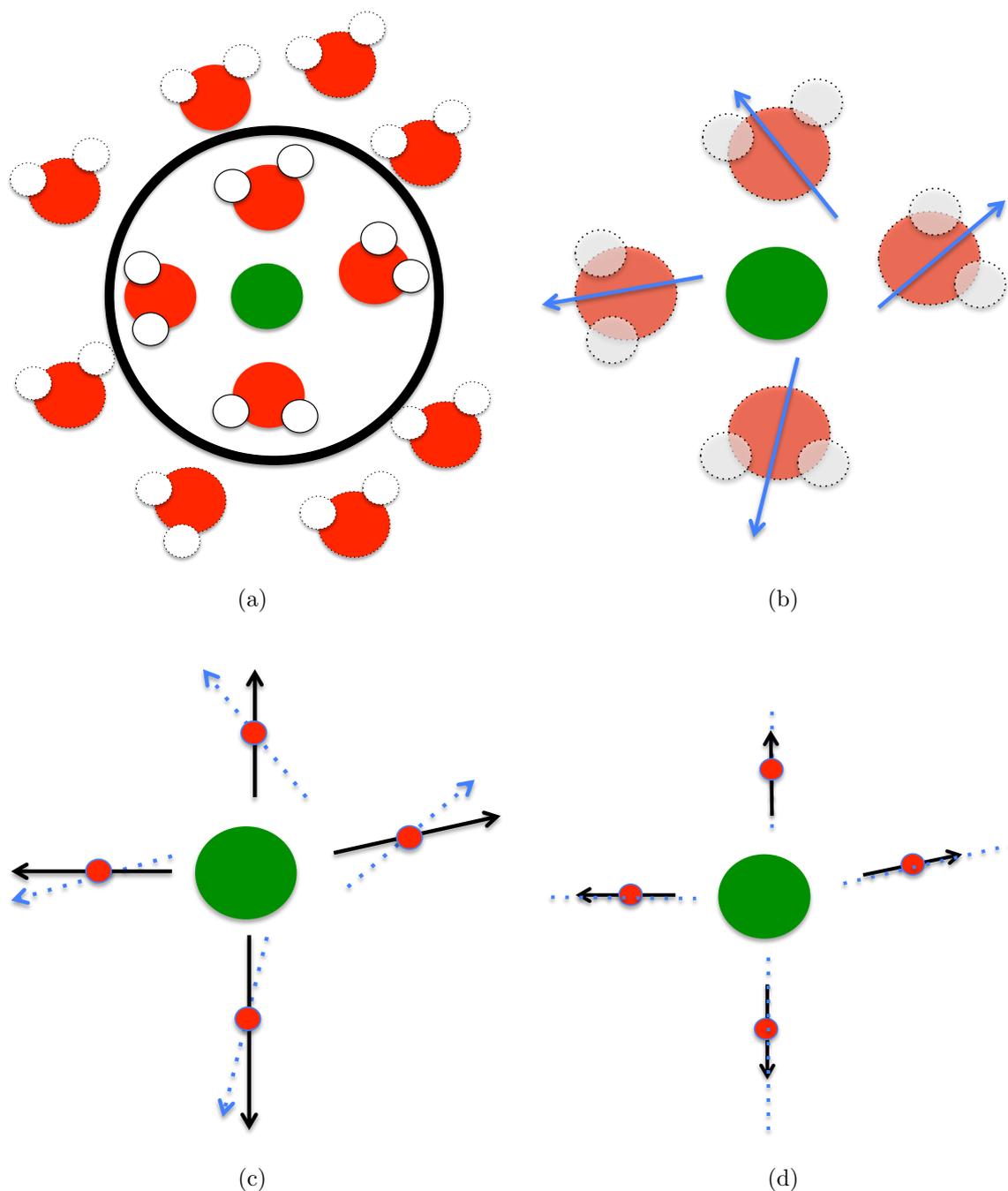


FIG. 3.15 | Présentation des quatre hypothèses qui permettent de définir le modèle simple de l'EFG. Pour ce modèle, l'EFG est calculé à partir d'une distribution simplifiée où seront considérées : (a) uniquement les molécules d'eau dans la sphère de solvation, (b) uniquement leurs moments dipolaires, (c) uniquement leur partie radiale et (d) en supposant que cette partie radiale est constante en temps et identique pour toutes les molécules d'eau.

1. seules sont prises en compte les molécules d'eau dans la première sphère de solvation,

2. seul leur dipôle électrostatique est utilisé, et il est supposé être porté par les atomes d'oxygène,
3. seule la partie radiale de ce dipôle est prise en compte,
4. et enfin, cette partie radiale est supposée être constante au cours du temps, et identique pour tous les dipôles.

Les différentes étapes qui permettent de restreindre la densité de charge sont présentées dans la figure 3.15. À partir des expressions pour l'EFG issu d'une charge ou d'un dipôle (présentées en annexe B.2.1, on peut montrer que l'EFG issu de la densité de charge décrite ci-dessus s'écrit :

$$\mathbf{V}^{RDM} = 3 \overline{\mu_r} \mathbf{S}_4^{(2)}, \quad (3.30)$$

$$\mathbf{S}_4^{(2)} = \sum_{i \in \mathcal{S}} \frac{1}{r_i^6} (3\mathbf{r}_i \otimes \mathbf{r}_i - r_i^2 \mathbb{I}). \quad (3.31)$$

Dans l'expression ci-dessus, $\overline{\mu_r}$ désigne la partie radiale constante et homogène, $\mathbf{S}_4^{(2)}$ un tenseur dont la notation sera explicitée au chapitre 4, \mathbb{I} est la matrice identité, et la somme porte sur tous les atomes d'oxygène i dans la sphère de solvation \mathcal{S} , avec \mathbf{r}_i le vecteur entre l'ion et l'atome d'oxygène, r_i sa norme et $\mathbf{r}_i \otimes \mathbf{r}_i$ la matrice de composantes cartésiennes $[\mathbf{r}_i \otimes \mathbf{r}_i]_{\alpha\beta} = r_i^\alpha r_i^\beta$.

Il n'y a pas de prescription *a priori* pour calculer la partie radiale effective $\overline{\mu_r}$, nous avons donc fait le choix de calculer le tenseur $\mathbf{S}_4^{(2)}$ et d'étudier sa relation avec l'EFG exact. À partir des trajectoires pour les différents ions dans l'eau étudiés, nous avons calculé à chaque pas de temps le tenseur $\mathbf{S}_4^{(2)}$. Pour chacune des cinq (ou quatre) trajectoires dans l'ensemble NVE , nous avons extrait les valeurs du tenseur $\mathbf{S}_4^{(2)}$ pour les 2000 premières configurations. Dans la figure 3.14, nous présentons les composantes cartésiennes de l'EFG exact \mathbf{V} ressenti par l'ion, en fonction des composantes du tenseur $\mathbf{S}_4^{(2)}$, pour tous les ions dans l'eau à dilution infinie. Pour chaque ion, et pour chacune des contributions, il apparaît clairement une corrélation linéaire (avec une constante de proportionnalité k^{RDM}) entre les deux observables : $\mathbf{V} \propto \mathbf{S}_4^{(2)}$. Nous définissons alors l'EFG issu de ce modèle RDM (pour *Radial Dipole Model*) :

$$\mathbf{V}^{RDM} = k^{RDM} \mathbf{S}_4^{(2)}. \quad (3.32)$$

Insistons sur le fait que contrairement aux trois contributions précédemment étudiées (\mathbf{V}^{BM} , \mathbf{V}^{PCM} et \mathbf{V}^{SM}), l'EFG \mathbf{V}^{RDM} est défini à partir du facteur proportionnalité. Pour quantifier l'erreur entre l'EFG exact \mathbf{V} et l'EFG \mathbf{V}^{RDM} , nous avons aussi calculé l'erreur relative entre ces deux observables :

$$\sigma^{RDM}(\mathbf{V}) = \sqrt{\frac{\langle \delta \mathbf{V}^2 \rangle}{\langle \mathbf{V}^2 \rangle}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |V_i - V_i^{RDM}|^2}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |V_i|^2}}. \quad (3.33)$$

Les erreurs relatives ont été rassemblées dans le tableau 3.10. Ces erreurs varient entre 50 % pour l'ion lithium et 80 % pour l'ion césium. Ceci indique que si cet EFG issu d'une distribution de charge extrêmement simplifiée ne reproduit pas quantitativement l'EFG exact, il reproduit en grande partie ses fluctuations. C'est un résultat majeur, car il démontre que les fluctuations de l'EFG ne sont pas reliées aux fluctuations des dipôles portés par les molécules d'eau (en orientation ou en norme), mais sont en premier lieu liées aux fluctuations de la densité. La mesure du temps de relaxation RMN permet donc de sonder principalement les fluctuations de densité des molécules d'eau autour de l'ion, plutôt que des fluctuations liées au moment dipolaire (réorientation des molécules d'eau ou fluctuation des dipôles électroniques). Nous allons détailler ce résultat dans le reste de chapitre.

Ions	k^{RDM}	$\sigma^{RDM}(\mathbf{V})$	$\langle \mu_r \rangle$ (u.a.)	μ_r^{max} (u.a.)	$\overline{\mu_r}$ (u.a.)
Li ⁺	$2,30 \pm 2,2 \times 10^{-3}$	0,56	0,89	1,05	0,77
Na ⁺	$1,90 \pm 4,5 \times 10^{-3}$	0,62	0,58	0,81	0,63
K ⁺	$1,91 \pm 4,9 \times 10^{-3}$	0,64	0,54	0,83	0,64
Rb ⁺	$1,79 \pm 5,2 \times 10^{-3}$	0,68	0,47	0,82	0,60
Cs ⁺	$1,41 \pm 6,4 \times 10^{-3}$	0,77	0,41	0,8	0,47
Mg ²⁺	$2,96 \pm 3,6 \times 10^{-3}$	0,70	1,16	1,24	0,99

TAB. 3.10 | Coefficient de proportionnalité k^{RDM} entre l'EFG exact \mathbf{V} et l'EFG \mathbf{V}^{RDM} défini par l'équation 3.32 et erreur relative $\sigma^{RDM}(\mathbf{V})$ entre ces deux EFGs pour chaque configuration (voir l'équation 3.33). De la distribution des dipôles radiaux des molécules d'eau dans la première sphère de solvatation, nous avons extrait leurs valeurs moyennes $\langle \mu_r \rangle$ et leurs maxima μ_r^{max} que nous pouvons comparer aux dipôles radiaux effectives $\overline{\mu_r}$.

À partir du facteur de proportionnalité k^{RDM} , il est possible de définir la partie radiale effective de notre modèle : $\overline{\mu_r} = k^{RDM}/3$. Les valeurs des parties radiales effectives $\overline{\mu_r}$ sont rassemblées dans le tableau 3.10. Pour comparer avec les parties radiales exactes, la figure 3.17 présente les distributions $P(\mu_r)$ des parties radiales des dipôles totaux (électronique et électrostatique) des molécules dans la sphère de solvatation des ions dans l'eau à dilution infinie. De ces distributions, nous avons extrait leurs moyennes $\langle \mu_r \rangle$ et leurs valeurs maximales μ_r^{max} , indiquées dans le tableau 3.10. L'accord entre la partie radiale effective de notre modèle, et les deux parties radiales extraites de la simulation n'est pas parfait, mais est très bon compte tenu de la simplicité du modèle *RDM*. Il est difficile d'extraire la valeur exacte de la partie radiale effective $\overline{\mu_r}$ de la distribution $P(\mu_r)$: les molécules d'eau les plus proches possèdent un dipôle plus important et contribuent probablement

plus que les molécules d'eau un peu plus éloignées. De plus, nous ne comparons pas ici l'EFG \mathbf{V}^{RDM} avec l'EFG issu de la densité de charge restreinte à la sphère de solvation \mathbf{V}^{SSM} , mais avec l'EFG exact. La partie radiale effective prend donc en compte en partie l'EFG due à la densité de charge au-delà de la sphère de solvation, ce qui explique pourquoi l'erreur relative σ^{RDM} est plus faible que σ^{SSM} .

Les données présentées dans le tableau 3.10 et les résultats indiqués dans la figure 3.17 montrent que plus l'interaction électrostatique entre l'eau et l'ion est forte (c'est-à-dire plus l'ion est petit et plus il est chargé), plus les valeurs $\langle \mu_r \rangle$, $\overline{\mu_r}$ et μ_r^{max} sont importantes, ce qui est le comportement attendu si la distribution des dipôles suit la loi de Boltzmann : $P(\mu_r) \sim \exp(\frac{q\mu_r}{k\pi\epsilon_0 r^2})$. Dans la figure 3.17, les distributions des dipôles radiaux pour l'eau dans la première sphère de solvation pour les ions calcium, strontium et chlorure sont données pour permettre de comparer. Notons que pour l'ion chlorure, le dipôle radial est principalement négatif.

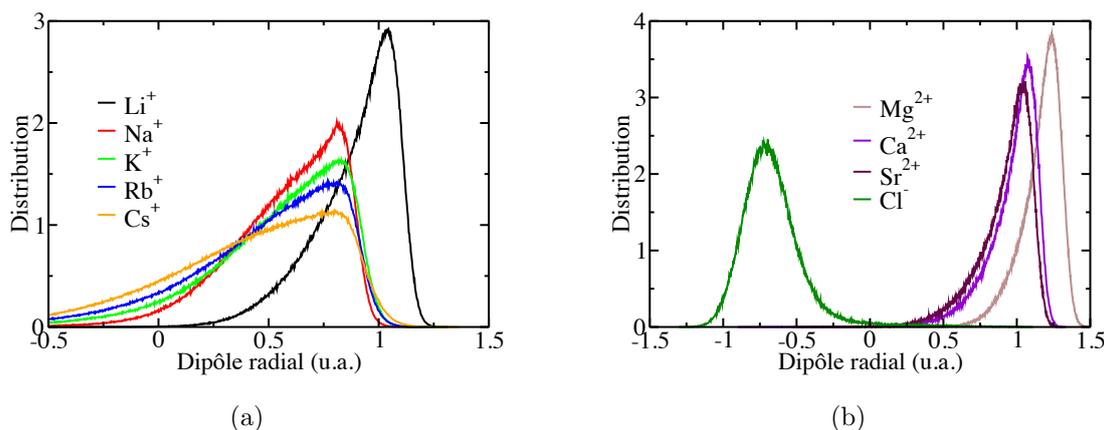


FIG. 3.16 | Distribution des parties radiales des dipôles des molécules d'eau $P(\mu_r)$ présentes dans la première sphère de solvation des différents ions dans l'eau à dilution infinie. La figure (a) montre les résultats pour les ions alcalins, la figure (b) pour les ions alcalino-terreux et l'ion chlorure.

3.3.3 | Fluctuations et temps de relaxation associés aux contributions

Pour confirmer les résultats ci-dessus, et en particulier le rôle important des fluctuations de densité des molécules d'eau dans la sphère de solvation, nous avons cherché à quantifier les fluctuations des quatre EFGs (\mathbf{V}^{BM} , \mathbf{V}^{PCM} , \mathbf{V}^{SSM} et \mathbf{V}^{RDM}) issus des différentes densités de charge restreintes décrites ci-dessus. Les fonctions de corrélation ont donc été

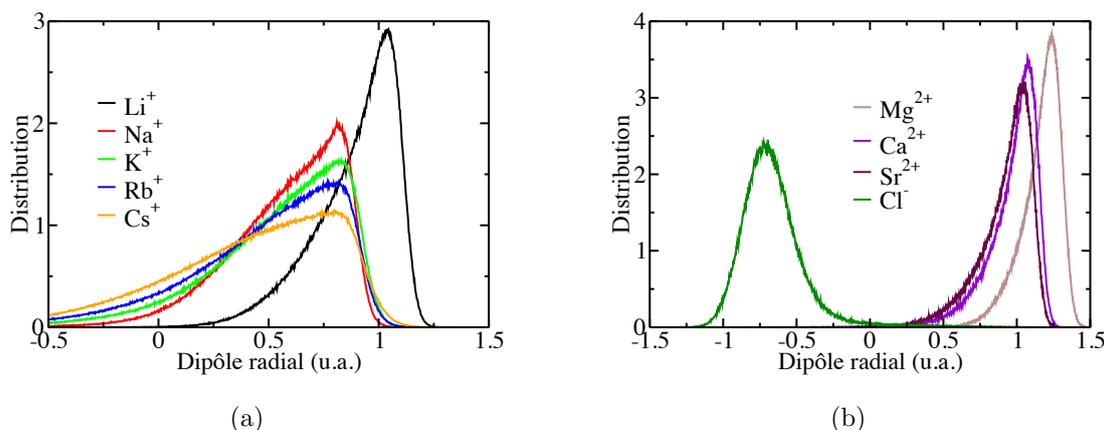


FIG. 3.17 | Water radial dipole distribution $P(\mu_r)$. Figure (a) show results for alkali ions and figure (b) show results for alkaline earth and chloride ions.

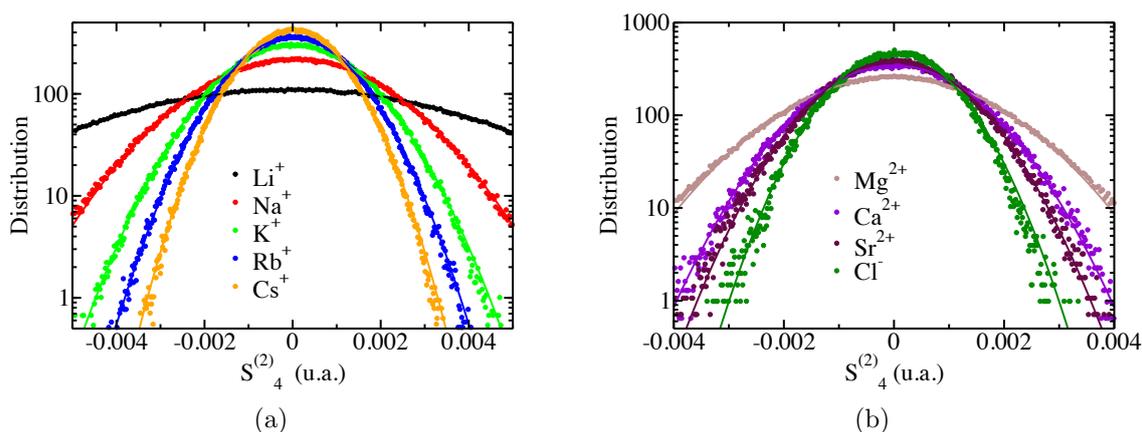


FIG. 3.18 | Distributions marginales des composantes diagonales $P(S_4^{(2)}_{\alpha\alpha})$ du tenseur $\mathbf{S}_4^{(2)}$ ressentie par les différents ions dans l'eau à dilution infinie. Pour chaque ion, nous avons tracé la distribution gaussienne de même variance $\langle (S_4^{(2)})^2 \rangle$ pour mettre en valeur le caractère gaussien de ces distributions.

calculées pour chacun des quatre EFGs. Les figures C.1 et C.2 présentent les fonctions de corrélation normalisées et leurs intégrales normalisées, définies par :

$$C_{XM}^{norm}(\tau) = \frac{1}{\langle (\mathbf{V}^{XM})^2 \rangle} \langle \mathbf{V}^{XM}(\tau) : \mathbf{V}^{XM} \rangle, \quad (3.34)$$

$$I_{XM}^{norm}(\tau) = \frac{1}{\langle (\mathbf{V}^{XM})^2 \rangle} \int_0^\tau \langle \mathbf{V}^{XM}(t) : \mathbf{V}^{XM} \rangle dt. \quad (3.35)$$

La ressemblance entre toutes ces fonctions, et notamment entre la fonction de corrélation de l'EFG exact et la fonction de corrélation de chaque contribution est frappante. Ceci valide les résultats décrits ci-dessus : les fluctuations de l'EFG exact sont bien décrites par les fluctuations de l'EFG issu d'une densité de charge restreinte. En particulier, la comparaison entre la dynamique de l'EFG exact et celle de l'EFG \mathbf{V}^{RDM} indique que les fluctuations de densité de l'eau joue bien un rôle majeur dans les fluctuations de l'EFG. Pour quantifier ces résultats, nous avons calculé à partir de ces fonctions les variances $\langle (\mathbf{V}^{XM})^2 \rangle$ des contributions, les temps d'intégration $\tau_{int}^{XM} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} I_{XM}^{norm}(\tau)$ qui donne une estimation raisonnable des échelles de temps en jeu et le taux de relaxation RMN :

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{XM} = \frac{1}{20} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 (1 + \gamma_\infty)^2 J_{XM}(0) \quad (3.36)$$

$$= \frac{1}{20} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 (1 + \gamma_\infty)^2 \langle (\mathbf{V}^{XM})^2 \rangle \tau_{int}^{XM} . \quad (3.37)$$

Ces trois jeux d'observables sont respectivement rassemblés dans les tableaux 3.11, 3.12 et 3.13. On constate que les différents modèles prédisent pour ces propriétés les bons ordres de grandeur et les bonnes tendances d'un ion à l'autre.

Ions	$\langle \mathbf{V}^2 \rangle$ (10^{38} S.I.)	$\langle (\mathbf{V}^{BM})^2 \rangle$ (10^{38} S.I.)	$\langle (\mathbf{V}^{PCM})^2 \rangle$ (10^{38} S.I.)	$\langle (\mathbf{V}^{SSM})^2 \rangle$ (10^{38} S.I.)	$\langle (\mathbf{V}^{RDM})^2 \rangle$ (10^{38} S.I.)
Li ⁺	521	457	201	446	435
Na ⁺	109	96,0	64,8	130	74,5
K ⁺	58,5	51,9	34,4	95,2	38,4
Rb ⁺	41,2	36,6	25,3	70,7	24,4
Cs ⁺	27,3	24,4	18,9	45,7	10,8
Mg ²⁺	150	150	46,6	136	136

TAB. 3.11 | Variance des EFGs \mathbf{V} , \mathbf{V}^{BM} , \mathbf{V}^{PCM} , \mathbf{V}^{SSM} et \mathbf{V}^{RDM} obtenus à partir des trajectoires classiques.

Enfin, pour conclure l'étude de ces EFGs issus des densités de charge restreintes, la figure 3.18 présente la distribution marginale $P(S_4^{(2)}{}_{\alpha\alpha})$ des composantes diagonales du tenseur $\mathbf{S}_4^{(2)}$. Ces distributions suivent une loi gaussienne, tout comme les distributions des composantes sphériques de l'EFG exact. Cependant, l'EFG \mathbf{V}^{RDM} a été calculé à partir d'un nombre restreint de molécules d'eau, dont les positions sont profondément corrélées. Dans ce cas, l'explication usuelle du caractère gaussien, qui considère que l'EFG est une observable à longue portée et est donc la somme d'un grand nombre de contribution indépendante, ne tient pas.

Ions	$\tau_{\mathbf{V}}^{int}$ (fs)	$\tau_{\mathbf{V}^{BM}}^{int}$ (fs)	$\tau_{\mathbf{V}^{PCM}}^{int}$ (fs)	$\tau_{\mathbf{V}^{SSM}}^{int}$ (fs)	$\tau_{\mathbf{V}^{RDM}}^{int}$ (fs)
Li ⁺	180	180	240	155	225
Na ⁺	285	280	305	340	330
Rb ⁺	375	365	420	255	485
K ⁺	375	350	350	250	440
Cs ⁺	330	310	300	205	435
Mg ²⁺	110	100	190	150	95
Ca ²⁺	280	290	295	300	295
Sr ²⁺	335	285	270	330	360
Cl ⁻	485	485	530	330	765

TAB. 3.12 | Temps d'intégration des EFGs \mathbf{V} , \mathbf{V}^{BM} , \mathbf{V}^{PCM} , \mathbf{V}^{SSM} et \mathbf{V}^{RDM} obtenus à partir des trajectoires classiques.

Ions	$1/T_1$ (s ⁻¹)	$1/T_1^{BM}$ (s ⁻¹)	$1/T_1^{PCM}$ (s ⁻¹)	$1/T_1^{SM}$ (s ⁻¹)	$1/T_1^{RDM}$ (s ⁻¹)
Li ⁺	$3,18 \times 10^{-2}$	$2,79 \times 10^{-2}$	$1,64 \times 10^{-2}$	$2,35 \times 10^{-2}$	$3,32 \times 10^{-2}$
Na ⁺	6,72	5,80	4,27	9,51	5,31
K ⁺	15,5	13,4	10,2	17,2	13,2
Rb ⁺	331	275	190	379	230
Cs ⁺	$5,86 \times 10^{-2}$	$4,93 \times 10^{-2}$	$3,69 \times 10^{-2}$	$6,11 \times 10^{-2}$	$3,07 \times 10^{-2}$
Mg ²⁺	1,80	1,64	0,97	2,23	1,41

TAB. 3.13 | Taux de relaxation des EFGs \mathbf{V} , \mathbf{V}^{BM} , \mathbf{V}^{PCM} , \mathbf{V}^{SM} et \mathbf{V}^{RDM} obtenus à partir des trajectoires classiques.

Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons utilisé les simulations de dynamique moléculaire pour analyser les fluctuations microscopiques responsables du processus de relaxation lors des expériences de relaxométrie RMN des ions alcalins, alcalino-terreux et chlorure dans l'eau à dilution infinie. L'analyse de la structure et de la dynamique de l'eau et des ions aux échelles moléculaires a fait émerger l'image d'un ion, entouré d'une sphère de solvation plus ou moins rigide. Cette dernière « piège » l'ion sur des échelles de temps extrêmement courtes. Au delà de cette première sphère de solvation, la présence de l'ion semble avoir un impact limité sur la structure et la dynamique de l'eau. Nous avons montré que les fluctuations microscopiques de l'EFG responsables du processus de relaxation sont profondément corrélées aux fluctuations de densité de l'eau dans cette sphère de solvation. Les fonctions de corrélation temporelle de l'EFG indiquent une décorrélation en deux étapes, qui sont probablement reliées à deux mécanismes distincts dans les fluctuations de la densité de l'eau dans la sphère de solvation.

Ce chapitre nous aura permis d'affiner encore plus le lien entre le temps de relaxation RMN et les phénomènes microscopiques sous-jacents. Au cours du chapitre 2, nous avons pu montrer que les fluctuations de l'EFG total ressenti par l'ion étaient directement liées à la dynamique des molécules d'eau autour de l'ion. Nous avons désormais souligné que seule la dynamique translationnelle de l'eau semblait vraiment importante dans la description des fluctuations de l'EFG. La description de cette dynamique, et en particulier l'identification des deux mécanismes sera l'objet du chapitre 4. Différents mécanismes sont envisageables : les mouvements locaux des molécules d'eau et de l'ion dans la première de solvation, les mouvements collectifs de ces molécules, les entrées et sorties des molécules dans la sphère de solvation, les couplages entre les mouvements de rotation et de translation à travers les « sauts angulaires » de l'eau [24] ou encore d'autres mouvements moléculaires. Une bonne connaissance de ces mécanismes microscopiques est nécessaire pour envisager de proposer un modèle microscopique pour calculer le temps de relaxation RMN, et en particulier, pour comprendre l'évolution de ces temps de relaxation dans des systèmes plus complexes.

Vers une modélisation microscopique du processus de relaxation

Contents

4.1	Dynamique de la première sphère de solvation	152
4.1.1	Rôle de la dynamique de l'ion	153
4.1.2	Dynamique individuelle des molécules d'eau	155
4.1.3	Fluctuations collectives	158
4.2	Différents facteurs influençant la dynamique	163
4.2.1	Effets de l'interaction entre l'eau et l'ion	163
4.2.2	Rôle de la dynamique de l'eau	167
4.3	Modélisation microscopique des fluctuations de l'EFG	170
4.3.1	Expression formelle de l'EFG et de sa fonction de corrélation	170
4.3.2	Les modélisations dans la littérature	178
4.3.3	Théories de la solvation dans un solvant diélectrique	184
4.3.4	Quelques remarques sur la modélisation des fluctuations de l'EFG	188
4.3.5	Théorie analytique pour les fluctuations du modèle des dipôles radiaux (RDM)	191

Au cours des chapitres précédents, nous avons tout d'abord montré que le calcul des temps de relaxation RMN était possible par des simulations numériques, en combinant la dynamique moléculaire classique et des calculs *ab initio*. Nous avons ensuite utilisé les trajectoires issues des simulations pour analyser les fluctuations microscopiques sondées par la mesure des temps de relaxation RMN. Nous allons chercher maintenant un modèle microscopique simple permettant de comprendre les mécanismes moléculaires à l'origine de ces fluctuations. Notre objectif est d'obtenir une description qualitative de ces mécanismes et de leurs évolutions en fonction de la nature (charge et taille) de l'ion. Cette description qualitative est importante pour pouvoir interpréter l'évolution des temps de relaxation RMN dans des systèmes plus complexes. Pour cette analyse, nous allons en particulier utiliser la possibilité offerte par les simulations de générer et d'étudier des systèmes et des observables non physiques.

Comme dans le chapitre précédent, nous limiterons notre étude au cas de la relaxation des ions à dilution infinie, et en particulier des cations alcalins et magnésium. Nous avons vu auparavant que pour ces systèmes, les fluctuations microscopiques dans la première sphère de solvation jouaient un rôle primordial. Nous présentons dans un premier temps une analyse détaillée des mouvements caractéristiques individuels et collectifs dans la première sphère de solvation (ceux des molécules d'eau et ceux des ions). Dans un second temps, nous étendrons notre analyse à deux autres facteurs susceptibles d'influencer les fluctuations de l'EFG : l'intensité de l'interaction entre l'eau et l'ion et la dynamique propre de l'eau. Enfin, nous décrirons les différents modèles analytiques présents dans la littérature pour expliquer et quantifier les fluctuations de l'EFG, en soulignant notamment comment nos simulations permettent de mieux comprendre les limites de ces modèles. Nous nous attacherons en particulier à comprendre l'évolution du temps de relaxation RMN en fonction du rayon, de la masse et de la charge de l'ion.

Dans ce chapitre, nous avons utilisé les trajectoires issues des simulations par dynamique moléculaire classique présentées dans le chapitre 2, en utilisant le champ de force PIM. Les résultats présentés pour des ions fictifs sont issus de trajectoires en tout point similaires à celle présentées dans le chapitre 2.

4.1 | Dynamique de la première sphère de solvation

Dans le chapitre précédent, l'analyse des fluctuations microscopiques de l'EFG a montré que celles-ci se décomposaient en deux modes (un associé aux temps courts et le second aux temps longs). L'EFG a ensuite été décomposé en différentes contributions issues de densités de charge restreintes. Les fluctuations de ces contributions pouvaient

toujours se décomposer en deux modes. En particulier, l'EFG issu de la densité de charge restreinte à la première sphère de solvatation fluctue selon ces deux modes, ce qui signifie que les mécanismes microscopiques à l'origine de ces fluctuations en deux temps sont présents dans la première sphère de solvatation.

Nous allons maintenant analyser différents aspects de la dynamique de la sphère de solvatation. Nous commencerons par présenter le rôle du mouvement de l'ion, puis nous étudierons les mouvements individuels des molécules d'eau et enfin nous finirons par analyser les fluctuations collectives de la densité dans la première sphère de solvatation.

4.1.1 | Rôle de la dynamique de l'ion

Lors de l'analyse des fluctuations de l'EFG de l'ion lithium dans l'eau, la similarité des oscillations aux temps courts dans la fonction de corrélation de la vitesse (VACF) et de l'EFG a été soulignée. Cette similarité s'explique en considérant que l'ion lithium est beaucoup plus léger que les molécules d'eau l'avoisinant et oscille donc dans un potentiel et une surface d'EFG constants sur une certaine échelle de temps (~ 200 fs). Le mode aux temps courts est-il relié à l'oscillation de l'ion dans sa cage de solvatation pour tous les ions dans l'eau? Pour répondre à cette question et déterminer le rôle du mouvement dans l'ion dans les fluctuations de l'EFG qu'il ressent, nous avons réalisé des trajectoires de dynamique moléculaire classique, en utilisant le champ de force PIM, mais en remplaçant les ions standards par des ions fictifs, avec les mêmes interactions, mais de masse infinie. De ces trajectoires, nous avons extrait l'EFG ressenti par les ions fictifs de masse infinie et calculé leurs fonctions de corrélation. Leurs fonctions de corrélation normalisées, et leurs intégrales, sont présentées dans la figure 4.1 pour les ions de masse normale et pour les ions fictifs de masse infinie (indiqués par la lettre W).

Pour l'ion lithium de masse infinie, les oscillations aux temps courts ont disparu, ce qui valide le lien entre ces oscillations et la dynamique de l'ion lithium. La fonction de corrélation de l'EFG ressenti par l'ion lithium de masse infinie décroît toujours en deux étapes et semble être une enveloppe pour la fonction de corrélation de l'ion lithium de masse normale. Pour les autres ions, le passage à la masse infinie ne change pas qualitativement les fluctuations de l'EFG. La décorrélation se fait toujours en suivant deux modes, qui sont très similaires pour l'ion de masse normale et pour l'ion de masse infinie. Notons le recouvrement remarquable des fonctions de corrélation normalisées pour les trois grands ions alcalins infiniment lourds (les ions potassium, rubidium et césium). Ce type de rapprochement entre ces ions avaient déjà été remarqué pour la distribution des forces (figure 3.4). Enfin, les fonctions de corrélation de l'ion magnésium et de son équivalent de masse infinie ne sont pas discernables. Le minimum négatif de la fonction de corrélation

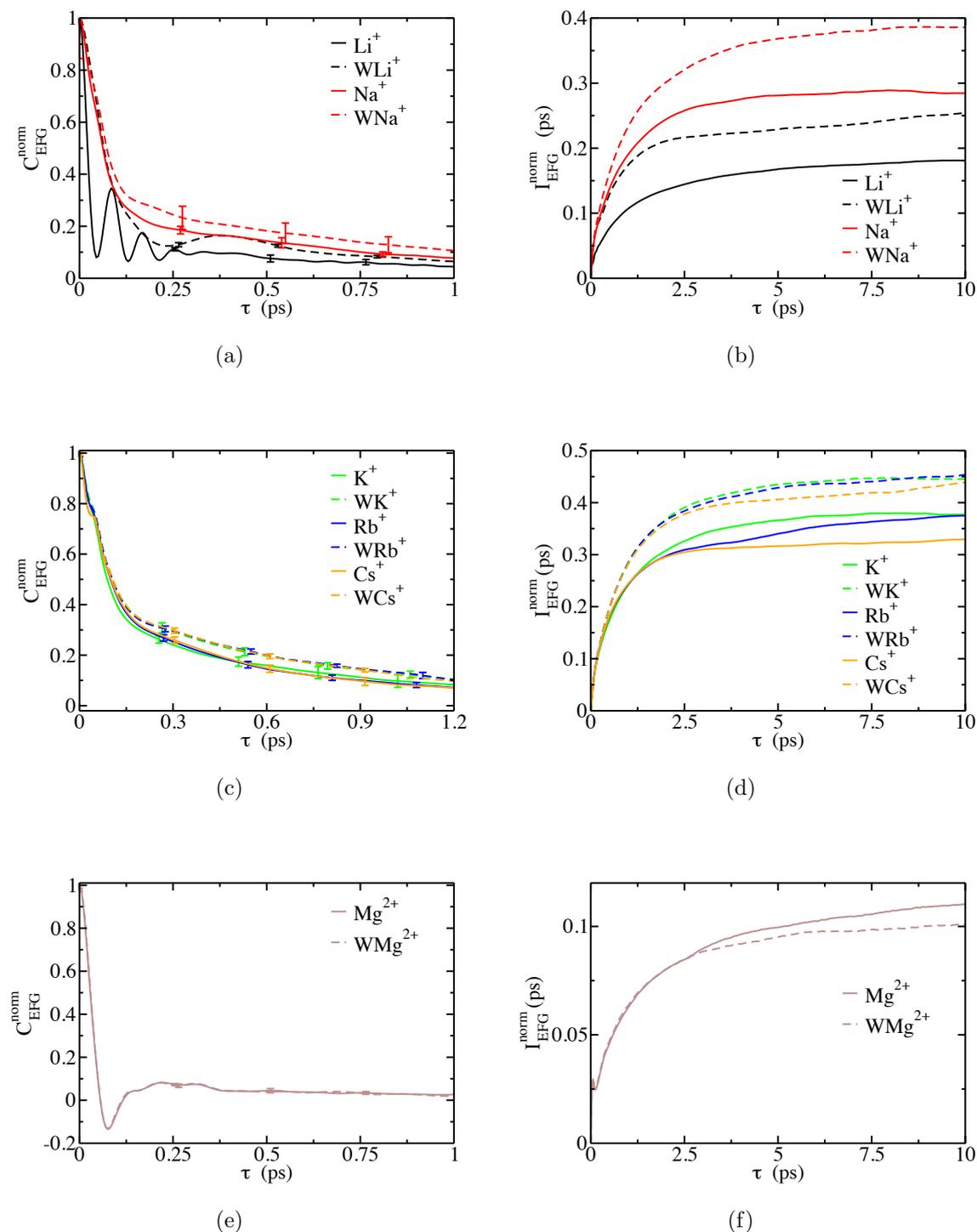


FIG. 4.1 | Fonctions de corrélation normalisées, et leurs intégrales, de l'EFG ressenti par les ions de masse normale (en trait plein) et les ions infiniment lourds (en trait discontinu) dans l'eau à dilution infinie.

de l'EFG, situé à ~ 80 fs n'est donc pas lié à l'oscillation de l'ion dans sa cage de solvation.

Ions	$J_{EFG}(0)$ (10^{27} S.I.)	$J_{EFG}^\infty(0)$ (10^{27} S.I.)
Li ⁺	9,37	12,9
Na ⁺	3,11	4,26
K ⁺	2,19	2,62
Rb ⁺	1,54	1,85
Cs ⁺	0,90	1,20
Mg ²⁺	1,65	1,74

TAB. 4.1 | Coefficient de relaxation pour les ions réalistes ($J_{EFG}(0)$) et les ions infiniment lourds ($J_{EFG}^\infty(0)$) dans l'eau à dilution infinie.

En conclusion, les ions fictifs infiniment lourds nous ont permis de montrer que les deux modes dans les fluctuations de l'EFG étaient présents même en supprimant la dynamique de l'ion. Ces modes sont donc propres aux fluctuations de l'eau dans l'environnement d'un ion qui agit sur l'eau comme un champ extérieur. Pour quantifier ces résultats, nous avons rassemblé dans le tableau 4.1 le coefficient de relaxation $J_{EFG}^\infty(0)$ calculé en intégrant les fonctions de corrélation de l'EFG ressenti par les ions infiniment lourds. Ces coefficients de relaxation sont assez proches et légèrement supérieurs à ceux obtenus pour les ions de masse normale. Les erreurs relatives sont comprises entre 5 % pour l'ion magnésium et 35 % pour l'ion lithium. Les variations de $J_{EFG}^\infty(0)$ en fonction du rayon et de la charge sont les mêmes que celles de $J_{EFG}(0)$. Un modèle microscopique qui explique l'évolution du temps de relaxation RMN en fonction du rayon et de la charge de l'ion peut donc être construit en supposant, au moins dans un premier temps, que l'ion est infiniment lourd.

4.1.2 | Dynamique individuelle des molécules d'eau

Nous avons ensuite cherché à déterminer l'influence de la dynamique d'une molécule d'eau dans les fluctuations de l'EFG. À partir des simulations numériques, deux types de mouvements ont été étudiés.

1. La rotation d'une molécule d'eau dans la première sphère de solvatation. À chaque pas de temps dans nos simulations, nous avons calculé les vecteurs \mathbf{r}_i entre un ion et les différentes molécules d'eau i présentes la première sphère de solvatation. Nous avons ensuite calculé la fonction de corrélation $C_{rot}(\tau) = \sum_{i \in S} \langle \mathbf{r}_i(\tau) \mathbf{r}_i(0) \rangle$, en sommant sur toutes les molécules d'eau dans la première sphère de solvatation. Toutes les molécules d'eau dans la sphère de solvatation étant équivalentes, cette

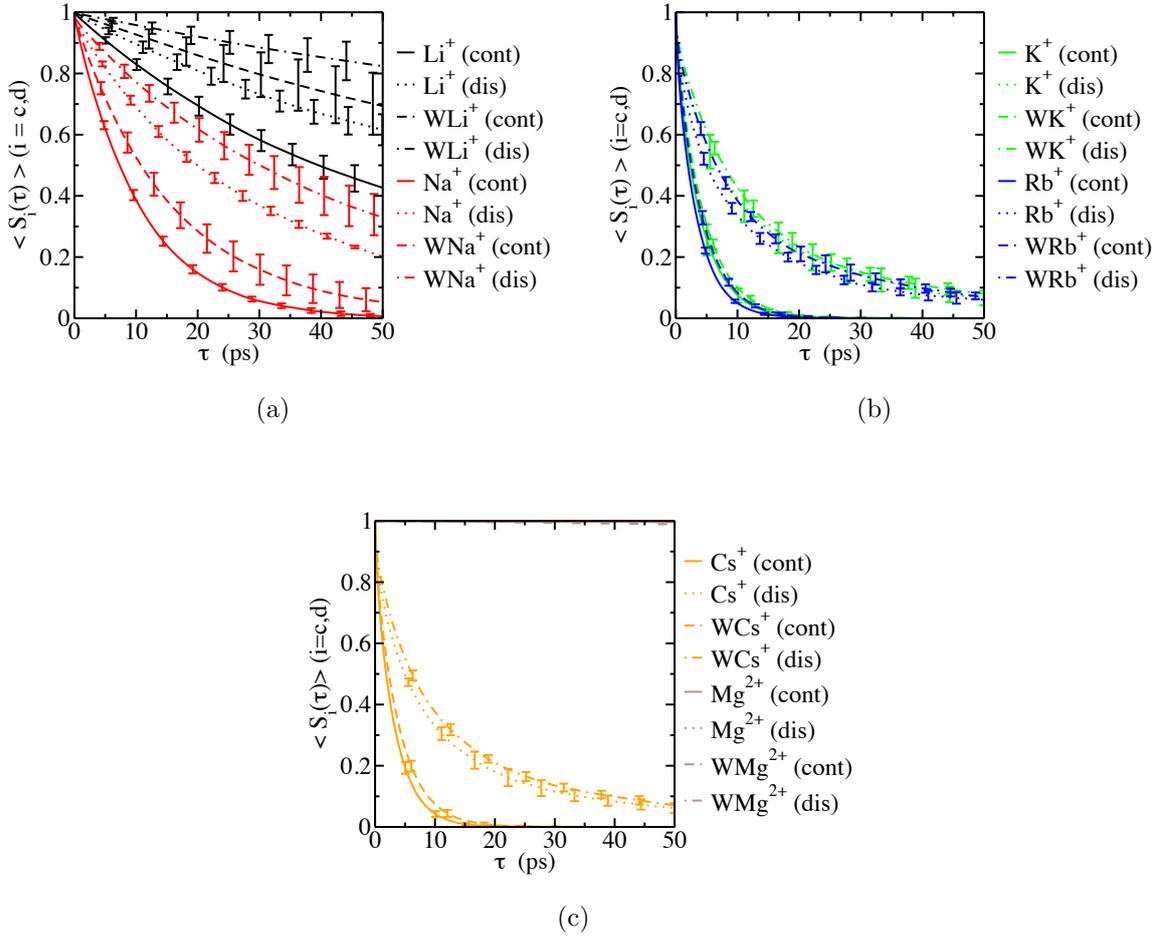


FIG. 4.2 | Fonctions de présence $\langle S_c(\tau) \rangle$ et $\langle S_d(\tau) \rangle$ des molécules d'eau dans la première sphère de solvation des ions de masse normale (en trait plein) et des ions infiniment lourds (en trait discontinu) dans l'eau à dilution infinie.

fonction de corrélation est une mesure de la rotation globale de la sphère autour de l'ion.

2. La réorientation d'une molécule d'eau dans la première sphère de solvation. À chaque pas de temps, nous avons calculé un vecteur normé \mathbf{u}_i et orienté dans l'axe de symétrie de chaque molécule d'eau i présentes dans la première sphère de solvation. Nous avons ensuite calculé la fonction de corrélation $C_{reor}(\tau) = \sum_{i \in S} \langle \mathbf{u}_i(\tau) \cdot \mathbf{u}_i(0) \rangle$, en sommant sur toutes les molécules d'eau dans la première sphère de solvation.

Cependant, le calcul de ces fonctions de corrélation est rendu complexe à cause des entrées et sorties de chaque molécule d'eau i dans la sphère de solvation : est-il vraiment pertinent de prendre en compte une molécule d'eau présente à l'instant t , qui sort ensuite de la sphère de solvation et qui y entre à nouveau à l'instant $t + \tau$? Différents critères ont été proposés pour déterminer si une molécule est effectivement sortie de la première

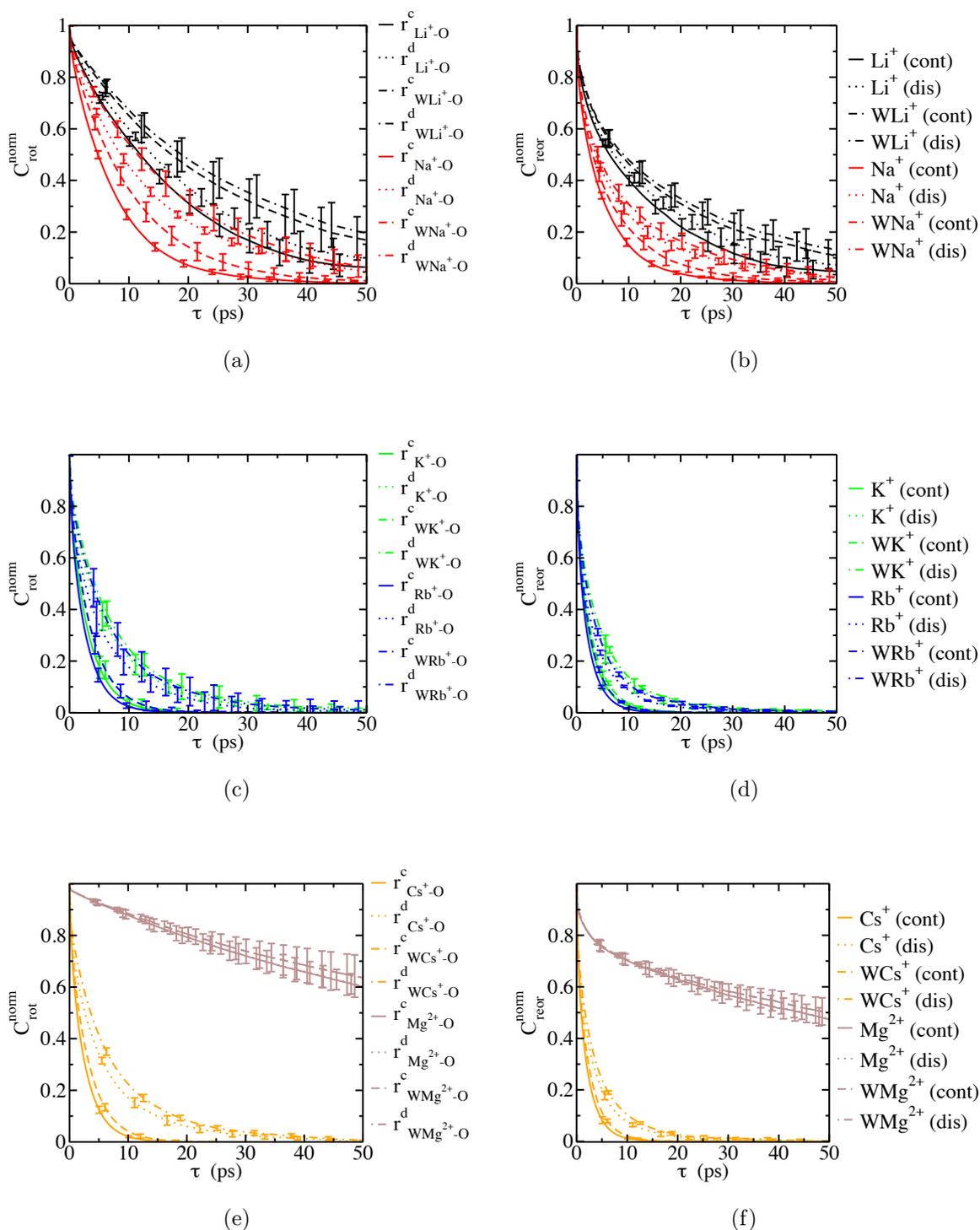


FIG. 4.3 | Fonctions de corrélation normalisées de rotation $C_{rot}(\tau)$ et de réorientation $C_{reor}(\tau)$ des molécules d'eau dans la première sphère de solvatation des ions de masse normale (en trait plein) et des ions infiniment lourds (en trait discontinu) dans l'eau à dilution infinie.

sphère de solvatation [163–165]. Nous choisirons de calculer les fonctions de corrélation décrites ci-dessus avec deux prescriptions différentes : (1) la prescription « continue » : les fonctions de corrélations calculées sont :

$$\langle \mathbf{r}_i(\tau) \cdot \mathbf{r}_i(0) \rangle_c = \frac{\langle \mathbf{r}_i(\tau) \cdot \mathbf{r}_i(0) S_c(\tau) \rangle}{\langle S_c(\tau) \rangle} \quad (4.1)$$

où la fonction de présence $S_c(\tau)$ vaut 1 si la molécule d'eau i n'a jamais quitté la première sphère de solvatation entre t et $t + \tau$ et 0 sinon. (2) La prescription « discontinue » : les fonctions de corrélations calculées sont :

$$\langle \mathbf{r}_i(\tau) \cdot \mathbf{r}_i(0) \rangle_d = \frac{\langle \mathbf{r}_i(\tau) \cdot \mathbf{r}_i(0) S_d(\tau) \rangle}{\langle S_d(\tau) \rangle} \quad (4.2)$$

où la fonction de présence $S_d(\tau)$ vaut 1 si la molécule d'eau i est dans la première sphère de solvatation à t et $t + \tau$ et 0 sinon. Les expressions sont équivalentes pour les fonctions de corrélations $\langle \mathbf{u}_i(\tau) \cdot \mathbf{u}_i(0) \rangle_c$ et $\langle \mathbf{u}_i(\tau) \cdot \mathbf{u}_i(0) \rangle_d$.

La figure 4.2 présente les fonctions de présence $\langle S_c(\tau) \rangle$ et $\langle S_d(\tau) \rangle$ des molécules d'eau dans la première sphère de solvatation des ions alcalins et de l'ion magnésium à dilution infinie. Pour les ions alcalins, le temps de vie d'une molécule dans la première sphère de solvatation diminue de quelques dizaines de picosecondes pour l'ion lithium à quelques picosecondes pour l'ion césium. Pour l'ion magnésium, nous n'observons pas d'entrée ou de sortie de molécules d'eau au cours de nos simulations. Ces temps de vie sont plus longs que les fluctuations de l'EFG (dont les échelles de temps se situent entre 100 fs et 1 ps), ce qui indique que les mécanismes d'entrée et de sortie n'expliquent pas à eux seuls la décorrélation des fluctuations de l'EFG.

La figure 4.3 présente les fonctions de corrélation normalisées $C_{rot}^{norm}(\tau)$ et $C_{reor}^{norm}(\tau)$ pour les ions alcalins et l'ion magnésium dans l'eau à dilution infinie et pour les deux prescriptions continue et discontinue. Nous pouvons constater que les phénomènes de rotation de sphère de solvatation et de réorientation de l'eau sur elle-même ont lieu sur des échelles caractéristiques de plusieurs picosecondes (pour l'ion césium) à plusieurs dizaines de picosecondes (pour les ions lithium et sodium), jusqu'à l'ordre d'une centaine de picosecondes pour l'ion magnésium. Les temps caractéristiques de ces mécanismes sont eux aussi plus long que les fluctuations de l'EFG. La dynamique individuelle de l'eau n'est donc pas directement liée aux fluctuations de l'EFG et au processus de relaxation.

4.1.3 | Fluctuations collectives

Grâce aux simulations moléculaires, nous avons démontré que plusieurs mécanismes microscopiques n'étaient pas directement associés aux fluctuations de l'EFG : le mouvement de l'ion dans la sphère de solvatation, les mouvements de réorientation de l'eau sur

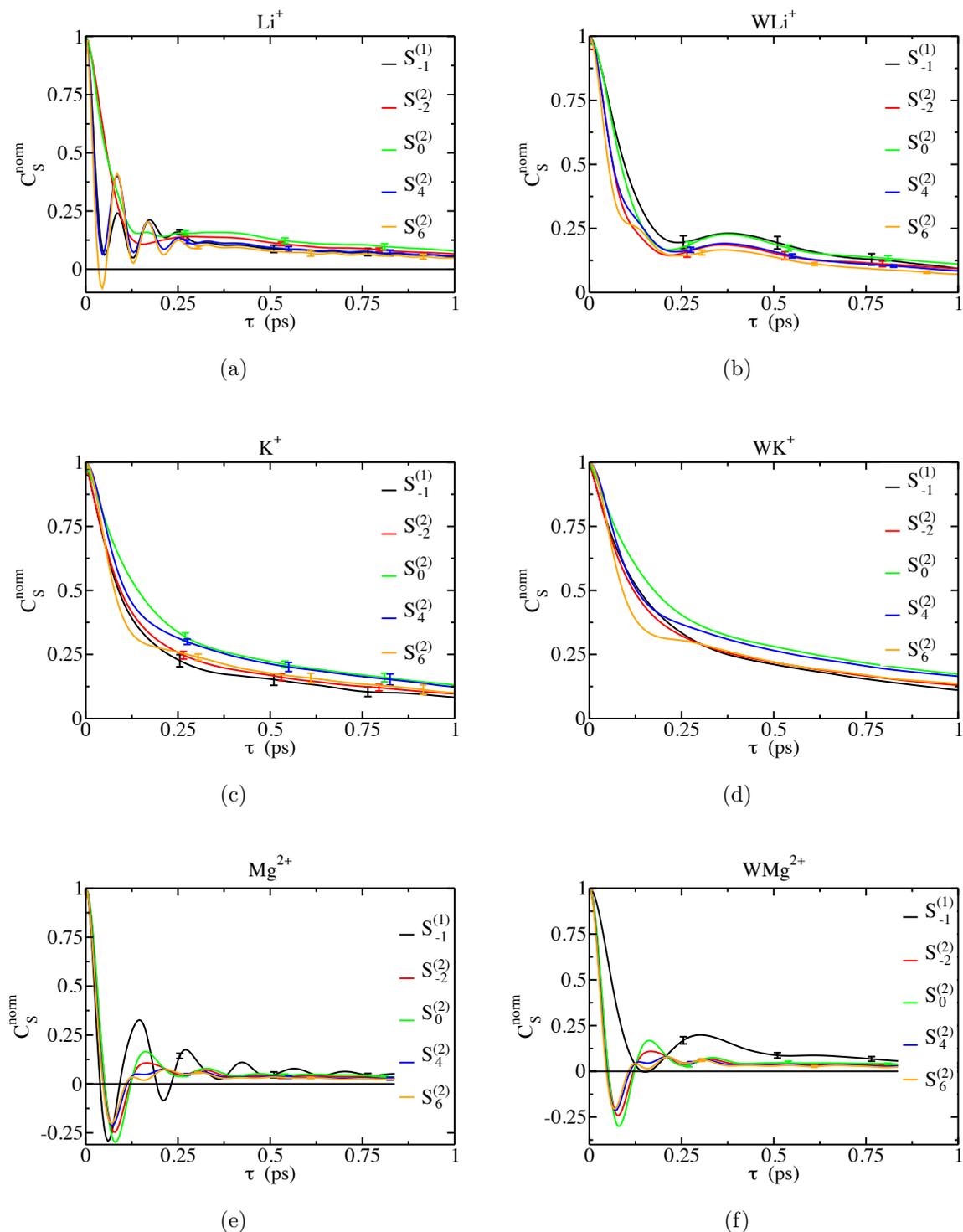


FIG. 4.4 | Fonctions de corrélation normalisées de différentes fonctions de la famille $\mathbf{S}_p^{(n)}$ pour les ions lithium, potassium et magnésium (et leur équivalent de masse infinie) à dilution infinie dans l'eau. Voir les équations 4.3 et 4.4 pour la définition de ces fonctions.

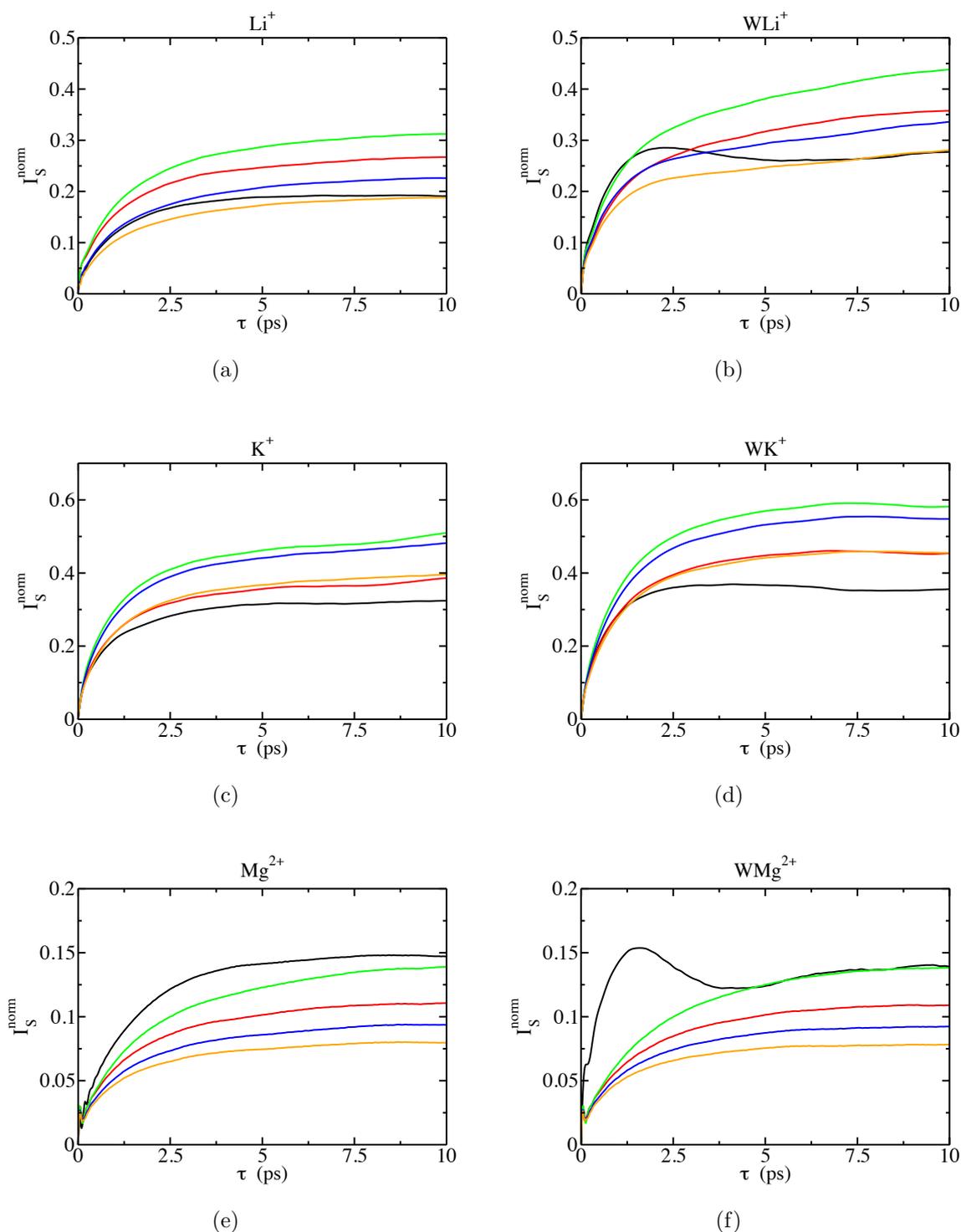


FIG. 4.5 | Intégrales de différentes fonctions de la famille $\mathbf{S}_p^{(n)}$ pour les ions lithium, potassium et magnésium (et leur équivalent de masse infinie) à dilution infinie dans l'eau. Voir les équations 4.3 et 4.4 pour la définition de ces fonctions. Les couleurs sont identiques à celles utilisées pour les différentes fonctions dans la figure 4.4.

elle-même ou de rotation de l'eau autour de l'ion. D'autres mécanismes restent à explorer : les mouvements de vibration des molécules d'eau ou des réarrangements moléculaires où interviennent plusieurs molécules d'eau dans la première sphère de solvation. Comme nous l'avons au chapitre 3, l'analyse des fluctuations des EFGs issus de densités de charge restreintes montrent que les fluctuations de densité jouent un rôle très important. En particulier, les fluctuations de l'EFG \mathbf{V}^{RDM} , calculé uniquement à partir des fluctuations de densité, se décomposent aussi en suivant deux modes de décorrélation bien définis et analogues à ceux de l'EFG total. Ce qui signifie que ces deux modes sont associés aux fluctuations de densité dans la première sphère de solvation.

Pour analyser les fluctuations collectives de l'EFG, nous avons construit une famille de fonctions tensorielles $\mathbf{S}_p^{(n)}$ définies par :

$$\mathbf{S}_p^{(1)} = \sum_{i \in \mathcal{S}} \frac{1}{r_i^p} \frac{\mathbf{r}_i}{r_i}, \quad (4.3)$$

$$\mathbf{S}_p^{(2)} = \sum_{i \in \mathcal{S}} \frac{1}{r_i^p} \frac{r_i^2 \mathbb{I} - 3\mathbf{r}_i \otimes \mathbf{r}_i}{r_i^2}. \quad (4.4)$$

Les sommes portent sur les atomes d'oxygène i présents dans la première sphère de solvation \mathcal{S} , et \mathbf{r}_i est le vecteur entre l'atome d'oxygène i et l'ion. L'exposant précise l'ordre du tenseur : (1) pour les vecteurs et (2) pour les matrices. L'indice p indique l'évolution en fonction de la distance. Notons que le nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère de solvation, et donc le nombre de molécules d'eau utilisé pour calculer les observables décrites ci-dessus, fluctue au cours de la simulation. Dans cette famille, nous pouvons reconnaître quelques observables simples : $\mathbf{S}_{-1}^{(1)}$ est le barycentre des positions des atomes d'oxygène et $\mathbf{S}_4^{(2)}$ est proportionnelle à l'EFG \mathbf{V}^{RDM} .

À partir des trajectoires pour les ions de masse normale et de masse infinie, nous avons calculé à chaque pas de temps ces observables et analysé leurs fluctuations en calculant leurs fonctions de corrélation. Les figures 4.4 et 4.5 présentent les fonctions de corrélation normalisées, et leurs intégrales, pour trois ions (Li^+ , K^+ et Mg^{2+}) et pour quelques fonctions $\mathbf{S}_p^{(n)}$. Les ions sodium, rubidium et césium ne sont pas montrés, le comportement des fonctions $\mathbf{S}_p^{(n)}$ est très similaire au cas de l'ion potassium. Pour toutes les fonctions, et pour tous les ions, il est visible que la décorrélation se fait toujours en deux temps. Le mode aux temps longs est similaire pour toutes ces fonctions, et pour tous les ions, alors que le mode aux temps courts est semblable pour toutes les fonctions seulement pour les ions sodium, potassium, rubidium et césium (seul les résultats pour l'ion potassium sont montrés). Pour l'ion lithium et l'ion magnésium, des différences sont visibles entre les décorrélations des différentes fonctions aux temps courts. De l'analyse des fluctuations des fonctions $\mathbf{S}_p^{(n)}$, nous pouvons conclure que :

1. La décorrélation en deux étapes est présente pour toutes les fonctions de la famille $\mathbf{S}_p^{(n)}$, il s'agit donc d'une propriété intrinsèque de la dynamique collective de la densité de l'eau dans la première sphère de solvatation.
2. La décorrélation en deux étapes est similaire pour les fonctions $\mathbf{S}_p^{(1)}$ et $\mathbf{S}_p^{(2)}$: les modes ne dépendent pas de l'ordre du tenseur.
3. La décorrélation en deux étapes est similaire pour les fonctions $\mathbf{S}_p^{(2)}$ quelle que soit la valeur de p : la présence des modes ne dépend pas non plus du poids relatif associé à chaque molécule d'eau en fonction de la distance. Ce résultat est particulièrement visible pour le tenseur $\mathbf{S}_0^{(2)}$ qui est indépendant de la distance des molécules d'eau de la première sphère de solvatation à l'ion.
4. La décorrélation en deux étapes est présente pour la fonction barycentre $\mathbf{S}_{-1}^{(1)}$. Or cette fonction donne quasiment la position du centre de masse de la première sphère de solvatation, dans le référentiel de l'ion. La dynamique du centre de masse ne dépend que des forces « extérieures » qui agissent sur la première sphère de solvatation. La décorrélation en deux étapes est donc indépendante de la dynamique interne entre les molécules d'eau dans la première sphère de solvatation.

Une compréhension moléculaire du processus de relaxation RMN nécessite donc la compréhension des fluctuations collectives de l'eau à l'échelle de la première sphère de solvatation, soumise à l'interaction avec l'ion, et sur des échelles de temps microscopiques.

4.2 | Différents facteurs influençant la dynamique

Dans la section précédente, nous avons montré que les deux modes des fluctuations de l'EFG sont associés aux fluctuations collectives de la densité de l'eau dans la première sphère de solvation. Pour comprendre quels sont les facteurs qui influencent ces modes, nous allons étudier des trajectoires pour des systèmes non physiques. Dans un premier temps, nous étudierons l'effet de l'interaction entre l'ion et les molécules d'eau l'entourant en considérant des ions potassium dans l'eau portant des charges fictives variant de 0 à $1 e$, puis dans un second temps nous étudierons un ion potassium entouré de molécules d'eau fictives dont la masse a été modifiée.

4.2.1 | Effets de l'interaction entre l'eau et l'ion

Pour étudier l'influence de l'interaction entre l'eau et l'ion sur les fluctuations de densité de l'eau, nous avons généré des trajectoires par dynamique moléculaire classique pour des ions potassium fictifs à dilution infinie, portant des charges : 0 , $0,01 e$, $0,05 e$, $0,1 e$ et $0,5 e$. À partir de ces trajectoires, nous avons procédé comme au chapitre précédent en analysant les propriétés structurales et dynamiques de l'ion fictif et de son environnement, ainsi que les fluctuations de l'EFG ressenti par l'ion. Notons que le cas d'une charge nulle est analogue (même si pas équivalent) à un atome d'argon dissout dans l'eau.

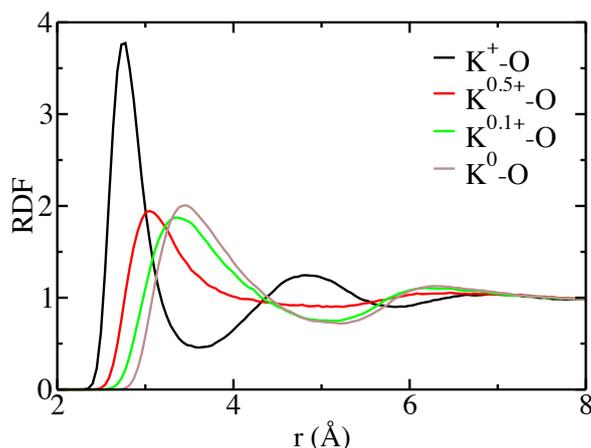


FIG. 4.6 | Fonctions de distribution radiale (RDF) $g_{ion-O}(r)$ décrivant la structure autour de différents ions potassium portant des charges fictives de 0 à $1 e$.

La figure 4.6 présente les fonctions de distribution radiale (RDF) $g_{ion-O}(r)$ pour les différents ions potassium fictifs (et l'ion potassium réel) à dilution infinie dans l'eau.

Lorsque la charge diminue de 1 à 0,5 e , la fonction de distribution radiale $g_{ion-O}(r)$ se modifie profondément : le premier pic, positionné en R_{pic} , qui caractérise la première sphère de solvation voit sa taille divisée par deux, et sa largeur augmenter considérablement. La première sphère de solvation n'est plus bien définie pour l'ion fictif $K^{0,5+}$. Les deux autres ions fictifs ($K^{0,1+}$ et K^0) partagent la même fonction $g_{ion-O}(r)$, qui ressemble à celle pour l'ion fictif $K^{0,5+}$, mais dont le premier pic est encore plus décalé vers les grandes valeurs. En abaissant la charge, la sphère de solvation entourant l'ion est donc de moins en moins définie et son rayon R_S , le premier minimum de la fonction de distribution radiale, est de plus en plus grand. Les données structurales extraites des RDFs sont rassemblées dans le tableau 4.2, elles confirment l'analyse des courbes faites précédemment.

Ions	R_{pic} Å	$g(R_{pic})$	R_S Å	$g(R_S)$
K^0	3,47	2,0	5,21	0,72
$K^{0,1+}$	3,34	1,9	5,17	0,75
$K^{0,5+}$	3,05	1,9	5,11	0,90
K^+	2,75	3,7	3,6	0,44

TAB. 4.2 | Données structurales pour les ions potassium fictifs (portant des charges de 0 à 1 e) dans l'eau à dilution infinie extraites des fonctions de distributions radiales (RDF) entre un ion et un atome d'oxygène. R_{pic} et R_S désignent respectivement la position du premier maximum et du premier minimum de la fonction de distribution radiale $g_{ion-O}(r)$.

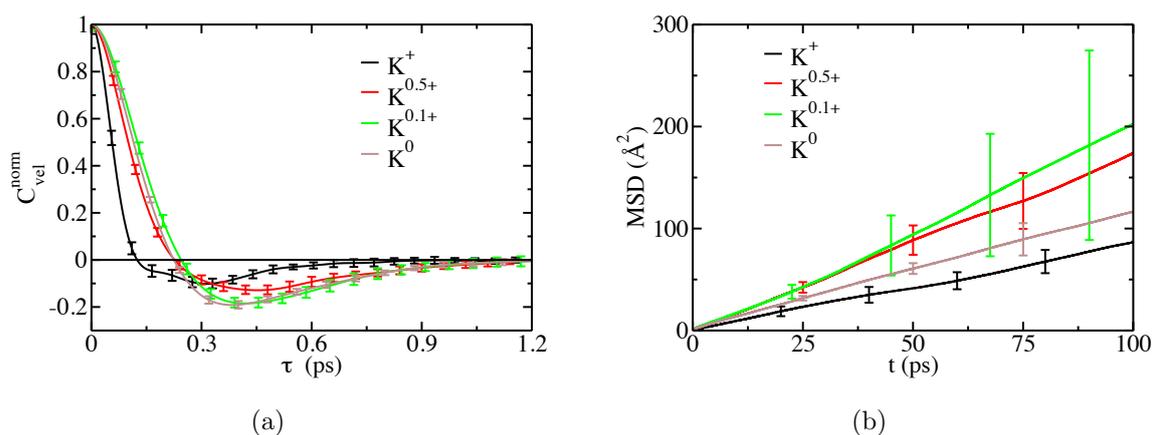


FIG. 4.7 | Propriétés dynamiques des différents ions potassium fictifs (portant des charges de 0 à 1 e) dans l'eau à dilution infinie : la figure (a) présente les fonctions de corrélation des vitesses (VACF) normalisées et la figure (b) les déplacements carrés moyens (MSD).

La figure 4.7 présente deux fonctions décrivant la dynamique des ions potassium fictifs (et l'ion potassium réel) à dilution infinie dans l'eau : la fonction de corrélation des vitesses

(VACF) normalisée et le déplacement carré moyen (MSD). La diminution de la charge change assez peu la VACF. Le seul effet est de décaler le premier minimum négatif de la VACF vers des temps plus grands. Ce minimum est lié au rebond de l'ion sur les « parois » internes de la sphère de solvatation. Pour les ions de charges fictives inférieures à 1 étudiés ici, la sphère de solvatation a un rayon R_S plus important, et l'ion met donc plus de temps pour atteindre la paroi. Le MSD des différents ions fictifs évolue linéairement en temps, ce qui est attendu pour une particule (un ion ou une molécule) diffusant dans un liquide. À partir de la pente du MSD, il est possible de calculer le coefficient de diffusion et le coefficient de friction, en utilisant les relations d'Einstein. Ces coefficients sont rassemblés dans le tableau 4.3. Notons que ces coefficients n'évoluent pas de manière monotone par rapport à la charge de l'ion.

Ions	D_{MSD}^∞ ($10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)	ζ_{MSD} ($10^{-12} \text{ kg}.\text{s}^{-1}$)
K^0	$2,3 \pm 0,7$	1,8
$K^{0,1+}$	$4,0 \pm 2$	1,0
$K^{0,5+}$	$3,8 \pm 2$	1,1
K^{1+}	$1,9 \pm 0,13$	2,1

TAB. 4.3 | Coefficients de diffusion et coefficients de friction des ions potassium fictifs (portant des charges de 0 à 1 e) dans l'eau à dilution infinie. Les coefficients de diffusion ont été calculés par la formule d'Einstein (3.8) et corrigés pour prendre en compte les effets de taille finie (3.9). Les coefficients de diffusion calculés par la méthode d'Einstein sont obtenues en calculant les pentes des MSDs entre 50 et 150 ps pour chacune des cinq trajectoires pour chaque ion. La valeur moyenne et la barre d'erreur sont calculées à partir des coefficients de diffusions obtenus pour les cinq trajectoires. Les coefficients de friction ont été calculés à partir de la formule d'Einstein $\zeta = k_B T / D$.

Enfin, la figure 4.8 présente les fonctions de corrélations normalisées, et leurs intégrales, de l'EFG ressenti par les ions potassium fictifs (et l'ion potassium réel) à dilution infinie. Les fonctions de corrélations pour les EFGs ressentis par les ions K^+ et $K^{0,5+}$ se recouvrent parfaitement. De même, celles de tous les autres ions fictifs ($K^{0,1+}$ et K^0) sont exactement les mêmes. Ces résultats se retrouvent également pour les intégrales des fonctions de corrélations. Dans tous les cas, ces fonctions se décomposent toujours en suivant les deux modes de relaxation. Dans le cas des ions fictifs les moins chargés, ces modes sont plus rapides que pour l'ion réel. L'attraction de l'ion a pour effet de ralentir les fluctuations de l'EFG, et probablement les fluctuations de densité, puisque nous avons vu dans la partie précédente le lien entre ces deux observables. À partir des fonctions de corrélation de l'EFG, nous avons extrait la variance et le coefficient de relaxation, rassemblés dans le tableau 4.4. La variance décroît quand la charge de l'ion diminue, ce qui est probablement corrélé à l'augmentation de la distance moyenne entre l'eau et l'ion. Le coefficient de relaxation diminue notablement de K^+ à $K^{0,5+}$ tout comme le faisait le coefficient de

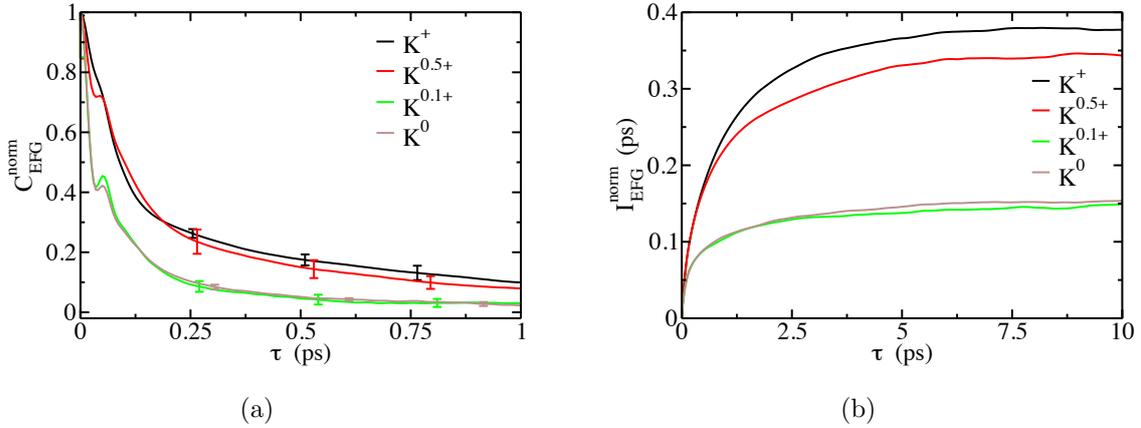


FIG. 4.8 | Fonctions de corrélation normalisées, et leurs intégrales, de l'EFG ressenti par les différents ions potassium fictifs (portant des charges de 0 à 1 e) dans l'eau à dilution infinie.

friction. Il diminue aussi de $K^{0,5+}$ à $K^{0,1+}$ et K^0 , quand les coefficients de friction de $K^{0,5+}$ et $K^{0,1+}$ étaient similaires et différents de K^0 . Ces deux observables n'ont donc pas la même évolution avec le changement de la charge.

Ions	$\langle \mathbf{V}^2 \rangle$ (10^{38} S.I.)	$J_{EFG}(0)$ (10^{27} S.I.)
K^0	$19,4 \pm 1,1$	0,291
$K^{0,1+}$	$17,3 \pm 2,6$	0,260
$K^{0,5+}$	$28,9 \pm 4,5$	0,984
K^+	$58,5 \pm 0,6$	2,19

TAB. 4.4 | Propriétés des fonctions de corrélations de l'EFG ressenti par les différents ions potassium fictifs (portant des charges de 0 à 1 e) dans l'eau à dilution infinie.

L'ordre de grandeur de l'interaction électrostatique entre l'ion et une molécule d'eau est $q \langle \mu_r \rangle / (4\pi\epsilon_0 R_{pic}^2)$, avec $\langle \mu_r \rangle$ le dipôle radial moyen et R_{pic} la distance la plus probable entre l'eau et l'ion. Pour un ion potassium de charge $q = 1 e$, cette interaction vaut environ 180 kJmol^{-1} . Pour comprendre l'influence de l'évolution de la charge sur la dynamique de l'eau, cette interaction doit être comparée aux interactions typiques entre deux molécules d'eau. Par exemple, l'énergie d'une liaison hydrogène est : 30 kJmol^{-1} . Cette analyse ne permet pas de comprendre pourquoi les ions faiblement chargés ($K^{0,5+}$ et $K^{0,1+}$) ont un comportement similaire à l'ion de charge nulle K^0 . Il est sans doute nécessaire de prendre en compte les effets de répartition à courte portée entre les molécules, qui ne sont pas pris en compte dans cette approche simple.

4.2.2 | Rôle de la dynamique de l'eau

Toutes nos études indiquent le rôle clé des fluctuations de densité des molécules d'eau dans la première sphère de solvatation. Comme nous l'avons précédemment indiqué, le premier mode pourrait être relié aux vibrations rapides des molécules d'eau (que l'on peut associer aux phonons présents dans les solides), et le second pourrait être relié à des réarrangements structuraux de l'eau, plus lents, mais qui restent à préciser. Pour explorer ces hypothèses, nous avons réalisé deux trajectoires contenant un ion potassium à dilution infinie, mais en remplaçant les molécules d'eau par des molécules d'eau fictives dont la masse a été modifiée. Deux types de molécules d'eau fictives ont été étudiées : soit la masse de l'atome d'oxygène a été doublée ($m_{WO} = 31,998 \text{ g.mol}^{-1}$, modèle noté *WO*), soit la masse de l'atome d'hydrogène a été doublée ($m_{WH} = 2,016 \text{ g.mol}^{-1}$, modèle noté *WH*). À partir de ces trajectoires, nous avons procédé comme au chapitre précédent en analysant les propriétés dynamiques de l'ion et de son environnement, ainsi que les fluctuations de l'EFG ressenti par l'ion. Les propriétés structurales et les distributions statistiques sont identiques à celles obtenues pour l'ion potassium dans de l'eau de masse normale.

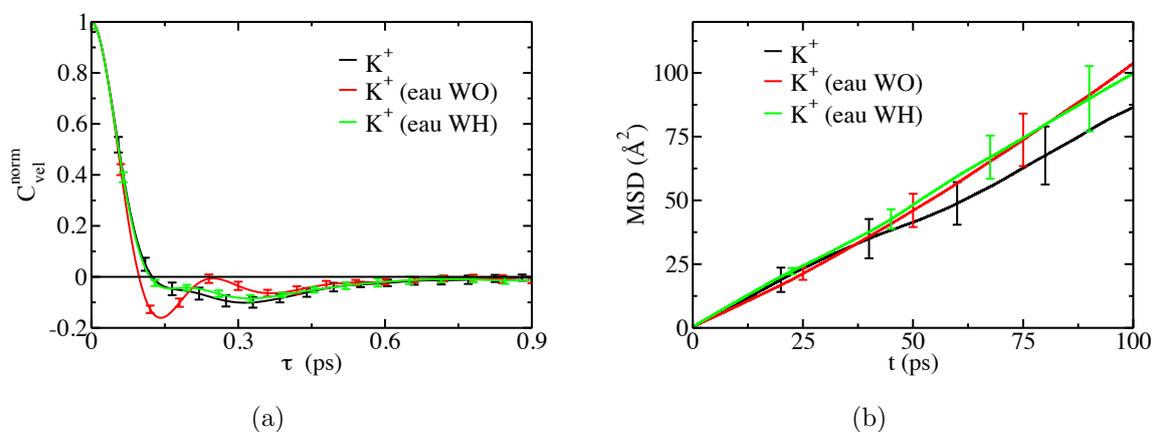


FIG. 4.9 | Propriétés dynamiques d'un ion potassium dans de l'eau réelle et fictive (de masse différente) à dilution infinie : la figure (a) présente les fonctions de corrélation des vitesses (VACF) normalisées et la figure (b) les déplacements carrés moyens (MSD).

Les propriétés dynamiques et de transport de l'ion potassium dans les différents modèles d'eau (*WO* et *WH*) semblent peu altérées. La figure 4.9 présente la fonction de corrélation normalisée des vitesses (VACF) et le déplacement carré moyen (MSD) de l'ion potassium. Pour ces deux fonctions, le changement de masse d'hydrogène ne modifie pas la dynamique de l'ion. Le changement de masse d'hydrogène a pour effet de modifier le moment cinétique de la molécule d'eau, et donc ses propriétés de réorientation. La réorientation de l'eau n'influe quasiment pas sur la dynamique de l'ion. Le changement de masse de l'oxygène

(eau *WO*) fait quant à lui apparaître une oscillation dans la VACF aux temps courts. Cette oscillation pourrait se comprendre par analogie avec les oscillations dans la VACF de l'ion lithium : les molécules d'eau modifiées, plus lourdes ($m_{WO} \simeq 34 \text{ g.mol}^{-1}$) restent fixes sur une échelle de temps un peu plus longue (ici 500 fs) pendant laquelle l'ion potassium oscille dans cette cage de solvation.

Le changement de masse de l'oxygène fait légèrement diminuer la pente du MSD de l'ion. En doublant la masse de l'atome d'oxygène dans l'eau, on double quasiment la densité massique de l'eau ρ et donc on change probablement sa viscosité $\eta = \rho\nu$ (où ν est la viscosité cinématique, de même dimension que le coefficient de diffusion). Les dimensions de la viscosité cinématique sont : $[L]^2[T]^{-1}$, on peut donc supposer qu'elle ne dépend pas de la masse. Dans ce cas, le doublement de la densité massique entraînerait donc le doublement de la viscosité dynamique η . Dans cette hypothèse, le coefficient de diffusion et le coefficient de friction de l'ion ne semblent donc pas dépendre linéairement de la viscosité, ce qui est un résultat contraire à la loi de Stokes prévu par l'hydrodynamique macroscopique.

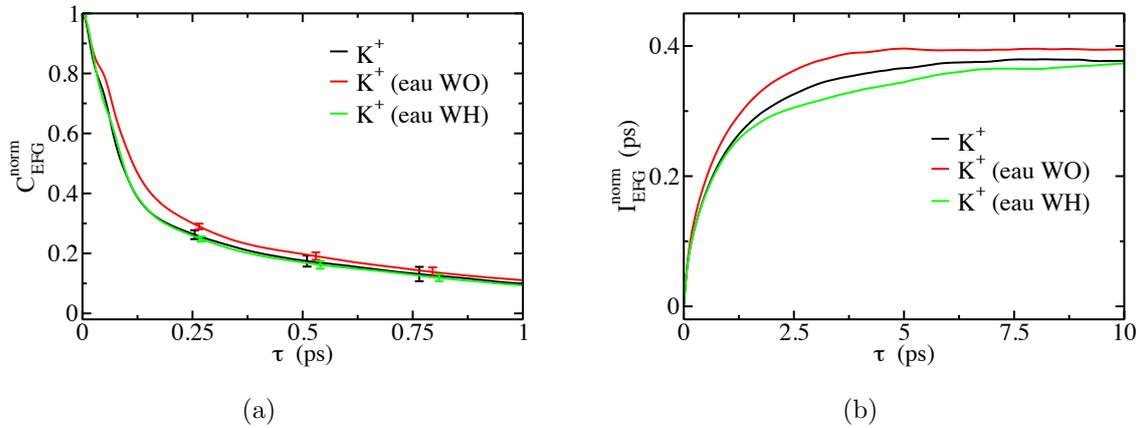


FIG. 4.10 | Fonctions de corrélation normalisées, et leurs intégrales, de l'EFG ressenti par un ion potassium dans de l'eau réelle et fictive (de masse différente) à dilution infinie.

Enfin, les fluctuations de l'EFG ressenti par l'ion potassium ont été analysées à travers ses fonctions de corrélation. Les fonctions de corrélation normalisées, et leurs intégrales, sont présentées dans la figure 4.10. De manière surprenante, ces fonctions de corrélation, et leurs intégrales, sont quasiment identiques quel que soit le type d'eau entourant l'ion (standard ou de masse modifiée). Le changement de masse de l'eau ne modifie quantitativement aucun des deux modes de la décorrélation de l'EFG. Les fluctuations de l'EFG ressenti par l'ion potassium entouré par de l'eau *WO* sont très légèrement plus lentes.

Le résultat ci-dessus est très surprenant, en particulier pour le modèle *WO*. Le doublement de la masse de l'eau devrait profondément altérer la dynamique des fluctuations de l'eau. Une explication est possible en considérant que les fluctuations de l'eau sont observées depuis le référentiel non galiléen de l'ion. Dans ce référentiel, la masse de l'eau qui caractérise par exemple les fluctuations de la distance entre l'eau et l'ion doit être remplacée par la masse réduite \tilde{m} , définie par :

$$\frac{1}{\tilde{m}} = \frac{1}{m_{eau}} + \frac{1}{m_{ion}} . \quad (4.5)$$

Dans le tableau 4.5, la masse réduite de l'eau pour les différents ions de masse normale, pour les ions de masse infinie (pour lesquels $\tilde{m} = m_{eau}$) et pour les modèles *WO* et *WH* autour d'un potassium sont indiquées. On constate ainsi que la masse réduite est du même ordre de grandeur pour les ions de masse normale (sauf l'ion lithium et l'ion magnésium) entouré d'eau de masse normale, pour les ions de masse infinie entourés d'eau de masse normale et pour l'ion potassium de masse normale, entouré d'eau de masse modifiée. Bien que ce raisonnement reste qualitatif, il permet de comprendre le faible effet de la masse de l'eau sur la dynamique de l'EFG, ou le faible effet de la masse de l'ion. Une simulation où la masse de l'eau et de l'ion auraient été modifiées, par exemple avec un ion potassium de masse infinie entourée par de l'eau du modèle *WO*, permettrait de mieux comprendre ces effets de masse.

Paire Ion-Eau	m_{ion} g.mol ⁻¹	m_{eau} g.mol ⁻¹	\tilde{m} g.mol ⁻¹
Li ⁺ - H ₂ O	6,94	18,0	5,01
Na ⁺ - H ₂ O	23	18,0	10,1
K ⁺ - H ₂ O	39,1	18,0	12,3
Rb ⁺ - H ₂ O	85,5	18,0	14,9
Cs ⁺ - H ₂ O	133	18,0	15,9
Mg ⁺ - H ₂ O	24,3	18,0	10,3
X _∞ - H ₂ O	∞	18,0	18,0
K ⁺ - <i>WO</i>	39,1	34,0	18,2
K ⁺ - <i>WH</i>	39,1	20,0	13,2

TAB. 4.5 | Masses des ions, de l'eau normale et de l'eau des modèles *WO* et *WH* étudiés dans nos différentes simulations et masses réduites calculés à partir de masses de l'eau et des ions : $1/\tilde{m} = 1/m_{eau} + 1/m_{ion}$. Pour un ion de masse infinie, la masse réduite est égale à celle de l'eau : $\tilde{m} = m_{eau}$. Toutes les masses réduites sont du même ordre de grandeur. La conversion en unités du système international est donnée en annexe A.

4.3 | Modélisation microscopique des fluctuations de l'EFG

Grâce aux simulations moléculaires, nous avons pu analyser le rôle des différents mouvements microscopiques dans les fluctuations de l'EFG ressenti par un ion dans l'eau. Nous allons maintenant chercher à proposer un modèle microscopique simple permettant de décrire les fluctuations de l'EFG et donc le processus de relaxation. L'objectif n'est pas de reproduire quantitativement les temps de relaxation, mais de comprendre les processus microscopiques en jeu lors de la décroissance de l'EFG, et d'interpréter les variations des fluctuations de l'EFG d'un ion à l'autre.

Nous présenterons tout d'abord les expressions formelles pour calculer l'EFG et sa fonction corrélation, et les différentes réécritures existantes dans la littérature. Puis nous décrirons les différents modèles analytiques développés dans la littérature pour le calcul de l'EFG, en soulignant notamment comment les simulations numériques permettent de mieux comprendre les limites de ces modèles. Ensuite, nous discuterons différentes théories qui traitent d'autres types de fluctuations ressenties par un ion solvatoé dans l'eau. Enfin, en considérant les résultats issus de nos simulations et les différentes discussions dans la littérature sur les fluctuations entourant un ion dans l'eau, nous présenterons nos premiers résultats pour une modélisation analytique de l'EFG.

4.3.1 | Expression formelle de l'EFG et de sa fonction de corrélation

Formalisme moléculaire

Le formalisme moléculaire traite la densité de charge portée par les molécules d'eau entourant l'ion comme un ensemble de charges ponctuelles $\{q^i\}$ et de dipôles ponctuels $\{\boldsymbol{\mu}^j\}$. Ce formalisme est en particulier utilisé pour calculer l'EFG à partir des simulations de dynamique moléculaire classique, ainsi que différents modèles proposés dans la littérature [72, 90]. Pour un système composé de N_q charges ponctuelles et de N_μ dipôles ponctuels, l'EFG (extérieur) ressenti par l'ion s'écrit :

$$\mathbf{V}(t) = \sum_{i=1}^{N_q} \mathbf{T}^{(2)} [\mathbf{r}_{ion}(t) - \mathbf{r}_i(t)] q^i + \sum_{j=1}^{N_\mu} \mathbf{T}^{(3)} [\mathbf{r}_{ion}(t) - \mathbf{r}_j(t)] \otimes \boldsymbol{\mu}^j . \quad (4.6)$$

Dans l'expression ci-dessus, nous avons introduit les tenseurs électrostatiques $\mathbf{T}^{(2)}$ et $\mathbf{T}^{(3)}$, présentés en Annexe B.2, et dont nous rappelons les expressions :

$$[\mathbf{T}^{(2)}]_{\alpha\beta}[\mathbf{r}] = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\delta_{\alpha\beta} - 3\alpha\beta r^2}{r^5}, \quad (4.7)$$

$$[\mathbf{T}^{(3)}]_{\alpha\beta\gamma}[\mathbf{r}] = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3r^2(\delta_{\alpha\beta}\gamma + \delta_{\gamma\alpha}\beta + \delta_{\beta\gamma}\alpha) - 15\alpha\beta\gamma}{r^7}. \quad (4.8)$$

L'EFG fluctue au cours du temps à travers les mouvements de l'ion ($\mathbf{r}_{ion}(t)$) et les mouvements des molécules d'eau ($\mathbf{r}_i(t)$). Pour faire le lien avec des mouvements microscopiques, il est nécessaire d'analyser l'EFG induit molécule d'eau par molécule d'eau. Pour l'eau modélisée par le modèle de Dang-Chang, l'EFG se réécrit :

$$\mathbf{V}(t) = \sum_{i=1}^N \left[\mathbf{T}^{(3)}[\mathbf{r}_{ion}(t) - \mathbf{r}_{iM}(t)] \otimes \boldsymbol{\mu}^{iM} + \sum_{j=1}^3 \mathbf{T}^{(2)}[\mathbf{r}_{ion}(t) - \mathbf{r}_{ij}(t)] q^j \right], \quad (4.9)$$

où la somme porte désormais sur les N molécules d'eau, et pour chaque molécule i , sur le site M_{dc} portant le dipôle et positionné en \mathbf{r}_{iM} et sur les trois sites chargés H_{dc} , H_{dc} et M_{dc} portant les charges ponctuelles et de positions \mathbf{r}_{ij} . Enfin, cette description moléculaire peut se simplifier en modélisant la molécule d'eau comme un dipôle $\boldsymbol{\mu}^i$. L'EFG se réécrit alors simplement :

$$\mathbf{V}(t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{T}^{(3)}[\mathbf{r}_{ion}(t) - \mathbf{r}_i(t)] \otimes \boldsymbol{\mu}^i. \quad (4.10)$$

Par simplicité, nous utiliserons cette dernière expression pour exprimer la fonction de corrélation de l'EFG :

$$\langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V}(0) \rangle = \sum_{i,j} \langle \mathbf{T}^{(3)}[\mathbf{r}_{ion}(\tau) - \mathbf{r}_i(\tau)] \otimes \boldsymbol{\mu}^i : \mathbf{T}^{(3)}[\mathbf{r}_{ion}(0) - \mathbf{r}_j(0)] \otimes \boldsymbol{\mu}^j \rangle. \quad (4.11)$$

Ce type d'expression montre que la fonction de corrélation de l'EFG repose sur des fonctions de corrélation à trois corps $\langle \mathbf{T}^{(3)}[\mathbf{r}_{ion}(\tau) - \mathbf{r}_i(\tau)] \otimes \boldsymbol{\mu}^i : \mathbf{T}^{(3)}[\mathbf{r}_{ion}(0) - \mathbf{r}_j(0)] \otimes \boldsymbol{\mu}^j \rangle$. Cette expression est très souvent séparée en deux termes, le terme à deux corps et celui à trois corps :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V}(0) \rangle &= \sum_i \langle \mathbf{T}^{(3)}[\mathbf{r}_{ion}(\tau) - \mathbf{r}_i(\tau)] \otimes \boldsymbol{\mu}^i : \mathbf{T}^{(3)}[\mathbf{r}_{ion}(0) - \mathbf{r}_i(0)] \otimes \boldsymbol{\mu}^i \rangle \\ &+ \sum_{i>j} \langle \mathbf{T}^{(3)}[\mathbf{r}_{ion}(\tau) - \mathbf{r}_i(\tau)] \otimes \boldsymbol{\mu}^i : \mathbf{T}^{(3)}[\mathbf{r}_{ion}(0) - \mathbf{r}_j(0)] \otimes \boldsymbol{\mu}^j \rangle \end{aligned} \quad (4.12)$$

La théorie de Hertz, qui sera discutée en détails par la suite, utilise cette expression pour obtenir le temps de relaxation RMN.

Enfin, rappelons l'expression de l'EFG \mathbf{V}^{RDM} issu d'une distribution de charge restreinte aux dipôles radiaux effectifs présents dans la première sphère de solvation (voir section 3.3.2) :

$$\mathbf{V}^{RDM}(t) = \sum_{i \in \mathcal{S}} \mathbf{T}^R [\mathbf{r}_{ion}(t) - \mathbf{r}_i(t)] , \quad (4.13)$$

avec le tenseur modifié :

$$[\mathbf{T}^R]_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{3\overline{\mu_r}}{4\pi\epsilon_0} \frac{\delta_{\alpha\beta} - 3\alpha\beta r^2}{r^6} = \frac{3\overline{\mu_r}}{r} [\mathbf{T}^{(2)}]_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) . \quad (4.14)$$

Formalisme en densité

Les modélisations des fluctuations de l'EFG reposent souvent sur une description continue de la densité de charge portée par les molécules d'eau autour de l'ion. Nous introduisons donc la densité de charge :

$$\rho^{el}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_q} q^i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) , \quad (4.15)$$

où la somme porte sur toutes les charges ponctuelles. La densité de charge fluctue au cours du temps à travers la position des charges ($\mathbf{r}_i(t)$). La densité de charge est suffisante pour décrire formellement l'EFG, qui s'écrit :

$$\mathbf{V}(t) = \int_V d\mathbf{r} \rho^{el}(\mathbf{r}, t) \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}_{ion}(t) - \mathbf{r}) , \quad (4.16)$$

$$= \int_V d\mathbf{r}' \rho^{el}(\mathbf{r}_{ion}(t) - \mathbf{r}', t) \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}') , \quad (4.17)$$

où l'intégrale porte sur l'ensemble du volume V du système. La première expression correspond à une intégrale sur tout l'espace, et où chaque point \mathbf{r} induit un EFG sur l'ion positionné en $\mathbf{r}_{ion}(t)$ à travers le tenseur $\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}_{ion}(t) - \mathbf{r})$. Ce tenseur peut être vu ici comme une densité d'EFG. La deuxième expression s'obtient par le changement de variable $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_{ion}(t) - \mathbf{r}$, elle permet de placer toute la dépendance en temps de l'EFG dans la densité de charge vue par l'ion $\rho^{el}(\mathbf{r}_{ion}(t) - \mathbf{r}', t)$. Cette expression place l'ion à l'origine d'un référentiel, qui est malheureusement non galiléen. Les fluctuations de l'EFG sont donc provoquées par les fluctuations de densité $\rho^{el}(\mathbf{r}, t)$ et par le mouvement de l'ion ($\mathbf{r}_{ion}(t)$). Pour faire le lien avec les modèles où l'eau porte un dipôle ponctuel, ou est même uniquement décrite par un dipôle ponctuel, il est nécessaire d'introduire la densité de dipôle ou polarisation diélectrique :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_\mu} \boldsymbol{\mu}^i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) , \quad (4.18)$$

où la somme porte sur tous les dipôles ponctuels. L'EFG issu de la polarisation diélectrique s'écrit :

$$\mathbf{V} = \int_V d\mathbf{r} \mathbf{T}^{(3)}(\mathbf{r}) \otimes \mathbf{P}(\mathbf{r}_{\text{ion}}(t) - \mathbf{r}, t) , \quad (4.19)$$

où l'intégrale porte sur l'ensemble du volume V du système et où l'ion est choisi comme origine du référentiel. En utilisant la densité de charge ou la polarisation diélectrique, il est possible d'exprimer la fonction de corrélation de l'EFG ressenti par l'ion. Pour la densité de charge, elle s'écrit :

$$\langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V} \rangle = \int_V d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}) : \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}') \langle \rho^{el}(\mathbf{r}_{\text{ion}}(\tau) - \mathbf{r}, \tau) \rho^{el}(\mathbf{r}_{\text{ion}}(0) - \mathbf{r}', 0) \rangle \quad (4.20)$$

Cette expression de la fonction de corrélation de l'EFG à partir de la densité de charge est exacte, dans la mesure où la densité de charge est exacte. Il « suffit » donc de connaître les fonctions de corrélation

$$\langle \rho^{el}(\mathbf{r}_{\text{ion}}(\tau) - \mathbf{r}, \tau) \rho^{el}(\mathbf{r}_{\text{ion}}(0) - \mathbf{r}', 0) \rangle$$

pour décrire entièrement la dynamique de l'EFG (et de toute quantité électrostatique ressentie par l'ion). Cependant la détermination de ces fonctions de corrélation est très complexe. La première difficulté vient de la double dépendance temporelle : la densité de charge fluctue au cours de temps, en même temps que la position de l'ion. Cette contrainte peut éventuellement se lever en supposant l'ion de masse infinie, celui-ci reste alors fixe et peut être l'origine d'un référentiel galiléen. La deuxième difficulté majeure de cette fonction de corrélation réside dans la description des fluctuations de la densité de charge portée par l'eau à proximité d'un ion. Nous verrons par la suite les différentes approches proposées dans la littérature pour traiter ces fonctions de corrélation.

Utilisation des modes de Fourier pour la densité de charge

La description de la dynamique des liquides simples fait abondamment appel aux transformations de Fourier [21]. Dans le cas d'un liquide pur, ceci s'explique car les modes de Fourier sont alors des modes propres de la dynamique. Plusieurs théories que nous présenterons par la suite décrivent les processus dynamiques de solvation comme un couplage entre les modes propres du solvant pur et la dynamique de l'ion. Le formalisme présenté ici a été développé par Perng et Ladanyi [89].

La transformée de Fourier de la densité de charge s'écrit :

$$\rho_{\mathbf{k}}^{el}(t) = \sum_{j=1}^{N_q} q_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)}, \quad (4.21)$$

où la somme porte sur toutes les charges ponctuelles entourant l'ion et où la dépendance temporelle du mode $\rho_{\mathbf{k}}^{el}$ se fait à travers les positions des charges ponctuelles $\mathbf{r}_i(t)$. Il est possible de définir les transformées de Fourier des densités d'EFG (les tenseurs électrostatiques $\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r})$ et $\mathbf{T}^{(3)}(\mathbf{r})$) :

$$\left[\mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{(2)} \right]_{\alpha\beta} = \frac{1}{\epsilon_0} k_\alpha k_\beta \frac{1}{k^2}, \quad (4.22)$$

$$\left[\mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{(3)} \right]_{\alpha\beta\gamma} = i \frac{1}{\epsilon_0} k_\alpha k_\beta k_\gamma \frac{1}{k^2}. \quad (4.23)$$

Enfin, l'EFG peut se réécrire en appliquant le théorème de Parseval (en trois dimensions) :

$$\int_V d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \bar{g}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\tilde{V}} d\mathbf{k} f_{\mathbf{k}} \bar{g}_{\mathbf{k}} \quad (4.24)$$

où les intégrales portent respectivement sur le volume V direct et sur le volume \tilde{V} dans l'espace réciproque, où les fonctions $f_{\mathbf{k}}$ et $g_{\mathbf{k}}$ sont les transformées de Fourier des fonctions $f(\mathbf{r})$ et $g(\mathbf{r})$ et où la notation \bar{g} indique la fonction complexe conjuguée de la fonction g . Appliqué à l'EFG décrit par la densité de charge (équation 4.19), ce théorème donne :

$$\mathbf{V}(t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\tilde{V}} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ion}(t)} \rho_{\mathbf{k}}^{el}(t) \mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{(2)}. \quad (4.25)$$

Le premier intérêt de cette approche est de simplifier la double dépendance temporelle des fluctuations de densité dans le référentiel de l'ion. La transformée de Fourier de la densité de charge $\rho^{el}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ion}(t), t)$ est le produit $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ion}(t)} \rho_{\mathbf{k}}^{el}(t)$. La dynamique de l'ion et celle de l'eau peuvent être décrites séparément, même si elles sont profondément corrélées. La fonction de corrélation s'écrit :

$$\langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^6} \int_{\tilde{V}} d\mathbf{k} d\mathbf{k}' \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{k}) : \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{k}') \left\langle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ion}(\tau)} \rho_{\mathbf{k}}^{el}(\tau) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_{ion}(0)} \rho_{\mathbf{k}'}^{el}(0) \right\rangle. \quad (4.26)$$

Les fonctions de corrélation de la densité de charge à déterminer sont désormais $\langle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ion}(\tau)} \rho_{\mathbf{k}}^{el}(\tau) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_{ion}(0)} \rho_{\mathbf{k}'}^{el}(0) \rangle$. Ces fonctions ont toujours une double dépendance temporelle à travers la dynamique de l'ion et de l'eau. Dans l'approximation d'un ion de masse infinie, la dynamique de l'ion est supprimée et ces fonctions s'écrivent : $\langle \rho_{\mathbf{k}}^{el}(\tau) \rho_{\mathbf{k}'}^{el}(0) \rangle$. Mais grâce à ce formalisme, il est possible de prendre en compte en

partie la dynamique de l'ion en supposant un « découplage de mode », et en remplaçant la fonction de corrélation par un produit de deux fonctions de corrélation :

$$\langle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ion}(\tau)} \rho_{\mathbf{k}}^{el}(\tau) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_{ion}(0)} \rho_{\mathbf{k}'}^{el}(0) \rangle \simeq \langle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ion}(\tau) - i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_{ion}(0)} \rangle \langle \rho_{\mathbf{k}}^{el}(\tau) \rho_{\mathbf{k}'}^{el}(0) \rangle.$$

Pour calculer les fluctuations de la densité autour d'un soluté, « l'hypothèse homogène » est souvent invoquée [89]. Les fonctions de corrélation sont évaluées en supposant le solvant pur (en l'absence de l'ion). D'une part, cette hypothèse facilite le calcul des fonctions de corrélation. D'autre part elle permet d'utiliser l'invariance translationnelle, qui simplifie les fonctions de corrélation de la densité :

$$\langle \rho_{\mathbf{k}}^{el}(\tau) \rho_{\mathbf{k}'}^{el}(0) \rangle = \langle \rho_{\mathbf{k}}^{el}(\tau) \rho_{\mathbf{k}'}^{el}(0) \rangle_0 \quad (4.27)$$

$$= (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \frac{1}{V} \langle \rho_{\mathbf{k}}^{el}(t) \rho_{-\mathbf{k}}^{el}(0) \rangle_0 \quad (4.28)$$

$$= (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \rho_0 F_k^{el}(\tau) \quad (4.29)$$

où l'indice 0 souligne le fait que les fonctions de corrélation sont celles associées au solvant pur, où l'apparition de la fonction de Dirac $\delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}')$ témoigne de l'invariance par translation et où nous avons introduit le facteur de structure dynamique des charges : $F_k^{el}(\tau) = (1/N) \langle \rho_{\mathbf{k}}^{el}(\tau) \rho_{-\mathbf{k}}^{el}(0) \rangle_0$, ainsi que la densité $\rho_0 = \frac{N}{V}$ en molécules d'eau. Cette hypothèse homogène est très souvent utilisée dans les théories proposées dans la littérature pour étudier les fluctuations autour d'un soluté [166]. Mais nous verrons dans la suite qu'elle est aussi difficilement justifiable [167].

Enfin, en introduisant le facteur de structure dynamique de l'ion :

$$F_k^{ion}(\tau) = \langle e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{ion}(\tau) - \mathbf{r}_{ion}(0))} \rangle ,$$

il est possible de réécrire les fonctions de corrélation de l'EFG en prenant en compte les deux hypothèses ci-dessus (découplage de la dynamique de l'eau et de l'ion, et approximation homogène pour la dynamique de l'eau) :

$$\langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V} \rangle = \frac{\rho_0}{(2\pi)^3} \int_{\tilde{V}} d\mathbf{k} \mathbb{V}^2(k) F_k^{ion}(\tau) F_k^{el}(\tau) . \quad (4.30)$$

Nous avons introduit la fonction de « vertex » $\mathbb{V}^2(k) = \mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{(2)} : \mathbf{T}_{-\mathbf{k}}^{(2)}$. Cette fonction peut s'évaluer exactement grâce à l'équation 4.22 : $\mathbb{V}^2(k) = 1/\epsilon_0^2$ (voir l'annexe B.3. Cette expression modélise donc les fluctuations de l'EFG par un couplage entre la dynamique de l'eau ($F_k^{el}(\tau)$) et celle de l'ion ($F_k^{ion}(\tau)$) par une fonction de vertex spécifique à l'EFG. Ce formalisme est intéressant car il est facilement adaptable à différentes observables ressenties par l'ion, comme la force ou le champ électrique. Il sera le point de départ de

nombreuses théories analytiques de la solvatation, comme nous le verrons par la suite.

L'expression obtenue est élégante mais les approximations sous-jacentes sont très conséquentes, notamment l'approximation homogène qui consiste à décrire les fluctuations de charge autour de l'ion par des fluctuations de charge dans l'eau pure. En particulier, la spécificité de l'ion (sa taille ou sa charge) n'est prise en compte qu'à travers la dynamique de l'ion (*via* $F_k^{ion}(\tau)$), dont nos simulations avec des ions de masses infinies ont montré la faible influence. Or, même pour ces ions infiniment lourds, la taille et la charge de l'ion influençaient les fluctuations de l'EFG ressenti par l'ion, ce qui ne pourra être pris en compte dans l'expression ci-dessus. Nous allons discuter comment cette expression peut être améliorée en utilisant des densités d'EFG « effectives ».

Formulation avec un EFG « effectif »

L'approche ci-dessus est exacte si la densité de charge utilisée est celle du système réel, mais elle est limitée par deux problèmes. La densité de charge n'est pas une observable facile à appréhender, et ses fluctuations ne sont pas facilement accessibles en utilisant les approches classiques de la théorie des liquides. Ce problème peut être contourné par l'utilisation de la polarisation diélectrique \mathbf{P} , qui est une grandeur très étudiée pour décrire les liquides dipolaires [168]. Des expressions analogues à celle ci-dessus peuvent être obtenues en remplaçant la densité de charge par la densité de dipôle. La fonction de corrélation de l'EFG s'écrit :

$$\langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V} \rangle = \frac{\rho_0}{(2\pi)^3} \int_{\tilde{V}} d\mathbf{k} \mathbb{V}_{pol}^2(k) : \mathbf{F}_k^{pol}(\tau) F_k^{ion}(\tau), \quad (4.31)$$

où l'on a introduit l'équivalent du facteur de structure dynamique pour la polarisation, la matrice $\mathbf{F}_k^{pol}(\tau) = (1/N) \langle \mathbf{P}_k(\tau) \otimes \mathbf{P}_k(0) \rangle$, et la fonction tensorielle $\mathbb{V}_{pol}^2(k)$, analogue de la fonction $\mathbb{V}^2(k)$, est construite à partir d'une contraction tensorielle du tenseur $\mathbf{T}_k^{(3)}$.

Le deuxième problème est l'approximation homogène, qui néglige complètement la présence de l'ion pour déterminer les fluctuations de densité de charge portée par l'eau. La justification repose sur le fait que l'interaction entre l'eau et l'ion modifie la densité moyenne, mais pas les fluctuations de la densité [169]. Cependant, cette hypothèse ne peut être valide pour les régions de l'espace comprises à l'intérieur du rayon de l'ion, dans lesquelles la densité de charge portée par les molécules d'eau est nécessairement nulle [167]. Une discussion plus détaillée de l'effet d'exclusion de l'ion sera proposé par la suite. Nous présentons ici la méthode de Perng et Ladanyi pour prendre en compte l'effet spécifique de la taille de l'ion. Il s'agit de modifier la densité d'EFG $\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r})$ plutôt que la dynamique de la densité de charge. Comme aucune molécule d'eau ne s'approche jamais en-deçà d'un certain rayon R_{ion} , il est possible de remplacer la densité d'EFG $\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r})$ par la densité

effective d'EFG $\mathbf{T}^{PL}(\mathbf{r}) = \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r})H(r - R_{ion})$, avec H la fonction de Heaviside, sans que cela ne change la valeur de l'EFG ressenti par l'ion :

$$\mathbf{V}(t) = \int_V d\mathbf{r}' \rho^{el}(\mathbf{r}_{ion}(t) - \mathbf{r}', t) \mathbf{T}^{PL}(\mathbf{r}') . \quad (4.32)$$

Ainsi, on peut supposer que les fluctuations de densité de la charge vérifient bien l'approximation homogène, et obtenir l'équation pour la fonction de corrélation de l'EFG :

$$\langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V} \rangle = \frac{\rho_0}{(2\pi)^3} \int_{\tilde{V}} d\mathbf{k} \mathbb{V}_{eff}^2(k) F_k^{ion}(\tau) F_k^{el}(\tau) , \quad (4.33)$$

où la fonction $\mathbb{V}^2(k)$ est remplacée par la fonction de vertex effective $\mathbb{V}_{PL}^2(k) = \mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{PL} : \mathbf{T}_{-\mathbf{k}}^{PL}$. L'expression de ce vertex sera précisée plus loin.

Enfin, nous finirons cette discussion en considérant les résultats de nos simulations. Nous avons démontré en particulier le poids des fluctuations de la densité des molécules (donc une observable plus simple que la densité de charge ou la densité de dipôle). Nous chercherons à étudier l'EFG issu du modèle des dipôles radiaux :

$$\mathbf{V}^{RDM}(t) = \sum_{i \in \mathcal{S}} \mathbf{T}^{RDM} [\mathbf{r}_{ion}(t) - \mathbf{r}_i(t)] , \quad (4.34)$$

avec \mathbf{T}^R donné dans l'équation 4.14. Pour obtenir une expression continue, nous introduisons une nouvelle densité effective d'EFG :

$$\mathbf{T}^{RDM}(\mathbf{r}) = \frac{3\bar{\mu}_r}{r} \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}) H(\mathbf{r}) H(r - R_{ion}) H(R_S - r) , \quad (4.35)$$

où les deux fonctions de Heaviside permettent d'exclure les régions de l'espace en-deçà d'un rayon R_{ion} autour de l'ion, et au-delà du rayon R_S de la première sphère de solvation. Nous définissons aussi la densité locale de l'eau :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1, N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) , \quad (4.36)$$

ce qui nous permet de formuler l'EFG \mathbf{V}^{RDM} en termes continus :

$$\mathbf{V}^{RDM}(t) = \bar{\mu}_r \int_V d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}_{ion}(t) - \mathbf{r}) \mathbf{T}^{RDM}(\mathbf{r}) . \quad (4.37)$$

Contrairement à la densité de charge, la densité en nombre a une valeur moyenne non nulle : $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \rho_0$. Or pour des raisons de symétries, il n'y a pas d'EFG \mathbf{V}^{RDM} induit par cette valeur moyenne ($\bar{\mu}_r \int_V d\mathbf{r} \rho_0 \mathbf{T}^{RDM}(\mathbf{r}) = 0$). Nous réécrivons donc l'EFG à partir de la fluctuation de densité en nombre $\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0$:

$$\mathbf{V}^{RDM}(t) = \overline{\mu_r} \int_V d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}_{ion}(t) - \mathbf{r}) \mathbf{T}^{RDM}(\mathbf{r}) . \quad (4.38)$$

De plus, nos simulations nous ont aussi permis de montrer que la dynamique de l'ion était négligeable dans les fonctions de corrélation de l'EFG. En supposant l'ion fixe et à l'origine du référentiel, la fonction de corrélation de l'EFG \mathbf{V}^{RDM} s'écrit :

$$\langle \mathbf{V}^{RDM}(\tau) : \mathbf{V}^{RDM}(0) \rangle_\infty = \int_V d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \mathbf{T}^{RDM}(\mathbf{r}) : \mathbf{T}^{RDM}(\mathbf{r}') \langle \delta\rho(\mathbf{r}, \tau) \delta\rho(\mathbf{r}', 0) \rangle . \quad (4.39)$$

L'indice ∞ précise que l'ion est supposé de masse infinie. Enfin, en faisant l'hypothèse de l'approximation homogène :

$$\langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V} \rangle_\infty = \frac{\rho_0}{(2\pi)^3} \int_{\tilde{V}} d\mathbf{k} \mathbb{V}_{RDM}^2(k) F_k(\tau) . \quad (4.40)$$

L'expression ci-dessus fait intervenir une nouvelle fonction de vertex effective $\mathbb{V}_{RDM}^2(k)$, construite à partir du tenseur $\mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{RDM}$ par $\mathbb{V}_{RDM}^2(k) = \mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{RDM} : \mathbf{T}_{-\mathbf{k}}^{RDM}$. Cette fonction sera donnée par la suite. De plus, son intérêt principal est d'utiliser le facteur de structure de la densité (en nombre) $F_k(\tau) = (1/N) \langle \delta\rho_{\mathbf{k}}(\tau) \delta\rho_{-\mathbf{k}}(0) \rangle_0$, qui est une quantité beaucoup plus étudiée que son équivalent pour la charge.

Pour conclure cette discussion sur les différents formalismes utilisés pour décrire les fluctuations de l'EFG ressenti par un ion, insistons sur les différents problèmes posés par la modélisation :

1. Il est nécessaire d'avoir une bonne description des fluctuations de l'eau autour de l'ion. L'approximation homogène qui suppose les fluctuations autour de l'ion identiques à celles du solvant pur fournit une première approximation pour les décrire, mais elle est probablement loin d'être exacte.
2. Il est nécessaire de bien comprendre l'influence de la dynamique de l'ion. Si celle-ci semble avoir un rôle minimal dans les fluctuations de l'EFG, elle peut être importante pour d'autres observables. De plus, le comportement des fluctuations de l'EFG dû aux modèles d'eau *WO* et *WH* reste encore incompris.
3. Enfin, pour mettre en valeur les fluctuations microscopiques sondées par l'EFG, il est intéressant d'introduire des densités d'EFG effectives et des fonctions de vertex associées.

4.3.2 | Les modélisations dans la littérature

Nous allons maintenant présenter les différentes modélisations proposées dans la littérature pour interpréter les temps de relaxation RMN pour les ions dans l'eau à

dilution infinie. Les théories seront discutées dans l'ordre chronologique.

La théorie moléculaire de Hertz (1973)

Dans ses travaux des années 1970 [72, 73], Hertz propose une théorie moléculaire des fluctuations de l'EFG autour d'un ion dans l'eau à dilution infinie. Comme nous allons le voir, cette théorie ambitieuse de modéliser ces fluctuations le plus exactement possible, en considérant tous les termes intervenants dans la fonction de corrélation de l'EFG.

L'EFG ressenti par l'ion est tout d'abord divisé en deux contributions : l'EFG dû à la densité de charge électronique portée par l'ion et l'EFG dû à la densité de charge portée par les molécules d'eau $\mathbf{V} = \mathbf{V}^{el} + \mathbf{V}^{ext}$. L'EFG électronique \mathbf{V}^{el} est séparé en deux termes. Le premier terme provient de la perturbation linéaire du nuage électronique par les moments électrostatiques des molécules d'eau et est modélisé par l'approximation de Sternheimer $\mathbf{V}_1^{el} = \gamma_\infty \mathbf{V}^{ext}$. Le second terme \mathbf{V}_2^{el} , appelé « collisionnel », prend en compte les perturbations non linéaires du nuage électronique par les molécules d'eau, en particulier les effets de répulsion entre les densités électroniques de l'eau et de l'ion. Hertz tient compte dans son modèle général de la relaxation due à ce terme collisionnel, mais la néglige lors de la comparaison des prédictions d'une version simplifiée de ce modèle avec les résultats expérimentaux. L'EFG induit par les molécules d'eau (directement ou à travers le nuage électronique de l'ion) est décomposé en somme des EFGs induits par chaque molécule : $\mathbf{V} = \sum_i \mathbf{V}_i$. La fonction de corrélation de l'EFG fait donc apparaître des termes à deux corps (l'ion et une molécule d'eau i) $\langle \mathbf{V}_i(\tau) : \mathbf{V}_i \rangle$ et des termes à trois corps (l'ion et deux molécules d'eau i et j) $\langle \mathbf{V}_i(\tau) : \mathbf{V}_j \rangle$. Nous allons maintenant détailler un peu plus la modélisation de Hertz pour ces deux types de termes dans la fonction de corrélation de l'EFG.

Considérons tout d'abord les termes à deux corps $\langle \mathbf{V}_i(\tau) : \mathbf{V}_i \rangle$. La molécule d'eau i est uniquement caractérisée par son dipôle électrostatique $\boldsymbol{\mu}$. Pour chaque molécule d'eau, deux cas sont considérés : soit la molécule d'eau est en permanence radialement orientée, soit elle est aléatoirement orientée. Dans le premier cas, seule la rotation de l'eau autour de l'ion provoque la décorrélation de l'EFG et la fonction de corrélation s'écrit :

$$\langle \mathbf{V}_i(\tau) : \mathbf{V}_i \rangle = \frac{2}{3} \left(\frac{9\mu(1 + \gamma_\infty)}{r_i^4} \right)^2 e^{-t/\tau_{rot,i}} , \quad (4.41)$$

avec r_i la distance entre la molécule et l'ion et $\tau_{rot,i}$ le temps caractéristique de rotation de l'eau autour de l'ion. Dans le deuxième cas, les fluctuations de l'EFG sont dues à la rotation de l'eau autour de l'ion et à la réorientation de l'eau sur elle-même. La fonction de corrélation s'écrit :

$$\langle \mathbf{V}_i(\tau) : \mathbf{V}_i \rangle = 30 \left(\frac{\mu(1 + \gamma_\infty)}{r_i^4} \right)^2 e^{-t/\tau_{H_2O}} , \quad (4.42)$$

où le temps caractéristique τ_{H_2O} est déterminé par les temps de rotation et de réorientation. La fonction de corrélation à deux corps complète $\sum_i \langle \mathbf{V}_i(\tau) : \mathbf{V}_i \rangle$ est obtenue avec deux approches : soit les molécules d'eau dans la première sphère de solvation sont supposées radialement orientées, et celles au-delà sont supposées aléatoirement orientées ; soit toutes les molécules d'eau sont supposées aléatoirement orientées.

Le traitement du terme à trois corps $\langle \mathbf{V}_i(\tau) : \mathbf{V}_j \rangle$ est très complexe puisqu'il faut connaître le déplacement relatif de la molécule i par rapport à la molécule j dans le référentiel de l'ion. Hertz propose une approche simplifiée en prenant en compte les fluctuations à trois corps à travers un facteur « écrantant » \mathcal{P}^2 . Les fonctions de corrélation s'écrivent :

$$\sum_j \langle \mathbf{V}_i(\tau) : \mathbf{V}_j \rangle = (\mathcal{P}^2 - 1) \langle \mathbf{V}_i(\tau) : \mathbf{V}_i \rangle . \quad (4.43)$$

Différentes expressions pour ce facteur \mathcal{P} sont présentes dans la littérature. Hertz indique notamment l'expression de Cohen et Reif [72] $\mathcal{P} = (3 + 2\epsilon_r)/(5\epsilon_r)$, avec ϵ_r la constante diélectrique du solvant, mais il utilisa $\mathcal{P} = 1/2$ pour déterminer les prédictions de son modèle. Hynes et Wolynes [74] et Engström *et al.* [68] soulignèrent les limites de l'expression de Cohen et Reif quand l'eau est le solvant.

Dans le cas des fonctions de corrélation croisées $\langle \mathbf{V}_i(\tau) : \mathbf{V}_j \rangle$ où les deux molécules appartiennent à la première sphère de solvation, Hertz propose un modèle plus complexe où la symétrie de la sphère de solvation est prise en compte, mais ce modèle n'est utilisé que pour les ions entourés d'une sphère de solvation supposée très symétrique comme l'ion aluminium Al^{3+} ou l'ion gallium Ga^{3+} .

Les temps de relaxation RMN des ions alcalins dans l'eau à dilution infinie est selon la théorie de Hertz :

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_H = \left(\frac{1}{T_2} \right)_H = \frac{1}{20} \frac{2I + 3}{I^2(2I - 1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 (1 + \gamma_\infty) 24\pi (\mu\mathcal{P})^2 \frac{c_{H_2O} \tau_{H_2O}}{r_0^5} , \quad (4.44)$$

où c_{H_2O} est la concentration en molécule d'eau et r_0 est la distance entre l'ion et l'eau.

Nos simulations invalident la théorie de Hertz sur plusieurs points. (1) Les fluctuations de l'EFG reposent sur les mouvements collectifs translationnels de l'eau dans la première de solvation, quand Hertz construit sa théorie sur les mouvements de réorientation et de rotation de l'eau dans la sphère de solvation. (2) La théorie de Hertz prédit que les fonctions de corrélation de l'EFG sont mono-exponentielles, quand nos résultats indiquent au contraire que ces fonctions suivent deux modes de relaxation.

La théorie continue de Hynes and Wolynes (1981)

À la fin des années 70, un certain nombre de modèles à solvant continu furent développés pour comprendre à l'échelle moléculaire le comportement d'un ion dans un solvant diélectrique. Cette approche fut en particulier utilisée pour calculer le coefficient de friction des ions dans l'eau, dont on a déjà souligné le comportement « anormal » vis-à-vis des théories macroscopiques [170–176]. Hynes et Wolynes ont proposé une approche similaire pour calculer la fonction de corrélation de l'EFG [74]. Les principaux éléments de leur théorie sont les suivants :

1. L'ion de rayon R_{ion} porte un quadrupole électrostatique \mathbf{Q} susceptible d'interagir avec le solvant. Contrairement à toutes les autres théories, l'influence du quadrupole sur le solvant est explicitement prise en compte.
2. La fonction de corrélation de l'EFG est exprimée formellement grâce à la théorie de la réponse linéaire. Elle est proportionnelle à la réponse du solvant lorsque que le quadrupole \mathbf{Q} est animé d'un mouvement de rotation. Leur approche est particulière : la fonction de corrélation d'équilibre est obtenue en analysant la réponse hors-équilibre du solvant.
3. Le solvant est entièrement modélisé par sa polarisation diélectrique $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ dont on connaît la fonction de réponse diélectrique en fréquence : $\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_r - \epsilon_\infty)/(1 - i\omega\tau_D)$, avec les constantes diélectriques statique et à haute fréquence ϵ_r et ϵ_∞ et avec le temps de relaxation de Debye τ_D .

Ce modèle fournit la fonction de corrélation de l'EFG :

$$\langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V} \rangle = 150 k_B T \frac{1}{R_{ion}^5} \frac{(\epsilon_r - \epsilon_\infty)}{(2 + 3\epsilon_r)(2 + 3\epsilon_\infty)} e^{-\tau/\tau_Q}, \quad (4.45)$$

où nous avons introduit le temps caractéristique quadrupolaire

$$\tau_Q = \tau_D \frac{2 + 3\epsilon_\infty}{2 + 3\epsilon_r}, \quad (4.46)$$

ainsi que le temps de relaxation RMN :

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{HW} = \frac{1}{20} \frac{2I + 3}{I^2(2I - 1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 (1 + \gamma_\infty)^2 150 k_B T \frac{1}{R_{ion}^5} \frac{(\epsilon_r - \epsilon_\infty)}{(2 + 3\epsilon_r)^2} \tau_D. \quad (4.47)$$

Les temps de relaxation calculés avec cette théorie donnent des résultats avec des ordres de grandeurs corrects, mais les résultats de nos simulations invalident cette approche sur plusieurs points. Tout d'abord, les fonctions de corrélation que nous avons calculées ne sont pas exponentielles comme celle présentée ci-dessus. Ensuite, cette théorie repose

uniquement sur la densité de dipôle porté par le solvant, et ne prend pas en compte les fluctuations de densité qui jouent pourtant un rôle important.

La théorie du couplage de mode de Bosse *et al.* (1982)

Nous présentons quelques éléments d'une théorie développée pour analyser les fluctuations de l'EFG pour un système relativement différent : le cas d'une particule test dans un liquide mono-atomique. Elle a été notamment appliquée pour le rubidium liquide. Tout comme la théorie de Hynes et Wolynes fut développée dans la continuité des approches « diélectriques » pour comprendre la dynamique des ions dans les solvants, la théorie de Bosse *et al.* [90] fut développée en continuité des théories de la dynamique moléculaire des liquides simples. Les principaux éléments de leur théorie sont les suivants :

1. L'EFG ressenti par la particule test est modélisé de manière effective. Les effets électroniques sont pris en compte de manière beaucoup plus complexe, en introduisant par exemple un facteur de Sternheimer $\gamma(r)$ qui dépend de la distance.
2. La fonction de corrélation de l'EFG est décrite à travers son noyau de mémoire $K_{EFG}(\tau)$, défini par l'équation :

$$\frac{d}{d\tau} \langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V} \rangle = - \int_0^\tau K_{EFG}(\tau - t) \langle \mathbf{V}(t) : \mathbf{V} \rangle dt . \quad (4.48)$$

3. Le noyau de mémoire est exprimé à travers une procédure dite de « couplage de mode ». Cette méthode permet de calculer les fonctions de corrélation et les noyaux de mémoire en couplant les fluctuations des observables étudiées à celles d'observables plus simples (comme les fluctuations de densité ou de courant). Nous reviendrons dans la suite sur cette méthode de couplage de mode.

Contrairement à la simplicité de la théorie de Hynes et Wolynes, cette théorie est formellement très élaborée. Elle fait intervenir les fonctions de distribution radiale (RDF), les facteurs de structure dynamiques de la particule test et de la densité des autres particules, ainsi que les fluctuations de courant. Nous ne rentrerons pas plus en détails dans les résultats de cette théorie, soulignons pour conclure deux aspects importants : (i) cette théorie prédit la décroissance en $t^{-5/2}$ de la fonction de corrélation de l'EFG aux temps longs en raison du couplage de l'EFG avec les fluctuations hydrodynamiques du solvant. Nous n'avons pas pu observer cette décroissance analytique dans nos simulations, mais nos simulations n'étaient probablement ni assez longues, ni dans des boîtes suffisamment grandes pour permettre l'apparition de ces comportements hydrodynamiques. (ii) Le couplage de mode fournit une approche exacte et contrôlée pour exprimer les densités d'EFG effectives \mathbf{T}^{eff} et les vertex \mathbb{V}_{eff}^2 par rapport à l'approche *ad hoc* présentée ci-dessus. Comme nous l'avons déjà précisé, nous reviendrons dans la suite à la méthode du couplage de mode.

La théorie continue de Perng et Ladanyi (1998)

Perng et Ladanyi [89] développèrent un modèle pour le temps de relaxation RMN d'un soluté dans un solvant diélectrique. Leur théorie repose entièrement sur le formalisme utilisant les transformées de Fourier de la densité de charge présenté ci-dessus. Les éléments de leur théorie sont les suivants :

1. La densité d'EFG $\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r})$ est remplacée par la densité effective d'EFG $\mathbf{T}^{PL}(\mathbf{r}) = \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r})H(r - a)$ pour prendre en compte, de manière *ad hoc* l'exclusion du solvant du volume occupé par le soluté.
2. Les propriétés statiques et dynamiques du facteur de structure de charge $F_k^{el}(\tau)$ sont obtenues à partir de simulations de dynamique moléculaire du solvant pur.
3. L'ion est supposé de masse infinie.

La fonction de corrélation de l'EFG ressenti par le soluté s'écrit :

$$\langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V} \rangle = 12 \frac{\rho_0}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk \frac{j_1^2(kR_{ion})}{R_{ion}^2} F_k^{el}(\tau), \quad (4.49)$$

où nous avons introduit la fonction de Bessel sphérique du premier ordre : $j_1(x) = \sin(x)/x^2 - \cos(x)/x$. En introduisant l'intégrale temporelle du facteur de structure $\Phi_k = \int_0^\infty dt F_k^{el}(t)$, le temps de relaxation RMN du soluté s'écrit :

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{PL} = \frac{1}{20} \frac{2I + 3}{I^2(2I - 1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 (1 + \gamma_\infty)^2 12 \int_0^\infty dk \frac{j_1^2(kR_{ion})}{R_{ion}^2} \Phi_k. \quad (4.50)$$

Dans la limite des grands solutés ($R_{ion} \rightarrow \infty$), le développement de la fonction de Bessel permet d'écrire :

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{PL} = \frac{1}{20} \frac{2I + 3}{I^2(2I - 1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 (1 + \gamma_\infty)^2 \frac{6}{R_{ion}^4} \int_0^\infty dk \frac{\Phi_k}{k^2}. \quad (4.51)$$

Cette théorie peut être vue comme un prolongement de la théorie de Hynes et Wolynes, où les fluctuations de charge du solvant sont décrites plus précisément que la simple relaxation à un temps du modèle de Debye. Notons que le coefficient de relaxation RMN évolue selon la théorie de Perng et Ladanyi en R_{ion}^{-4} pour les grands solutés, quand Hynes et Wolynes prédirent une évolution en R_{ion}^{-5} . Nos simulations ne nous permettent pas de déterminer si le coefficient de relaxation suit l'une ou l'autre de ces lois de puissance pour plusieurs raisons : (i) l'erreur sur le coefficient de relaxation est de l'ordre de 15 %, (ii) il est difficile de déterminer s'il faut choisir le rayon de l'ion R_{ion} ou la position R_{pic} du premier pic des RDFs et (iii) les rayons des ions varient entre 1,5 Å et 4 Å, ce qui n'est pas suffisant pour déterminer la présence d'une loi de puissance. Pour conclure, nous constatons que cette théorie extrait les informations sur les fluctuations de la densité de

la charge à travers une simulation moléculaire et ne fournit pas un modèle simple du comportement de cette densité de charge.

4.3.3 | Théories de la solvation dans un solvant diélectrique

Nous allons maintenant discuter de modélisations proposées pour étudier d'autres phénomènes de solvation dynamique que les fluctuations de l'EFG. Nous avons déjà souligné le lien entre les fluctuations de l'EFG et les fluctuations d'autres observables ressenties par l'ion : le potentiel électrostatique, le champ électrique, la force.

L'observable la plus étudiée expérimentalement [177] et théoriquement [177–189] est la fonction de solvation $S(t)$, définie par : $S(t) = [\Delta E(t) - \Delta E(\infty)] / [\Delta E(0) - \Delta E(\infty)]$. À l'instant 0, le soluté change d'état électronique (sa charge ou son dipôle sont soudainement modifiés), et $\Delta E(t)$ mesure la différence d'énergie d'interaction entre le soluté et le solvant dans les deux états électroniques $\Delta E(t) = E_1(t) - E_0(t)$. Après le changement d'état électronique, le solvant se trouve dans une situation hors équilibre vis-à-vis du soluté et relaxe vers un nouvel état d'équilibre : $\Delta E(t)$ varie de $\Delta E(0)$ à $\Delta E(\infty)$. Différentes techniques expérimentales ont été développées pour mesurer ce processus de relaxation [177], la plus répandue étant la mesure du déplacement de Stokes au cours du temps par fluorescence [190].

Pour modéliser cette fonction de solvation $S(t)$, la théorie de la réponse linéaire a souvent été invoquée pour la supposer égale à la fonction de corrélation de l'énergie du soluté $C(\tau) = \langle \delta E_0(\tau) \delta E_0 \rangle / \langle \delta E_0^2 \rangle$, où $\delta E_0(t) = E_0(t) - \langle E_0 \rangle$. Si les simulations ont permis de montrer que ces fonctions étaient différentes [160], elles suivent qualitativement le même comportement. Cependant, même si les théories développées pour calculer la fonction de corrélation en énergie $C(\tau)$ ne permettent pas d'accéder à la fonction de solvation $S(t)$, elles nous apportent plusieurs pistes de réflexion pour comprendre et modéliser les fluctuations de l'EFG ressenti par l'ion.

L'approche phénoménologique de Bagchi *et al.* (1988-1998)

À partir de la fin des années 1980, Bagchi et ses collaborateurs développèrent un puissant formalisme pour traiter analytiquement la modélisation des phénomènes dynamiques dans les liquides polaires et en particulier la solvation dynamique [157, 166, 168, 169, 178, 180–185, 191–195]. Leur théorie est essentiellement phénoménologique, dans le sens où elle n'est pas développée à partir d'un hamiltonien. Mais le formalisme cherche à introduire le plus précisément possible la structure et la dynamique à l'échelle moléculaire. Le solvant est décrit par la densité en position et en orientation :

$$\rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \delta(\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\Omega}_i(t)) , \quad (4.52)$$

où la somme porte sur les N molécules de solvant. À partir de cette densité, il est facile de construire des observables physiques, comme la densité en nombre ou la polarisation diélectrique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d\Omega \rho(\mathbf{r}, \Omega), \quad (4.53)$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \int d\Omega \boldsymbol{\mu}(\Omega) \rho(\mathbf{r}, \Omega). \quad (4.54)$$

La loi de conservation locale de cette densité permet de définir les courants de translation \mathbf{j}_T et de rotation \mathbf{j}_R :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla_T \cdot \mathbf{j}_T - \nabla_R \cdot \mathbf{j}_R, \quad (4.55)$$

où l'on a utilisé les gradients translationnel ∇_T et rotationnel ∇_R . Les molécules de solvant sont caractérisées par leur masse m et leur moment d'inertie I . Les propriétés d'équilibre du solvant en présence du soluté sont décrites par une fonctionnelle d'énergie libre $\mathcal{F}[\rho]$. Bagchi *et al.* la modélisent comme la somme de quatre termes : un terme entropique $\mathcal{S}[\rho]$ linéarisé, un terme d'interaction entre les molécules de solvant, un terme d'interaction $U_{ext}[\rho]$ entre le solvant et le soluté et un terme d'énergie cinétique \mathcal{K} :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\rho] &= k_B T \mathcal{S}[\rho] \\ &+ \frac{k_B T}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\Omega d\Omega' \delta\rho(\mathbf{r}, \Omega) c(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \Omega, \Omega') \delta\rho(\mathbf{r}', \Omega') \\ &+ U_{ext}[\rho] \\ &+ \int d\mathbf{r} d\Omega \left(\frac{m \mathbf{j}_T^2}{2\rho} + \frac{I \mathbf{j}_R^2}{2\rho} \right). \end{aligned} \quad (4.56)$$

Les interactions internes au solvant à l'échelle moléculaire sont décrites par la fonction de corrélation de paire à deux corps c . Connaissant cette fonctionnelle, la dynamique du système est obtenue à travers les courants translationnels et rotationnels :

$$m \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}_T = -\rho \nabla_T \frac{\delta \mathcal{F}'}{\delta \rho} - \int_0^t dt' d\mathbf{r}' d\Omega' M_T(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega, \Omega'; \rho) \frac{\delta \mathcal{F}'}{\delta \mathbf{j}_T}(t, \mathbf{r}', \Omega'), \quad (4.57)$$

$$m \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}_R = -\rho \nabla_R \frac{\delta \mathcal{F}'}{\delta \rho} - \int_0^t dt' d\mathbf{r}' d\Omega' M_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega, \Omega'; \rho) \frac{\delta \mathcal{F}'}{\delta \mathbf{j}_R}(t, \mathbf{r}', \Omega'). \quad (4.58)$$

Les équations d'évolution ci-dessus utilisent la fonctionnelle \mathcal{F} décrite ci-dessus, ainsi que sa partie non cinétique $\mathcal{F}' = \mathcal{F} - \mathcal{K}$ à travers des dérivations fonctionnelles (notées $\delta \mathcal{F}' / \delta \rho$). La dynamique moléculaire est encodée dans les fonctions de mémoires M_T et

M_R .

Au cours de leurs travaux, Bagchi *et al.* ont progressivement enrichi leur description de la dynamique microscopique en modélisant de plus en plus précisément les fonctions de mémoire M_T et M_R . Initialement décrites dans un régime markovien sur-amorti, elles ont progressivement pris en compte la dynamique de l'eau à l'échelle moléculaire, soit en introduisant des résultats des simulations (comme la fonction de corrélation de vitesses), soit en utilisant des résultats expérimentaux sur la dynamique du solvant pur (comme par exemple la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$).

L'approche de Bagchi permet d'obtenir de très bons résultats pour modéliser le processus de solvation dans un solvant diélectrique simple ou complexe (comme l'eau). Elle permet notamment de reproduire correctement la décomposition en deux temps de la décroissance de la fonction de solvation. Leurs études analytiques permettent aussi de mieux comprendre les phénomènes microscopiques en jeu : ils expliquent notamment l'origine de la composante rapide de la fonction de solvation à partir des mouvements de libration des molécules de solvant. Notons aussi que cette méthode leur permet d'étudier d'autres observables comme le coefficient de friction, dont l'évolution contraire à la loi de Stokes est bien reproduite et expliquée par le rôle joué par le mode de décroissance aux temps courts présent dans la fonction de corrélation des forces. [184,194,196,197]

Cette méthode souffre de plusieurs limitations : le formalisme développé et l'introduction des phénomènes moléculaires sont très sophistiqués, ce qui cache souvent la physique des phénomènes. De plus, cette méthode repose sur un formalisme de type couplage de modes, où le solvant est décrit par un solvant pur, dont nous verrons les limites dans la suite. Cette méthode pourrait être utilisable pour décrire les fonctions de corrélation de l'EFG.

Le modèle des champs gaussiens (Song et Chandler, 1993-1998)

Contrairement aux approches de Bagchi *et al.*, Chandler *et al.* proposent un modèle très simple pour décrire le solvant et ses interactions avec le soluté. Le solvant est modélisé par un champ (soit sa densité $\rho(\mathbf{r})$ [167], soit sa polarisation diélectrique $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ [179,198]). L'hamiltonien du solvant pur est quadratique par rapport à ce champ, ce qui donne par exemple pour la densité :

$$H_s = \frac{k_B T}{2} \int_V d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \delta\rho(\mathbf{r}) c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\rho(\mathbf{r}') \quad (4.59)$$

où $k_B T c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est le potentiel d'interaction effectif du solvant. Ce hamiltonien quadratique produit des fluctuations de densité dans le solvant pur $\langle \delta\rho(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}') \rangle_0$ avec une statistique gaussienne. L'interaction avec le soluté est ensuite décrite en considérant : (1) qu'il ne

peut pas y avoir de solvant dans le volume occupé par le soluté ($\rho(\mathbf{r}) = 0$ si \mathbf{r} est dans le soluté) et (2) qu'il peut y avoir une interaction $u_{ion}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{solute})$ entre le soluté et le solvant en dehors du soluté.

Grâce à ce modèle très simple, Chandler *et al.* ont montré plusieurs résultats intéressants sur les fluctuations du solvant autour d'un soluté. En particulier, ils ont montré que les fluctuations du solvant autour du soluté, par exemple les fluctuations de densité $\langle \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}') \rangle$, sont toujours décrites par une statistique gaussienne mais avec des fonctions de corrélation différentes que dans le cas du solvant pur ($\langle \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}') \rangle \neq \langle \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}') \rangle_0$). Ce résultat invalide les approches de Perng et Ladanyi ou de Bagchi et ses collaborateurs, où les effets de taille de soluté étaient pris en compte en excluant les interactions entre l'eau et l'ion dans le volume de celui-ci, mais où les fluctuations du solvant étaient celles du solvant pur. Même un soluté sans autres interactions avec le solvant que sa répulsion stérique modifie la dynamique de ce dernier. Ce modèle a été validé par simulation pour étudier les phénomènes d'hydrophobicité [199].

Ce modèle a été utilisé pour étudier la fonction de corrélation de solvation $S(t)$ [179]. Il a notamment permis de montrer que même avec un solvant qui n'a qu'un seul temps de relaxation (un solvant diélectrique de Debye, comme dans la théorie de Hynes et Wolynes), la prise en compte de la taille du soluté suffit à modifier les fonctions de corrélation du solvant et à introduire une distribution de temps de décorrélation dans la fonction $S(t)$. Ce résultat souligne à nouveau que le soluté ne sonde pas les fluctuations du solvant pur.

Enfin, si ce modèle apporte des informations très pertinentes sur les fluctuations du solvant en présence d'un soluté de taille finie, il est limité pour décrire les interactions spécifiques entre le solvant et le soluté. En effet, comme les interactions du solvant sont quadratiques, les fluctuations du solvant en présence de l'ion ne dépendent pas de l'interaction u_{ion} entre le solvant et le soluté. Ce modèle ne permet donc pas de différencier des ions de charges différentes.

Théories de couplage de modes

Pour conclure cette discussion sur des exemples d'approches théoriques pour comprendre les phénomènes de solvation dynamique, nous allons présenter les travaux de Hirata *et al.* [200–205] et Reichman *et al.* [186, 206] qui abordent ces phénomènes en utilisant la théorie de couplage de modes. Comme pour les modèles de Bagchi *et al.*, ces théories expriment les fonctions de corrélation des observables ressenties par le soluté comme un couplage entre ce dernier et les fluctuations du solvant à travers une fonction de vertex (voir les expressions 4.33) Les fluctuations du solvant sont supposées être celles du solvant pur (ce qui est en contradiction avec les résultats de la théorie de Chandler

présentée ci-dessus) et découplées de la dynamique du soluté.

Dans les travaux de Hirata *et al.*, la nature moléculaire (et dipolaire) du solvant est prise en compte en considérant chaque molécule d'eau comme un ensemble de points matériels (exactement comme les simulations de dynamique moléculaire). Les facteurs de structure dynamiques du solvant pur sont obtenus avec une théorie de couplage de modes. Les fonctions de corrélation de solvatation obtenues relaxent bien en suivant deux modes qui sont associés à des temps caractéristiques de même ordre de grandeur que l'EFG.

Les travaux de Reichman *et al.* se concentrent sur la fonction de corrélation de solvatation dans un solvant apolaire. L'évolution aux temps courts de la fonction de corrélation est obtenue avec un modèle phénoménologique qui cherche à reproduire les moments aux temps courts de la fonction de corrélation. L'évolution aux temps longs est obtenue par une procédure de couplage avec les modes de la densité pour obtenir une expression analogue à l'équation 4.33. Le facteur de structure dynamique du solvant pur est obtenu par une autre procédure de couplage de modes. Les résultats obtenus par cette théorie sont en très bon accord avec les simulations du même système. Il est intéressant de remarquer que la décorrélation se fait toujours en deux étapes, même pour un solvant apolaire.

Ces différentes théories ont pour objectif de reproduire les fonctions de corrélation des observables ressenties par un soluté. Si leurs résultats obtenus sont souvent très bons, elles souffrent néanmoins d'un certain nombre de limitations : (1) elles décrivent les fluctuations du solvant comme celle du solvant pur, ce qui est en désaccord avec les résultats de Chandler ; (2) elles sont souvent très techniques, avec de nombreuses approximations mathématiques et surtout (3) elles permettent rarement de comprendre les processus physiques en jeu. À propos de ce dernier point, notons cependant que l'approche de Hirata *et al.* permet de décomposer les fluctuations du solvant en fluctuation de densité et fluctuation dipolaire. De son côté, le modèle de Reichman *et al.* repose essentiellement sur les fluctuations de densité dont la dynamique pourrait se modéliser par l'hydrodynamique macroscopique.

4.3.4 | Quelques remarques sur la modélisation des fluctuations de l'EFG

Nous allons maintenant proposer quelques pistes de réflexion pour la modélisation des fluctuations de l'EFG ressenti par les ions dans l'eau, en tenant compte de nos résultats numériques et des différentes théories discutées dans la littérature.

Distribution statistique de l'EFG

Le premier objectif d'une modélisation moléculaire des fluctuations de l'EFG est de reproduire la statistique quasi-gaussienne du tenseur EFG et de ses composantes sphériques. Nous avons déjà insisté sur le fait que ce caractère gaussien se retrouve aussi dans la fonction $\mathbf{S}_4^{(2)}$ qui est calculée à partir d'un petit nombre de molécules d'eau. Il n'y a pas assez de molécules d'eau prises en compte pour invoquer le théorème central limite, qui repose sur la somme d'un très grand nombre de contributions décorréelées.

Cependant, l'utilisation des modes de Fourier pour décrire les fluctuations du solvant peut apporter un éclairage à ces statistiques gaussiennes. Si l'on considère l'expression avec la densité de charge (équation 4.19), l'EFG s'écrit :

$$\mathbf{V}(t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\tilde{V}} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ion}(t)} \rho_{\mathbf{k}}^{el}(t) \mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{(2)}. \quad (4.60)$$

De plus, en supposant l'invariance translationnelle, les différentes modes de Fourier $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ion}(t)} \rho_{\mathbf{k}}^{el}(t)$ deviennent indépendants les uns des autres. Avec cette hypothèse, l'EFG est la somme de variables aléatoires indépendantes et le théorème central limite peut s'appliquer. Mais l'invariance translationnelle est nécessairement brisée par la présence de l'ion, simplement car il exclut localement le solvant d'une région dans l'espace, comme nous l'avons décrit à travers la théorie de Chandler.

De plus, le formalisme développé pour l'EFG peut être réécrit pour étudier les fluctuations de la force subie par l'ion. Or, les fluctuations des composantes cartésiennes des forces ne sont pas gaussiennes et montrent au contraire des queues plus larges. Nous avons discuté au chapitre 3 le lien entre les distributions des forces de grandes amplitudes et les corrélations de paires dans les liquides. Nous cherchons donc une description complète des fluctuations du solvant autour de l'ion, qui expliquerait pourquoi les distributions des observables à courte portée comme la force s'écartent assez vite d'une loi gaussienne, quand celles des observables à plus longue portée comme l'EFG ou le potentiel électrostatique suivent une loi gaussienne sur une gamme de valeurs beaucoup plus large.

Vertex effectif de l'EFG

À l'exception de la théorie de Chandler, les théories discutées ici modélisent la fonction de corrélation d'une observable A ressentie par l'ion (le soluté) avec une équation du type :

$$\langle A(\tau)A \rangle = \frac{\rho_0}{(2\pi)^3} \int_{\tilde{V}} d\mathbf{k} \mathbb{V}_{eff}^2(k) F_{\mathbf{k}}^{ion}(\tau) F_{\mathbf{k}}^{solvant}(\tau). \quad (4.61)$$

Cette expression représente la fonction de corrélation comme un couplage entre la dynamique de l'ion (quantifiée par le facteur de structure $F_{\mathbf{k}}^{ion}(\tau)$) et la dynamique du

solvant (quantifiée par le facteur de structure $F_k^{solvant}(\tau)$) à travers un « vertex » $\mathbb{V}_{eff}^2(k)$ qui dépend de l'observable A étudiée. Nous avons déjà indiqué que cette expression soulève une question intéressante pour comprendre la décorrélation en deux temps des fonctions de corrélation : le vertex sélectionne-t-il deux modes k , chacun associé à un mécanisme moléculaire différent ou bien ne sélectionne-t-il qu'un seul mode k dont les fluctuations contiennent deux échelles de temps différentes ?

Nous avons donc calculé les vertex associés aux différentes densités d'EFG effectives que nous avons présentées jusqu'ici. Ces calculs sont détaillés dans l'annexe B.3. Pour l'EFG, le vertex qui correspond à l'observable exacte est : $\mathbb{V}_{EFG}^2(k) = 1/\epsilon_0^2$. Ce type d'expression ignore strictement l'effet de l'ion sur les fluctuations du solvant. Pour prendre en compte en partie la présence de l'ion, Perng et Ladanyi proposent d'utiliser un vertex effectif qui exclut le solvant du volume occupé par l'ion (de rayon R_{ion}). Le vertex s'écrit alors $\mathbb{V}_{PL}^2(k) = (4j_1(ka)/(\epsilon_0ka))^2$.

Grâce à nos simulations, nous avons montré que les fluctuations de l'EFG étaient dominées par les fluctuations de densité de l'eau dans la première sphère de solvation. Nous avons construit la densité d'EFG effective associée aux modèles des dipôles radiaux :

$$\mathbf{T}^{RDM}(\mathbf{r}) = \frac{3\overline{\mu_r}}{r} \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}) H(\mathbf{r}) H(r - R_{ion}) H(R_S - r). \quad (4.62)$$

Le vertex associé à ce tenseur effectif s'écrit (voir l'annexe B.3) :

$$\mathbb{V}_{RDM}^2(k) = \left(\frac{6\overline{\mu_r}}{\epsilon_0} \right)^2 \left(\int_{R_{ion}}^{R_S} dr \frac{j_2(kr)}{r^2} \right)^2, \quad (4.63)$$

où nous utilisons la fonction de Bessel sphérique du deuxième ordre, présentée dans l'annexe B.3. Pour conclure la discussion sur ces fonctions de vertex, présentons l'approche du couplage de mode. Les modes de Fourier des fluctuations de la densité du solvant dans le référentiel de l'ion $\delta b_{\mathbf{k}}$ sont supposés former une base vectorielle de l'espace des observables. Ces modes s'écrivent :

$$\delta b_{\mathbf{k}}(t) = \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_{ion}(t))} - \rho_0 \delta(\mathbf{k}), \quad (4.64)$$

où la somme porte sur toutes les molécules d'eau de position $\mathbf{r}_i(t)$ dans le système. En considérant la corrélation statique entre deux observables comme un produit scalaire, l'EFG peut se projeter dans l'espace vectoriel des $\delta b_{\mathbf{k}}$:

$$\mathbf{V}(t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\tilde{V}} d\mathbf{k} \frac{\langle \delta b_{\mathbf{k}} \mathbf{V} \rangle}{\langle \delta b_{\mathbf{k}} \delta b_{-\mathbf{k}} \rangle} \delta b_{\mathbf{k}}(t). \quad (4.65)$$

L'expression ci-dessus est analogue à celle obtenue en utilisant le théorème de Parseval, mais la densité d'EFG est cette fois-ci définie de manière effective par :

$$\mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{MC} = \frac{\langle \delta b_{\mathbf{k}} \mathbf{V} \rangle}{\langle \delta b_{\mathbf{k}} \delta b_{-\mathbf{k}} \rangle}. \quad (4.66)$$

où l'exposant MC précise qu'il s'agit de la densité effective d'EFG du couplage de modes. La fonction de corrélation s'exprime alors par :

$$\langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V} \rangle = \frac{\rho_0}{(2\pi)^3} \int_{\tilde{V}} d\mathbf{k} \mathbb{V}_{MC}^2(k) \langle \delta b_{\mathbf{k}}(\tau) \delta b_{-\mathbf{k}} \rangle, \quad (4.67)$$

où l'on a introduit le vertex associé à la théorie du couplage de modes :

$$\mathbb{V}_{MC}^2(k) = \frac{\langle \delta b_{\mathbf{k}} \mathbf{V} \rangle}{\langle \delta b_{\mathbf{k}} \delta b_{-\mathbf{k}} \rangle} : \frac{\langle \delta b_{-\mathbf{k}} \mathbf{V} \rangle}{\langle \delta b_{\mathbf{k}} \delta b_{-\mathbf{k}} \rangle}, \quad (4.68)$$

et où l'on a supposé l'invariance translationnelle pour les modes $\delta b_{\mathbf{k}}$. Ces expressions permettent d'obtenir la densité effective d'EFG sans approximation *ad hoc*. Le vertex du couplage de modes pourrait notamment être calculé à partir d'une simulation numérique.

4.3.5 | Théorie analytique pour les fluctuations du modèle des dipôles radiaux (RDM)

Calcul du vertex

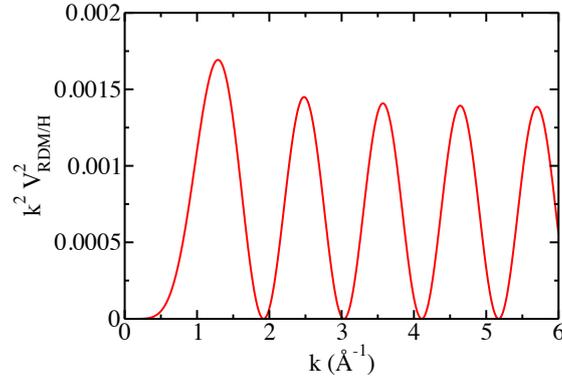


FIG. 4.11 | Fonction de vertex (multiplié par k^2) $k^2 \mathbb{V}_{RDM/H}^2(k)$ associée au modèle des dipôles radiaux dans la limite hydrodynamique pour un ion typique, caractérisé par $R_{ion} = 3 \text{ \AA}$ et $l = 1 \text{ \AA}$.

Nous allons maintenant proposer d'analyser les fluctuations de l'EFG \mathbf{V}^{RDM} du modèle des dipôles radiaux avec l'approche décrite ci-dessus. En utilisant le formalisme construit sur le couplage de modes, et en supposant les fluctuations du solvant autour de l'ion semblables à celles du solvant pur, la fonction de corrélation de l'EFG \mathbf{V}^{RDM} s'écrit :

$$\langle \mathbf{V}^{RDM}(\tau) : \mathbf{V}^{RDM} \rangle = \frac{4\pi\rho_0}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2 \mathbb{V}_{RDM}^2(k) F_k^{ion}(\tau) F_k(\tau), \quad (4.69)$$

avec comme fonction de vertex :

$$k^2 \mathbb{V}_{RDM}^2(k) = k^2 \left(\frac{6 \overline{\mu_r}}{\epsilon_0} \right)^2 \left(\int_{R_{ion}}^{R_S} dr \frac{j_2(kr)}{r^2} \right)^2. \quad (4.70)$$

Cette fonction de vertex peut se calculer exactement, mais nous cherchons ici à décrire qualitativement les phénomènes en jeu. Pour un ion potassium, le rayon de l'ion est environ $R_{ion} = 2,5 \text{ \AA}$ et celui de la première sphère de solvatation est $R_S = 3,6 \text{ \AA}$. L'épaisseur de la couche d'eau sélectionnée pour le calcul de vertex est donc de l'ordre de $l = R_S - R_{ion} \sim 1 \text{ \AA}$. Les données rassemblées dans le tableau 3.1 nous donnent $l = 1 \text{ \AA}$ pour tous les ions étudiés. Nous développerons notre modèle pour un ion « typique » de rayon $R_{ion} = 3 \text{ \AA}$ et dont la couche d'eau a une épaisseur $l = 1 \text{ \AA}$. Nous nous intéressons désormais aux longueurs d'ondes petites devant cette épaisseur $kl \ll 2\pi$, c'est-à-dire $k \ll 6 \text{ \AA}^{-1}$. Dans ce cas, la fonction de vertex se simplifie :

$$k^2 \mathbb{V}_{RDM/H}^2(k) = k^2 \left(\frac{6 \overline{\mu_r}}{\epsilon_0} \right)^2 \left(l \frac{j_2(kR_{ion})}{R_{ion}^2} \right)^2. \quad (4.71)$$

L'indice RDM/H précise que nous nous plaçons dans la limite hydrodynamique. La figure 4.11 montre le vertex de l'équation 4.71 pour un ion « typique » entre 0 et 6 \AA . Cette fonction a cinq maxima d'amplitudes comparables : $k_1 = 1,2 \text{ \AA}$, $k_2 = 2,5 \text{ \AA}$, $k_3 = 3,6 \text{ \AA}$, $k_4 = 4,6 \text{ \AA}$ et $k_5 = 5,7 \text{ \AA}$. Bien que d'autres modes existent pour $k > 6 \text{ \AA}$, nous nous limiterons dans la suite à ces cinq modes-ci pour rester dans l'approximation des petites longueurs d'onde. Le vertex permet de sélectionner ces cinq modes pour le calcul de la fonction de corrélation de l'EFG :

$$\langle \mathbf{V}^{RDM/H}(\tau) : \mathbf{V}^{RDM/H} \rangle \propto \sum_{i=1}^5 F_{k_i}^{ion}(\tau) F_{k_i}(\tau). \quad (4.72)$$

Nous cherchons à savoir si chacun de ces modes de Fourier est associé à des fluctuations bimodales ou si au contraire, c'est la présence de ces différents modes de Fourier qui induit différentes échelles de temps dans les fonctions de corrélation de la densité dans la première sphère de solvatation.

Fluctuations hydrodynamiques

La fonction de vertex permet de déterminer les différents modes de Fourier de la densité « sélectionnés » par l'EFG. Nous cherchons maintenant à décrire leurs fluctuations.

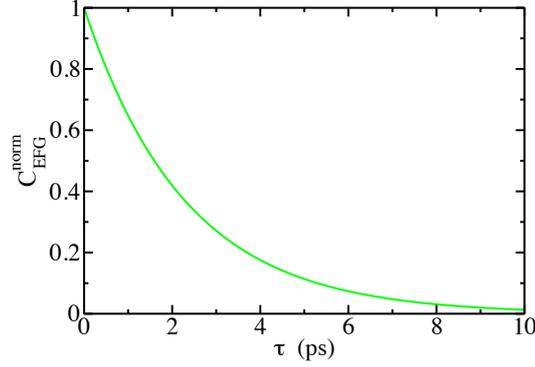


FIG. 4.12 | Fonction de corrélation normalisée de l'EFG \mathbf{V}^{RDM} décrite par les fluctuations hydrodynamiques.

Nous présentons les résultats d'un modèle dynamique simple : les fluctuations hydrodynamiques. L'hydrodynamique ne permet que de décrire les fluctuations macroscopiques (c'est-à-dire à très petits nombres d'onde $k \rightarrow 0$), mais peut servir de point de départ pour des théories plus élaborées prenant en compte la dynamique et la structure à l'échelle moléculaire [21, 207].

Nous choisirons tout d'abord d'étudier le cas d'un ion fixé (de masse infinie), pour lequel sa dynamique ne joue aucun rôle ($F_k^{ion}(\tau) = 1$). Les fluctuations de densité d'un liquide sont décrites à travers plusieurs champs couplés : la densité $\rho(\mathbf{r})$, la partie longitudinale du champ de vitesse $\mathbf{u}_L(\mathbf{r})$, la pression $P(\mathbf{r})$ et l'entropie locale $s(\mathbf{r})$. Les équations hydrodynamiques complètes sont indiquées dans l'annexe D. Pour un liquide comme l'eau, le rapport entre les capacités thermiques à pression constante et à volume constant est très proche de 1 ($\gamma = C_p/C_v \simeq 1$) [208]. Dans ce cas, les équations hydrodynamiques se découplent et celles qui décrivent les fluctuations de densités s'écrivent [207] :

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\rho = \dot{\delta\rho}, \quad (4.73)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \dot{\delta\rho} = c_s^2 \Delta \delta\rho + \nu_L \Delta \delta\dot{\rho}. \quad (4.74)$$

À l'échelle macroscopique, deux coefficients de transports décrivent les fluctuations de la densité (dite fluctuation « longitudinale ») : la viscosité cinématique longitudinale ν_L et la vitesse du son dans l'eau c_s . Pour chacun de ces coefficients, il est possible de définir une fréquence caractéristique et un temps caractéristique relatifs à un nombre d'onde k donné, par exemple pour la viscosité : $f_{\nu_L} = k^2 \nu_L$ et $\tau_{\nu_L} = 1/f_{\nu_L}$. Dans le tableau 4.6, les coefficients de transports de l'eau ont été rassemblés. Dans le tableau 4.7 sont indiqués les temps et les fréquences caractéristiques associés aux nombres d'onde sélectionnés par les

vertex : k_1, k_2, k_3, k_4 et k_5 .

Processus	Coefficient	Valeur pour l'eau
Diffusion de la quantité de mouvement	ν_L (m^2s^{-1})	$5,12 \times 10^{-6}$
Propagation du son	c_s (ms^{-1})	$1,5 \times 10^3$
Diffusion d'un ion	D_{ion} (m^2s^{-1})	$2,0 \times 10^{-9}$

TAB. 4.6 | Coefficients de transports qui déterminent les fluctuations de densité de l'eau à l'échelle macroscopique. Les propriétés d'un ion typique sont son rayon $R_{ion} = 3 \text{ \AA}$ et $D_{ion} = 2,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Processus	k_1		k_2		k_3	
	Fréquence (THz)	Temps (fs)	Fréquence (THz)	Temps (fs)	Fréquence (THz)	Temps (fs)
ν_L	740	1,4	$3,2 \times 10^3$	0,31	$6,6 \times 10^3$	0,15
c_s	18	33	38	27	54	19
D_{ion}	$2,9 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^3$	1,3	800	2,6	390

Processus	k_4		k_5	
	Fréquence (THz)	Temps (fs)	Fréquence (THz)	Temps (fs)
ν_L	$1,1 \times 10^4$	0,09	$1,7 \times 10^4$	0,06
c_s	69	14	85	11
D_{ion}	4,2	240	6,5	154

TAB. 4.7 | Fréquence et temps caractéristiques associés aux modes : $k_1 = 1,2 \text{ \AA}$, $k_2 = 2,5 \text{ \AA}$, $k_3 = 3,6 \text{ \AA}$, $k_4 = 4,6 \text{ \AA}$ et $k_5 = 5,7 \text{ \AA}$. Les propriétés d'un ion typique sont : $R_{ion} = 3 \text{ \AA}$ et $D_{ion} = 2,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Les temps caractéristiques associés aux mécanismes de diffusion de la quantité de mouvement (ν_L) et à la propagation du son (c_s) sont respectivement de l'ordre de la femtoseconde et de la dizaine de femtoseconde, ce qui est beaucoup plus rapide que les fluctuations de l'EFG. Néanmoins, nous pouvons déterminer l'EFG induit par des fluctuations de densité hydrodynamique. Les équations hydrodynamiques 4.74 permettent d'obtenir l'équation d'évolution du facteur de structure dynamique :

$$\frac{d^2}{d\tau^2} F_{\mathbf{k}} + k^2 \nu_L \frac{d}{d\tau} F_{\mathbf{k}} + k^2 c_s^2 F_{\mathbf{k}} = 0. \quad (4.75)$$

Cette équation se résout aisément pour obtenir le facteur de structure dynamique à partir du facteur de structure statique $S(k) = F_{\mathbf{k}}(0)$:

$$F_{\mathbf{k}}(\tau) = S(k) \left[\frac{\tau_s}{\tau_s - \tau_l} e^{-\tau/\tau_s} + \frac{\tau_l}{\tau_l - \tau_s} e^{-\tau/\tau_l} \right], \quad (4.76)$$

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{k^2 \nu_L}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{k^4 \nu_L^2 - 4k^2 c_s^2}, \quad (4.77)$$

$$\frac{1}{\tau_l} = \frac{k^2 \nu_L}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{k^4 \nu_L^2 - 4k^2 c_s^2}. \quad (4.78)$$

La fonction de corrélation de l'EFG \mathbf{V}^{RDM} ressenti par ion de masse infinie s'écrit pour ce modèle :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{V}^{RDM/H}(\tau) : \mathbf{V}^{RDM/H} \rangle &= \frac{4\pi\rho_0}{(2\pi)^3} \left(\frac{6\bar{\mu}_r}{\epsilon_0} \right)^2 \frac{l^2}{a^4} \int_0^\infty dk k^2 j_2(kR_{ion})^2 \\ &\times S(k) \left[\frac{\tau_s}{\tau_s - \tau_l} e^{-\tau/\tau_s} + \frac{\tau_l}{\tau_l - \tau_s} e^{-\tau/\tau_l} \right]. \end{aligned} \quad (4.79)$$

Pour les valeurs macroscopiques des coefficients de transport et pour les modes k_i (avec $i = 1, \dots, 5$) sélectionnés par l'EFG, les temps de décorrélation τ_s et τ_l ainsi que les amplitudes associées $\tau_s/(\tau_s - \tau_l)$ et $\tau_l/(\tau_l - \tau_s)$ ont été calculés. Elles sont rassemblées dans le tableau 4.8. Pour tous modes sélectionnés, le temps court est de l'ordre de la femtoseconde, il est associé à une amplitude négative et très petite ($\sim 10^{-4}$). Le temps long est identique pour tous les modes et vaut 2,3 ps, il est associé à une amplitude de près de 100 %. *In fine*, la fonction de corrélation est en fait quasiment égale à une fonction mono-exponentielle décroissante, avec un temps caractéristique égal à $\tau_H = \nu_L/c_s^2 = 2,3$ ps. Ces résultats ne correspondent pas du tout aux résultats obtenus par nos simulations, où les amplitudes associés aux deux temps étaient positives et du même ordre de grandeur. Ce modèle simple ne permet donc pas pour le moment de reproduire les fluctuations de densité autour de l'ion.

La fonction de corrélation normalisé de l'EFG se réécrit :

$$\frac{\langle \mathbf{V}^{RDM/H}(\tau) : \mathbf{V}^{RDM/H} \rangle}{\langle \mathbf{V}^{RDM/H} : \mathbf{V}^{RDM/H} \rangle} \simeq e^{-\tau/\tau_H}. \quad (4.80)$$

La fonction de l'EFG normalisée est présentée dans la figure 4.12. Pour finir l'exploitation du modèle hydrodynamique, exprimons le coefficient de relaxation RMN. Sachant que l'intégrale des fluctuations de modes propres de la densité a pour valeur :

$$\int_0^\infty d\tau F_{\mathbf{k}}(\tau) = S(k) \frac{\nu_L}{c_s^2}, \quad (4.81)$$

Modes	τ_s (fs)	$\tau_s/(\tau_s - \tau_l)$	τ_l (fs)	$\tau_l/(\tau_l - \tau_s)$
k_1	1,4	$-5,9 \times 10^{-4}$	2300	1,0
k_2	0,31	$-1,4 \times 10^{-4}$	2300	1,0
k_3	0,15	$-6,6 \times 10^{-5}$	2300	1,0
k_4	0,09	$-4,0 \times 10^{-5}$	2300	1,0
k_5	0,06	$-2,6 \times 10^{-5}$	2300	1,0

TAB. 4.8 | Temps de décorrélation et amplitude associée pour les différents modes k_1, k_2, k_3, k_4 et k_5 sélectionnés par le vertex $\mathbb{V}_{RDM/H}^2(k)$ et dont les fluctuations sont décrites par l'hydrodynamique macroscopique.

le coefficient de relaxation de l'EFG s'écrit :

$$J_{EFG}(0) = \frac{4\pi\rho_0}{(2\pi)^3} \left(\frac{6\bar{\mu}_r}{\epsilon_0} \right)^2 \frac{l^2}{R_{ion}^4} \frac{\nu_L}{c_s^2} \int_0^\infty dk k^2 j_2(kR_{ion})^2 S(k). \quad (4.82)$$

Effets de la dynamique de l'ion

Si modéliser les fluctuations de densité par l'hydrodynamique ne reproduit pas les résultats des simulations, le formalisme développé ci-dessus permet de prendre en compte simplement la dynamique de l'ion. Le facteur de structure dynamique de l'ion est décrit à l'échelle macroscopique ($k \rightarrow 0$) par : $F_{\mathbf{k}}^{ion}(\tau) = e^{-k^2 D_{ion} \tau}$, où D_{ion} est le coefficient de diffusion de l'ion. La fréquence et les temps caractéristiques associés aux modes k_1, k_2, k_3, k_4 et k_5 sélectionnés par le vertex sont présentés dans le tableau 4.7, pour un coefficient de diffusion typique $D_{ion} = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La fréquence caractéristique de ce processus de diffusion est très faible devant les fréquences caractéristiques des autres phénomènes hydrodynamiques sondés par l'EFG, ce qui explique pourquoi la dynamique de l'ion et le passage à la masse infinie semblent très peu influencer les fluctuations de l'EFG.

Si ce facteur de structure dynamique de l'ion est introduit dans l'expression de la fonction de corrélation de l'EFG, le résultat suivant est obtenu :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{V}^{RDM/H}(\tau) : \mathbf{V}^{RDM/H} \rangle &= \frac{4\pi\rho_0}{(2\pi)^3} \left(\frac{6\bar{\mu}_r}{\epsilon_0} \right)^2 \frac{l^2}{R_{ion}^4} \int_0^\infty dk k^2 j_2(kR_{ion})^2 \\ &\times S(k) \left[\frac{\tau_s}{\tau_s - \tau_l} e^{-\tau/\tau_s^*} - \frac{\tau_l}{\tau_l - \tau_s} e^{-\tau/\tau_l^*} \right], \end{aligned} \quad (4.83)$$

$$\frac{1}{\tau_s^*} = \frac{1}{\tau_l} + k^2 D_{ion}, \quad (4.84)$$

$$\frac{1}{\tau_l^*} = \frac{1}{\tau_2} + k^2 D_{ion}. \quad (4.85)$$

À partir de cette expression, il est possible de calculer le coefficient de relaxation et donc le temps de relaxation RMN associé à ce modèle des dipôles radiaux.

Fluctuations à l'échelle moléculaire

Pour prendre en compte la dynamique et la structure à l'échelle moléculaire, plusieurs approches ont été présentées ci-dessus. En étudiant les méthodes proposées et les résultats de nos simulations numériques, nous allons conclure ce chapitre en discutant plusieurs idées pour modéliser le processus de relaxation RMN.

Premièrement, il est possible de prendre en compte la dynamique de l'ion de manière plus directe que le traditionnel découplage de modes $F_{\mathbf{k}}(\tau)F_{\mathbf{k}}^{ion}(\tau)$, en travaillant avec les modes de la densité dans le référentiel de l'ion :

$$\delta b_{\mathbf{k}}(t) = \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_{ion}(t))} - \rho_0 \delta(\mathbf{k}) . \quad (4.86)$$

En utilisant le formalisme de Mori-Zwanzig [15, 207], il est possible d'obtenir une équation formellement exacte pour l'évolution du facteur de structure dynamique non-galiléen : $F_{\mathbf{k}}^B(\tau) = (1/N) \langle b_{\mathbf{k}}(\tau) b_{-\mathbf{k}}(0) \rangle$. Pour simplifier l'équation, nous invoquons tout d'abord l'invariance par translation entre les modes $b_{\mathbf{k}}$, qui se justifie pour expliquer la distribution quasi-gaussienne de l'EFG (voir la discussion ci-dessus). Avec cette hypothèse d'invariance par translation, le facteur de structure dynamique non-galiléen suit l'équation d'évolution :

$$\frac{d^2}{d\tau^2} F_{\mathbf{k}}^B + \omega_k^2 \frac{d}{d\tau} F_{\mathbf{k}}^B + \int_0^\tau dt M_{\mathbf{k}}(\tau - t) F_{\mathbf{k}}^B(t) = 0 . \quad (4.87)$$

L'équation ci-dessus est exacte, mais la fonction de mémoire $M_{\mathbf{k}}(\tau)$ est *a priori* inconnue. Cette expression est une généralisation de l'équation du facteur de structure hydrodynamique 4.75 où les coefficients de transport $k^2 c_s^2$ et $k^2 \nu_L$ ont été remplacés par les fonctions ω_k^2 et $M_{\mathbf{k}}(\tau)$ qui prennent en compte la structure et la dynamique moléculaires.

La fréquence ω_k^2 peut se calculer exactement avec le formalisme de Mori-Zwanzig et vaut :

$$\omega_k^2 = k^2 k_B T \left(\frac{1}{S(k) m_{eau}} + \frac{1}{m_{ion}} \right) = k^2 k_B T \frac{1}{\tilde{m}_k} . \quad (4.88)$$

Dans l'expression ci-dessus, nous avons introduit une masse réduite \tilde{m}_k dépendante de k . Ce résultat est très intéressant, car il rejoint la discussion sur les effets du changement de masse lors de nos simulations des ions de masse infinie ou avec les modèles d'eau *WO* et *WH* (dans la partie 4.2.2). Pour $S(k) = 1$, la masse réduite devient la masse réduite usuelle dont les valeurs ont été rassemblées dans le tableau 4.5. La dynamique de l'eau doit

être analysée avec cette masse réduite \tilde{m}_k , qui change peu entre l'eau de masse normale autour d'un potassium, et l'eau du modèle *WO* autour du même ion. L'utilisation des modes $b_{\mathbf{k}}$ permet d'introduire simplement la masse de l'ion.

La fonction de mémoire $M_{\mathbf{k}}(\tau)$ n'est pas directement calculable avec le formalisme de Mori-Zwanzig. Sa limite hydrodynamique s'écrit : $M_{\mathbf{k}}(\tau) = k^2 \nu_L \delta(\tau)$. Une forme généralisée du type $M_{\mathbf{k}}(\tau) = K(k) \delta(\tau)$, où $K(k)$ tiendrait compte des effets de structure, ne fournirait pas le bon résultat : le facteur de structure dynamique $F_{\mathbf{k}}^B(\tau)$ aurait une forme analogue à celui hydrodynamique (équation 4.78), ce qui ne reproduit pas les résultats de nos simulations. Il est nécessaire d'introduire une dépendance temporelle à cette fonction de mémoire. Certains travaux explorent notamment la dynamique de l'eau pour extraire la fonction de mémoire de l'eau pure aux échelles moléculaires, en introduisant notamment un terme exponentiel dans la fonction de mémoire [208].

Enfin, pour comprendre comment obtenir cette fonction de mémoire, nous présentons un résultat issu de l'approche phénoménologique de Bagchi *et al.* Pour reproduire les fonctions de corrélation exponentielles observées dans la relaxation diélectrique des liquides, Bagchi et ses collaborateurs firent l'hypothèse dans leurs premiers travaux [166] que les fluctuations du solvant à l'échelle moléculaire étaient sur-amorties, c'est-à-dire que : $\frac{d^2}{d\tau^2} F_{\mathbf{k}} \simeq 0$. Si nous appliquons cette idée à l'équation d'évolution des modes $b_{\mathbf{k}}$, en supposant que la fonction de mémoire est donnée par sa limite hydrodynamique, le résultat obtenu est :

$$\frac{d}{d\tau} F_{\mathbf{k}}^B(\tau) + \frac{k_B T}{\nu_L \tilde{m}_k} F_{\mathbf{k}}^B(\tau) = 0 . \quad (4.89)$$

Dans la gamme de temps où ce régime est valable, les fluctuations de densité et celles de l'EFG décroissent de manière exponentielle :

$$F_{\mathbf{k}}^B(\tau) \sim e^{-\tau \frac{k_B T}{\nu_L \tilde{m}_k}} . \quad (4.90)$$

Bagchi et ses collaborateurs soulignèrent en particulier que pour des modes de Fourier à l'échelle moléculaire, le temps caractéristique $\tau_k = \frac{\nu_L \tilde{m}_k}{k_B T}$ pouvait prendre une valeur importante. Ce régime sur-amorti semble adéquat pour décrire la seconde partie des temps longs des fluctuations de l'EFG, dont on sait l'importance pour le calcul des temps de relaxation RMN (voir le chapitre 3).

Les simulations et les approches théoriques nous ont permis de montrer que les fluctuations de l'EFG pouvaient être correctement décrites à partir des fluctuations de la densité de l'eau autour de l'ion. Plusieurs difficultés se présentent pour déterminer ces fluctuations : l'EFG est sensible aux fluctuations dans la première sphère de solvation, il faut donc décrire précisément ces fluctuations pour des échelles de temps et d'espace moléculaires. L'approche hydrodynamique décrite dans cette partie ne permet pas de

reproduire les phénomènes moléculaires, mais elle offre un formalisme qui peut éventuellement se généraliser à différentes longueurs d'onde et différentes fréquences. Enfin, insistons encore sur les travaux de Chandler [167] qui soulignent que les fluctuations d'un solvant autour d'un soluté ne sont en aucun cas égal aux fluctuations autour du solvant pur. En tenant compte du simple volume de soluté, de nouvelles échelles de temps émergent dans les fluctuations du solvant [198]. Ces processus jouent peut-être un rôle clé dans les fluctuations de l'EFG, mais nous n'avons pas le temps d'en proposer un modèle analytique simple au cours de ce travail.

Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons cherché les mécanismes microscopiques à l'origine des fluctuations de l'EFG ressenti par les ions, et donc à l'origine de la relaxation des spins de ces ions lors d'une expérience RMN. Notre objectif est en particulier de comprendre l'évolution des temps de relaxation RMN en fonction de la nature de l'ion (spécifiée par sa taille, sa masse ou sa charge). Nous avons utilisé la grande flexibilité offerte par les simulations moléculaires pour analyser des mouvements moléculaires spécifiques, d'une part en réalisant des trajectoires avec des systèmes non physiques, ce qui nous permet de mettre en valeur l'influence de certains paramètres microscopiques (comme la masse de l'ion ou de l'eau), et d'autre part en calculant des propriétés moléculaires inaccessibles expérimentalement. Cette approche nous a permis de montrer le rôle négligeable d'un grand nombre de mouvements microscopiques dans les fluctuations de l'EFG : la vibration de l'ion, la réorientation de l'eau sur elle-même, sa rotation autour de l'ion, les vibrations internes dans la première sphère de solvation... De cette approche, nous pouvons conclure que les fluctuations de l'EFG ont pour origine principale les fluctuations de la densité locale dans la première sphère de solvation.

Aucun des modèles microscopiques précédemment développés ne s'est construit à partir de ses fluctuations de densité. Reprenant les approches de ces modèles, ainsi que d'autres concepts proposés pour étudier la dynamique des processus de solvation dans les liquides, nous avons développé un formalisme pour décrire les fluctuations de l'EFG à partir des fluctuations de densité du solvant. Un simple modèle hydrodynamique pour décrire ces fluctuations ne fournit cependant pas un résultat adéquat pour comprendre la dynamique de l'EFG.

Ce chapitre nous aura permis de comprendre en profondeur l'influence des mouvements moléculaires sur le processus de relaxation RMN. Le rôle fondamental des fluctuations de densité du solvant nous permet d'imaginer la construction d'un modèle analytique simple, au moins pour comprendre l'évolution des temps de relaxation RMN en fonction de la taille, de la masse ou de la charge de l'ion. Un tel modèle simple, que nous n'aurons pas le temps de finaliser au cours de ce travail, pourra être utilisé pour comprendre les expériences de relaxométrie RMN dans des électrolytes et dans des systèmes plus complexes.

Conclusion générale

Bilan

Les objectifs de cette thèse étaient de développer une approche pour le calcul des temps de relaxation RMN d'ions mono-atomiques quadrupolaires en phase condensée et de proposer une compréhension moléculaire du processus de relaxation pour ces systèmes. Deux phases condensées ont été étudiées : les solutions aqueuses d'électrolytes et les verres de silicate de sodium.

- La dynamique de l'environnement autour des noyaux étudiés par RMN et en particulier les fluctuations du gradient du champ électrique (EFG) induit par cet environnement ont été décrits par des simulations moléculaires classiques. Les interactions dans ces simulations ont été calculées en utilisant un champ de force polarisable récemment développé. Les fonctions de corrélation de l'EFG extraites des simulations sont en bon accord avec les résultats de la littérature pour les électrolytes. Pour les silicates et les électrolytes à concentration finie, ce sont des résultats originaux, puisqu'aucun calcul par simulation moléculaire n'avait été proposé jusqu'à ce travail.
- L'EFG ressenti par le noyau est la somme de l'EFG induit par l'environnement autour de l'ion et de l'EFG induit par les électrons autour du noyau. À partir des configurations classiques, des calculs quantiques de précision associés à une nouvelle méthode de reconstruction de la structure électronique de cœur nous ont permis de démontrer qu'il est possible d'exprimer très simplement l'EFG total en fonction de l'EFG induit par l'environnement. Cette relation dépend cependant de la description microscopique de la distribution de charge et de la nature du système.
- En combinant les résultats des calculs quantiques et les fonctions de corrélation classiques, il est possible de calculer les temps de relaxation. Ces derniers ne reproduisent pas exactement les résultats expérimentaux, mais l'ordre de grandeur et l'évolution du temps de relaxation selon la nature de l'ion sont correctement reproduits.
- Les propriétés statistiques et dynamiques des fluctuations de l'EFG ressenti par un cation dans l'eau ont été analysées et quantifiées. L'EFG semble suivre la distribution

du modèle isotrope gaussien (GIM), mais ce comportement n'est pas encore compris. La décorrélation de l'EFG fait apparaître deux échelles de temps : un temps court qui diffère selon les ions, avec notamment la présence d'oscillations pour l'ion lithium dans l'eau, et un temps long caractérisé par une décroissance exponentielle pour tous les ions. En divisant la distribution de charge autour de l'ion en différentes contributions, nous avons pu montrer que les fluctuations de l'EFG ressenti par l'ion étaient principalement provoquées par les fluctuations de l'eau dans la première sphère de solvatation de l'ion.

- Les simulations moléculaires nous ont permis de démontrer que les fluctuations de l'EFG ressenti par un cation dans l'eau ne sont pas corrélées à un certain nombre de mouvements simples à l'échelle moléculaire : la vibration de l'ion dans sa cage, la rotation de cette cage autour de l'ion, la réorientation des molécules d'eau sur elles-mêmes. Les fluctuations de l'EFG semblent profondément liées aux fluctuations de la densité de l'eau dans la première sphère de solvatation. Nous avons également envisagé la possibilité d'une description de ces fluctuations par un modèle simple.

Perspectives

Les simulations moléculaires nous ont révélé une partie du mécanisme microscopique à l'origine des fluctuations de l'EFG et donc de la relaxation RMN pour ces noyaux. De nombreuses questions restent à résoudre pour ces systèmes :

- Les fluctuations de densité de l'eau autour des cations sont encore mal comprises. Les simulations moléculaires apporteront une grande aide pour discriminer les différentes hypothèses afin de développer un modèle simple, tel que celui que nous avons commencé à élaborer. Un tel modèle peut aussi aider à comprendre d'autres expériences qui sondent les phénomènes de solvatation.
- Le comportement des solutions d'électrolytes concentrées est probablement riche en phénomènes physiques. Là encore, des modèles simples pourront être développés pour comprendre les résultats des simulations et interpréter les expériences.
- Expérimentalement, les temps de relaxation dans les verres de silicate de sodium révèlent des comportements complexes en fonction de la température et de la pression. Les simulations permettront d'explorer le rôle des hétérogénéités ou le lien entre coefficient de diffusion, spectroscopie diélectrique et temps de relaxation RMN.

Notre approche peut être facilement adaptée pour étudier la relaxométrie RMN des noyaux quadripolaires mono-atomiques dans des systèmes analogues à ceux étudiés ci-dessus : des ions ou des gaz nobles dissouts dans différents solvants, des silicates contenant

d'autres contre-ions. Le facteur de Sternheimer effectif doit être calculé pour chaque champ de force classique.

Pour des systèmes plus complexes comme les milieux biologiques ou les milieux poreux, le noyau quadrupolaire explore différents environnements sur une large gamme d'échelles de temps (microsecondes à millisecondes). Les fluctuations de l'EFG présentent une composante très lente qui n'est pas accessible par une simulation moléculaire. Les méthodes de simulations multi-échelles permettent d'accéder à la dynamique de ses composantes lentes. Dans cette perspective, notre approche a permis de réaliser la première étape du changement d'échelle, en décrivant l'EFG tout-électron à partir d'une description atomique et moléculaire de la matière et en calculant les fluctuations de l'EFG pour des échelles de temps et d'espace moléculaires.

Unités et ordres de grandeurs

Au cours de cette thèse, de nombreuses observables différentes ont été étudiées. Nous avons fait le choix de présenter la plupart de nos résultats en unités du système international (S.I.). Les unités atomiques (u.a.), utilisées par les logiciels de simulation, sont également présentes en particulier dans les figures. Dans cette annexe, nous répertorions les différentes observables étudiées et nous détaillons les unités utilisées. Nous donnons également la conversion vers les unités du système international quand c'est nécessaire, ainsi que les ordres de grandeurs (O.G.) typiques de ces observables.

A.1 | Unités fondamentales

Grandeurs	Unités	Autre \rightarrow S.I.	O.G.
Énergie	J		
	Ha	$1 \text{ Ha} = 4,36 \times 10^{-18} \text{ J}$	
	Ry	$1 \text{ Ry} = 2,18 \times 10^{-18} \text{ J}$	
	kJ.mol^{-1} kcal.mol^{-1}	$1 \text{ kJ.mol}^{-1} = 1,66 \times 10^{-21} \text{ J}$ $1 \text{ kcal.mol}^{-1} = 6,96 \times 10^{-21} \text{ J}$	
Temps	s		$1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$
Longueur	m		$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ \AA}$
	a_0	$a_0 = 0,53 \text{ \AA}$	$1 a_0$
Masse	kg		10^{-27} kg
	g.mol^{-1}	$1 \text{ g.mol}^{-1} = 1,66 \times 10^{-26} \text{ kg}$	10 g.mol^{-1}

TAB. A.1 | Unités du système international, du système atomique ou d'autres systèmes utilisés au cours de cette thèse pour les grandeurs fondamentales. Pour chaque unité, la conversion vers le système international est donnée, ainsi qu'un ordre de grandeur typique.

A.2 | Unités de la dynamique

Grandeurs	Unités	Autre \rightarrow S.I.	O.G.
Vitesse \mathbf{v}	m.s^{-1}		10^2 m.s^{-1}
$\langle \mathbf{v}^2 \rangle$	$\text{m}^2.\text{s}^{-2}$		$10^5 \text{ m}^2.\text{s}^{-2}$
$\int_0^\infty dt \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$		$10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Force \mathbf{F}	kg.m.s^{-2} u.a.	$1 \text{ u.a.} = 8,24 \times 10^{-8} \text{ kg.m.s}^{-2}$	$10^{-9} \text{ kg.m.s}^{-2}$ 10^{-2} u.a.
$\langle \mathbf{F}^2 \rangle$	$\text{kg}^2.\text{m}^2.\text{s}^{-4}$ u.a.	$1 \text{ u.a.} = 6,79 \times 10^{-15} \text{ kg}^2.\text{m}^2.\text{s}^{-4}$	$10^{-19} \text{ kg}^2.\text{m}^2.\text{s}^{-4}$ 10^{-5} u.a.

TAB. A.2 | Unités du système international, du système atomique ou d'autres systèmes utilisés au cours de cette thèse pour les grandeurs liées à la dynamique. Pour chaque unité, la conversion vers le système international est donnée, ainsi qu'un ordre de grandeur typique.

A.3 | Unités électrostatiques

Grandeurs	Unités	Autre \rightarrow S.I.	O.G.
Charge	C e	$1e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ $1e$
Dipôle	C.m u.a.	$1 \text{ u.a.} = 8,40 \times 10^{-30} \text{ C.m}$	1 u.a.
Quadrupôle	C.m^2		$10^{-30} e \text{ m}^2$
EFG	$\text{J.C}^{-1}.\text{m}^{-2}$ u.a.	$1 \text{ u.a.} = 9,66 \times 10^{21} \text{ J.C}^{-1}.\text{m}^{-2}$	$10^{19} \text{ J.C}^{-1}.\text{m}^{-2}$ 10^{-3} u.a.
$\langle \mathbf{V}^2 \rangle$	$\text{J}^2.\text{C}^{-2}.\text{m}^{-4}$ u.a.	$1 \text{ u.a.} = 9,33 \times 10^{43} \text{ J}^2.\text{C}^{-2}.\text{m}^{-4}$	$10^{38} \text{ J}^2.\text{C}^{-2}.\text{m}^{-4}$ 10^{-5} u.a.
$\int_0^\infty dt \langle \mathbf{V}(t) : \mathbf{V}(0) \rangle$	$\text{J}^2.\text{C}^{-2}.\text{m}^{-4}.\text{s}$		$10^{27} \text{ J}^2.\text{C}^{-2}.\text{m}^{-4}.\text{s}$

TAB. A.3 | Unités du système international, du système atomique ou d'autres systèmes utilisés au cours de cette thèse pour les grandeurs électrostatiques. Pour chaque unité, la conversion vers le système international est donnée, ainsi qu'un ordre de grandeur typique.

Outils Mathématiques

Dans cette annexe, nous présentons différents outils mathématiques utilisés au cours de cette thèse. Nous précisons dans un premier temps le formalisme et les propriétés associés aux vecteurs (comme les forces) et les matrices (comme l'EFG). Nous donnons ensuite les expressions usuelles des différentes observables électrostatiques discutées au cours de cette thèse. Nous présentons la définition et les propriétés des transformées de Fourier en une et trois dimensions. Enfin, nous détaillons les calculs des différents vertex présentés dans le chapitre 4.

B.1 | Vecteurs et Matrices

B.1.1 | Vecteurs

Dans cette partie, nous discutons les propriétés d'un vecteur \mathbf{F} .

Notation Dans un repère donné, ce vecteur s'exprime par ses trois coordonnées cartésiennes : $\mathbf{F} = (F_x, F_y, F_z)$.

Opération Le produit scalaire entre deux vecteurs \mathbf{F} et \mathbf{G} s'écrit : $\mathbf{F} \cdot \mathbf{G} = \sum_{\alpha} F_{\alpha} G_{\alpha}$.

Distribution La probabilité de \mathbf{F} est la probabilité jointe de ses trois coordonnées cartésiennes : $P(\mathbf{F})d\mathbf{F} = P(F_x, F_y, F_z)dF_x dF_y dF_z$. Dans le cas d'un système invariant par rotation, ces coordonnées sont indépendantes : $P(\mathbf{F})d\mathbf{F} = P_{\alpha}(F_x)P_{\alpha}(F_y)P_{\alpha}(F_z)dF_x dF_y dF_z$, avec P_{α} la probabilité marginale associée à une coordonnée cartésienne.

Fonction de corrélation isotrope Dans le cas d'un système invariant par rotation, la fonction de corrélation isotrope est la somme des fonctions de corrélation des coordonnées cartésiennes :

$$\langle \mathbf{F}(\tau) \cdot \mathbf{F}(0) \rangle = \sum_{\alpha} \langle F_{\alpha}(\tau) F_{\alpha}(0) \rangle . \quad (\text{B.1})$$

B.1.2 | Matrices

Dans cette partie, nous discutons les propriétés d'une matrice \mathbf{V} .

Notation Dans un repère donné, cette matrice s'exprime par ses neuf coordonnées cartésiennes :

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.2})$$

Pour une matrice symétrique (c'est-à-dire $V_{\alpha\beta} = V_{\beta\alpha}$) et de trace nulle (c'est-à-dire $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$), il est d'usage d'utiliser les cinq coordonnées sphériques U_1, U_2, U_3, U_4 et U_5 , définies par :

$$U_1 = V_{zz}/2, \quad (\text{B.3a})$$

$$U_2 = V_{xz}/\sqrt{3}, \quad (\text{B.3b})$$

$$U_3 = V_{yz}/\sqrt{3}, \quad (\text{B.3c})$$

$$U_4 = V_{xy}/\sqrt{3}, \quad (\text{B.3d})$$

$$U_5 = (V_{xx} - V_{yy}) / (2\sqrt{3}). \quad (\text{B.3e})$$

Opération Le produit scalaire entre deux matrices \mathbf{V} et \mathbf{W} s'écrit : $\mathbf{V} : \mathbf{W} = \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}$.

Le produit tensoriel entre deux vecteurs \mathbf{F} et \mathbf{G} est une matrice $\mathbf{V} = \mathbf{F} \otimes \mathbf{G}$ de composantes cartésiennes $V_{\alpha\beta} = F_\alpha G_\beta$.

Distribution La probabilité de \mathbf{V} est la probabilité jointe de ces neuf coordonnées cartésiennes :

$$P(\mathbf{V})d\mathbf{V} = P(V_{xx}, V_{xy}, V_{xz}, V_{yx}, V_{yy}, V_{yz}, V_{zx}, V_{zy}, V_{zz}) \prod_{\alpha\beta} dV_{\alpha\beta}.$$

Dans le cas d'une matrice symétrique de trace nulle, la probabilité de \mathbf{V} est la probabilité jointe de ces cinq coordonnées sphériques : $P(\mathbf{V})d\mathbf{V} = P(U_1, U_2, U_3, U_4, U_5) \prod_{i=1}^5 dU_i$. Si de plus le système est invariant par rotation, ces cinq coordonnées sphériques sont indépendantes : $P(\mathbf{V})d\mathbf{V} = P_U(U_1)P_U(U_2)P_U(U_3)P_U(U_4)P_U(U_5) \prod_{i=1}^5 dU_i$, avec P_U la probabilité marginale associée à une coordonnée sphérique.

Fonction de corrélation isotrope Dans le cas d'un système invariant par rotation, la fonction de corrélation isotrope est la somme des fonctions de corrélation de coordonnées cartésiennes ou des coordonnées sphériques :

$$\langle \mathbf{V}(\tau) : \mathbf{V}(0) \rangle = \sum_{\alpha\beta} \langle V_{\alpha\beta}(\tau) V_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (\text{B.4})$$

$$= 6 \sum_{i=1}^5 \langle U_i(\tau) U_i(0) \rangle \quad (\text{B.5})$$

B.2 | Électrostatique : Potentiel, Champ et EFG

B.2.1 | Définition

Le champ électrique est défini comme l'opposé du gradient du potentiel électrique V

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\nabla V \\ E_\alpha &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} V, \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

tandis que l'EFG est le gradient du champ électrique, c'est-à-dire l'opposé de la hessienne du potentiel :

$$\begin{aligned} \mathbf{V} &= \nabla \mathbf{E} = -\nabla \nabla V \\ V_{\alpha\beta} &= \frac{\partial}{\partial \alpha} E_\beta = -\frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial \beta} V. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

B.2.2 | Charge

Soit un point situé en \mathbf{r} par rapport une charge q . Cette charge crée un potentiel électrique, un champ électrique et un EFG :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, = q\mathbf{T}^{(0)}(\mathbf{r}) \quad (\text{B.8})$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{r^3} = q\mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{r}), \quad (\text{B.9})$$

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{r^2 \mathbf{I} - 3\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}}{r^5} = q\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}). \quad (\text{B.10})$$

Nous définissons les trois tenseurs électrostatiques utilisés au cours de cette thèse :

$$\mathbf{T}^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad (\text{B.11})$$

$$\mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{r^3}, \quad (\text{B.12})$$

$$\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{r^2\mathbf{I} - 3\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}}{r^5}. \quad (\text{B.13})$$

B.2.3 | Dipôle

Soit un point situé en \mathbf{r} par rapport un dipôle $\boldsymbol{\mu}$. Ce dipôle crée un potentiel électrique, un champ électrique et un EFG :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{\boldsymbol{\mu}}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r^3} = \mathbf{T}^{(1)} \cdot \boldsymbol{\mu}, \quad (\text{B.14})$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\boldsymbol{\mu}}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3\mathbf{r} \otimes \mathbf{r} - r^2\mathbf{I}}{r^5} = -\mathbf{T}^{(2)} \cdot \boldsymbol{\mu}, \quad (\text{B.15})$$

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3r^2(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})\mathbf{I} + 3r^2\boldsymbol{\mu} \otimes \mathbf{r} + 3r^2\mathbf{r} \otimes \boldsymbol{\mu} - 15(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}}{r^7} = \mathbf{T}^{(3)} \cdot \boldsymbol{\mu} \quad (\text{B.16})$$

où nous définissons le tenseur électrostatique d'ordre 3 :

$$[\mathbf{T}^{(3)}]_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3r^2(\delta_{\alpha\beta}\gamma + \delta_{\gamma\alpha}\beta + \delta_{\beta\gamma}\alpha) - 15\alpha\beta\gamma}{r^7}. \quad (\text{B.17})$$

Dans le cas où le dipôle est orienté radialement, $\boldsymbol{\mu} = \mu_r \frac{\mathbf{r}}{r}$, les expressions du potentiel, du champ et de l'EFG sont les suivantes :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{\mu_r}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} = \frac{\mu_r}{r} \mathbf{T}^{(0)}(\mathbf{r}), \quad (\text{B.18})$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_r}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\mathbf{r}}{r^4} = \frac{2\mu_r}{r} \mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{r}), \quad (\text{B.19})$$

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_r}{4\pi\epsilon_0} \frac{3(r^2\mathbf{I} - 3\mathbf{r} \otimes \mathbf{r})}{r^6} = \frac{3\mu_r}{r} \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}). \quad (\text{B.20})$$

B.3 | Transformée de Fourier

B.3.1 | À une dimension

Définition La transformée de Fourier d'une fonction $f(t)$ est :

$$f_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} dt f(t) e^{i\omega t} . \quad (\text{B.21})$$

Théorème de Parseval Le théorème de Parseval s'écrit :

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt f(t) \bar{g}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_\omega \bar{g}_\omega \quad (\text{B.22})$$

Invariance par translation Etudions désormais une fonction à deux variables, mais invariante par translation : $f(t, t') = f(t + a, t' + a)$. La transformée de Fourier sur chacune des variables s'écrit :

$$\begin{aligned} f_{\omega, \omega'} &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dt' f(t, t') e^{i\omega t} e^{i\omega' t'} \\ &= f_{\omega, -\omega'} \delta(\omega + \omega') . \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

B.3.2 | En trois dimensions

Définition La transformée de Fourier d'une fonction $f(\mathbf{r})$ est :

$$f_{\mathbf{k}} = \int_V d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} . \quad (\text{B.24})$$

Théorème de Parseval

$$\int_V d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \bar{g}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\tilde{V}} d\mathbf{k} f_{\mathbf{k}} \bar{g}_{\mathbf{k}} \quad (\text{B.25})$$

Invariance par translation Dans le cas d'une fonction à deux variables, invariante par translation : $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f(\mathbf{r} + \mathbf{a}, \mathbf{r}' + \mathbf{a})$, la transformée de Fourier sur chacune des variables s'écrit :

$$\begin{aligned} f_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} &= \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} \\ &= f_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}'} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') . \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Fontion scalaire Intéressons nous au cas de la transformée de Fourier à trois dimensions d'une fonction de la forme : $f(\mathbf{r}) = f(r)$. Alors :

$$f_{\mathbf{k}} = 4\pi \int_0^{\infty} dr r^2 f(r) j_0(kr) , \quad (\text{B.27})$$

avec la fonction de Bessel sphérique d'ordre 0 :

$$j_0(u) = \frac{\sin(u)}{u} \quad (\text{B.28})$$

Fonction vectorielle radiale Intéressons nous au cas de la transformée de Fourier à trois dimensions d'une fonction de la forme : $\mathbf{f}(\mathbf{r}) = f(r)\mathbf{r}/r$. Alors :

$$\mathbf{f}_{\mathbf{k}} = 4i\pi \int_0^\infty dr r^2 f(r) j_1(kr) \frac{\mathbf{k}}{k}, \quad (\text{B.29})$$

avec la fonction de Bessel sphérique d'ordre 1 :

$$j_1(u) = \frac{\sin(u)}{u^2} - \frac{\cos(u)}{u} \quad (\text{B.30})$$

Fonction tensorielle Intéressons nous au cas de la transformée de Fourier à trois dimensions d'une fonction de la forme :

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = f(r) \frac{3\mathbf{r} \otimes \mathbf{r} - r^2 \mathbf{I}}{r^2} \quad (\text{B.31})$$

Alors :

$$\mathbf{f}_{\mathbf{k}} = -8\pi \int_0^\infty dr r^2 f(r) j_2(kr) \frac{\mathbf{k} \otimes \mathbf{k}}{k^2}, \quad (\text{B.32})$$

avec la fonction de Bessel sphérique d'ordre 2 :

$$j_2(u) = \frac{(3 - u^2) \sin(u)}{u^3} - \frac{3 \cos(u)}{u^2} \quad (\text{B.33})$$

B.3.3 | Application à l'électrostatique : Potentiel, Champ et EFG émis par une charge

Nous détaillons désormais les transformées de Fourier en trois dimensions des grandeurs électrostatiques (potentiel, champ et EFG) reçu par un point situé en \mathbf{r} et émis par une charge.

$$V_{\mathbf{k}} = \frac{q}{\epsilon_0} \frac{1}{k^2} = q \mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{(0)} \quad (\text{B.34})$$

$$\mathbf{E}_{\mathbf{k}} = -\frac{q}{\epsilon_0} \frac{i\mathbf{k}}{k^2} = q \mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{(1)}, \quad (\text{B.35})$$

$$\mathbf{V}_{\mathbf{k}} = \frac{q}{\epsilon_0} \frac{\mathbf{k} \otimes \mathbf{k}}{k^2} = q \mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{(2)}. \quad (\text{B.36})$$

Nous définissons les transformées de Fourier des trois tenseurs électrostatiques utilisés au cours de cette thèse :

$$\mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{(0)} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{1}{k^2}, \quad (\text{B.37})$$

$$\mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{(1)} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{i\mathbf{k}}{k^2}, \quad (\text{B.38})$$

$$\mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{(2)} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\mathbf{k} \otimes \mathbf{k}}{k^2}. \quad (\text{B.39})$$

B.3.4 | Calcul de vertex

Vertex exact

La densité d'EFG exact associée à une distribution de charge est :

$$\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{r^2\mathbf{I} - 3\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}}{r^5}. \quad (\text{B.40})$$

Sa transformée de Fourier est :

$$\mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{(2)} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\mathbf{k} \otimes \mathbf{k}}{k^2}. \quad (\text{B.41})$$

Le vertex se calcule ainsi :

$$\begin{aligned} \mathbb{V}^2(k) &= \mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{(2)} : \mathbf{T}_{-\mathbf{k}}^{(2)} \\ &= \frac{1}{\epsilon_0^2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{k_\alpha^2 k_\beta^2}{k^4} \\ &= \frac{1}{\epsilon_0^2}. \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

Vertex de Perng et Ladanyi

Perng et Ladanyi modifient la densité d'EFG pour prendre en compte le volume de l'ion :

$$\mathbf{T}^{PL}(\mathbf{r}) = \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r})H(r - R_{ion}). \quad (\text{B.43})$$

La transformée de Fourier de cette densité est :

$$\begin{aligned}
\mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{PL} &= \int_V d\mathbf{r} \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}) H(r - R_{ion}) \\
&= \frac{2}{\epsilon_0} \int_{R_{ion}}^{\infty} dr r^2 \frac{1}{r^3} j_2(kr) \frac{\mathbf{k} \otimes \mathbf{k}}{k^2} \\
&= \frac{2}{\epsilon_0} \frac{j_1(kR_{ion})}{kR_{ion}} \frac{\mathbf{k} \otimes \mathbf{k}}{k^2}.
\end{aligned} \tag{B.44}$$

Et le vertex se calcule ainsi :

$$\begin{aligned}
\mathbb{V}_{PL}^2(k) &= \mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{PL} : \mathbf{T}_{-\mathbf{k}}^{PL} \\
&= \frac{4}{\epsilon_0^2} \left(\frac{j_1(kR_{ion})}{kR_{ion}} \right)^2 \sum_{\alpha, \beta} \frac{k_\alpha^2 k_\beta^2}{k^4} \\
&= \frac{4}{\epsilon_0^2} \left(\frac{j_1(kR_{ion})}{kR_{ion}} \right)^2.
\end{aligned} \tag{B.45}$$

Vertex du modèle RDM

Dans le chapitre 4, nous avons proposé de calculer l'EFG à partir des fluctuations de la densité locale dans la première sphère de solvation. La densité d'EFG s'exprime ainsi :

$$\mathbf{T}^{RDM}(\mathbf{r}) = 3\overline{\mu_r} \frac{1}{r} \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}) H(r - R_{ion}) H(R_S - r). \tag{B.46}$$

La transformée de Fourier de cette densité est :

$$\begin{aligned}
\mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{RDM} &= 3\overline{\mu_r} \int_V d\mathbf{r} \frac{1}{r} \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}) H(r - R_{ion}) H(R_S - r) \\
&= \frac{6\overline{\mu_r}}{\epsilon_0} \int_{R_{ion}}^{R_S} dr r^2 \frac{1}{r^4} j_2(kr) \frac{\mathbf{k} \otimes \mathbf{k}}{k^2}.
\end{aligned} \tag{B.47}$$

Et le vertex se calcule ainsi :

$$\begin{aligned}
\mathbb{V}_{RDM}^2(k) &= \mathbf{T}_{\mathbf{k}}^{RDM} : \mathbf{T}_{-\mathbf{k}}^{RDM} \\
&= \left(\frac{6\overline{\mu_r}}{\epsilon_0} \right)^2 \left(\int_{R_{ion}}^{R_S} dr \frac{1}{r^2} j_2(kr) \right)^2 \sum_{\alpha, \beta} \frac{k_\alpha^2 k_\beta^2}{k^4} \\
&= \left(\frac{6\overline{\mu_r}}{\epsilon_0} \right)^2 \left(\int_{R_{ion}}^{R_S} dr \frac{1}{r^2} j_2(kr) \right)^2.
\end{aligned} \tag{B.48}$$

Fluctuation des contributions à l'EFG

Dans cette annexe nous présentons les fonctions de corrélation des EFGs ressentis par les différents ions dans l'eau et émis par des distributions de charges restreintes. Le détail de ces distributions de charge restreinte est donnée dans la partie 3.3.

Les figures C.1 et C.2 montrent les grandes similitudes de la dynamique des fluctuations des EFGs restreints à différentes distributions de charge. En particulier, ces figures démontrent que l'EFG du modèle RDM a les mêmes propriétés que l'EFG calculé avec la distribution de charge complète. Les fluctuations de l'EFG total sont donc principalement dues aux fluctuations de la densité locale dans la première sphère de solvatation autour de l'ion.

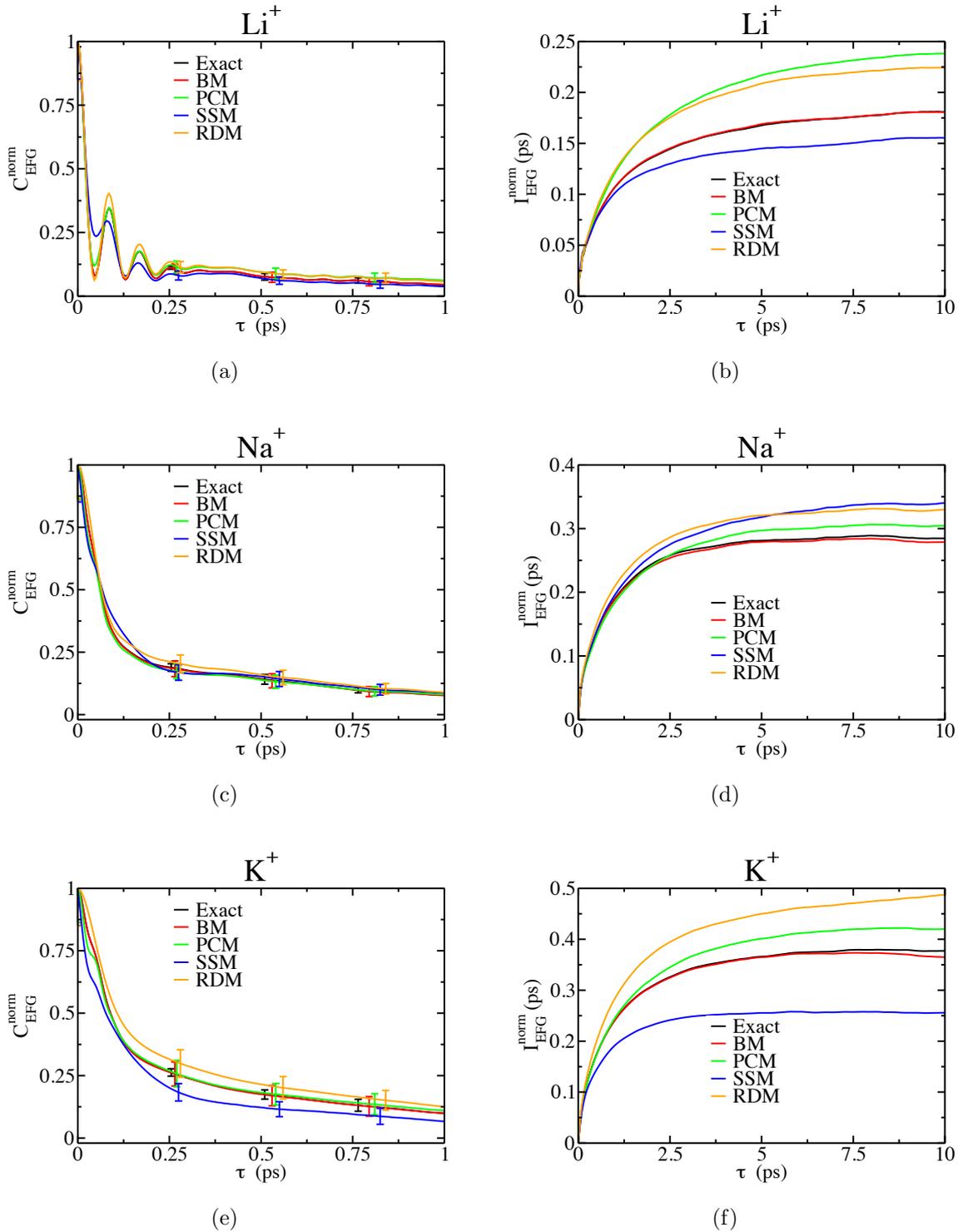


FIG. C.1 | Fonctions de corrélation normalisées, et leurs intégrales, des différentes contributions à l'EFG ressenti par les ions lithium, sodium et potassium dans l'eau à dilution infinie.

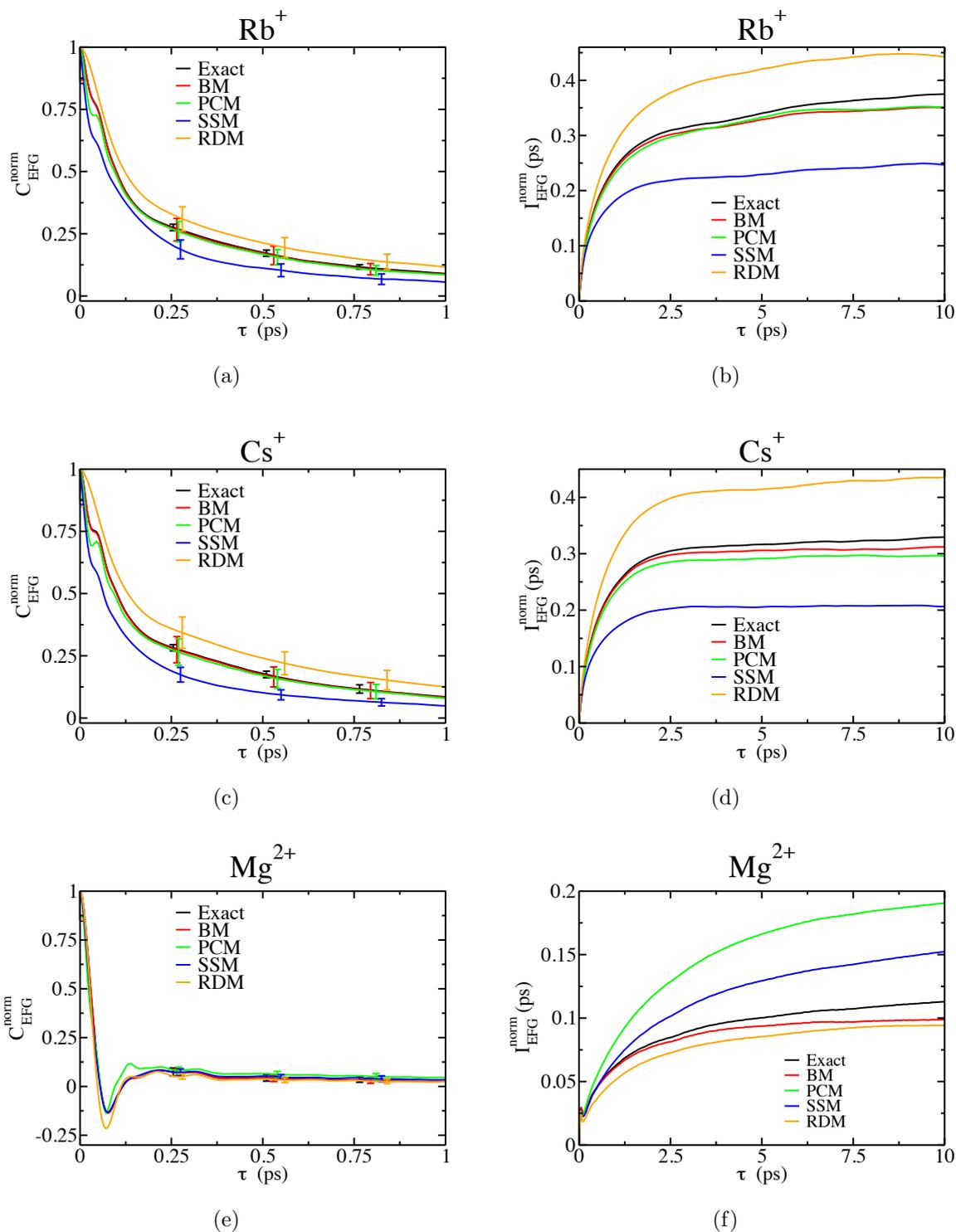


FIG. C.2 | Fonctions de corrélation normalisées, et leurs intégrales, des différentes contributions à l'EFG ressentis par les ions rubidium, césium et magnésium dans l'eau à dilution infinie.

Hydrodynamique linéarisée et fluctuations de densité

Dans cette annexe, nous présentons les équations de l'hydrodynamique dont nous avons fait usage dans le chapitre 4 pour proposer un modèle des fluctuations de l'EFG ressenti par les ions.

Le solvant entourant l'ion est décrit par plusieurs champs continus : sa densité locale $\rho(\mathbf{r})$, son champ de vitesse $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ et sa température locale $T(\mathbf{r})$. L'hydrodynamique décrit l'évolution couplée de ces observables à partir des équations de Navier-Stokes. Pour un liquide compressible, elles s'écrivent :

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) , \quad (\text{D.1})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{v} = -\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} - \gamma^{-1} c_s^2 (\rho^{-1} \nabla \rho + \alpha_T \nabla T) + \nu \Delta \mathbf{v} + (\nu_L - \nu) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) , \quad (\text{D.2})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}T = -\mathbf{v} \cdot \nabla T - \alpha_T^{-1} (\gamma - 1) \nabla \cdot \mathbf{v} + (\rho_0 C_v)^{-1} (\kappa \Delta T + \phi_\eta) \quad (\text{D.3})$$

Dans l'équation ci-dessus, nous avons introduit des coefficients thermodynamiques : $\gamma = C_p/C_v$ le rapport entre les capacités thermiques à pression constante C_p et à volume constant C_v , c_s la vitesse du son, α_T le coefficient d'expansion thermique ; ainsi que des propriétés de transport : la viscosité cinématique transversale ν et celle longitudinale ν_L , la conductivité thermique κ et enfin la dissipation par viscosité ϕ_η .

Nous nous intéressons aux fluctuations de ces champs, c'est-à-dire aux petites variations instantanées par rapport à leurs valeurs moyennes. En notant ces dernières avec un indice 0, les fluctuations des champs se définissent ainsi :

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0 , \quad (\text{D.4})$$

$$\delta\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbf{v}(\mathbf{r}) , \quad (\text{D.5})$$

$$\delta T(\mathbf{r}) = T(\mathbf{r}) - T_0 . \quad (\text{D.6})$$

Réécrivons les équations de Navier-Stokes en les linéarisant à l'ordre 1 :

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \rho = -\rho_0 \nabla \cdot \mathbf{v} , \quad (\text{D.7})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \mathbf{v} = -\gamma^{-1} c_s^2 (\rho_0^{-1} \nabla \delta \rho + \alpha \nabla \delta T) + \nu \Delta \delta \mathbf{v} + (\nu_L - \nu) \nabla (\nabla \cdot \delta \mathbf{v}) , \quad (\text{D.8})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta T = -\alpha^{-1} (\gamma - 1) \nabla \cdot \delta \mathbf{v} + (\rho_0 C_v)^{-1} \kappa \Delta \delta T \quad (\text{D.9})$$

Enfin, pour étudier les fluctuations de densité, il est plus simple de travailler avec les champs suivants : les fluctuations de densité elles-mêmes ($\delta \rho(\mathbf{r})$, $\dot{\delta \rho}(\mathbf{r})$), les composantes transverses du champ de vitesse ($\omega_i = \rho_0 (\nabla \otimes \mathbf{v})_i$ avec $i = 1, 2$), la variation du champ de pression ($\delta P(\mathbf{r})$) et enfin les variations du champ d'entropie locale ($\delta s(\mathbf{r})$). Les équations de Navier-Stokes linéarisées pour ces variables s'écrivent :

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \rho = \dot{\delta \rho} , \quad (\text{D.10})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \dot{\delta \rho} = \Delta \delta P + \nu_L \Delta \dot{\delta \rho} , \quad (\text{D.11})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta P = -(\gamma - 1) \kappa (\rho_0 C_p)^{-1} \Delta \delta P + c^2 \dot{\delta \rho} + \rho_0 \alpha^{-1} (\gamma - 1) \kappa (\rho_0 C_p)^{-1} \Delta \delta s , \quad (\text{D.12})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta s = \kappa (\rho_0 C_p)^{-1} \Delta \delta s + \alpha \rho_0^{-1} \kappa (\rho_0 C_p)^{-1} \Delta \delta P , \quad (\text{D.13})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \omega_1 = \nu \Delta \omega_1 , \quad (\text{D.14})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \omega_2 = \nu \Delta \omega_2 . \quad (\text{D.15})$$

De ces équations, il est immédiat de voir que les modes dits « transversaux » (ω_i) sont découplés des modes dits « longitudinaux » ($\delta \rho, \delta P, \delta s$). Ces derniers sont associés aux fluctuations de densité.

Enfin, dans le cas d'un liquide comme l'eau où le rapport entre les capacités thermiques à pression constante et à volume constant est très proche de 1 ($\gamma = C_p/C_v \simeq 1$) [208], un découplage entre les fluctuations de la densité locale et celles de l'entropie locale a lieu. Les équations d'évolution de la densité s'écrivent :

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \rho = \dot{\delta \rho} , \quad (\text{D.16})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \dot{\delta \rho} = c_s^2 \Delta \delta \rho + \nu_L \Delta \dot{\delta \rho} . \quad (\text{D.17})$$

Ce sont ces équations que nous avons utilisées pour étudier les fluctuations de l'EFG ressenti par l'ion dans le cadre du modèle des dipôles radiaux.

Bibliographie

- [1] N. Bloembergen, E. M. Purcell et R. V. Pound : Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Physical Review*, 73(7):679–712, 1948.
- [2] A. Redfield : On the Theory of Relaxation Processes. *IBM Journal*, 1957.
- [3] A. Bagno, F. Rastrelli et G. Saielli : NMR techniques for the investigation of solvation phenomena and non-covalent interactions. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 47(1–2):41–93, 2005.
- [4] K. J. Müller et H. G. Hertz : A Parameter as an Indicator for Water-Water Association in Solutions of Strong Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(4):1256–1265, 1996.
- [5] Y. E. Shapiro et E. Meirovitch : The time correlation function perspective of NMR relaxation in proteins. *The Journal of Chemical Physics*, 139(8):084107–084107–13, 2013.
- [6] V. P. Denisov et B. Halle : Sequence-specific binding of counterions to B-DNA. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(2):629–633, 2000.
- [7] J.-P. Korb, M. Whaley-Hodges et R. G. Bryant : Translational diffusion of liquids at surfaces of microporous materials : Theoretical analysis of field-cycling magnetic relaxation measurements. *Physical Review E*, 56(2):1934–1945, 1997.
- [8] Y. Q. Song : Focus on the physics of magnetic resonance on porous media. *New Journal of Physics*, 14(5):055017, 2012.
- [9] G. Kassab, D. Petit, J.-P. Korb, T. Tajouri et P. Levitz : Brownian dynamics of water confined in AOT reverse micelles : A field-cycling deuteron NMR relaxometry study. *Comptes Rendus Chimie*, 13(4):394–398, 2010.
- [10] S. Vyas, A. J. Weekley, B. K. Tenn, J. C. Flinders, T. Dieckmann et M. P. Augustine : Using Sodium Cation Organization To Study the Phase Behavior of Bicelle Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(39):10956–10961, 2003.
- [11] W. Gerlach et O. Stern : Das magnetische Moment des Silberatoms. *Zeitschrift für Physik*, 9(1):353–355, 1922.
- [12] M. H. Levitt : *Spin dynamics : basics of nuclear magnetic resonance*. Wiley, Chichester, 2. ed., repr. with corr édition, 2009.
- [13] A. Abragam : *The principles of nuclear magnetism*. Clarendon Press ; Oxford University Press, Oxford [Oxfordshire] ; New York, 1983.
- [14] J. Kowalewski : *Nuclear spin relaxation in liquids : theory, experiments, and applications*. Numéro 2 de Series in chemical physics. Taylor & Francis, New York, 2006.
- [15] R. Zwanzig : *Nonequilibrium statistical mechanics*. Oxford University Press, Oxford ; New York, 2001.

- [16] M. Goldman : Formal theory of spin-lattice relaxation. *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)*, 149(2):160–187, 2001.
- [17] M. Odellius et J. Kowalewski : Molecular dynamics simulation of nuclear spin relaxation of $^7\text{Li}^+$ in water. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91(2):215–222, 1995.
- [18] D. Kivelson et K. Ogan : Spin Relaxation Theory in Terms of Mori's Formalism. *Advances in Magnetic and Optical Resonance*, 7:71–155, 1974.
- [19] G. Nodet, D. Abergel et G. Bodenhausen : Predicting NMR Relaxation Rates in Anisotropically Tumbling Proteins through Networks of Coupled Rotators. *ChemPhysChem*, 9(4):625–633, 2008.
- [20] D. E. Woessner : Nuclear Spin Relaxation in Ellipsoids Undergoing Rotational Brownian Motion. *The Journal of Chemical Physics*, 37(3):647–654, 1962.
- [21] J.-P. Hansen et I. McDonald : *Theory of Simple Liquids, Third Edition*. Academic Press, 3 édition, 2006.
- [22] D. Frenkel et B. Smit : *Understanding molecular simulation from algorithms to applications*. Academic Press, San Diego, 2002.
- [23] P. Porion, A. M. Faugere et A. Delville : ^1H and ^7Li NMR Pulsed Gradient Spin Echo Measurements and Multiscale Modeling of the Water and Ionic Mobility within Aqueous Dispersions of Charged Anisotropic Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(31):11893–11900, 2008.
- [24] D. Laage : A Molecular Jump Mechanism of Water Reorientation. *Science*, 311(5762):832–835, 2006.
- [25] V. Calandrini, D. Abergel et G. R. Kneller : Fractional protein dynamics seen by nuclear magnetic resonance spectroscopy : Relating molecular dynamics simulation and experiment. *The Journal of Chemical Physics*, 133(14):145101, 2010.
- [26] J. Schmidt, J. Hutter, H.-W. Spiess et D. Sebastiani : Beyond Isotropic Tumbling Models : Nuclear Spin Relaxation in Liquids from First Principles. *ChemPhysChem*, 9(16):2313–2316, 2008.
- [27] S. Badu, L. Truffandier et J. Autschbach : Quadrupolar NMR Spin Relaxation Calculated Using Ab Initio Molecular Dynamics : Group 1 and Group 17 Ions in Aqueous Solution. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(9):4074–4086, 2013.
- [28] V. S. Oganessian : A general approach for prediction of motional EPR spectra from Molecular Dynamics (MD) simulations : application to spin labelled protein. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(10):4724–4737, 2011.
- [29] P. Håkansson et P. B. Nair : Implicit numerical schemes for the stochastic Liouville equation in Langevin form. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(20):9578–9589, 2011.
- [30] P. H. Fries : Computing Electronic Spin Relaxation for Gd^{3+} -Based Contrast Agents – Practical Implementation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012(12):2156–2166, 2012.

- [31] M. Lindgren, A. Laaksonen et P.-O. Westlund : A theoretical spin relaxation and molecular dynamics simulation study of the $\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ complex. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(44):10368–10376, 2009.
- [32] S. Koneshan, R. M. Lynden-Bell et J. C. Rasaiah : Friction Coefficients of Ions in Aqueous Solution at 25°C. *Journal of the American Chemical Society*, 120(46):12041–12050, 1998.
- [33] F. Martelli, R. Vuilleumier, J.-P. Simonin et R. Spezia : Varying the charge of small cations in liquid water : Structural, transport, and thermodynamical properties. *The Journal of Chemical Physics*, 137(16):164501–164501–11, 2012.
- [34] K. B. Møller, R. Rey, M. Masia et J. T. Hynes : On the coupling between molecular diffusion and solvation shell exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 122(11):114508–114508–12, 2005.
- [35] Y. Ding, A. A. Hassanali et M. Parrinello : Anomalous water diffusion in salt solutions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014.
- [36] G. Stirnemann, E. Wernersson, P. Jungwirth et D. Laage : Mechanisms of Acceleration and Retardation of Water Dynamics by Ions. *Journal of the American Chemical Society*, 135(32):11824–11831, 2013.
- [37] E. Pluhařová, O. Marsalek, B. Schmidt et P. Jungwirth : Ab Initio Molecular Dynamics Approach to a Quantitative Description of Ion Pairing in Water. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(23):4177–4181, 2013.
- [38] J. Heyda, J. C. Vincent, D. J. Tobias, J. Dzubiella et P. Jungwirth : Ion Specificity at the Peptide Bond : Molecular Dynamics Simulations of N-Methylacetamide in Aqueous Salt Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(2):1213–1220, 2010.
- [39] P. Jungwirth et D. J. Tobias : Specific Ion Effects at the Air/Water Interface. *Chemical Reviews*, 106(4):1259–1281, 2006.
- [40] B. Guillot et N. Sator : A computer simulation study of natural silicate melts. Part II : High pressure properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(18):4538–4556, 2007.
- [41] B. Guillot et N. Sator : A computer simulation study of natural silicate melts. Part I : Low pressure properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(5):1249–1265, 2007.
- [42] A. Meyer, H. Schober et D. B. Dingwell : Structure, Structural Relaxation and Ion Transport in Sodium Disilicate Melts. *arXiv preprint cond-mat/0206168*, 2002.
- [43] R. D. Banhatti et A. Heuer : Structure and dynamics of lithium silicate melts : molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(23):5104–5108, 2001.
- [44] A. N. Cormack, J. Du et T. R. Zeitler : Alkali ion migration mechanisms in silicate glasses probed by molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(14):3193–3197, 2002.
- [45] A. Cormack, J. Du et T. R. Zeitler : Sodium ion migration mechanisms in silicate glasses probed by molecular dynamics simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323(1-3):147–154, 2003.

- [46] J. Habasaki et K. L. Ngai : Refinements in the characterization of the heterogeneous dynamics of Li ions in lithium metasilicate. *The Journal of Chemical Physics*, 129(3):034503, 2008.
- [47] R. Böhmer, K. Jeffrey et M. Vogel : Solid-state Li NMR with applications to the translational dynamics in ion conductors. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 50(2-3):87–174, 2007.
- [48] A. Hunt : Comment on “Correlation functions for ionic motion from NMR relaxation and electrical conductivity in the glassy fast-ion conductor ”. *Physical Review B*, 51(17):12000, 1995.
- [49] M. Meyer, P. Maass et A. Bunde : Spin-lattice relaxation : Non-Bloembergen-Purcell-Pound behavior by structural disorder and Coulomb interactions. *Physical review letters*, 71(4):573, 1993.
- [50] V. Blache, J. Förster, H. Jain, O. Kanert, R. Küchler et K. L. Ngai : Ionic motion in lithium silicophosphate glasses by nuclear spin relaxation and electrical conductivity. *Solid state ionics*, 113:723–731, 1998.
- [51] L. G. Werbelow : Relaxation Theory for Quadrupolar Nuclei. In *Encyclopedia of Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [52] S. Engstrom et B. Jonsson : Monte-Carlo Simulations of the Electric-Field Gradient Fluctuation at the Nucleus of a Lithium Ion in Dilute Aqueous-Solution. *Molecular Physics*, 43(6):1235–1253, 1981.
- [53] P. S. Hubbard : Some Properties of Correlation Functions of Irreducible Tensor Operators. *Physical Review*, 180(1):319–326, 1969.
- [54] P. S. Hubbard : Nonexponential Nuclear Magnetic Relaxation by Quadrupole Interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3):985–987, 1970.
- [55] S. Engstrom, B. Jonsson et B. Jonsson : A Molecular Approach to Quadrupole Relaxation - Monte-Carlo Simulations. *Journal of Magnetic Resonance*, 50(1):1–20, 1982.
- [56] R. Eggenberger, S. Gerber, H. Huber, D. Searles et M. Welker : Ab initio calculation of the deuterium quadrupole coupling in liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 97(8):5898–5904, 1992.
- [57] R. Eggenberger, S. Gerber, H. Huber, D. Searles et M. Welker : Use of molecular dynamics simulations with ab initio SCF calculations for the determination of the deuterium quadrupole coupling constant in liquid water and bond lengths in ice. *Journal of Computational Chemistry*, 14(12):1553–1560, 1993.
- [58] B. Kirchner, D. J. Searles, A. J. Dyson, P. S. Vogt et H. Huber : Disproving the Iceberg Effect ? A Study of the Deuteron Quadrupole Coupling Constant of Water in a Mixture with Dimethyl Sulfoxide via Computer Simulations. *Journal of the American Chemical Society*, 122(22):5379–5383, 2000.
- [59] T. S. Pennanen, P. Lantto, A. J. Sillanpää et J. Vaara : Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts and Quadrupole Couplings for Different Hydrogen-Bonding Cases Occurring in Liquid Water : A Computational Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(1):182–192, 2007.

- [60] N. W. Moriarty et G. Karlström : Electric field gradient of a water molecule in water. A combined quantum chemical and statistical mechanical treatment. *Chemical Physics Letters*, 279(5–6):372–376, 1997.
- [61] P. Blaha, K. Schwarz et P. Herzig : First-Principles Calculation of the Electric Field Gradient of Li_3N . *Physical Review Letters*, 54(11):1192–1195, 1985.
- [62] G. B. Bacskay et A. D. Buckingham : Nuclear quadrupole coupling constants in alkali halide molecules : an ab initio quantum chemical study. *Molecular Physics*, 91(3):391–400, 1997.
- [63] M. G. Müller, B. Kirchner, P. S. Vogt, H. Huber et D. J. Searles : Electric field gradients are highly pair-additive. *Chemical Physics Letters*, 346(1–2):160–162, 2001.
- [64] E. H. Hardy, M. G. Müller, P. S. Vogt, C. Bratschi, B. Kirchner, H. Huber et D. J. Searles : How approximate is the experimental evaluation of quadrupole coupling constants in liquids? A novel computational study. *The Journal of Chemical Physics*, 119(12):6184–6193, 2003.
- [65] M. G. Müller, E. H. Hardy, P. S. Vogt, C. Bratschi, B. Kirchner, H. Huber et D. J. Searles : Calculation of the Deuteron Quadrupole Relaxation Rate in a Mixture of Water and Dimethyl Sulfoxide. *Journal of the American Chemical Society*, 126(14):4704–4710, 2004.
- [66] R. Baumert, R. Ludwig et A. Geiger : Quadrupole Relaxation of the ${}^7\text{Li}^+$ Ion in Dilute Aqueous Solution Determined by Experimental and Theoretical Methods. *Molecular modeling annual*, 2(9):379–382, 1996.
- [67] K. Aidas, H. Ågren, J. Kongsted, A. Laaksonen et F. Mocci : A quantum mechanics/molecular dynamics study of electric field gradient fluctuations in the liquid phase. The case of Na^+ in aqueous solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(5):1621–1631, 2013.
- [68] S. Engström, B. Jönsson et R. W. Impey : Molecular dynamic simulation of quadrupole relaxation of atomic ions in aqueous solution. *The Journal of Chemical Physics*, 80(11):5481–5486, 1984.
- [69] R. Sternheimer : On Nuclear Quadrupole Moments. *Physical Review*, 80(1):102–103, 1950.
- [70] P. Pyykkö : Year-2008 nuclear quadrupole moments. *Molecular Physics*, 106(16–18):1965–1974, 2008.
- [71] C. Deverell : Nuclear Magnetic Relaxation by Spin-Rotation Interaction - Determination. *Molecular Physics*, 18(3):319–&, 1970.
- [72] H. Hertz : Magnetic-Relaxation by Quadrupole Interaction of Ionic Nuclei in Electrolyte Solutions .1. Limiting Values for Infinite Dilution. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 77(7):531–540, 1973.
- [73] H. Hertz : Magnetic-Relaxation by Quadrupole Interaction of Ionic Nuclei in Electrolyte Solutions .2. Relaxation at Finite Ion Concentrations. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 77(9):688–697, 1973.
- [74] J. T. Hynes et P. G. Wolynes : A continuum theory for quadrupole relaxation of ions in solution. *The Journal of Chemical Physics*, 75(1):395–401, 1981.

- [75] J. E. Roberts et J. Schnitker : Ionic quadrupolar relaxation in aqueous solution : dynamics of the hydration sphere. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(20):5410–5417, 1993.
- [76] P. C. Schmidt, K. D. Sen, T. P. Das et A. Weiss : Effect of self-consistency and crystalline potential in the solid state on nuclear quadrupole Sternheimer antishielding factors in closed-shell ions. *Physical Review B*, 22(9):4167–4179, 1980.
- [77] J. M. Aramini et H. J. Vogel : Quadrupolar metal ion NMR studies of metalloproteins. *Biochemistry and Cell Biology*, 76(2-3):210–222, 1998.
- [78] P. Porion et A. Delville : Multinuclear NMR study of the structure and microdynamics of counterions and water molecules within clay colloids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(3):216–222, 2009.
- [79] S. W. W. Chen et P. J. Rossky : Influence of solvent and counterion on sodium-23 (1+) spin relaxation in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(41):10803–10812, 1993.
- [80] F. Mocci, A. Laaksonen, A. Lyubartsev et G. Saba : Molecular dynamics investigation of Na-23 NMR relaxation in oligomeric DNA aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(41):16295–16302, 2004.
- [81] M. R. Reddy, P. J. Rossky et C. S. Murthy : Counterion spin relaxation in DNA solutions : a stochastic dynamics simulation study. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(19):4923–4933, 1987.
- [82] P. Porion, A. M. Faugere et A. Delville : Long-Time Scale Ionic Dynamics in Dense Clay Sediments Measured by the Frequency Variation of the ^7Li Multiple-Quantum NMR Relaxation Rates in Relation with a Multiscale Modeling. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(24):10580–10597, 2009.
- [83] P. Porion, A. M. Faugere et A. Delville : ^7Li NMR Spectroscopy and Multiquantum Relaxation as a Probe of the Microstructure and Dynamics of Confined Li^+ Cations : An Application to Dense Clay Sediments. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(26):9808–9821, 2008.
- [84] M. Luhmer, D. van Belle, J. Reisse, M. Odelius, J. Kowalewski et A. Laaksonen : Magnetic relaxation of xenon131 dissolved in benzene. A study by molecular dynamics and Monte Carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2):1566–1578, 1993.
- [85] M. Odelius : Molecular Dynamics Simulations of Quadrupolar Relaxation of ^{131}Xe in Methanol. An Ellipsoidal Picture of the Electric Field Gradient Tensor. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(47):12108–12116, 1994.
- [86] M. Luhmer et J. Reisse : Molecular Dynamics Simulation Study of the NMR Relaxation of Xenon-131 Dissolved in 1,3-Dioxane and 1,4-Dioxane. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 115(2):197–205, 1995.
- [87] M. Odelius, M. Holz et A. Laaksonen : Quadrupolar Relaxation of ^{21}Ne , ^{83}Kr , and ^{131}Xe Dissolved in Acetonitrile. A Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(49):9537–9544, 1997.
- [88] M. Luhmer et J. Reisse : Quadrupole NMR relaxation of the noble gases dissolved in simple liquids and solutions A critical review of experimental data in the light of

- computer simulation results. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 33(1):57–76, 1998.
- [89] B.-C. Perng et B. M. Ladanyi : A dielectric theory of spin-lattice relaxation for nuclei with electric quadrupole moments. *The Journal of Chemical Physics*, 109(2):676–684, 1998.
- [90] J. Bosse, D. Quitmann et C. Wetzel : Mode-coupling theory of field-gradient correlation functions : The quadrupolar relaxation rate in liquids. *Physical Review A*, 28(4):2459, 1983.
- [91] B. Kirchner, E. Ermakova, G. Steinebrunner, A. J. Dyson et H. Huber : Ab initio calculation of the NMR spin-lattice relaxation time and the diffusion coefficient of ^{21}Ne in liquid and supercritical states. *Molecular Physics*, 94(2):257–268, 1998.
- [92] S. Nosé : A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2):255–268, 1984.
- [93] S. Nose : A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1):511, 1984.
- [94] S. Tazi, A. Boğan, M. Salanne, V. Marry, P. Turq et B. Rotenberg : Diffusion coefficient and shear viscosity of rigid water models. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(28):284117, 2012.
- [95] I.-C. Yeh et G. Hummer : System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(40):15873–15879, 2004.
- [96] M. Fushiki : System size dependence of the diffusion coefficient in a simple liquid. *Physical Review E*, 68(2), 2003.
- [97] V. M. M. Lobo et J. L. Quaresma : *Electrolyte solutions : literature data on thermodynamic and transport properties*, volume 2. Portugal, 1981.
- [98] J. Behler et M. Parrinello : Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces. *Physical Review Letters*, 98(14), avril 2007.
- [99] A. Aguado, M. Wilson et P. A. Madden : Molecular dynamics simulations of the liquid–vapor interface of a molten salt. I. Influence of the interaction potential. *The Journal of Chemical Physics*, 115(18):8603, 2001.
- [100] A. Aguado, L. Bernasconi, S. Jahn et P. A. Madden : Multipoles and interaction potentials in ionic materials from planewave-DFT calculations. *Faraday Discussions*, 124:171, 2003.
- [101] S. Tazi, J. J. Molina, B. Rotenberg, P. Turq, R. Vuilleumier et M. Salanne : A transferable ab initio based force field for aqueous ions. *The Journal of Chemical Physics*, 136(11):114507–114507–12, 2012.
- [102] S. Tazi : *Description moléculaire des ions aux interfaces argile-eau*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2012.
- [103] C. Vega et J. L. F. Abascal : Simulating water with rigid non-polarizable models : a general perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(44):19663, 2011.
- [104] L. X. Dang et T.-M. Chang : Molecular dynamics study of water clusters, liquid, and liquid–vapor interface of water with many-body potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 106(19):8149, 1997.

- [105] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera et T. P. Straatsma : The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(24):6269–6271, 1987.
- [106] K. T. Tang et J. P. Toennies : An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients. *The Journal of Chemical Physics*, 80(8):3726, 1984.
- [107] P. W. Fowler et P. A. Madden : In-crystal polarizabilities of alkali and halide ions. *Physical Review B*, 29(2):1035–1042, 1984.
- [108] P. P. Ewald : Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, 369(3):253–287, 1921.
- [109] T. M. Nymand et P. Linse : Ewald summation and reaction field methods for potentials with atomic charges, dipoles, and polarizabilities. *The Journal of Chemical Physics*, 112(14):6152, 2000.
- [110] A. Aguado et P. A. Madden : Ewald summation of electrostatic multipole interactions up to the quadrupolar level. *The Journal of Chemical Physics*, 119(14):7471–7483, 2003.
- [111] T. Laino et J. Hutter : Notes on “Ewald summation of electrostatic multipole interactions up to quadrupolar level” [*J. Chem. Phys.* 119, 7471 (2003)]. *The Journal of Chemical Physics*, 129(7):074102–074102–4, 2008.
- [112] J. Stenhammar, M. Trulsson et P. Linse : Some comments and corrections regarding the calculation of electrostatic potential derivatives using the Ewald summation technique. *The Journal of Chemical Physics*, 134(22):224104–224104–5, 2011.
- [113] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti et H. J. Berendsen : Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints : molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, 23(3):327–341, 1977.
- [114] G. Ciccotti, M. Ferrario et J.-P. Ryckaert : Molecular dynamics of rigid systems in cartesian coordinates A general formulation. *Molecular Physics*, 47(6):1253–1264, 1982.
- [115] CP2K developers group : www.cp2k.org.
- [116] R. Sternheimer : On Nuclear Quadrupole Moments. *Physical Review*, 84(2):244–253, 1951.
- [117] A. D. Buckingham : Nuclear quadrupole coupling in ionic molecules. *Transactions of the Faraday Society*, 58(0):1277–1283, 1962.
- [118] P. Calandra, C. Domene, P. W. Fowler et P. A. Madden : Nuclear Quadrupole Coupling of ^{17}O and ^{33}S in Ionic Solids : Invalidation of the Sternheimer Model by Short-Range Corrections. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(40):10342–10348, 2002.
- [119] P. Fowler : Hyperpolarisation effects on the electric field gradient at a nucleus. *Chemical Physics Letters*, 156(5):494–500, 1989.
- [120] S. Vyas, C. J. Hernandez et M. P. Augustine : Ordering of alkali halide salts dissolved in bacteriophage Pf1 solutions : A nuclear magnetic resonance study. *The Journal of Chemical Physics*, 116(16):7109–7115, 2002.
- [121] R. M. Sternheimer : Quadrupole Antishielding Factors of Ions. *Physical Review*, 132(4):491–500, 1969.

- [122] R. M. Sternheimer : Shielding and Antishielding Effects for Various Ions and Atomic Systems. *Physical Review*, 146(1):140–160, 1966.
- [123] R. M. Sternheimer et H. M. Foley : Nuclear Quadrupole Coupling in Polar Molecules. *Physical Review*, 102(3):731–732, 1956.
- [124] P. Hohenberg et W. Kohn : Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B):B864, 1964.
- [125] W. Kohn et L. J. Sham : Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [126] C. Kittel : *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley, 1958.
- [127] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo et others : QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(39):395502, 2009.
- [128] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof : Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865, 1996.
- [129] A. Dal Corso : Pseudopotentials periodic table : From H to Pu. *Computational Materials Science*, 95:337–350, 2014.
- [130] C. G. Van de Walle et P. E. Blöchl : First-principles calculations of hyperfine parameters. *Physical Review B*, 47(8):4244, 1993.
- [131] P. E. Blöchl : Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24):17953, 1994.
- [132] T. Charpentier : The PAW/GIPAW approach for computing NMR parameters : A new dimension added to NMR study of solids. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 40(1):1–20, 2011.
- [133] H. M. Petrilli, P. E. Blöchl, P. Blaha et K. Schwarz : Electric-field-gradient calculations using the projector augmented wave method. *Physical Review B*, 57(23):14690–14697, 1998.
- [134] C. Bonhomme, C. Gervais, F. Babonneau, C. Coelho, F. Pourpoint, T. Azaïs, S. E. Ashbrook, J. M. Griffin, J. R. Yates, F. Mauri et C. J. Pickard : First-Principles Calculation of NMR Parameters Using the Gauge Including Projector Augmented Wave Method : A Chemist’s Point of View. *Chemical Reviews*, 112(11):5733–5779, 2012.
- [135] G. Kresse et J. Hafner : *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1):558–561, 1993.
- [136] G. Kresse et J. Hafner : Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 49(20):14251, 1994.
- [137] G. Kresse et J. Furthmüller : Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1):15–50, 1996.
- [138] G. Kresse et J. Furthmüller : Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16):11169, 1996.

- [139] G. Kresse et D. Joubert : From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3):1758, 1999.
- [140] H. G. Hertz, R. Tutsch et H. Versmold : Molecular motion and structure around the hydrated ions Li^+ and Al^{3+} . *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 75(11):1177–1191, 1971.
- [141] V. Chizhik, I. Podkorytov, A. Kaikkonen et V. Mikhailov : A Study of Solvation-Shell Symmetry in Electrolyte Solutions Using Quadrupolar NMR Relaxation of the Nuclei of Monoatomic Ions. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 123(1):1–6, 1996.
- [142] M. Eisenstadt : Nuclear Magnetic Relaxation in Ionic Solution. I. Relaxation of ^{23}Na in Aqueous Solutions of NaCl and NaClO_4 . *The Journal of Chemical Physics*, 44(4):1407.
- [143] C. Deverell : Nuclear magnetic shielding of hydrated alkali and halide ions in aqueous solution. *Molecular Physics*, 16(5):491–500, 1969.
- [144] H. Weingärtner et H. G. Hertz : Magnetic Relaxation by Quadrupolar Interaction of Ionic Nuclei in Non-Aqueous Electrolyte Solutions. Part I. Limiting Values for Infinite Dilution. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 81(12):1204–1221, 1977.
- [145] H. G. Hertz, M. Holz, G. Keller, H. Versmold et C. Yoon : Fluoride-Fluoride Association in Aqueous Solution from ^{19}F Nuclear Magnetic Relaxation Data. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 78(5):493–509, 1974.
- [146] R. Struis, J. De Bleijser et J. C. Leyte : Magnesium-25 ($2+$) and chloride-35 quadrupolar relaxation in aqueous magnesium chloride solutions at 25. degree. C. 1. Limiting behavior for infinite dilution. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(23):7932–7942, 1989.
- [147] H. G. Hertz, M. Holz, R. Klute, G. Stalidis et H. Versmold : ^{135}Cl , ^{81}Br , and ^{127}I Nuclear Magnetic Relaxation in Aqueous Solutions of Alkali Halides. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 78(1):34–35, 1974.
- [148] F. W. Wehrli : ^{133}Cs spin-lattice relaxation ; mechanism and effect of crown ether complexation. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 25(3):575–580, 1977.
- [149] A. Sacco, M. Holz et H. G. Hertz : Square-root concentration dependence of nuclear magnetic relaxation rates in strong electrolyte solutions. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 65(1):82–88, 1985.
- [150] D. E. Woessner : NMR relaxation of spin- $3/2$ nuclei : Effects of structure, order, and dynamics in aqueous heterogeneous systems. *Concepts in Magnetic Resonance*, 13(5):294–325, 2001.
- [151] J.-F. Dufrière, M. Jardat, P. Turq et B. Bagchi : Electrostatic Relaxation and Hydrodynamic Interactions for Self-Diffusion of Ions in Electrolyte Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(33):10264–10271, août 2008.
- [152] S.-B. Liu, J. Stebbins, E. Schneider et A. Pines : Diffusive motion in alkali silicate melts : An NMR study at high temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(2):527–538, 1988.

- [153] H. K. Shin, C. Kim, P. Talkner et E. K. Lee : Brownian motion from molecular dynamics. *Chemical Physics*, 375(2–3):316–326, 2010.
- [154] G. Rickayzen, A. C. Brańka, S. Pieprzyk et D. M. Heyes : Single particle force distributions in simple fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 137(9):094505, 2012.
- [155] B. Dünweg et K. Kremer : Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution. *The Journal of Chemical Physics*, 99(9):6983–6997, 1993.
- [156] P. Español et I. Zúñiga : Force autocorrelation function in Brownian motion theory. *The Journal of Chemical Physics*, 98(1):574–580, 1993.
- [157] B. Bagchi : A molecular explanation of the transition from viscous to hopping mechanism of mass transport in the supercooled liquid near the glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 101(11):9946–9955, 1994.
- [158] G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J. Coey, J.-P. Rebouillat et A. Liénard : Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids. 1981.
- [159] F. Vasconcelos, S. Cristol, J.-F. Paul, L. Delevoye, F. Mauri, T. Charpentier et G. L. Caër : Extended Czjzek model applied to NMR parameter distributions in sodium metaphosphate glass. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(25):255402, 2013.
- [160] P. L. Geissler et D. Chandler : Importance sampling and theory of nonequilibrium solvation dynamics in water. *The Journal of Chemical Physics*, 113(21):9759–9765, 2000.
- [161] B. Reischl, J. Köfinger et C. Dellago : The statistics of electric field fluctuations in liquid water. *Molecular Physics*, 107(4-6):495–502, 2009.
- [162] B. Sellner, M. Valiev et S. M. Kathmann : Charge and Electric Field Fluctuations in Aqueous NaCl Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013.
- [163] R. W. Impey, P. A. Madden et I. R. McDonald : Hydration and mobility of ions in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(25):5071–5083, 1983.
- [164] D. Laage et J. T. Hynes : On the Residence Time for Water in a Solute Hydration Shell : Application to Aqueous Halide Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(26):7697–7701, 2008.
- [165] V. Marry, B. Rotenberg et P. Turq : Structure and dynamics of water at a clay surface from molecular dynamics simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(32):4802–4813, 2008.
- [166] A. Chandra et B. Bagchi : Molecular theory of solvation and solvation dynamics of a classical ion in a dipolar liquid. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(19):6996–7003, 1989.
- [167] D. Chandler : Gaussian field model of fluids with an application to polymeric fluids. *Physical Review E*, 48(4):2898, 1993.
- [168] A. Chandra et B. Bagchi : Exotic dielectric behavior of polar liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 91(5):3056–3060, 1989.
- [169] A. Chandra et B. Bagchi : Microscopic free energy functional for polarization fluctuations : Generalization of Marcus–Felderhof expression. *The Journal of Chemical Physics*, 94(3):2258–2261, 1991.

- [170] R. H. Boyd : Extension of Stokes' Law for Ionic Motion to Include the Effect of Dielectric Relaxation. *The Journal of Chemical Physics*, 35(4):1281–1283, 1961.
- [171] R. Zwanzig : Dielectric Friction on a Moving Ion. *The Journal of Chemical Physics*, 38(7):1603–1605, 1963.
- [172] R. H. Boyd : Erratum and Comment : “The Extension of Stokes' Law of Ionic Motion to Include the Effect of Dielectric Relaxation”. *The Journal of Chemical Physics*, 39(9):2376–2376, 1963.
- [173] R. Zwanzig : Dielectric Friction on a Moving Ion. II. Revised Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 52(7):3625–3628, 1970.
- [174] J. Hubbard et L. Onsager : Dielectric dispersion and dielectric friction in electrolyte solutions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 67(11):4850–4857, 1977.
- [175] J. B. Hubbard : Dielectric dispersion and dielectric friction in electrolyte solutions. II. *The Journal of Chemical Physics*, 68(4):1649–1664, 1978.
- [176] J.-H. Chen et S. A. Adelman : Macroscopic model for solvated ion dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4):2819–2831, 1980.
- [177] B. Bagchi et B. Jana : Solvation dynamics in dipolar liquids. *Chemical Society Reviews*, 39(6):1936–1954, 2010.
- [178] A. Chandra et B. Bagchi : A molecular theory of collective orientational relaxation in pure and binary dipolar liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 91(3):1829–1842, 1989.
- [179] X. Song et D. Chandler : Dielectric solvation dynamics of molecules of arbitrary shape and charge distribution. *The Journal of Chemical Physics*, 108(6):2594–2600, 1998.
- [180] B. Bagchi et A. Chandra : Ultrafast solvation dynamics : Molecular explanation of computer simulation results in a simple dipolar solvent. *The Journal of Chemical Physics*, 97(7):5126–5131, 1992.
- [181] S. Roy et B. Bagchi : Ultrafast underdamped solvation : Agreement between computer simulation and various theories of solvation dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 99(2):1310–1319, 1993.
- [182] S. Roy, S. Komath et B. Bagchi : Molecular theory of ultrafast solvation in liquid acetonitrile. *The Journal of Chemical Physics*, 99(4):3139–3142, 1993.
- [183] S. Roy et B. Bagchi : Solvation dynamics in liquid water. A novel interplay between librational and diffusive modes. *The Journal of Chemical Physics*, 99(12):9938–9943, 1993.
- [184] N. Nandi, S. Roy et B. Bagchi : Ultrafast solvation dynamics in water : Isotope effects and comparison with experimental results. *The Journal of Chemical Physics*, 102(3):1390–1397, 1995.
- [185] B. Bagchi et R. Biswas : Ionic Mobility and Ultrafast Solvation : Control of a Slow Phenomenon by Fast Dynamics. *Accounts of Chemical Research*, 31(4):181–187, 1998.
- [186] S. A. Egorov, R. A. Denny et D. R. Reichman : On the multiple time scales in solvation dynamics : A mode-coupling theory approach. *The Journal of Chemical Physics*, 116(12):5080, 2002.

- [187] K. Nishiyama, T. Yamaguchi et F. Hirata : Solvation Dynamics in Polar Solvents Studied by Means of RISM/Mode-Coupling Theory. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(9):2800–2804, 2009.
- [188] M. Maroncelli : Computer simulations of solvation dynamics in acetonitrile. *The Journal of Chemical Physics*, 94(3):2084–2103, 1991.
- [189] R. Jimenez, G. R. Fleming, P. V. Kumar et M. Maroncelli : Femtosecond solvation dynamics of water. , *Published online : 09 June 1994 ; | doi :10.1038/369471a0*, 369(6480):471–473, 1994.
- [190] M. Maroncelli, J. MacInnis et G. R. Fleming : Polar solvent dynamics and electron-transfer reactions. *Science*, 243(4899):1674–1681, 1989.
- [191] A. Chandra et B. Bagchi : Force constants of solvent polarization fluctuations : Softening at intermediate wave vectors. *The Journal of Chemical Physics*, 91(11):7181–7186, 1989.
- [192] A. Chandra et B. Bagchi : Ion conductance in electrolyte solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 110(20):10024–10034, 1999.
- [193] A. Chandra et B. Bagchi : Microscopic expression for frequency and wave vector dependent dielectric constant of a dipolar liquid. *The Journal of Chemical Physics*, 90(3):1832–1840, 1989.
- [194] B. Bagchi : Microscopic expression for dielectric friction on a moving ion. *The Journal of Chemical Physics*, 95(1):467–478, 1991.
- [195] B. Bagchi : Microscopic derivation of the Hubbard–Onsager–Zwanzig expression of limiting ionic conductivity. *The Journal of Chemical Physics*, 109(10):3989–3993, 1998.
- [196] R. Biswas, S. Roy et B. Bagchi : Anomalous Ion Diffusion in Dense Dipolar Liquids. *Physical Review Letters*, 75(6):1098–1101, 1995.
- [197] R. Biswas et B. Bagchi : Self-Consistent Microscopic Treatment of the Effects of Self-Motion of the Probe on Ionic and Dipolar Solvation Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(10):4261–4268, 1996.
- [198] X. Song, D. Chandler et R. A. Marcus : Gaussian field model of dielectric solvation dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(29):11954–11959, 1996.
- [199] P. Varilly, A. J. Patel et D. Chandler : An improved coarse-grained model of solvation and the hydrophobic effect. *The Journal of Chemical Physics*, 134(7):074109, 2011.
- [200] S.-H. Chong et F. Hirata : Dynamics of solvated ion in polar liquids : An interaction-site-model description. *The Journal of Chemical Physics*, 108(17):7339–7349, 1998.
- [201] S.-H. Chong et F. Hirata : Interaction-site-model description of collective excitations in classical molecular fluids. *Physical Review E*, 57(2):1691, 1998.
- [202] S.-H. Chong et F. Hirata : Interaction-site representation for collective excitations in diatomic dipolar liquid. *Journal of Molecular Liquids*, 77(1–3):105–120, 1998.
- [203] S.-H. Chong et F. Hirata : Mode-coupling theory for molecular liquids based on the interaction-site model. *Physical Review E*, 57(2):1691, 1998.
- [204] S.-H. Chong et F. Hirata : Time-correlation functions in molecular liquids studied by the mode-coupling theory based on the interaction-site model. *Physical Review E*, 58(6):7296, 1998.

-
- [205] S.-H. Chong et F. Hirata : Dynamics of ions in liquid water : An interaction-site-model description. *The Journal of Chemical Physics*, 111(8):3654–3667, 1999.
- [206] D. R. Reichman et P. Charbonneau : Mode-coupling theory. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, 2005(05):P05013, 2005.
- [207] J.-P. Boon et S. Yip : *Molecular hydrodynamics*. Dover Publications, New York, 1991.
- [208] G. Monaco, A. Cunsolo, G. Ruocco et F. Sette : Viscoelastic behavior of water in the terahertz-frequency range : an inelastic X-ray scattering study. *Physical Review E*, 60(5):5505, 1999.

Résumé : L'interprétation des expériences de relaxométrie RMN nécessite une modélisation précise des interactions entre le noyau étudié et son environnement. Pour un noyau quadripolaire, l'interaction entre le gradient du champ électrique (EFG) émis par l'environnement avec le quadripôle électrostatique du noyau est prépondérante. Notre travail a porté sur le développement du calcul des temps de relaxation RMN pour ces noyaux par simulation moléculaire. Nous nous sommes intéressés à la relaxation d'ions mono-atomiques en phase condensée à travers deux systèmes simples et réalistes : des solutions aqueuses d'électrolytes et des verres de silicate de sodium. L'EFG dû aux électrons de l'ion est obtenu en calculant la réponse du nuage électronique grâce à des calculs quantiques combinés à une récente méthode pour reconstruire la contribution des électrons de cœur. L'EFG dû à l'environnement est obtenu à partir d'une simulation moléculaire où les interactions sont décrites par un champ de force polarisable nouvellement développé. Les temps de relaxation obtenus en combinant ces deux contributions reproduisent correctement les résultats expérimentaux. Les simulations moléculaires nous permettent aussi d'extraire les mécanismes microscopiques. Pour les ions dans l'eau à dilution infinie, nous avons étudié les propriétés statistiques et dynamiques des fluctuations de l'EFG. Nous avons montré en particulier le rôle fondamental des fluctuations de densité de l'eau dans la première sphère de solvation de l'ion. Cette thèse ouvre la voie à une meilleure compréhension des processus de relaxation RMN des ions mono-atomiques quadripolaires dans des systèmes simples ou complexes.

Mots clés : relaxométrie RMN, simulation moléculaire, calcul tout-électron, électrolytes, silicates, solvation.

Modeling of NMR relaxometry for monoatomic and quadrupolar ions in condensed matter.

Abstract : Interpreting NMR relaxometry experiments requires an accurate modeling of interactions between the nucleus under study and its environment. For a quadrupolar nucleus, the interaction between the electric field gradient (EFG) arising from the environment and the electrostatic quadrupole of the nucleus is preponderant. The present work deals with a new method to compute NMR relaxation times for such nuclei with molecular simulations. We consider the relaxation of monoatomic ions in condensed matter through two simple and realistic systems : aqueous electrolytes and sodosilicate glasses. The EFG due to electrons around the ion is obtained by computing the electronic response with quantum calculation combined with a new method to obtain the contribution of core electrons. The EFG due to the environment is obtained from a molecular simulation where interactions are described using a recently developed polarisable force field. NMR relaxation times obtained by combining both these contributions compare well with experimental data. Molecular simulations allow us to highlight the microscopic mechanisms. For ions in water at infinite dilution, we studied the statistical and dynamical properties of EFG fluctuations. We notably demonstrated the primary role of water density fluctuations in the first solvation shell around the ion. This thesis opens the way for a better understanding of the mechanism behind the NMR relaxation of monoatomic and quadrupolar ions in simple and complex systems.

Keywords : NMR relaxometry, molecular simulation, all-electron calculation, electrolytes, silicates, solvation.