



HAL
open science

Développement d'une nouvelle approche pour la modélisation structurale de verres boratés : combiner Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et Dynamique Moléculaire

Erwan Chesneau

► **To cite this version:**

Erwan Chesneau. Développement d'une nouvelle approche pour la modélisation structurale de verres boratés : combiner Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et Dynamique Moléculaire. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Saclay (COMUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLV058 . tel-02443654

HAL Id: tel-02443654

<https://theses.hal.science/tel-02443654>

Submitted on 17 Jan 2020

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.

Développement d'une nouvelle approche pour la modélisation structurale de verres boratés: combinaison de Résonance Magnétique Nucléaire et Dynamique Moléculaire

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université de Versailles-St-Quentin-en-Yvelines

École doctorale n°573 : approches interdisciplinaires, fondements,
applications et innovation (Interfaces)
Spécialité de doctorat: Physique

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 26 septembre 2019, par

Mr Erwan CHESNEAU

Composition du Jury :

| | |
|---|--------------------|
| M. Laurent Cormier Directeur de recherche, Université Sorbonne (– IMPMC) | Président |
| M. Franck Fayon Directeur de recherche, CNRS (– CEMHTI) | Rapporteur |
| Mme Simona Ispas Maître de conférences, Université de Montpellier (– L2C) | Rapporteur |
| Mme Charlotte Martineau-Corcus Maître de conférences, UVSQ (– ILV) | Examineur |
| M. Jean-Marc Delaye Ingénieur de recherche, CEA Marcoule (– LCLT) | Examineur |
| M. Thibault Charpentier Ingénieur de recherche, CEA Paris-Saclay (– NIMBE) | Directeur de thèse |
| M. Daniel Caurant Chargé de recherche, Chimie ParisTech (– IRCP) | Invité |



Remerciements

Ce manuscrit résume l'ensemble de mes travaux de thèse. En plus d'être le résultat d'un long travail de recherches et de réflexions, cette thèse résulte bien évidemment également de nombreuses rencontres aboutissant à tout autant de discussions plus enrichissantes les unes que les autres.

J'ai été accueilli durant ces trois années au LSDRM, laboratoire du NIMBE, de ce fait je remercie chaleureusement Serge Palacin et Patrick Berthault de m'avoir intégré dans leurs équipes ainsi que pour le suivi régulier de mes travaux.

Mes remerciements les plus sincères vont à Thibault Charpentier pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse sous son encadrement, mais surtout son soutien, sa confiance, son aide et son expertise de tous les instants. J'espère avoir été à la hauteur des attentes, et je te remercie de m'avoir transmis une partie de tes nombreuses connaissances. Ce fut un réel plaisir de travailler avec toi durant ces trois ans, mais je suis persuadé que nous nous recroiserons soit autour d'un spectro, lors d'un congrès ou encore sur une planche de paddle !

Je suis très reconnaissant envers Franck Fayon, Simona Ispas, Charlotte Martineau, Jean-Marc Delaye, Laurent Cormier et Daniel Caurant d'avoir accepté d'évaluer mon travail en prenant part à mon jury de thèse. Je les remercie pour leurs remarques ainsi que pour les discussions constructives que l'on a pu avoir durant la soutenance. Je remercie tout particulièrement Franck Fayon et Simona Ispas, mes deux rapporteurs, pour la lecture minutieuse de mon travail, pour les remarques pertinentes ainsi que pour les suggestions d'améliorations. Je tiens également encore une fois à remercier Franck Fayon d'avoir en plus accepté de prendre part à mon comité de suivi, ce qui m'a permis d'avoir un avis extérieur avisé et de nombreuses discussions scientifiques très intéressantes.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes avec qui j'ai collaboré durant ces trois ans. Merci à Laurent Cormier pour les données neutrons et aux diverses discussions sur ces expériences, à Odile Majérus pour m'avoir permis de faire du Raman sur mes verres mais aussi de m'avoir expliqué son fonctionnement, à Rodolphe Pollet pour le temps passé aux simulations avec CPMD. Plus particulièrement je remercie Daniel Caurant

pour sa collaboration importante dans mes travaux et le temps que tu as consacré à la synthèse de mes échantillons, aux différentes analyses réalisées mais également pour ta disponibilité.

Bien évidemment ma profonde gratitude va à l'ensemble du LSDRM pour l'accueil qui m'a été réservé durant ces trois ans. Votre bonne humeur et les bons moments passés au laboratoire m'ont permis de venir avec le sourire tous les jours (ou presque !). Je vous remercie pour votre soutien et le temps que vous m'avez consacré. Plus particulièrement je remercie Mélanie Moskura pour son aide infallible, ses nombreuses astuces pour me faciliter la vie et son aide pour résoudre tous les petits problèmes que l'on rencontre au quotidien. Merci pour ton temps et ton aide quand je devais courir après le temps mais aussi pour les nombreuses discussions, scientifiques ou non, que l'on a pu avoir.

Je remercie également toutes les personnes avec qui je partageais mes journées, les repas et les pauses café. Merci à Alan Wong, (mon premier partenaire café !) mais ensuite aussi à Cova Lucas Torres Perez et Ziad Chaker, mes colloc' de bureau pour la bonne humeur que vous avez fait régner. Ce fut agréable d'apprendre de vos connaissances dans différents domaines mais aussi tout simplement de discuter autour d'un café. Ce sera un grand plaisir de vous recroiser dans le futur. Je remercie également toutes les personnes qui ont eu partagé notre bureau pour des périodes plus ou moins longues. Je pense notamment à Adriana, Federica et Marco. Ce fut très agréable de partager des moments avec vous. J'espère que j'ai réussi à vous aider dans vos travaux et dans votre apprentissage de la RMN !

Je ne peux pas oublier également Gregory Tricot et Sylvain Cristol, mes deux encadrants de stages de Master, pour leurs formations à la RMN et à la modélisation des verres. Votre patience et votre pédagogie m'a permis d'aborder cette thèse avec les bases nécessaires. Je vous remercie également de prendre régulièrement des nouvelles et de répondre positivement à mes sollicitations.

Tout naturellement, mes plus profonds remerciements vont à ma famille et mes proches pour avoir cru en moi depuis toutes ces années, mais aussi pour votre soutien, cela me touche beaucoup. Merci à mes parents d'avoir toujours été présents pour moi, de m'avoir supporté et d'avoir fait tout ce qu'il fallait pour que j'en arrive là. Promis maintenant

j'arrête les études ! Merci également à mon frère Nathan, ma sœur Mélodie et mon beau-frère Vincent de s'être toujours intéresser à ce que je faisais, même si vous n'y compreniez pas grand-chose ! Mais surtout pour votre bonne humeur et les supers moments que l'on a passés. Merci de toujours me mettre à disposition votre canapé lors de mes retours aux sources lilloises !

Bien évidemment je remercie mes amis de toujours, Bryan et Margaux, pour n'avoir jamais douté de moi, pour leurs soutiens, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma thèse et pour les nombreux fous rires que vous m'avez procurés. Merci également pour l'organisation de vacances dans les moments où je n'avais pas du tout le temps de m'y consacrer !

Enfin, je remercie la personne qui a partagé ma vie durant ces années, Mounia. Merci d'avoir été à mes côtés tous les jours, de m'avoir encouragé et soutenu. Merci pour ta bonne humeur, pour m'avoir diverti quand tu savais que je pouvais prendre le temps, mais aussi de savoir quand je devais travailler. Merci de t'être très bien occupé de moi durant ma période de rédaction et de m'avoir supporté durant ces longs mois.

Pour finir je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai oubliées dans ces remerciements, je suis sûr que vous avez joué également un rôle très important dans la réussite de ma thèse !

Table des matières

| | |
|---|----|
| Remerciements | 1 |
| Table des matières | 5 |
| Introduction générale | 11 |
| Chapitre I : Généralités sur les verres | 15 |
| I. Généralités sur les verres..... | 17 |
| I.1. Généralités..... | 17 |
| I.2. Propriétés | 17 |
| I.2.1. Température de transition vitreuse | 18 |
| I.3. Rôles des oxydes..... | 20 |
| I.3.1. Oxydes formateurs | 20 |
| I.3.2. Oxydes modificateurs | 20 |
| I.3.3. Oxydes intermédiaires..... | 21 |
| I.4. Structures | 21 |
| I.4.1. L'ordre à longue distance | 22 |
| I.4.2. L'ordre à courte distance..... | 22 |
| I.4.3. L'ordre à moyenne distance | 23 |
| I.5. Analyse structurale des verres | 23 |
| I.5.1. Techniques expérimentales..... | 24 |
| I.5.2. Modélisation atomistique..... | 25 |
| I.6. Les verres de borates..... | 26 |
| I.6.1. Structure | 26 |
| I.6.2. Propriétés | 27 |
| I.6.3. Applications | 27 |
| I.6.4. Synthèse..... | 28 |
| Chapitre II : Approches expérimentales et numériques | 31 |

| | | |
|-----------------------|--|------------|
| II. | Approches expérimentales et numériques..... | 33 |
| II.1. | La résonance magnétique nucléaire..... | 33 |
| II.1.1. | Généralités de la RMN..... | 33 |
| II.1.2. | Les interactions en RMN..... | 36 |
| II.1.3. | La RMN du solide haute-résolution..... | 44 |
| II.1.4. | Impact du désordre structural dans les verres..... | 46 |
| II.1.5. | Les séquences utilisées..... | 51 |
| II.1.6. | Simulation des spectres RMN..... | 64 |
| II.2. | Méthodes de modélisation..... | 66 |
| II.2.1. | La dynamique moléculaire..... | 66 |
| II.2.2. | L'optimisation de géométrie par DFT..... | 78 |
| II.2.3. | Calcul des paramètres RMN..... | 79 |
| II.2.4. | Les verres de borates : création de structures par DM..... | 82 |
| II.2.5. | Les verres de borates : calculs GIPAW..... | 89 |
| II.3. | Reverse Monte Carlo..... | 92 |
| II.3.1. | Principe général..... | 92 |
| II.3.2. | Code et logiciel utilisés..... | 93 |
| II.3.3. | Version Hybride du Reverse Monte Carlo..... | 96 |
| II.3.4. | Introduction d'une température effective..... | 97 |
| II.3.5. | Diffraction des neutrons..... | 99 |
| II.3.6. | Simulation de la diffraction des neutrons..... | 103 |
| II.3.7. | Optimisation des déplacements maximum..... | 105 |
| Chapitre III : | Les verres de borates de sodium..... | 107 |
| III. | Les verres de borates de sodium..... | 109 |
| III.1. | Introduction et étude bibliographique..... | 111 |
| III.2. | Spectroscopie RMN..... | 114 |

| | | |
|----------------------|--|------------|
| III.2.1. | Bore-11 | 114 |
| III.2.2. | Sodium-23..... | 122 |
| III.3. | Dynamique Moléculaire..... | 125 |
| III.3.1. | Généralités..... | 125 |
| III.3.2. | Environnement du bore..... | 127 |
| III.3.3. | Environnement du sodium | 131 |
| III.3.4. | Analyse des charges..... | 132 |
| III.4. | Les calculs MD-GIPAW | 138 |
| III.4.1. | RMN du bore-11 | 138 |
| III.4.2. | RMN du sodium-23..... | 142 |
| III.5. | Modélisation des spectres RMN | 146 |
| III.5.1. | Bore-11 | 146 |
| III.5.2. | Sodium-23..... | 151 |
| III.6. | Expérience REDOR | 155 |
| III.7. | Relation structure-propriétés | 157 |
| III.8. | Conclusion..... | 160 |
| Chapitre IV : | Les verres d'aluminoborates de lanthane | 163 |
| IV. | Les verres d'aluminoborates de lanthane..... | 165 |
| IV.1. | Introduction et étude bibliographique | 165 |
| IV.2. | Caractérisation structurale expérimentale..... | 170 |
| IV.2.1. | RMN MAS et MQMAS..... | 171 |
| IV.2.2. | Expérience avancée | 185 |
| IV.2.3. | Discussion sur le nombre de liaisons de l'aluminium en fonction de sa coordination. 195 | |
| IV.2.4. | Spectroscopie Raman | 196 |
| IV.3. | Simulations par dynamique moléculaire | 199 |

| | | |
|---------------------|---|------------|
| IV.3.1. | Structure des modèles obtenus | 199 |
| IV.3.2. | Calculs DFT-GIPAW des paramètres RMN..... | 212 |
| IV.4. | Relations structure propriétés | 226 |
| IV.5. | Conclusion..... | 228 |
| Chapitre V : | Simulation par Reverse Monte Carlo | 231 |
| V. | Simulation par Reverse Monte Carlo | 233 |
| V.1. | Introduction et étude bibliographique | 233 |
| V.2. | Généralités sur les simulations RMC | 235 |
| V.3. | Optimisation du poids du potentiel | 238 |
| V.4. | Accord avec les contraintes | 240 |
| V.4.1. | Accord avec les contraintes géométriques | 240 |
| V.4.2. | Facteurs de structure neutron | 241 |
| V.5. | Effet de la relaxation par DFT | 244 |
| V.6. | Etude des paramètres RMN..... | 249 |
| V.7. | Simulation des spectres MQMAS..... | 252 |
| V.7.1. | Le bore-11..... | 252 |
| V.7.2. | L'oxygène-17..... | 254 |
| V.7.3. | L'aluminium-27..... | 255 |
| V.8. | Prédiction du déplacement chimique..... | 256 |
| V.9. | Conclusion..... | 261 |
| | Conclusion générale..... | 263 |
| | Références..... | 269 |
| | Annexes | i |
| | Annexe 1 | iii |
| | Fichier d'entrée des dynamiques moléculaires ab-initio (CP2K) | iii |
| | Annexe 2 | ix |

| | |
|--|-------|
| Exemple de fichier d'entrée des optimisations de géométrie (CP2K) | ix |
| Annexe 3 | xiii |
| Calibration des paramètres GIPAW RMN..... | xiii |
| Annexe 4 | xvi |
| Exemple de fichier d'entrée des calculs GIPAW (VASP)..... | xvi |
| Annexe 5 | xvii |
| Distribution du nombre de coordination du sodium dans les modèles CMD et aiMD | xvii |
| Annexe 6 | xviii |
| Distances moyennes <Na-O> mesurées dans les modèles CMD et aiMD | xviii |
| Annexe 7 | xix |
| Comparaison des forces calculées par CP2K et VASP | xix |
| Annexe 8 | xx |
| Convergence de la force calculée en fonction du cutoff..... | xx |

Introduction générale

Ce travail de thèse, financé par le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA), a pour but le développement d'une nouvelle approche combinant Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et simulations par Dynamique Moléculaire pour résoudre la structure de verres boratés.

Le verre est un matériau connu de l'homme depuis très longtemps. Sa technique de fabrication est connue depuis le III^{ème} millénaire avant J.C [1]. Actuellement, le verre prend une part de plus en plus importante dans notre vie quotidienne. On le retrouve aujourd'hui dans de nombreux objets simples de la vie courante. L'attrait pour le verre est grandissant comme le montre son utilisation croissante dans l'architecture moderne, à l'image du centre de recherche de Saint Gobain à Aubervilliers. De plus, le verre reste un matériau d'avenir grâce aux diverses avancées technologiques qu'il connaît. On peut citer en exemple les fibres optiques permettant une communication toujours plus rapide, mais aussi des vitres autonettoyantes grâce à un revêtement en titane ou encore les vitres photosensibles permettant de réguler la quantité de luminosité les traversant grâce à un verre composite d'oxyde de niobium et de nanocristaux d'indium-étain [2].

L'oxyde de bore est un composé entrant dans la composition d'un très grand nombre de verres comme par exemple le verre Pyrex pour la cuisine, le verre Duran pour la verrerie de laboratoire ou encore le verre R7T7 retenu par la France pour le confinement des déchets nucléaires de haute activité et à vie longue. En effet, cet oxyde a un rôle de fluidifiant et de fondant, permettant de diminuer la température d'élaboration du verre ainsi que sa viscosité, ce qui favorise sa mise en forme. D'un autre côté, l'ajout de l'oxyde B_2O_3 va améliorer la résistance du verre aux chocs thermiques et également sa durabilité chimique. Malgré une utilisation très importante, la compréhension des propriétés d'un point de vue structural des matériaux vitreux reste un enjeu scientifique majeur. Cela est principalement dû à l'absence d'un ordre à longue distance, rendant impossible la résolution de sa structure de manière conventionnelle via l'utilisation de la diffraction des rayons X. Dans ce contexte, il est aujourd'hui établi que la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide apparaît comme une technique de choix pour l'étude structurale des matériaux amorphes. Effectivement, la majorité des oxydes entrant dans la composition des verres ont un isotope

observable par RMN, comme le bore-11, l'aluminium-27, le sodium-23 ou le lanthane-139 (dans le cadre de cette thèse). Certains nécessitent un enrichissement isotopique comme l'oxygène-17. La sensibilité de la RMN à l'ordre à courte distance lui permet de différencier facilement les différentes coordinations des atomes ($\text{AlO}_{4,5,6}$ pour l'aluminium ou $\text{BO}_{3,4}$ pour le bore), ou de distinguer dans certains cas les unités structurales porteuses d'un ou plusieurs oxygènes non pontants. Néanmoins, le désordre structural présent dans les matériaux vitreux dégrade la résolution des spectres ce qui complexifie fortement l'analyse des données RMN. L'utilisation de techniques avancées à deux dimensions est une approche pour répondre à ces difficultés. Toutefois, elle peut parfois se heurter à de sévères difficultés de mise en œuvre.

Afin d'aider à l'analyse des spectres RMN, le recours à des simulations par dynamique moléculaire (DM) combinées à des calculs DFT-GIPAW de paramètres RMN, est une voie prometteuse actuellement en plein développement. En effet, bien qu'il soit parfois difficile de produire des structures répondant parfaitement aux données expérimentales par DM, celle-ci permet une étude systématique de l'empreinte RMN des unités structurales qui constituent le réseau vitreux. De même, la comparaison des valeurs expérimentales des paramètres avec celles obtenues par modélisation permet d'attribuer avec une plus grande certitude les pics de résonances observés. Enfin, cette méthode permet également de corrélérer directement des paramètres géométriques avec les paramètres RMN, facilitant alors la compréhension de l'origine structurale des évolutions de spectres expérimentaux en fonction de la composition des verres étudiés.

L'objectif de cette thèse est dans un premier temps de travailler avec ces deux techniques, RMN et DM, de manière indépendante afin de déterminer les limites de chacune pour l'étude de deux familles de verres de borates : borate de sodium et aluminoborate de lanthane. Dans un second temps, le but est de combiner ces deux techniques afin d'aboutir à une nouvelle approche globale pour la résolution structurale des verres permettant l'obtention des modèles structuraux plus réalistes. Nous avons choisi en particulier de nous focaliser uniquement sur des verres de borates car ils sont connus pour contenir un ordre à moyenne distance (i.e. des anneaux à six atomes). Le bore et le sodium sont en outre des sondes très sensibles en RMN, de même que l'aluminium pour la seconde famille de verre. De plus, le but n'est pas d'améliorer les séquences d'impulsions disponibles dans la

littérature, ni de modéliser des structures parfaites par dynamique moléculaire. De ce fait, le choix a été d'utiliser uniquement des expériences RMN connues et des potentiels empiriques disponibles dans la littérature. Nous avons toutefois mis en œuvre des techniques avancées de RMN (2D) et de simulations par DM ab-initio.

Ce manuscrit se compose de cinq chapitres. Dans un premier temps, les aspects expérimentaux et concepts théoriques nécessaires à la compréhension de cette étude sont rappelés. Ces deux premiers chapitres regroupent les méthodes de synthèses des verres, le détail des différentes expériences RMN utilisées ainsi que les paramètres permettant de les reproduire. Enfin, les méthodes de génération de structures vitreuses par simulation de dynamique moléculaire sont présentées en résumant l'ensemble des paramètres et algorithmes contrôlant les modélisations.

Le troisième chapitre présente l'étude des verres de borates de sodium par dynamique moléculaire et RMN. Ce système a été choisi pour sa simplicité apparente, pouvant être considéré comme un composé modèle. En effet c'est un verre binaire ne contenant qu'un seul oxyde formateur. Ce choix a de multiples objectifs : premièrement il m'a permis de me familiariser avec les techniques mises en œuvre durant ces travaux. Deuxièmement, il a été étudié longuement dans la littérature et donc de nombreuses études structurales sont disponibles afin de confronter nos résultats. Pour finir, la présence d'ordre à moyenne distance dans cette famille de verres est prouvée, ce qui nous permet de faire une étude poussée sur la caractérisation de ces unités par RMN et d'étudier leurs impacts sur les propriétés.

Le quatrième chapitre présente l'étude de verres d'aluminoborates de lanthane. Cette famille de verres a été choisie pour plusieurs raisons. Tout d'abord, l'étude structurale a été amorcée durant une thèse (Hélène Trégouët, 2016) nous permettant d'avoir à disposition des échantillons et premières données expérimentales telles que le facteur de structure mesuré par neutron. Qui plus est, c'est une famille de verres très peu étudiée dans la littérature où les derniers articles publiés remontent aux années 90. De ce fait, les avancées réalisées dans chacun des domaines (RMN, DM) peuvent nous permettre de proposer de nouvelles hypothèses concernant la structure de ces verres. Pour finir, du fait de la présence de l'aluminium dans trois états de coordination (4,5 et 6), cette étude est l'occasion de

discuter du rôle précis de l'aluminium dans le réseau vitreux, ce qui reste une question ouverte.

Le dernier chapitre présentera les premiers résultats obtenus par une méthode de simulation par Reverse Monte Carlo hybride. Cette étude est réalisée sur une seule composition des verres d'aluminoborates de lanthane pour laquelle le plus d'informations expérimentales a été obtenu. Le but est de développer une méthode de modélisation inverse. C'est-à-dire, au contraire de la dynamique moléculaire où l'accord entre modélisation et expérience se fait *a posteriori*, dans ce cas nous voulons créer des modèles ayant comme critère de convergence les données expérimentales. Cette partie s'intéressera principalement à étudier la stabilité des premières structures obtenues ainsi qu'à l'identification d'éventuels problèmes. Dans le même temps, l'effet de la proportion d'anneaux dans la structure sur les spectres RMN sera discuté. Cette étude est toujours en cours actuellement et donc uniquement les résultats finalisés seront présentés dans cette partie.

Chapitre I :

Généralités sur les verres

I. Généralités sur les verres

I.1. Généralités

Plusieurs définitions du verre ont été proposées afin de définir ce matériau. Une première définition datant du XIX^e siècle définit le verre comme un matériau dur, fragile et transparent, à base de silice et de fondants. Cependant cette définition est vite apparue comme étant trop simpliste et ne regroupant pas l'ensemble de la famille des verres. De ce fait, à ce jour la définition de Zarzycki [3] est la plus utilisée. Il définit le verre comme étant un solide non cristallin présentant un phénomène de transition vitreuse. Le verre est un matériau métastable le plus souvent obtenu par trempe d'un liquide. En effet, en ne laissant pas le temps au système de se réorganiser entre la phase liquide et solide, le liquide se fige dans un état métastable amorphe en gardant certaines propriétés du liquide. Cela permet au verre d'avoir très peu de contraintes stœchiométriques d'où la possibilité d'inclure dans sa composition un grand nombre d'éléments tout en ayant une formulation complexe. De ce fait le verre est aujourd'hui un matériau incontournable dans de nombreux secteurs. D'un point de vue industriel, le procédé float a permis de diminuer le prix du verre à vitre tout en améliorant la qualité. Cependant certains verres peuvent avoir une valeur ajoutée importante comme par exemple la fibre optique dans le domaine des télécommunications. Pour autant le verre reste également un champ de recherche important. On peut notamment citer le verre R7T7, la formulation de verre retenue par la France pour le confinement des déchets nucléaires, est encore à ce jour l'objet de nombreuses recherches.

Le verre reste à ce jour un matériau complexe et pour lequel la compréhension des relations entre la structure et les propriétés reste un enjeu scientifique majeur.

I.2. Propriétés

Le verre possède de nombreuses propriétés intéressantes, notamment en optique. De plus comme expliqué dans le paragraphe précédent, il est « facile » de modifier ces propriétés en modifiant la composition du verre.

Par exemple la majorité des verres sont transparents dans le visible et opaques dans l'IR, mais en ajoutant des Terres Rares dans la composition il est possible de les rendre transparents dans l'IR en « déplaçant » la bande d'absorption. De plus il est également

possible d'obtenir des indices de réfraction très intéressants permettant d'utiliser le verre comme moyen de transmission de communications (i.e. la fibre optique). Par ailleurs certains verres ont également d'excellentes propriétés chimiques permettant de résister à des acides forts, des bases dures et même à de la radioactivité.

La modification de la température peut également influencer sur les propriétés du verre. On peut citer en exemple la conduction ionique : à basse température celle-ci sera très faible et le matériau sera donc isolant, mais à haute température, la conductivité ionique augmentera et le verre peut devenir conducteur électrique.

I.2.1. Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse (souvent notée T_g) est l'une des caractéristiques principales d'un verre. Elle correspond à la température de passage de l'état de liquide surfondu à l'état solide amorphe sans présenter de cristallisation. Cette température est dépendante de la vitesse de trempe du verre, et donc de son mode de synthèse : plus la vitesse de trempe est élevée, plus la T_g sera haute et inversement. La Figure I.1 montre l'évolution du volume en fonction de la température. L'évolution de cet observable est comparable à d'autres propriétés physiques comme par exemple l'enthalpie.

D'un point de vue cinétique, la T_g correspond à la température à partir de laquelle les atomes n'ont plus le temps de se réorganiser, donc lorsque la viscosité (de l'ordre de 10^{13} Poise à T_g) devient trop grande, pour laisser le système atteindre l'équilibre de liquide surfondu. A cette température la structure devient solide. De ce fait, bien que l'état vitreux soit un état désordonné hors équilibre thermodynamique, il peut être considéré comme stable.

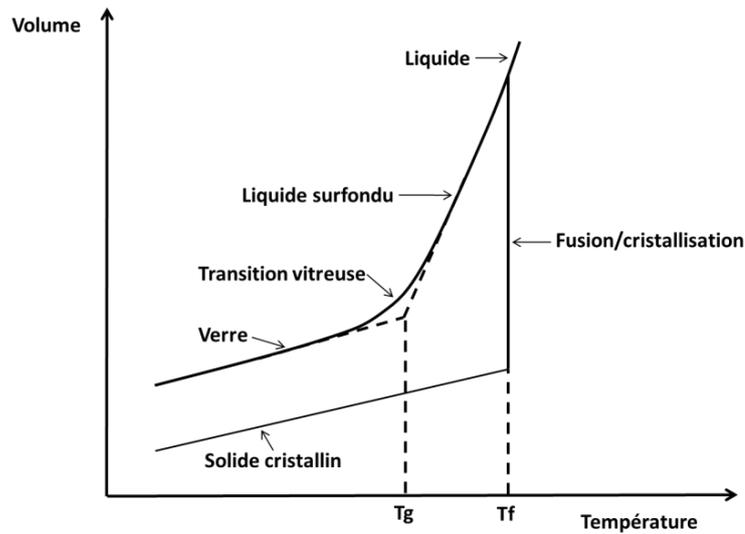


Figure I.1: Evolution du volume (ou de l'enthalpie) en fonction de la température depuis l'état liquide jusqu'au verre [4]

La mesure de la température de transition vitreuse est le plus souvent réalisée par analyse thermique différentielle (ATD). Le principe de cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudiée. C'est une analyse calorimétrique, mettant à profit les effets thermiques, positifs ou négatifs selon les cas, qui accompagnent ces changements.

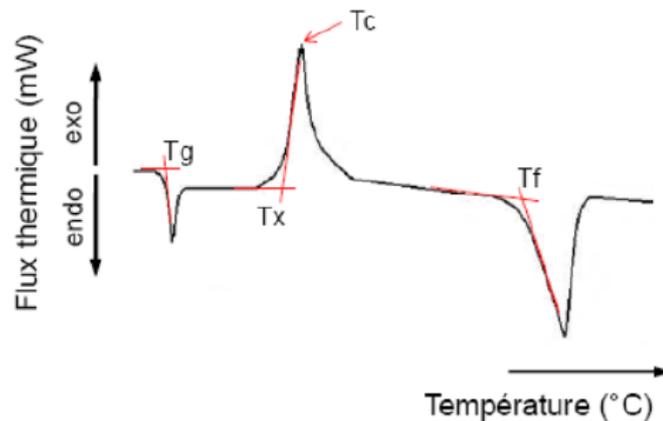


Figure I.2 : Exemple de thermogramme d'un verre [4]

La Figure I.2 représente un exemple de thermogramme classique pouvant être obtenu sur un verre. Le pic de cristallisation est un pic exothermique alors la fusion est un pic endothermique. Il est à noter que ces phénomènes apparaissent uniquement pour des systèmes pouvant former des cristaux. A la différence de la cristallisation et de la fusion, la

température de transition vitreuse est une transformation du second ordre induisant un changement de capacité calorifique. Cette transformation se traduit alors par un événement endothermique mais pas forcément par un pic

I.3. Rôles des oxydes

En 1932 Zachariasen [5] a proposé de classer les oxydes contenus dans les compositions verrières selon 3 groupes : les oxydes formateurs, modificateurs et intermédiaires.

I.3.1. Oxydes formateurs

Les oxydes formateurs de réseau sont les oxydes capables de former un réseau vitreux à eux seuls. Ces éléments ont le plus souvent une coordination assez faible (le plus souvent 4) et forment des liaisons iono-covalentes avec les oxygènes du réseau. Les polyèdres formés se lient entre eux par les sommets, ce qui permet au réseau d'avoir très peu de contraintes géométriques, notamment sur l'angle de liaison. Pour cette raison Zachariasen a nommé ces oxygènes reliant deux tétraèdres oxygènes « pontant » (souvent abrégé BO de l'anglais Bridging Oxygen). Les oxydes formateurs les plus communs sont SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ou GeO_2 .

I.3.2. Oxydes modificateurs

A la différence des formateurs de réseaux, les modificateurs sont les oxydes ne pouvant pas former un réseau vitreux à eux seuls. Ils sont dans la majorité du temps des cations avec un rayon ionique plus important que les cations formateurs de réseaux. Ils ont également un nombre de coordination plus important et ne sont pas liés de manière covalente avec les oxygènes du réseau. Ils peuvent avoir deux rôles différents : soit ils modifient le réseau en créant des oxygènes non pontant en « cassant » une liaison covalente entre un cation formateur et un oxygène ce qui provoquera un affaiblissement du réseau et donc diminuera la température de transition vitreuse par exemple. Soit ils seront compensateurs de charges et compenseront une charge négative d'un polyèdre formateur permettant de le stabiliser. L'exemple le plus connu est la compensation des tétraèdres BO_4 .

Les oxydes Na_2O , K_2O , CaO ou encore La_2O_3 sont des exemples d'oxydes modificateurs. Dans les deux cas, ces oxydes influenceront directement sur la structure et donc les propriétés du verre.

Il est toutefois difficile d'étudier, et donc de conclure sur l'environnement exact des cations modificateurs dans le réseau vitreux. Certains auteurs proposent une répartition aléatoire des liaisons dans le réseau (modèle de Zachariasen-Warren [6]), d'autres suggèrent l'existence de canaux riches en cations, et d'autres zones pauvres (modèle des canaux de Greaves [7]).

I.3.3. Oxydes intermédiaires

Les oxydes intermédiaires sont des oxydes ne pouvant pas se classer dans l'une des deux autres catégories. Cela signifie que leur rôle peut dépendre de la composition ou encore de la coordinance du cation. En prenant l'exemple de l'Aluminium (Al_2O_3), il est généralement admis que le tétraèdre AlO_4 sera plutôt un formateur de réseaux alors qu' AlO_6 sera quant à lui plutôt modificateurs [8], [9]. De ce fait il n'est pas possible de le catégoriser de manière binaire. Les oxydes intermédiaires les plus courants sont Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 .

Dans ces travaux nous étudierons le comportement formateur de certains oxydes tels que B_2O_3 ou Al_2O_3 . Nous parlerons d'oxydes formateurs lorsque le cation présentera une liaison covalente avec les oxygènes du réseau et donc lorsqu'il participe à part entière à la formation de celui-ci. Par opposition, les oxydes modificateurs seront les cations ne présentant pas de liaisons covalentes (donc uniquement des liaisons ioniques) avec les oxygènes.

I.4. Structures

Afin de décrire la structure des matériaux vitreux il est commun de la comparer avec celle de matériaux cristallins.

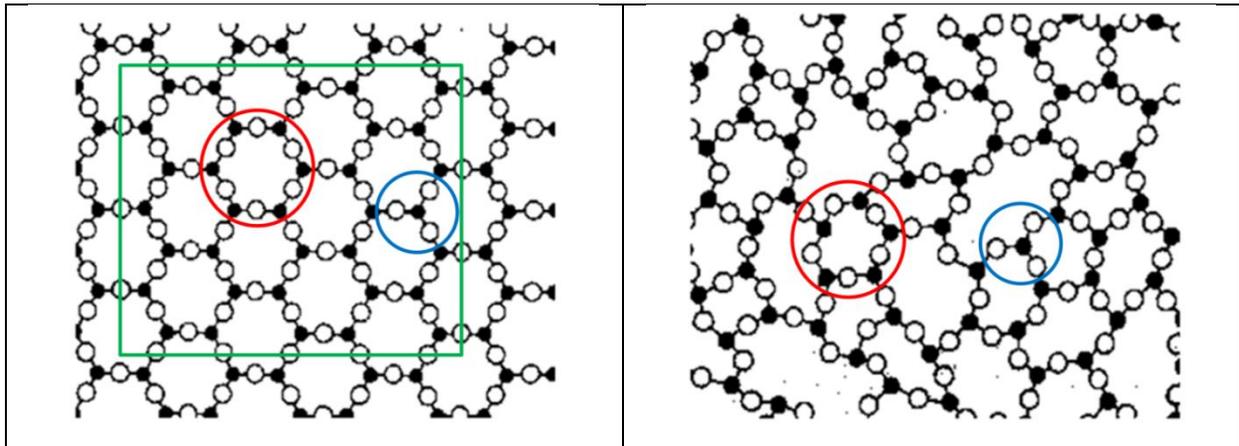


Figure I.3 : schéma comparatif de la structure d'un cristal (gauche) avec un verre (droite)

La Figure I.3 est un schéma comparatif de la structure d'un matériau cristallin avec une structure vitreuse.

I.4.1. L'ordre à longue distance

Comme défini dans la partie I.1, le verre est un matériau amorphe. Cela signifie qu'il ne possède pas d'ordre à longue distance. Cela vient du fait que le verre est, le plus souvent, obtenu par une trempe rapide d'un liquide, qui ne laisse pas le temps au système de se réorganiser complètement. Il se différencie alors des systèmes cristallins en conservant un certain désordre structural.

Ce caractère amorphe se traduit par une distribution des différents paramètres géométriques (i.e. longueurs de liaisons, angles de liaisons, polyèdre de coordination) bien plus importants que dans un cristal. Cela engendre également une complexité accrue de l'analyse structurale des matériaux vitreux qui vient s'ajouter au désordre chimique (en opposition à l'ordre des systèmes cristallins).

I.4.2. L'ordre à courte distance

A la différence de l'ordre à longue distance, les verres possèdent un ordre à courte distance, souvent nommé SRO pour « Short Range Order ». En effet, comme dans les liquides, les distances interatomiques sont suffisamment faibles pour que les atomes interagissent entre eux, ce qui engendre un arrangement à courte distance, c'est-à-dire aux premiers voisins comme schématisé par le cercle bleu sur la Figure I.3. Les verres possèdent

donc un arrangement à courte distance assez semblable à celui que l'on peut observer dans les liquides, à la différence que la distribution de la longueur des liaisons est beaucoup plus faible et plutôt comparable à un état solide.

Cet ordre à courte distance a servi à classer les oxydes en fonction de leur rôle dans la structure comme expliqué dans la partie I.3. Cet ordre est donc caractérisé par des polyèdres de coordinations différentes.

I.4.3. L'ordre à moyenne distance

Les matériaux vitreux se caractérisent également par un ordre à moyenne distance, souvent nommé IRO pour « Intermediate Range Order », plus ou moins présent (ou observé) selon les familles de verres. L'IRO distance correspond à un arrangement compris entre 1 et quelques nanomètres comme représenté par le cercle rouge sur la Figure I.3.

Cet ordre à moyenne distance est très important dans l'analyse structurale des verres puisqu'il est probable que certains phénomènes ou propriétés découlent de la présence de motifs structuraux dans le réseau vitreux. Les verres de borates sont une famille de verres particulièrement connus pour contenir un grand nombre d'unités superstructurales. Durant ces travaux, à travers l'étude structurale des borates, l'ordre à moyenne distance sera particulièrement étudié.

I.5. Analyse structurale des verres

Bien que les méthodes d'analyses structurales utilisées pour les matériaux vitreux soient dans la majorité des cas comparables aux autres matériaux, l'absence de périodicité à longue distance complexifie souvent l'analyse des résultats. Par exemple il est impossible de déterminer la position atomique par diffraction des rayons X puisque le spectre se traduit par un « halo » diffus. Cependant d'autres spectroscopies locales peuvent être mises en œuvre même si l'exploitation des résultats est complexifiée du fait de la distribution spectrale engendrée par le désordre.

I.5.1. Techniques expérimentales

- Les spectroscopies IR et UV-Visible permettent d'observer et d'identifier des sites structuraux responsables de certaines absorptions. Les différentes raies sont le plus souvent identifiées par comparaison avec des composés cristallins de référence.
- La spectroscopie Raman est complémentaire à la spectroscopie IR, mais en se basant sur des règles de sélection différentes. De plus, moins de modes de vibrations sont observables ce qui rend l'analyse des données plus simple pour les verres. Cette technique a par exemple permis d'observer des structures à moyennes distances telles que des anneaux boroxols dans les verres de borates. Cependant la spectroscopie Raman est une technique difficilement quantitative.
- La spectroscopie XANES permet de connaître la coordination des cations. Elle est particulièrement utile pour l'étude de l'environnement des métaux de transition et des éléments lourds au sein du réseau vitreux. Cette technique a par exemple démontré que les cations modificateurs pouvaient, dans certains cas, ne pas être disposés aléatoirement au sein de la structure mais pouvaient former des « canaux ».
- La spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) est une technique complémentaire de la spectroscopie XANES. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la distance entre l'atome excité et ses premiers voisins. Il est également possible de déterminer la nature de ces premiers voisins.
- La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) permet d'observer un grand nombre de noyaux pouvant être modificateurs ou formateurs. L'environnement des noyaux sondés est codé dans le déplacement chimique. Selon l'atome observé le déplacement chimique nous renseignera sur la coordination de l'atome (par exemple 3 ou 4 pour le bore), sur sa connectivité (nombre d'oxygène non pontant sur le silicium par exemple) ou encore de l'ordre à moyenne distance en distinguant par exemple des bores au sein d'unités superstructurales. De ce fait la RMN est une technique de choix pour l'étude structurale des matériaux vitreux. Etant au cœur de nos travaux, nous reviendrons plus en détails sur cette méthode dans la partie II.1.
- L'analyse par diffusion de neutrons ou de rayons X permet d'obtenir des informations sur l'arrangement atomique. Cette technique permet de sonder les distances

interatomiques et principalement ce sont les distances entre premiers voisins qui sont les mieux résolues. Le facteur de structure est fonction du vecteur d'onde Q (\AA^{-1}). La fonction de distribution radiale, qui représente le nombre d'atomes par unité de volume à une distance r est obtenue par transformée de Fourier du facteur de structure expérimentale. Pour des formulations de verres très simples il est donc possible de déterminer par cette méthode la distance moyenne entre deux paires ou encore la coordination d'un élément. Dans certains cas, les seconds voisins sont également bien résolus permettant donc d'obtenir des informations entre seconds voisins telles que des angles de liaisons. Cette technique est donc particulièrement sensible à l'ordre à courte distance mais il est beaucoup plus complexe d'obtenir des informations à longue distance par cette méthode.

I.5.2. Modélisation atomistique

Nous avons vu dans la partie précédente que bien qu'il existe un grand nombre de techniques d'analyses structurales pour les verres, il n'en reste pas moins complexe d'analyser les résultats et de résoudre la structure des matériaux vitreux. C'est pourquoi, afin d'aider l'analyse de ces données expérimentales, il est de plus en plus courant d'effectuer des modélisations atomistiques.

La méthode de modélisation la plus commune est la dynamique moléculaire. Elle consiste à résoudre les équations de mouvement de particules modélisant les atomes au sein d'une boîte de simulation afin de créer un modèle structural. A partir de cette structure, soit il sera possible de prédire des propriétés avec pour objectif de mieux comprendre leurs origines, soit de reproduire des données spectroscopiques afin d'en obtenir une interprétation et une déconvolution.

Une autre approche est la méthode de Monte Carlo inverse. Elle consiste à construire une structure répondant le plus fidèlement possible aux différentes données expérimentales pouvant être calculées rapidement.

L'ensemble de ces méthodes étant au cœur de ces travaux, nous reviendrons plus en détails sur chacune d'entre elles dans la partie II.3.

I.6. Les verres de borates

Durant cette thèse, nous nous sommes intéressés exclusivement aux verres de borates car le bore est un noyau favorable à la RMN pouvant fournir une information riche (noyau quadripolaire). Dans cette partie, les spécificités de cette famille de verre seront détaillées.

I.6.1. Structure

Comme expliqué dans le paragraphe I.3, le bore est le seul élément formateur de réseau pouvant se trouver dans deux coordinations : 3 ou 4. Dans le verre B_2O_3 le bore est uniquement en coordination 3 et sa structure est un enchaînement de triangles plans BO_3 . Cependant, dès qu'un oxyde modificateur est ajouté, le bore se trouve sous deux coordinances et sa structure sera alors formée d'un enchaînement de triangles plans BO_3 et de tétraèdres BO_4 (chargés négativement et donc compensés par un cation modificateur). Le pourcentage d'unités BO_4 sera dépendant de plusieurs paramètres tels que le type d'oxyde modificateur, le pourcentage de la composition de ce dernier mais aussi de la méthode de synthèse du verre (principalement la vitesse de trempe ou pression). [10], [11].

En plus de trouver le bore sous deux coordinations, les verres de borates se caractérisent structurellement par le fait de contenir un grand nombre d'unités dites superstructurales. Dans le cas du verre B_2O_3 celles-ci sont des anneaux boroxols (Figure I.4 a). Cependant dès que la composition est plus complexe, elles sont plus variées : triborates, diborates ou pentaborates (Figure I.4).

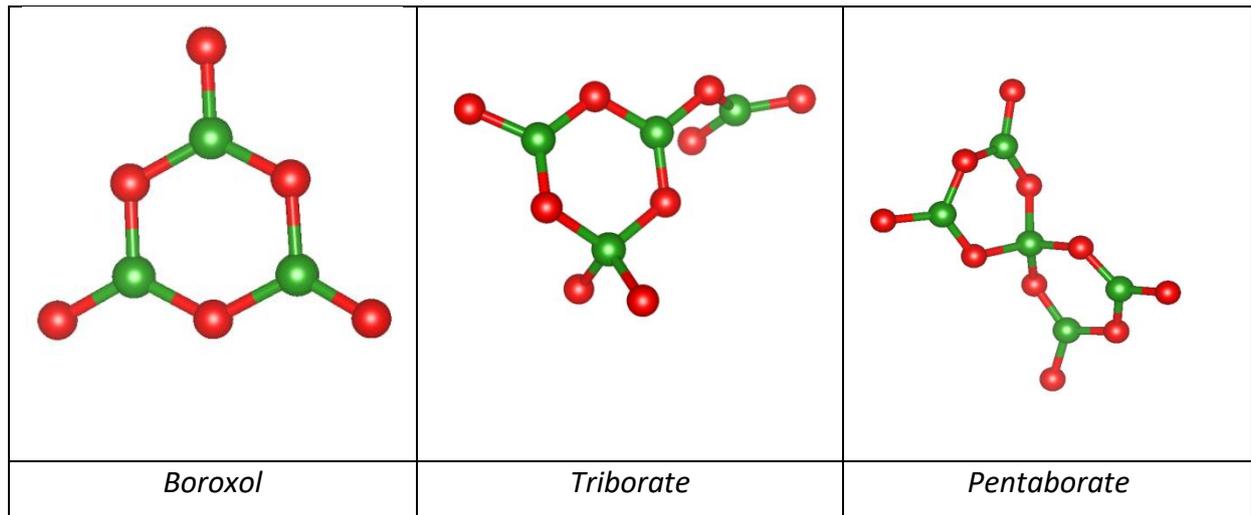


Figure I.4 : Exemple d'unités superstructurales dans les verres de borates

I.6.2. Propriétés

Les verres de borates sont connus pour avoir une température de transition vitreuse généralement plus faible que celle des silicates du fait que le bore se trouve dans une coordination plus faible que le silicium. Cela induit donc un réseau plus faible et donc une température de fusion plus basse. De plus, du fait de la double coordination, l'évolution des propriétés peut être non linéaire en fonction du taux d'oxydes modificateurs. Cela est généralement appelé « anomalie du bore ». Elle s'observe principalement dans les verres de borates binaires (comprenant un seul oxyde modificateur) et semble principalement conduite par le pourcentage d'unité BO_4 au sein de la structure.

Au contraire, les effets des unités superstructurales sur les propriétés ne sont que très peu étudiés, du fait de la complexité à les observer et les quantifier. Ils ont de ce fait longtemps été peu considérés, mais les récents travaux de Vignarooban *et al.* [12] tendent à prouver le rôle important des unités superstructurales sur la non linéarité des propriétés.

I.6.3. Applications

L'oxyde de bore est ajouté dans de nombreuses compositions verrières dans le but d'augmenter par exemple la durabilité chimique, la résistance au choc thermique ou encore pour diminuer la température de fusion. On pourra citer notamment le verre Duran® ou Pyrex. Cependant compte tenu de la diffusion rapide des ions alcalins dans le réseau boraté,

les verres de borates sont très étudiés pour servir d'électrolyte solide dans le domaine des batteries [13]. Récemment il a également été prouvé par Afyon *et al.* que les verres V_2O_5 - Li_2O - B_2O_3 sont des verres prometteurs pour former des cathodes haute capacité de batteries Li-ion rechargeables [14].

I.6.4. Synthèse

La méthode historique et la plus répandue pour la synthèse des matériaux vitreux est la trempe d'un fondu [4], bien que l'on peut citer la méthode sol-gel qui est de plus en plus utilisée dans le domaine des verres bioactif [15] ou afin d'éviter d'utiliser des températures de fusion trop élevée [16]. Par la méthode de trempe, la composition du verre désirée s'obtient lors de la préparation d'un batch en broyant ensemble la quantité nécessaire de chaque précurseur, le plus souvent des nitrates ou des carbonates. Lors de la fusion, les parties nitreuses et carbonatées seront évaporées afin de conserver uniquement les éléments présents dans la matrice vitreuse finale. La température de fusion dépend fortement de la composition du verre ciblé : celle-ci pourra être faible pour des verres de borates binaires (environ 1200°C) mais beaucoup plus élevée pour la silice pur (>1700°C). Il en est de même pour la méthode de trempe, plus un verre aura de facilité à cristalliser, plus la vitesse de trempe devra être importante pour éviter toute réorganisation du réseau.

Les verres de borates de sodium présentés dans cette thèse ont été synthétisés à partir de H_3BO_3 et de Na_2CO_3 dans un creuset Pt/Rh. Un premier palier en température à 600°C pendant 15min a été effectué afin de décarbonater et déshydrater les précurseurs. Le mélange a ensuite été fondu entre 900 et 1000°C entre 20 et 30 min afin d'obtenir un liquide homogène. La trempe est réalisée en plongeant le creuset dans l'eau car le liquide n'est pas assez visqueux pour pouvoir être coulé. Les verres ont été synthétisés avec des teneurs en sodium entre 0 et 35% Na_2O .

Les verres d'aluminoborates de lanthane ont été synthétisés à partir de H_3BO_3 , Al_2O_3 et La_2O_3 dans un creuset Pt/Rh. Le batch a été fondu à une température entre 1400 et 1600°C en fonction du taux d'aluminium avec une vitesse de chauffe de $8^{\circ}C.min^{-1}$ pendant quelques minutes. Le liquide est ensuite coulé et pressé entre deux plaques métalliques afin d'atteindre une vitesse de trempe de l'ordre de $1000^{\circ}C.min^{-1}$. Pour obtenir des verres

enrichis en oxygène-17, utilisés pour réaliser la RMN de l'oxygène, un précurseur H_3BO_3 enrichi en oxygène-17 a été utilisé et fondu dans une atmosphère inerte afin de limiter les échanges d'oxygène entre l'air et le liquide. H_3BO_3 enrichi en oxygène-17 a été obtenu par hydrolyse de BCl_3 avec l'eau enrichie. Des détails supplémentaires sur la méthode de synthèse ou d'enrichissement en oxygène-17 sont disponibles dans la thèse d'Hélène Trégouët [17].

Ces verres ayant été synthétisés par des collaborateurs (D. Caurant pour les aluminoborates, L. Cormier et G. Tricot pour les borates de sodium), nous ne discuterons pas davantage de la synthèse de ces verres lors de ces travaux.

Chapitre II :

Approches expérimentales et numériques

II. Approches expérimentales et numériques

II.1. La résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique découverte en 1946 par F. Bloch [18] et E.M. Purcell [19]. Depuis ce jour, la RMN n'a cessé d'évoluer et elle est aujourd'hui une technique de référence dans de nombreux domaines : en chimie organique ou biologie pour l'identification et la quantification de molécules ; en médecine grâce à l'IRM ; dans le domaine des matériaux grâce à la RMN du solide.

II.1.1. Généralités de la RMN

Le principe de base de la RMN consiste à étudier l'aimantation des noyaux (aimantation nucléaire) placés dans un champ magnétique extérieur. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique $\vec{\mu}$ de chaque noyau est colinéaire au spin nucléaire tel que décrit dans l'équation (1).

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1)$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau, \hbar est la constante de Planck et \vec{I} est le spin nucléaire. L'équation (1) met en évidence le fait que seuls les noyaux ayant un spin nucléaire non nul pourront être observés par RMN.

Le moment cinétique \vec{I} se décompose en trois composantes : I_x , I_y et I_z . De manière générale on choisit I_z comme étant colinéaire avec le champ magnétique extérieur \vec{B}_0 . Les propriétés quantiques du spin sont : $I^2|I, m\rangle = I(I+1)|I, m\rangle$ et $I_z|I, m\rangle = m|I, m\rangle$ avec $|I, m\rangle$ les vecteurs propres de I^2 et I_z ,

Et m_I est le nombre quantique magnétique pouvant prendre les valeurs : $m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I$. Il y a donc $(2I+1)$ valeurs de m_I possibles, et donc un nombre égal d'orientations possibles du spin nucléaire.

En présence d'un champ magnétique \vec{B}_0 , l'effet Zeeman (Figure II-1) va provoquer la levée de dégénérescence des niveaux d'énergies du spin nucléaire. L'écart énergétique, ou la

fréquence associée, est définie par l'équation (2). ν_0 est la fréquence de Larmor, γ_N est le rapport gyromagnétique du noyau N et B_0 est le champ magnétique statique.

$$\nu_0 = -\frac{\gamma_N}{2\pi} B_0 \quad (2)$$

γ_N étant une propriété nucléaire spécifique de chaque isotope, la fréquence de Larmor est donc différente pour chaque atome (et isotope) pour un champ magnétique B_0 donné. Cela fait de la RMN une technique chimiquement sélective. La Table II-1 donne des exemples de fréquence de Larmor pour des noyaux standards ainsi que pour l'ensemble des noyaux étudiés dans les travaux de cette thèse.

| Noyaux | Spin | Abondance naturelle (%) | Fréquence de Larmor (MHz.T ⁻¹) | Fréquence de Larmor à 11.7T (MHz) |
|------------------|------|-------------------------|--|-----------------------------------|
| ¹ H | ½ | 99.9844 | 42.5759 | 499.13 |
| ¹³ C | ½ | 1.108 | 10.705 | 125.50 |
| ¹¹ B | 3/2 | 81.17 | 13.660 | 160.14 |
| ²³ Na | 3/2 | 100 | 11.262 | 132.03 |
| ²⁷ Al | 5/2 | 100 | 11.094 | 130.06 |
| ¹⁷ O | 5/2 | 0.037 | 5.772 | 67.67 |

Table II-1 : Spin, abondance naturelle et fréquence de Larmor de noyaux standards, notamment ceux utilisés durant ces travaux en MHz.T⁻¹ et la fréquence de Larmor correspondant à un champ magnétique de 11.7T pour exemple

Comme le montre la Figure II-1, sous l'effet d'un champ magnétique, $(2I+1)$ niveaux énergétiques seront présents, tous séparés énergétiquement par la fréquence de Larmor du noyau.

La différence de population entre deux niveaux d'énergies consécutifs est régie par la loi de Boltzmann, dans les conditions standards d'observation (température ambiante), un léger excès sera observé sur le niveau de plus faible énergie et il en résulte donc une très faible aimantation nucléaire \vec{M}_0 colinéaire avec le champ \vec{B}_0 qui est la grandeur macroscopique mesurée lors des expériences RMN.

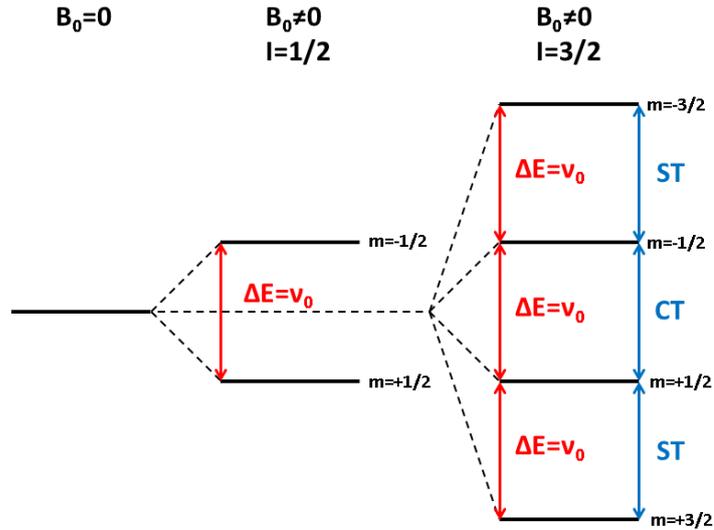


Figure II-1. Schéma de l'effet Zeeman pour un spin 1/2 et 3/2. (CT correspond à la transition centrale et ST aux transitions satellites)

La RMN la plus commune aujourd'hui est la résonance magnétique pulsée. Elle consiste à appliquer un champ magnétique à la fréquence de Larmor de l'atome (donc dans le domaine des radiofréquences, voir Table II-1) observé afin de placer l'aimantation nucléaire hors équilibre et d'observer son retour à l'équilibre. L'angle de nutation, angle entre l'aimantation \vec{M}_0 et le plan (x,y) dépend de la durée de l'impulsion et du champ radiofréquence (RF) appliqué. Une valeur optimale de la longueur de l'impulsion est déterminée à un champ RF donné afin de placer l'aimantation dans le plan (x, y) et donc de maximiser l'intensité du signal enregistré. La résultante est un signal oscillant à la fréquence de Larmor donnant naissance au signal de précession libre (Free Induction Decay, FID). La Figure II-2 schématise une expérience RMN pulsée classique.

Schématiquement, le signal encodé par le spectromètre est la projection dans le plan transverse, qui est la seule partie pouvant être détectée (d'après la mécanique quantique). Ce signal est exponentiellement décroissant en fonction du temps et l'évolution de l'aimantation en fonction du temps correspond à la décroissance libre d'induction (Free Induction Decay ou FID en anglais).

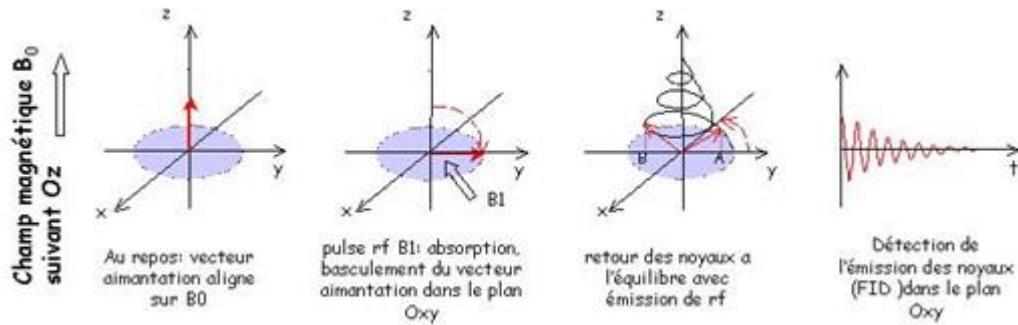


Figure II-2 : schéma d'une expérience RMN pulsée classique (<http://www.sciencefrance.com/techniques/RMN/RMN.html>)

Il est possible de mettre en équation l'évolution de l'aimantation en fonction du temps :

A $t=0$: $\vec{M}(0) = M_0\vec{z}$, avec l'axe \vec{z} étant conventionnellement colinéaire avec le champ \vec{B}_0 .

A $t=\tau$: $\vec{M}(\tau) = M_0\vec{x}$, avec τ le temps pendant lequel le champ radiofréquence est appliqué.

A $t>\tau$: $S(t) = M_0 e^{-i2\pi\nu_0 t} e^{-\frac{t}{T_2}}$, avec T_2 , le temps de relaxation transverse.

Par principe, la RMN pulsée consiste à transformer l'évolution temporelle dans le domaine des fréquences par une transformée de Fourier numérique (après digitalisation du signal de précession libre) afin d'obtenir des résultats exploitables et lisibles facilement. L'équation (3) donne l'équation du signal dans le domaine fréquentielle.

$$S(\nu) = \int_0^{\infty} dt S(t) e^{-2i\pi\nu t} \approx \sum_{k=0}^{N-1} S(t_k) e^{-2i\pi\nu t_k} = L(\nu) \quad (3)$$

où $L()$ est la forme du spectre.

II.1.2. Les interactions en RMN

La majorité des informations obtenues de la RMN provient du fait que le champ magnétique perçu par les noyaux est perturbé par un champ local \vec{B}_{loc} induit par l'environnement local de l'atome.

On peut décomposer l'Hamiltonien comme suit :

$$H = -\hbar\gamma_N\vec{I}\cdot(\vec{B}_0 + \vec{B}_{loc}) = H_Z + H_{inter}$$

$$H = H_Z + H_{CS} + H_Q + H_J + H_D + \dots$$

Avec H_Z l'Hamiltonien Zeeman dominant (RMN à haut champ), H_{CS} (CS : Chemical Shift) le déplacement chimique, H_Q (Q : Quadripolaire) l'interaction quadripolaire, H_J (J : J coupling) les couplages J indirects et H_D (D : Dipolaire) les interactions dipolaires magnétiques.

Puisque les perturbations du champ sont très faibles devant B_0 ($B_0 \gg B_{loc}$ et donc $H_Z \gg H_{inter}$), il est possible de faire l'approximation (dite séculaire) suivante :

$$H_{inter} \approx H_{CS}^{(1)} + H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)} + H_J^{(1)} + H_D^{(1)}$$

L'ordre de grandeur du déplacement chimique est le kHz, le couplage quadripolaire le MHz (donc inclus jusqu'au 2^{ème} ordre pour la plupart des noyaux étudiés dans cette thèse), le dipolaire est de l'ordre du kHz et le couplage J de l'ordre du Hz.

Dans cette partie, l'ensemble des interactions sont décrites car elles seront utilisées dans les expériences mises en œuvre dans nos études structurales.

II.1.2.a. Le déplacement chimique

Le déplacement chimique est l'une des interactions principales en RMN. Elle provient de l'interaction entre le nuage électronique de l'atome avec le champ magnétique statique \vec{B}_0 conduisant à la modification du champ réellement perçu par le noyau (champ local B_{loc}). Le champ \vec{B}_{loc} est relié au champ \vec{B}_0 par l'équation (4).

$$\vec{B}_{loc} = (1 - \vec{\sigma})\vec{B}_0 \tag{ 4}$$

Le tenseur d'écrantage ($\vec{\sigma}$) est représenté mathématiquement par une matrice de trace non nulle 3x3 représentant les trois dimensions de l'espace et s'écrit sous la forme (dans les axes du laboratoire) [20] :

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

Nous ne considérons dans la suite de manière implicite que la partie symétrique de ce tenseur car la partie asymétrique n'influence pas le spectre RMN (au premier ordre) [21]. Le tenseur $\vec{\sigma}$ possède trois valeurs propres distinctes et donc trois vecteurs propres correspondants. Le tenseur diagonalisé peut alors s'écrire comme :

$$\vec{\sigma}_{PAS} = \begin{pmatrix} \sigma_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{ZZ} \end{pmatrix}$$

Avec le choix conventionnel des axes $|\sigma_{YY} - \sigma_{iso}| \leq |\sigma_{XX} - \sigma_{iso}| \leq |\sigma_{ZZ} - \sigma_{iso}|$ [21]

On définit la constante d'écrantage isotrope (σ_{iso}) comme étant la moyenne de la trace de la matrice σ . L'anisotropie du tenseur s'exprime comme $\sigma_{CSA} = \sigma_{zz} - \sigma_{iso}$, et le paramètre d'asymétrie $\eta_{CS} = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\sigma_{iso}}$.

Expérimentalement, un spectromètre permet de mesurer des fréquences de précession et non directement une constante d'écran. On définit alors le déplacement chimique par :

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0} \quad (5)$$

Où ν_i et ν_{ref} sont les fréquences de précession des atomes i et de référence respectivement.

Il est également possible de montrer à partir de l'équation (5) que le déplacement chimique peut être décrit à partir des matrices d'écrantages comme :

$$\delta_i = \sigma_{ref} - \sigma_i \quad (6)$$

L'opérateur Hamiltonien de déplacement chimique s'écrit :

$$H_{CS} = \gamma I_z B_0 \left[\sigma_{iso} + \frac{\sigma_{CSA}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta_{CS} \sin^2 \theta \cos^2 \Phi) \right] \quad (7)$$

Avec θ et ϕ les angles polaires.

Le déplacement chimique est un paramètre expérimental permettant de caractériser, plus au moins finement selon les noyaux, l'environnement local de ces noyaux. On notera que l'anisotropie du déplacement chimique est proportionnelle à $3\cos^2\theta-1$, donc une rotation à l'angle magique permet de supprimer son effet [22].

II.1.2.b. L'interaction dipolaire

L'interaction dipolaire provient du couplage entre les moments magnétiques de deux noyaux. Cette interaction est spatiale et peut fournir des informations sur les distances interatomiques.

L'Hamiltonien de l'interaction dipolaire entre deux noyaux I et S s'exprime comme :

$$H_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \gamma_I \gamma_S \left(\frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r_{IS}^3} - 3 \frac{(\vec{I} \cdot \vec{r}_{IS})(\vec{S} \cdot \vec{r}_{IS})}{r_{IS}^5} \right)$$

Avec \vec{r}_{IS} le vecteur internucléaire, μ_0 la perméabilité dans le vide et γ_I et γ_S les rapports gyromagnétiques des noyaux I et S.

Il est alors possible de démontrer que dans le cas d'un couplage hétéronucléaire (I et S deux noyaux de nature différente), la partie séculaire de l'Hamiltonien s'exprime sous la forme [23]:

$$H_D^{Hetero} = -d(3\cos^2\theta - 1)I_Z S_Z$$

Avec $d = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} \hbar$, la constante de couplage dipolaire.

De même, pour un couplage homonucléaire, la partie séculaire de l'Hamiltonien s'exprime :

$$H_D^{Homo} = -d \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2} (3I_{1Z} I_{2Z} - I_1 \cdot I_2)$$

Avec cette fois $d = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{\gamma_I^2}{r_{IS}^3} \hbar$.

On notera que l'interaction dipolaire est également proportionnelle à $3\cos^2\theta-1$, donc une rotation à l'angle magique permet de supprimer l'effet de cette interaction [22].

II.1.2.c. Le couplage indirect J

Le couplage J résulte du couplage entre deux noyaux par l'intermédiaire des électrons de la liaison chimique. L'opérateur Hamiltonien de l'interaction du couplage J entre un noyau I et S s'exprime comme l'équation (8)[24] :

$$H_{IS}^J = 2\pi J \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (8)$$

Cette interaction est indépendante du champ magnétique et est à l'origine de l'éclatement des raies en multiplets. En RMN du solide, compte tenu de la largeur de la raie et de la faible valeur de cette interaction, elle n'est pas le plus souvent observée, mais elle peut être utilisée grâce à des séquences d'impulsions particulières que nous verrons dans la partie II.1.5. Dans la très grande majorité des cas, la partie effective de cette interaction est

$$H_{IS}^J = 2\pi J I_z S_z$$

Cette interaction permet de sonder les connectivités entre les atomes par la liaison chimique.

II.1.2.d. L'interaction quadripolaire

L'interaction quadripolaire ne se manifeste que pour les noyaux avec un spin nucléaire supérieur à ½. Elle est causée par le couplage entre le moment quadripolaire électrique Q du noyau et le gradient de champ électrique local (EFG en anglais). L'origine du moment quadripolaire provient de la distribution non sphérique des charges électriques au sein du noyau. Cette interaction peut être très intense (MHz) et joue un rôle majeur dans nos verres compte tenu de la fréquence des noyaux quadripolaires (¹¹B, ²⁷Al, ¹⁷O et ²³Na sont tous quadripolaires). La Figure II-3 représente le tableau périodique avec le spin correspondant à chaque noyau.

eNMR
NMR Periodic Table

| Group | I | II | IIIa | IVa | Va | VIa | VIIa | VIIIa | VIIIb | VIIIc | IB | IIB | III | IV | V | VI | VII | VIII | |
|---------------|----------|----------|----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Period | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He | |
| 2 | 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| 3 | 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar |
| 4 | 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr | |
| 5 | 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe | |
| 6 | 55 Cs | 56 Ba | * | 71 Lu | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| 7 | 87 Fr | 88 Ra | ** | 103 Lr | 104 Unq | 105 Unp | 106 Unh | 107 Uns | 108 Uno | 109 Mt | 110 Uun | 111 Uuu | 112 Uub | 113 Uut | 114 Uuq | 115 Uup | 116 Uuh | 117 Uus | 118 Uuo |
| *Lanthanides | * | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | | | | |
| **Actinides | ** | 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | | | | |
| Nuclear Spins | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1/2 | 1 | 3/2 | 5/2 | 7/2 | 9/2 | | | | | | | | | | | | | |

Figure II-3 : tableau périodique des éléments avec le spin nucléaire de chaque noyau (https://www.meta-synthesis.com/webbook/35_pt/pt_database.php?PT_id=245)

Le couplage entre le moment quadripolaire électrique d'un noyau I et l'EFG V est exprimé par l'Hamiltonien :

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I + 1)\hbar} \hat{I}V\hat{I} \quad (9)$$

Avec e la charge élémentaire de l'électron. Dans son système d'axes propres où l'EFG est diagonal et peut alors se décrire par la matrice suivante :

$$V = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (10)$$

La trace de cette matrice est nulle et par convention on pose $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$.

Expérimentalement, deux paramètres sont utilisés : C_Q et η_Q . C_Q est défini comme :

$$C_Q = \frac{eQV_{zz}}{\hbar} \quad (11)$$

Et η_Q comme :

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (12)$$

D'après la convention posée précédemment, on note que η_Q est compris entre 0 et 1.

De manière générale, compte tenu de l'ordre de grandeur négligeable des termes supérieurs à deux de l'Hamiltonien quadripolaire, celui-ci est exprimé uniquement par ses deux premiers termes :

$$\widehat{H}_Q = \widehat{H}_Q^{(1)} + \widehat{H}_Q^{(2)} \quad (13)$$

De ce fait il est possible d'écrire l'Hamiltonien quadripolaire au premier ordre avec un développement perturbatif comme :

$$\widehat{H}_Q^{(1)} = \frac{C_Q}{8I(2I-1)} (3\cos^2\theta - 1 - \eta_Q \sin^2\theta \cos 2\phi) (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \quad (14)$$

La fréquence quadripolaire correspondante est alors donnée par :

$$\omega_{m,m-1}^{(1)} = -\omega_0 - \frac{1}{4} (2m-1) [(3\cos^2\theta - 1 + \eta_Q \sin^2\theta \cos 2\phi)] \quad (15)$$

Où θ et ϕ sont les angles polaires orientant les axes principaux de l'EFG par rapport au champ magnétique.

De même, il est possible d'écrire la fréquence quadripolaire au second ordre pour la transition centrale ($m=+1/2 \leftrightarrow m=-1/2$) comme démontré dans [25] par :

$$\omega_{1/2 \leftrightarrow -1/2}^{(2)} = -\frac{1}{6\omega_0} \omega_Q^2 \left[\tilde{T} (\tilde{T} + 1) - \frac{3}{4} \right] [A(\eta, \phi) \cos^4\beta + B(\eta, \phi) \cos^2\theta + C(\eta, \phi)] \quad (16)$$

$$A(\eta, \phi) = -\frac{27}{8} + \frac{9}{4} \eta \cos 2\theta - \frac{3}{8} \eta^2 \cos^2 2\phi$$

$$B(\eta, \phi) = -\frac{30}{8} + \frac{\eta^2}{2} - 2\eta \cos 2\phi$$

$$C(\eta, \phi) = -\frac{3}{8} + \frac{\eta^2}{3} - \frac{\eta}{4} \cos 2\phi - \frac{3}{8} \eta^2 \cos^2 2\phi$$

L'équation (16) met en évidence le fait que l'influence spectrale de l'interaction quadripolaire est inversement proportionnelle au champ statique B_0 . De ce fait l'effet de cette interaction est réduit lors de la montée en champ magnétique.

L'effet de l'interaction quadripolaire sur les niveaux d'énergies pour un spin 3/2 est montré sur la Figure II-4.

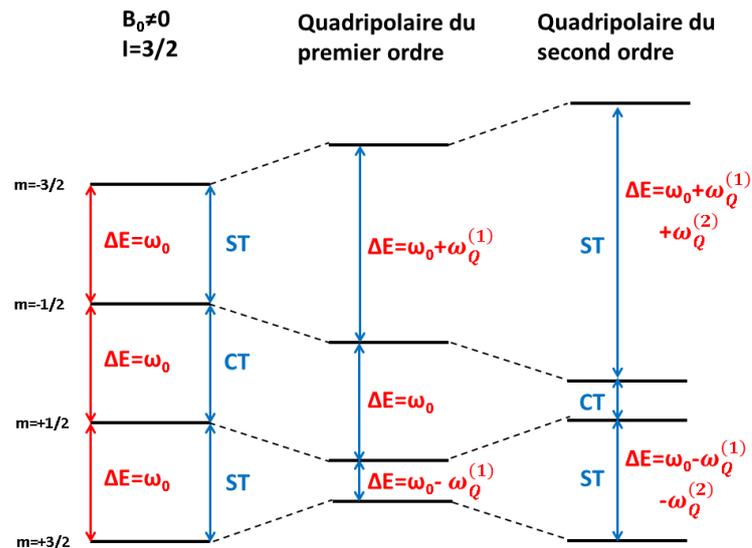


Figure II-4 : schéma de l'effet de l'interaction quadripolaire pour un spin 3/2 sur les niveaux d'énergies. (CT correspond à la transition centrale et ST aux transitions satellites)

La Figure II-5 illustre l'effet du C_Q sur la transition centrale d'un spectre statique ^{11}B .

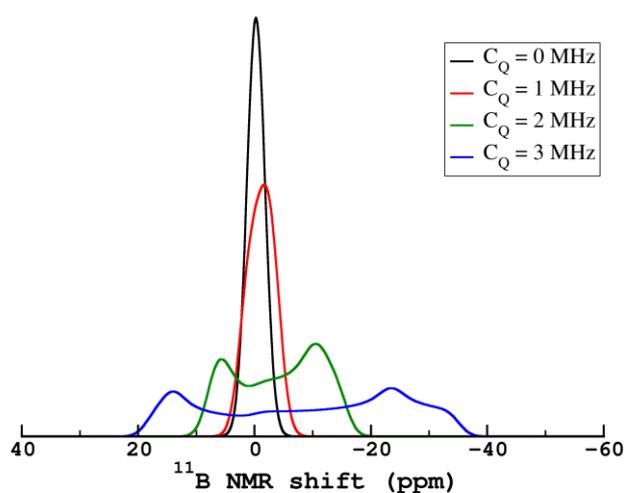


Figure II-5 : effet du C_Q sur un spectre statique ^{11}B simulé grâce au code fNMR (développé au LSDRM).

II.1.3. La RMN du solide haute-résolution

L'ensemble des interactions présentées dans la partie II.1.2 possède une partie isotrope et une partie anisotrope. Cela ne pose que très peu de problèmes en RMN du liquide puisque, grâce aux mouvements browniens des molécules, les parties anisotropes sont moyennées engendrant une résultante nulle du fait que la vitesse des mouvements des molécules est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à l'échelle de temps accessible par RMN (fréquence de Larmor) [23]. Ces mouvements n'étant pas présents dans les solides, une rotation rapide est nécessaire afin de moyenniser la partie anisotrope des interactions et donc de diminuer l'élargissement spectral provoqué par ces interactions. Afin de gagner en résolution spectrale la méthode de choix est la rotation de l'échantillon à l'angle magique (MAS), qui est décrite dans cette partie.

II.1.3.a. La RMN MAS

Lors d'une expérience RMN statique sur poudre, le spectre obtenu sera la somme des contributions de chaque orientation des cristallites. En effet chaque orientation engendra une contribution à un déplacement chimique dépendant de l'angle θ . Si on considère le verre comme étant un liquide figé, alors toutes les orientations sont possibles et équiprobables. De ce fait le spectre RMN statique sera la somme de toutes les orientations possibles.

La RMN en rotation à l'angle magique a été proposée par Andrew *et al.* [22]. L'idée repose sur le fait que l'anisotropie des interactions, l'interaction dipolaire ainsi que quadripolaire au premier ordre, sont proportionnelles à $(3\cos^2\theta-1)$. De ce fait il est facilement démontrable qu'une rotation à un angle de 54.74° par rapport à B_0 permet de moyenniser à 0 en partie cette composante et donc d'améliorer considérablement la résolution spectrale.

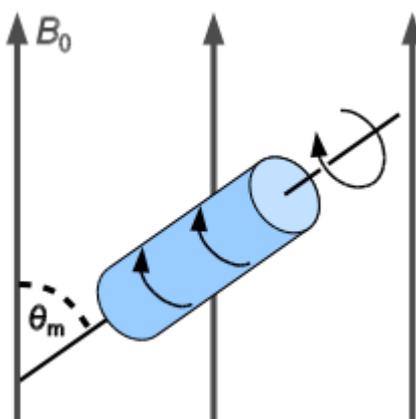


Figure II-6 : schéma d'un rotor à l'angle magique (https://en.wikipedia.org/wiki/Magic_angle_spinning)

Afin de moyennner complètement la partie anisotrope de ces interactions, il est nécessaire d'appliquer une rotation à une fréquence supérieure à la largeur spectrale, c'est-à-dire à la distribution des fréquences des interactions RMN. Néanmoins, comme montrée dans la partie II.1.2.d, l'anisotropie de l'interaction quadripolaire au second ordre n'est que partiellement moyennée par le MAS. Cela engendre donc un élargissement de la raie et donc une baisse de la résolution spectrale pour les noyaux dont le spin est supérieur à $\frac{1}{2}$.

Puisque l'aimantation du spin est refocalisée à chaque période de rotation, les spectres MAS contiendront des bandes de rotations de chaque côté de la raie isotrope séparées par un multiple de la fréquence de rotation (noté ν_R). De plus, à faible fréquence de rotation, l'enveloppe des bandes de rotations reproduit un spectre statique théorique. La Figure II-7 illustre l'effet de la fréquence de rotation sur les spectres RMN ^{11}B et ^{27}Al .

Nous verrons dans la partie II.1.5 les méthodes mises en œuvre dans ces travaux afin d'obtenir le maximum d'informations grâce à la RMN souvent en utilisant des méthodes multidimensionnelles afin de gagner en résolution

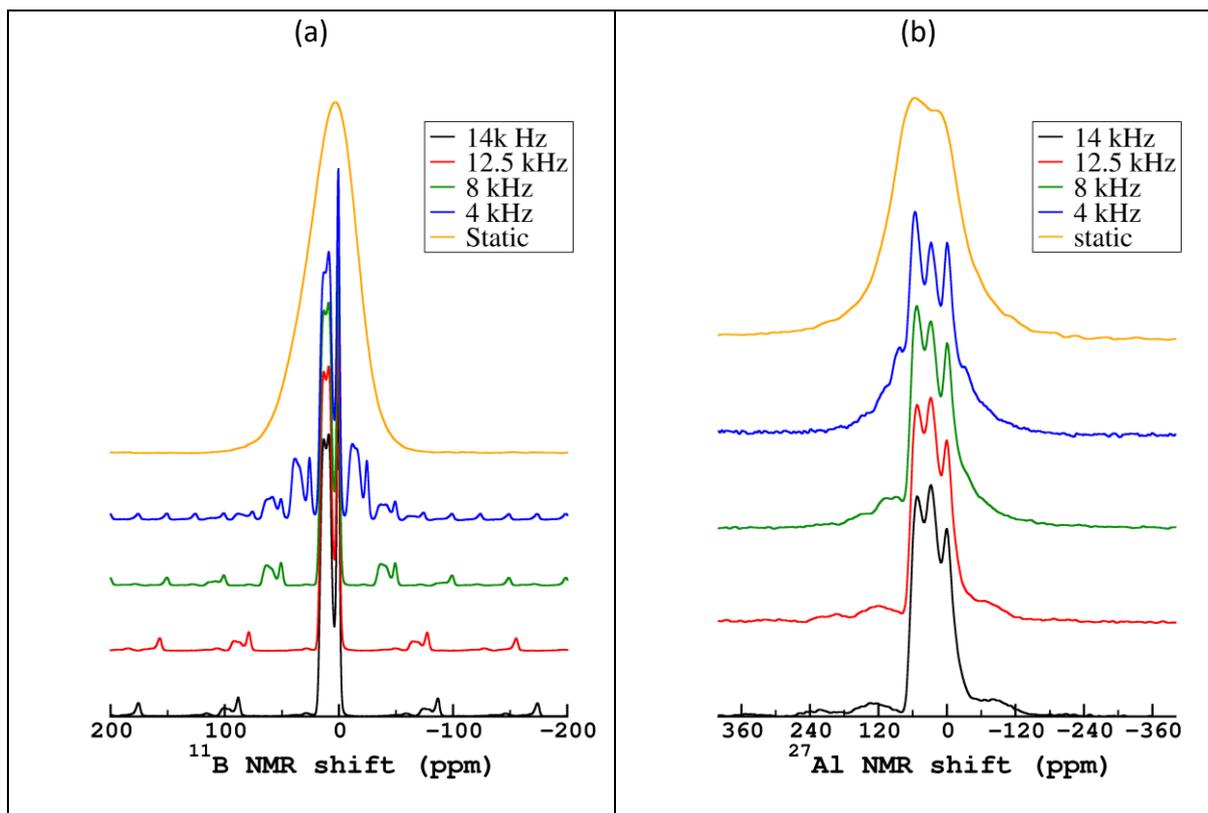


Figure II-7 : influence de la fréquence de rotation sur les spectres RMN ^{11}B (a) et ^{27}Al (b) acquis à 11.7 T sur le verre LaBA15

II.1.4. Impact du désordre structural dans les verres

A la différence des matériaux cristallins, qui sont donc par définition ordonnés, les matériaux vitreux présentent un désordre structural plus ou moins important à moyenne distance (IRO). Dans le cas d'une structure ordonnée, les différentes raies RMN observées seront caractérisées par leur déplacement chimique isotrope (δ_{iso}), et un couple de valeurs C_Q , η_Q faiblement distribué lorsque le noyau observé a un spin $> \frac{1}{2}$. Chaque raie différente sera caractéristique d'un environnement local différent, le plus souvent directement lié à la connectivité chimique ($1^{\text{ère}}$ et $2^{\text{ème}}$ sphère de coordination) de l'atome sondé. Dans le cas des matériaux vitreux (ou amorphes), chaque environnement local aura une distribution de sa géométrie, plus ou moins importante, provoquant une distribution des paramètres RMN caractérisant la raie et donc un élargissement de celle-ci. Cette distribution de géométrie est due à une distribution de la longueur de la liaison, de la valeur de l'angle de liaison, et à plus faible mesure à des observables géométriques de plus longues portées telles que l'angle dièdre. Cependant, pour le bore il sera possible de différencier les deux coordinations de celui-ci (3 ou 4) [26], pour le silicium il sera envisageable de déterminer le nombre

d'oxygènes non-pontant portés par celui-ci [27], [28] et pour l'aluminium il sera possible de mesurer également sa coordination (4, 5 ou 6) [26]. La Figure II-8 illustre ce point pour le bore-11 à partir de spectre RMN MAS ^{11}B du cristal LaB_3O_6 et du verre de même composition.

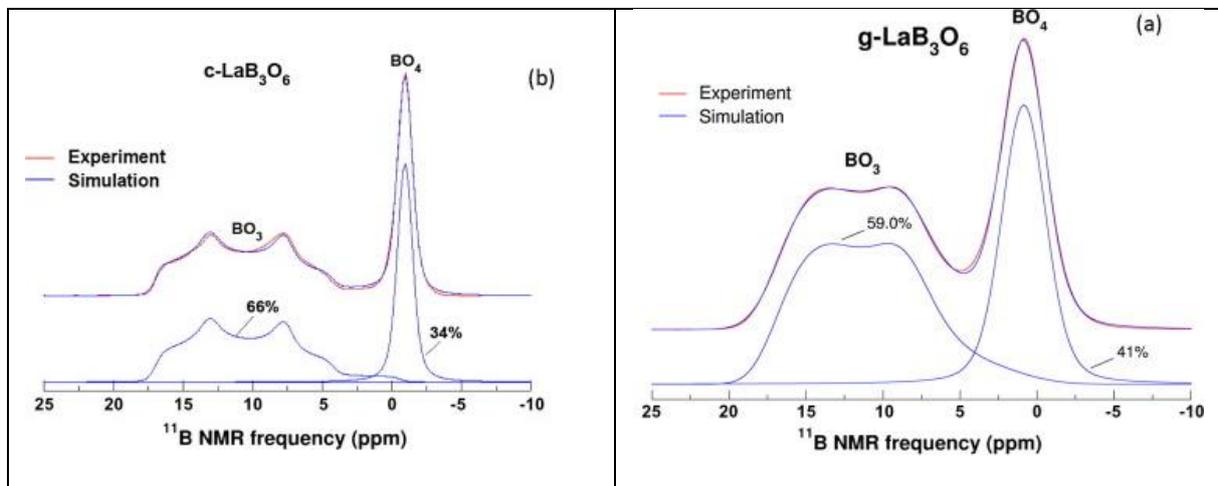


Figure II-8 : spectre RMN ^{11}B à 11.7 T du cristal LaB_3O_6 (a) et du verre de même composition extraits des travaux de Pytalev *et al.* [29]

Dans cette partie l'influence de la distribution des paramètres RMN sur les spectres RMN est discutée. De plus les modèles de représentation de ces raies proposées dans la littérature seront également exposés.

II.1.4.a. Le désordre sur un spectre RMN

La RMN est une technique qui est sensible d'une part à la spéciation (connectivité chimique) de l'atome observé mais également à l'angle de liaison entre les sommets des différents polyèdres du réseau. De ce fait, dans un verre B_2O_3 , composé uniquement de triangles plans (BO_3) joints entre eux par des oxygènes pontant, la largeur de la raie ^{11}B est uniquement due à une distribution des paramètres RMN qui la caractérise, c'est-à-dire δ_{iso} , C_Q et η_Q . Ces distributions traduisent alors le désordre géométrique au sein du réseau vitreux. Celui-ci est particulièrement gouverné par la distribution angulaire qui existe entre chaque polyèdre puisque le SRO est bien défini, ce qui implique une très faible variation de distance (confirmé par des expériences neutrons) et donc une faible distribution des paramètres RMN issus de cette évolution. De ce fait, il est possible d'approcher les distributions angulaires entre les unités structurales de réseaux grâce à la distribution des paramètres RMN de la raie [30], [31].

La taille de l'environnement sondé varie en fonction de l'atome observé. En effet l'oxygène-17 sera plutôt sensible à la spéciation de sa première sphère de coordination, c'est-à-dire à quel type d'atome il est directement lié. Le sodium, quant à lui, possède une large distribution de son déplacement chimique provoquée par une première sphère de coordination mal définie, c'est-à-dire à une distribution de sa coordination. Le cas de l'aluminium est intermédiaire : il est possible d'observer chaque coordinence de cet atome, mais la forte interaction quadripolaire (distribution des cations compensateurs de charge) rend complexe une analyse plus avancée.

Les avancées en méthodologie permettent aujourd'hui d'utiliser des séquences d'impulsions plus ou moins complexes afin d'augmenter la résolution soit par une méthode multi quanta, soit par un couplage J par exemple, afin de faciliter la résolution structurale des matériaux désordonnés tels que le verre. Grâce à ces techniques, il est aujourd'hui possible de sonder grâce à la RMN à une échelle comprise entre 5 et 10 Å [32]. Cela permet par exemple d'observer des unités superstructurales dans les verres de borates caractéristiques d'un ordre à moyenne distance dans cette famille de verre. De plus, le développement des méthodes de modélisation est également un outil précieux afin d'aider à l'interprétation de spectres pouvant parfois être complexes à analyser.

II.1.4.b. La distribution des paramètres RMN

- **La distribution gaussienne :**

Lorsque les sites sont peu ou pas distribués par rapport à la largeur de la raie caractérisée par le $\overline{C_Q}$, typiquement dans le cas des phases cristallines ou des BO_3 dans le verre, la distribution des paramètres RMN peut être approximée comme étant une distribution gaussienne de chaque paramètre (i.e. δ_{iso} , C_Q et η_Q). Dans ce cas la forme de la raie quadripolaire MAS ne sera que peu déformée. La raie sera alors caractérisée par les valeurs moyennes $\overline{\delta_{\text{iso}}}$, $\overline{C_Q}$, $\overline{\eta_Q}$ et leurs distributions gaussiennes respectives $g_{\delta_{\text{iso}}}$, g_{C_Q} et g_{η_Q} . La Figure II-9 représente l'influence de la distribution de chaque paramètre sur la forme de la raie.

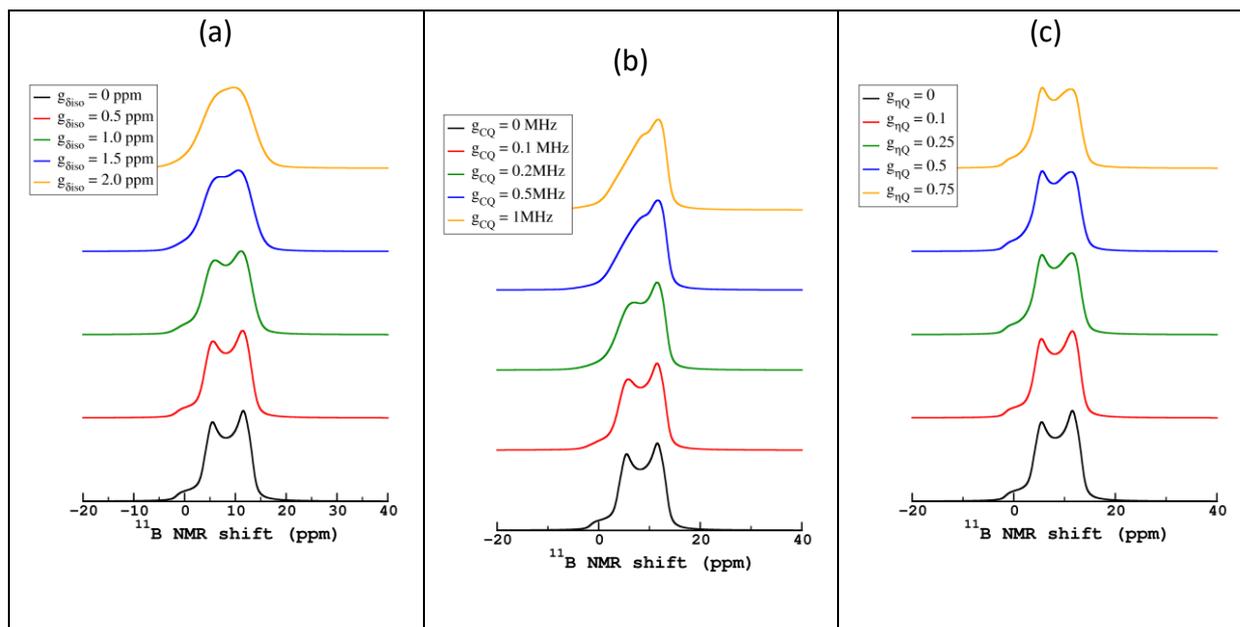


Figure II-9 : effet de la distribution du (a) déplacement chimique, (b) C_Q et (c) η_Q sur la forme de raie quadrupolaire théorique.

- **Le modèle GIM (ou distribution dite de Czjzek)**

Lorsque la largeur de la raie induite par la distribution des paramètres RMN est du même ordre de grandeur que la largeur de la raie caractérisée par les valeurs moyennes des paramètres RMN l'approximation d'une distribution gaussienne n'est pas valable. En effet Czjzek *et al.* [33], puis d'autres auteurs par la suite [34], [35], ont montré qu'une distribution gaussienne des paramètres quadripolaires, comme il est coutume d'appliquer pour le déplacement chimique, ne permet pas de reproduire la forme de raie asymétrique caractéristique des raies quadripolaires dans les structures désordonnées. Il démontre que la matrice EFG à première vue aléatoire résulte d'une distribution déterminée des paramètres RMN (i.e. ses valeurs propres) qui la caractérisent. Ils proposent alors d'utiliser une distribution de la direction du tenseur EFG et non pas une distribution gaussienne dans toutes les directions de l'espace afin de reproduire la dissymétrie de la raie quadripolaire. Cette distribution est appelée Gaussian Isotropic Model (GIM) ou distribution de Czjzek.

La distribution des paramètres quadripolaires est alors définie comme :

$$P(V_{zz}, \eta_Q) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma^5} V_{zz}^4 \eta_Q \left(1 - \frac{\eta_Q^2}{9}\right) \exp\left(-\frac{S^2}{2\sigma^2}\right)$$

Où S est la norme du tenseur ($S^2 = V_{zz}^2 \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3}\right)$). Ce modèle est contrôlé par un seul paramètre σ appelé déviation standard de la distribution gaussienne.

Il est possible d'exprimer la distribution de chaque paramètre (V_{zz} et η_Q) de manière indépendante comme suit :

$$P(V_{zz}) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \left\{ \left(\frac{3}{2} \left(\frac{V_{zz}}{\sigma} \right)^2 - 1 \right) \exp \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{V_{zz}}{\sigma} \right)^2 \right) + \left(1 - \frac{4}{3} \left(\frac{V_{zz}}{\sigma} \right)^2 \right) \exp \left(-\frac{2}{3} \left(\frac{V_{zz}}{\sigma} \right)^2 \right) \right\}$$

$$P(\eta_Q) = 3\eta_Q \left(\frac{1 - \eta_Q^2/9}{1 + \eta_Q^2/3} \right)^{5/2} \quad (17)$$

La Figure II-10 représente la forme caractéristique de la distribution GIM des paramètres quadripolaires. Les lignes en pointillé représentent les valeurs moyennes.

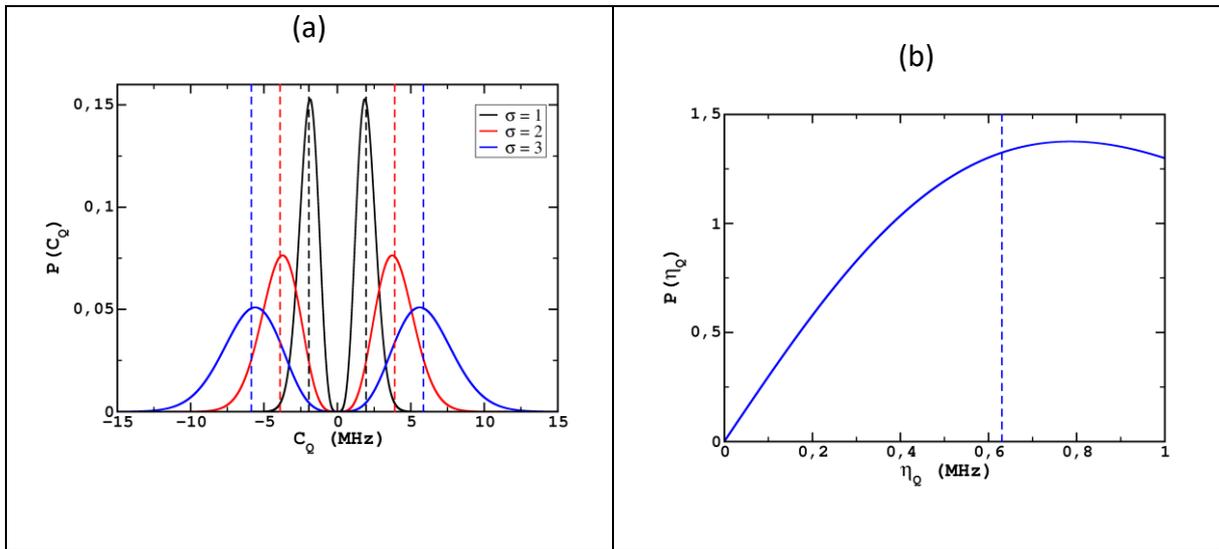


Figure II-10 : (a) distribution de C_Q pour $\sigma=1,2,3$, les lignes en pointillé matérialisent les valeurs moyennes ; (b) distribution de η_Q , la ligne en pointillé matérialise la valeur moyenne

La Figure II-10 permet d'observer l'asymétrie des distributions des paramètres quadripolaires. De ce fait la valeur moyenne de la distribution de C_Q ne se situe pas exactement sur le maximum de probabilité. De même on remarque grâce à l'équation (17) que la distribution de η_Q est indépendante de σ . Cela signifie que η_Q n'est pas un paramètre

ajustable dans la simulation des spectres mais que sa distribution et sa valeur moyenne sont constantes.

- **Corrélation entre paramètres RMN :**

Une étude de Soleilhavoup *et al.* [31] a montré en combinant des calculs DFT-GIPAW et des expériences RMN MAS et MQMAS que les paramètres RMN (δ_{iso} et C_Q), notamment du bore-11 étaient corrélés linéairement. Ils ont également montré que la prise en compte de cette corrélation lors de la simulation des spectres permet d'améliorer sensiblement la qualité de la simulation des spectres expérimentaux, notamment MQMAS. Pour cela ils ont défini un nouveau modèle de raie définie par :

$$P(C_Q, \eta_Q, \delta_{iso}) = G(C_Q; \overline{C_Q}, \sigma_Q) \times G(\eta_Q; \overline{\eta_Q}, \sigma_\eta) \times G(\delta_{iso}; \overline{\delta_{iso}} = a_\delta C_Q + b_\delta, \sigma_\delta)$$

Ce modèle implique donc un nouveau paramètre correspondant à la pente de la droite de corrélation. Nous montrerons des exemples de telles corrélations par la suite dans la partie III.6.

II.1.5. Les séquences utilisées

II.1.5.a. Excitation directe

La séquence RMN à une impulsion est la plus simple pouvant être réalisée. Elle est schématisée sur la Figure II-11.

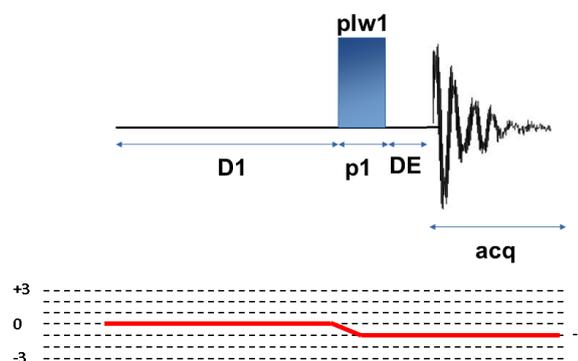


Figure II-11: Schéma de la séquence à une impulsion. P1 correspond à la longueur de l'impulsion appliquée à une puissance PLW1.

Le temps D1 est un temps de recyclage permettant au système de revenir dans son état d'équilibre, p1 est la longueur de l'impulsion ayant une puissance RF PLW1. Le délai DE est un temps mort permettant à l'électronique du spectromètre de passer du mode émission au mode réception. ACQ est le temps d'acquisition de la FID.

Dans le cas d'un liquide ($C_Q = 0$), le champ radiofréquence peut être déterminé à partir de l'impulsion 90° ($\pi/2$) liquide, l'équation (18).

$$\nu_{RF}(kHz) = \frac{500}{2\tau_w^{90}(\mu s)} = \frac{500}{\tau_w^{180}(\mu s)} \quad (18)$$

La longueur de l'impulsion pour obtenir une impulsion 90° d'un composé solide dépend de l'interaction quadripolaire du noyau. On distingue deux cas :

- Lorsque $\nu_{RF} \gg \nu_Q$ nous sommes dans un régime non sélectif dans lequel la durée d'impulsion sera égale à celle obtenue dans le cas liquide.
- Lorsque $\nu_{RF} \ll \nu_Q$ nous sommes dans un régime sélectif où la valeur $\pi/2$ solide dépend du spin nucléaire. La valeur de l'impulsion 90° est alors définie par :

$$\tau_{w,s}^{90} = \left(\frac{\tau_{w,liq}^{90}}{I + 1/2} \right) \quad (19)$$

Cet effet est illustré sur la Figure II-12 pour le bore-11, en distinguant le BO_3 ($C_Q=2.6MHz$) et le BO_4 ($C_Q=0.3MHz$). Cette figure met en évidence que pour obtenir un spectre quantitatif il est nécessaire d'utiliser des temps d'impulsions courts. De ce fait l'ensemble des spectres à une impulsion a été réalisé avec une impulsion de $1\mu s$ pour un champ RF d'environ 20kHz.

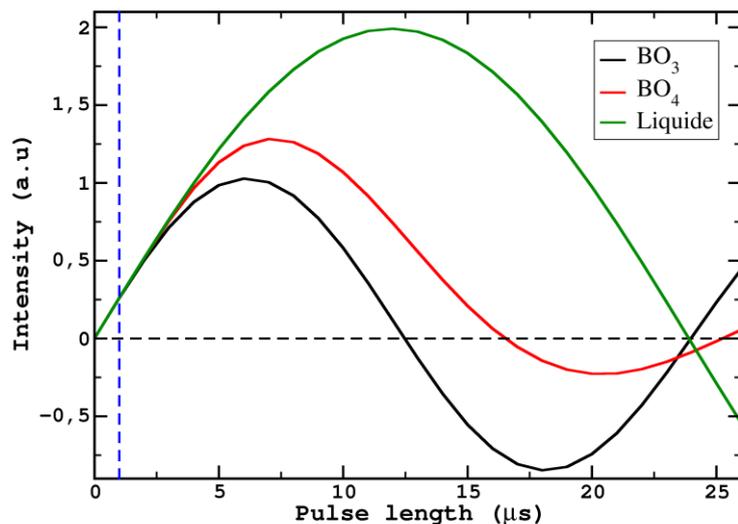


Figure II-12 : courbe de nutation pour un champ RF de 20kHz pour un BO₃ (CQ=2.6MHz), un BO₄ (CQ=0.3MHz) et le liquide (C_Q=0)

II.1.5.b. Echo de Hahn

La séquence RMN à une impulsion a deux inconvénients non négligeables. Premièrement des spins précessant à des fréquences légèrement différentes provoquent un léger déphasage. De plus le temps mort (DE) imposé par l'électronique ne permet pas d'acquérir la totalité de la FID. Cela signifie que des informations sont perdues au cours des premières microsecondes de la FID (si elle est courte), ce qui engendre une déformation de la ligne de base. Cela est simplement corrigé en modélisant la ligne de base par un polynôme après correction de la phase au premier ordre. Cependant lorsque les spectres sont très larges (FID courte), comme pour le sodium-23 ou l'aluminium-27 par exemple, le phasage devient complexe. Hahn *et al.* [36] ont introduit la méthode de l'écho de spin, schématisée par la Figure II-13 qui permet de refocaliser l'aimantation après un temps d'évolution τ par un pulse π . Dans notre cas, cette séquence est utilisée afin d'acquérir la totalité de la FID et d'éliminer le signal de sonde ainsi que les distorsions de la ligne de base.

Echo de Hahn

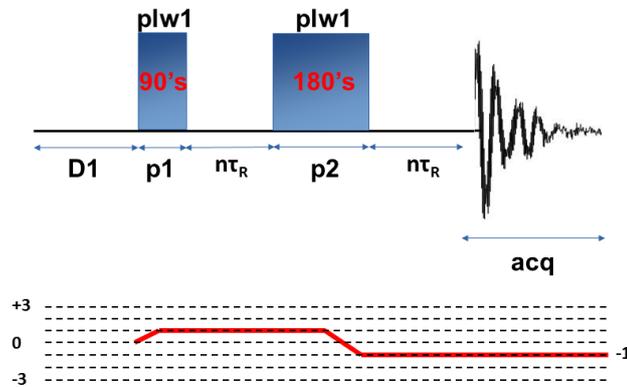


Figure II-13: schéma de la séquence d'écho de Hahn (τ_R correspond à la période de rotation)

Le désavantage principal de cette technique est qu'elle n'est pas quantitative lorsque des unités avec des C_Q très différents sont présentes. En effet, comme le montre la Figure II-14 (a), les faibles C_Q sont moins excités par cette séquence d'impulsions. Cela engendre donc une amplitude plus faible pour un spin ayant un C_Q faible par rapport à un spin à fort C_Q (Figure II-14(b)).

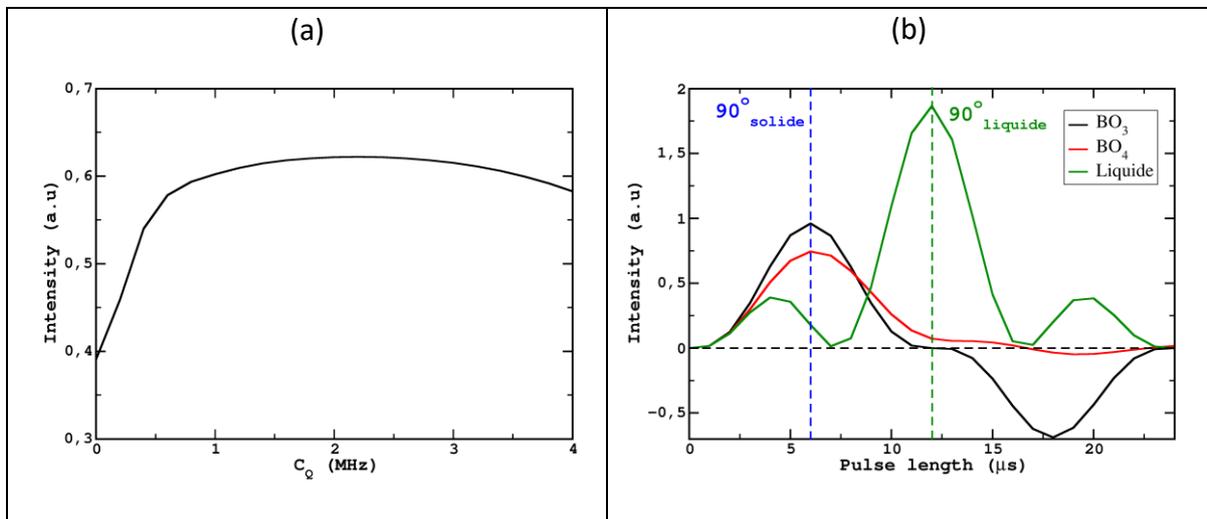


Figure II-14 : (a) profil d'excitation d'un écho de Hahn pour $\eta_Q=0.2$; (b) courbe de nutation d'un BO_3 et d'un BO_4 réalisée sur un Echo de Hahn avec un champ RF de 20kHz.

Durant ces travaux l'écho de Hahn a été utilisé pour obtenir les spectres 1D de l'aluminium-27, qui présente des valeurs de C_Q proches et élevées, ce qui permet donc d'obtenir des spectres quantitatifs.

II.1.5.c. MQMAS

Les spectres 1D MAS des noyaux quadripolaires sont le plus souvent complexes à analyser du fait de l'élargissement quadripolaire des raies. Cela est d'autant plus vrai pour les matériaux vitreux qui ont en plus une distribution de paramètres RMN pouvant être importante.

La méthode multiple quantum MAS (MQMAS) introduite par Frydman *et al.* [37] est une technique à deux dimensions permettant de séparer les interactions isotropes des interactions anisotropes induites par l'effet quadripolaire au second ordre. Le spectre obtenu contient une dimension MAS « classique » et une dimension isotrope où l'effet quadripolaire est supprimé et donc seul le déplacement chimique et le déplacement induit par le quadripolaire au second ordre influent sur les raies.

Cette technique permet donc de déterminer précisément le C_Q , la distribution de déplacement chimique et le η_Q , dans une moindre mesure (nous reviendrons sur ce point dans la suite) d'un spectre RMN MAS.

Dans ces travaux, trois séquences différentes ont été utilisées :

- Le MQMAS RIACT [38] est la plus simple des séquences MQMAS. Elle est constituée de deux impulsions, schématisées sur la Figure II-15. La première impulsion permet l'excitation des cohérences (ou transitions) 3Q, le système évolue ensuite pendant un temps t_1 (évolution 3Q) avant d'être reconverti sur la cohérence -1Q (par convention) pour la détection. La seconde impulsion doit être égale à environ $\frac{1}{4}$ de la période de rotation pour un transfert adiabatique (Rotation Induced Adiabatic Coherent Transfer). En pratique, cet effet n'apporte un gain que pour les spins nucléaires $I=3/2$.

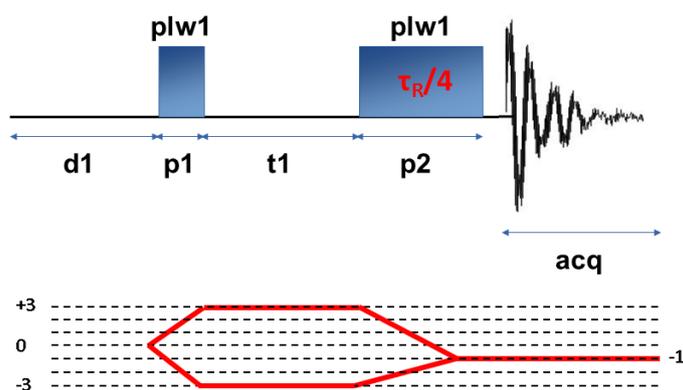


Figure II-15 : schéma de la séquence MQMAS RIACT et son chemin de cohérence

Compte tenu du profil d'excitation théorique de la séquence (Figure II-16), on remarque que le spectre obtenu ne sera pas quantitatif à partir du moment où des différences notables de valeurs de constantes quadripolaires seront présentes. De plus, la variation d'efficacité est très importante et très peu efficace, voire inefficace, pour les petits couplages quadripolaires.

De ce fait, nous utiliserons cette séquence préférentiellement pour les BO_3 et le sodium-23

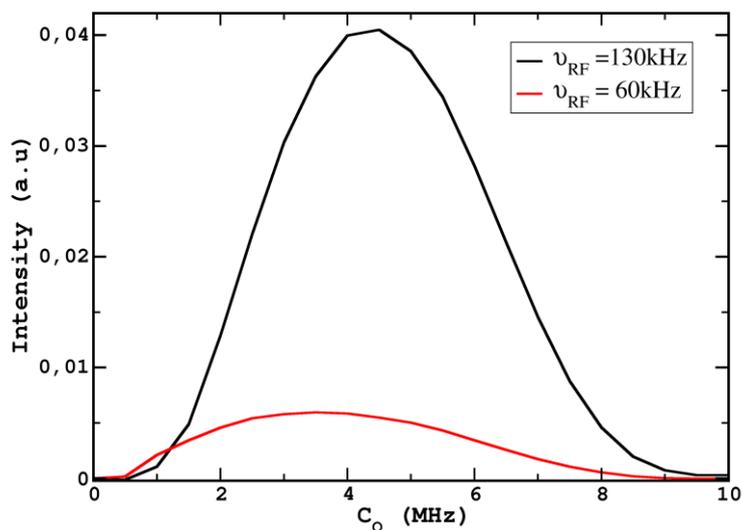


Figure II-16 : profil d'excitation de la séquence MQMAS RIACT pour $\eta_Q=0.2$ à deux champs RF différents

- La séquence Zfilter [39] est composée de trois impulsions (Figure II-17). La première effectue le transfert $ZQ/3Q$, la deuxième permet d'effectuer le

chemin inverse (après un temps t_1 d'évolution $3Q$) et la dernière impulsion est un 90° sélectif sur la transition centrale permettant l'acquisition.

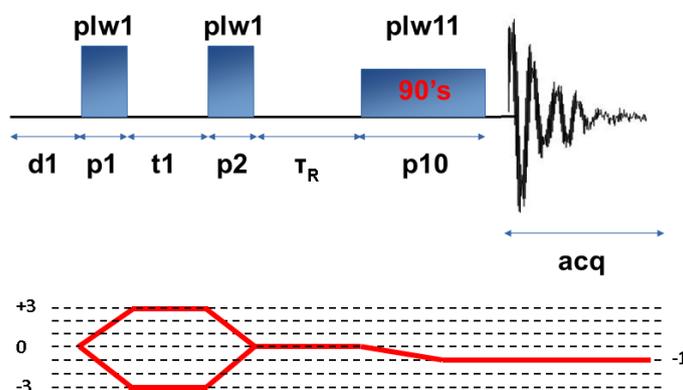


Figure II-17 : schéma de la séquence MQMAS Zfilter et son chemin de cohérence.

Comme le montre la Figure II-18, cette séquence excite préférentiellement les faibles interactions quadripolaires. De plus, la différence d'excitation pour les grands C_Q est faible, ce qui permet d'obtenir des spectres des noyaux ayant une grande distribution de quadripolaire. De ce fait cette séquence est utilisée pour les spectres BO_4 , et aluminium-27.

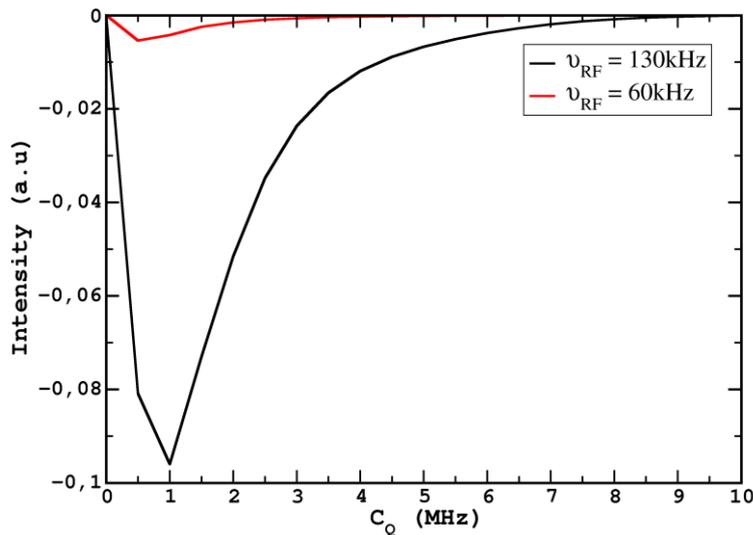


Figure II-18: profil d'excitation de la séquence MQMAS Zfilter pour $\eta_Q=0.2$ à deux champs RF différents

- Le MQMAS shifted echo [40] est un MQMAS classique auquel on a ajouté une impulsion 180° sélective après un temps d'écho τ permettant d'acquérir l'écho complet ce qui permet de faciliter le phasage du spectre et dans certains cas

d'augmenter le rapport signal/bruit. Le schéma de cette séquence est donné sur la Figure II-19.

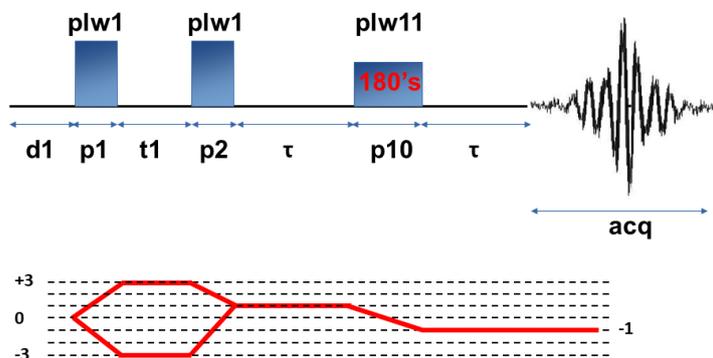


Figure II-19 : schéma de la séquence MQMAS shifted écho et son chemin de cohérence.

Cette séquence a été principalement utilisée pour les spectres MQMAS oxygène-17.

Un point important des expériences MQMAS est le choix de la vitesse de rotation, notamment pour les MQMAS ^{11}B . En effet, puisque la fenêtre spectrale de la dimension indirecte est plus faible que celle de la dimension directe ($1/\Delta t_1$), on observe un repliement des bandes de rotation dans la fenêtre spectrale observée, comme l'illustre la Figure II-20.

On remarque que la différence de fréquence dans la dimension indirecte entre les BO_3 et les BO_4 est d'environ 12500Hz, une rotation à cette vitesse va provoquer un repliement de la bande des BO_4 dans le pied de la raie BO_3 . Une rotation à 14kHz permet de déplacer légèrement cette raie et d'obtenir la résolution parfaite de la raie BO_3 (à la différence d'une vitesse de rotation de 10kHz), mais une rotation à 25kHz permet de s'affranchir totalement de ce problème et d'obtenir un spectre propre facilitant la déconvolution de la raie BO_3 .

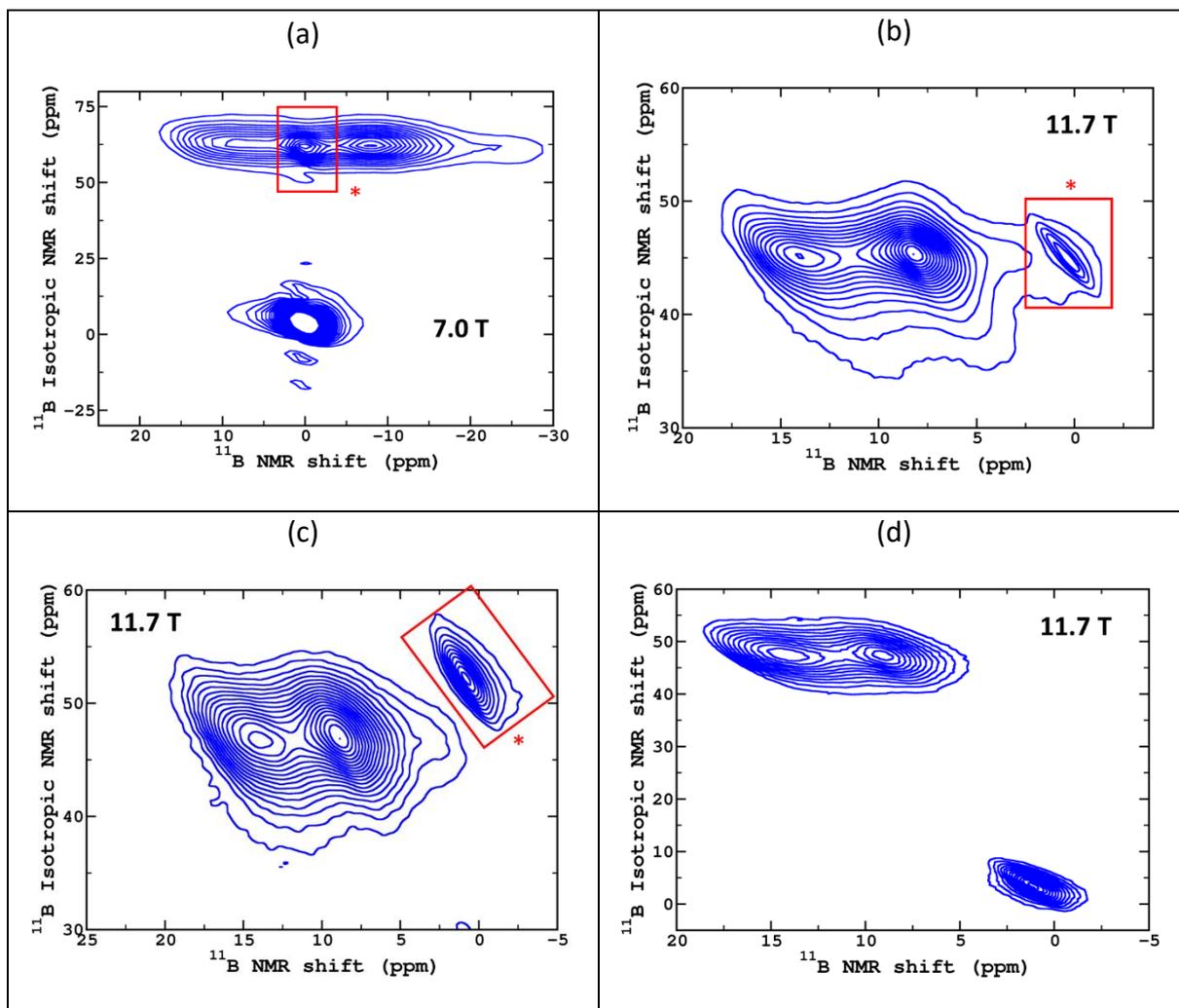


Figure II-20 : spectres MQMAS du verre LaBaI15 à 7.0T avec une vitesse de rotation de 10kHz (a), du verre N20 à 11.7T avec une vitesse de rotation de 12.5kHz (b), du verre LaBaI7 à 11.7T avec une vitesse de rotation de 14kHz (c), et ce même verre avec une vitesse de rotation de 25kHz (d). (les rectangles rouges mettent en évidence les bandes de rotations de la raie BO_4)

II.1.5.d. REDOR

L'expérience de Rotational Echo Double Resonance (REDOR) [41] est basée sur l'interaction dipolaire hétéronucléaire et permet la mesure de la distance entre deux noyaux. Elle fut d'abord créée pour des spins $\frac{1}{2}$ mais elle fonctionne également pour des noyaux quadripolaires. Le schéma de la séquence est illustré sur la Figure II-21.

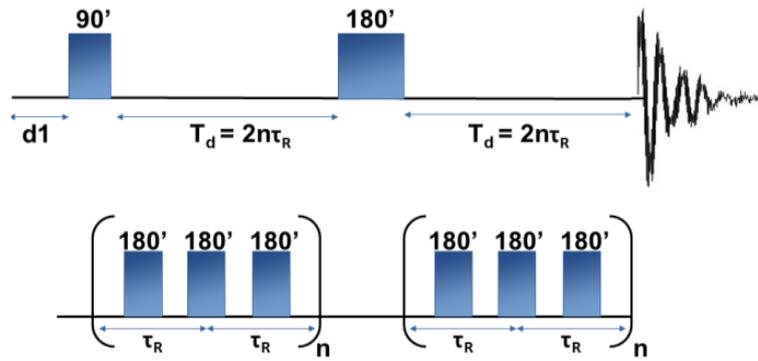


Figure II-21 : schéma de la séquence REDOR

Sur le canal X (noyau observé) un écho de Hahn classique est appliqué. En l'absence d'impulsion sur le noyau Y les interactions dipolaires sont moyennées à 0 sur une période de rotation. Cela implique que la décroissance de l'amplitude du signal en fonction du temps d'écho sera uniquement dirigée par les interactions X-X (décroissance généralement exponentielle).

Sur le canal Y, des impulsions 180° sont appliquées toutes les demi périodes de rotation pendant toute la durée de l'écho permettant de réintroduire des interactions nucléaires entre le noyau X et Y.

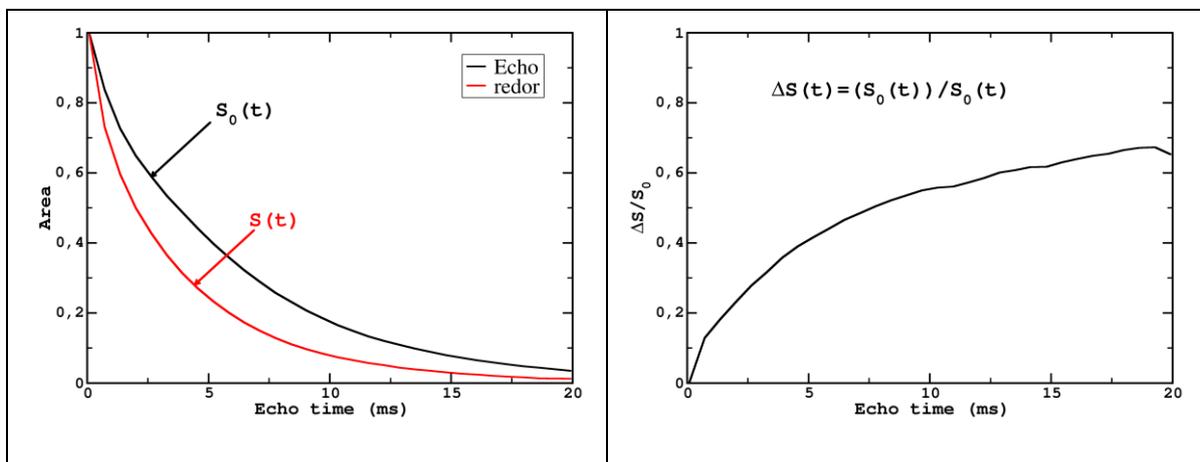


Figure II-22 : (a) Courbe de décroissance d'amplitude en appliquant ou non les impulsions 180° sur le noyau Y ; (b) courbe REDOR correspondante

La courbe REDOR, caractérisant la proximité spatiale entre le noyau X et Y est alors obtenue par différence entre les deux courbes. En effet en soustrayant la courbe de décroissance contrôlée par les interactions dipolaires X-X à celle contrôlée par les interactions dipolaires X-X et X-Y, nous obtenons l'information sur les interactions dipolaires X-Y qui est fonction des distances entre X et ses voisins Y. Récemment des modèles

analytiques ont été développés [42] afin de simuler de courbes REDOR à partir de cluster. Cependant il reste très compliqué de réaliser ce type de modélisation sur des systèmes de grande taille et donc de simuler une courbe REDOR d'une structure vitreuse obtenue par DM. De ce fait il est donc complexe de conclure sur la distance sondée par ce type d'expérience.

Cette séquence a été utilisée compte tenu de sa simplicité de mise en œuvre ainsi que pour sa robustesse.

II.1.5.e. J-HMQC

En RMN du solide le couplage est très faible (quelques dizaines de Hz) devant la largeur spectrale, de ce fait il ne peut pas directement être observé sur un spectre MAS. Cependant l'interaction est présente et il est donc possible de l'utiliser grâce à des séquences d'impulsions particulières. Dans ces travaux la séquence J-HMQC a été choisie pour sa robustesse. En effet, lorsque l'on travaille avec deux noyaux quadripolaires il peut être fastidieux d'optimiser une séquence plus complexe et il peut être judicieux d'utiliser une séquence plus simple mais plus robuste.

L'expérience J-HMQC (schématisée sur la Figure II-23) permet d'obtenir une carte 2D de corrélation à travers la liaison chimique de deux noyaux de nature différente. Chaque pic signifie alors que le noyau X a un déplacement chimique δ_x et le noyau Y a un déplacement chimique δ_y qu'ils sont liés chimiquement.

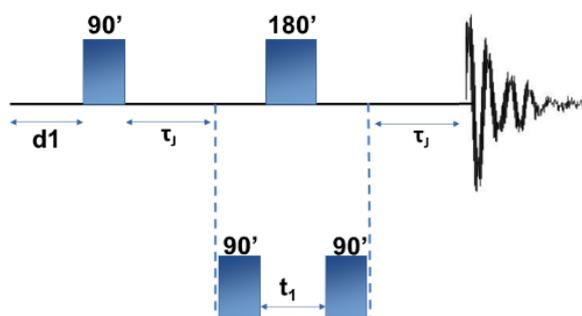


Figure II-23 : schéma de la séquence J-HMQC

Le schéma de la séquence montre que seul le temps de recouplage est à optimiser pour réaliser cette expérience (les valeurs des impulsions $\pi/2$ et π sont des impulsions sélectives).

II.1.5.f. D-HMQC

Les interactions dipolaires ne sont théoriquement pas observées lors de l'expérience RMN MAS, cependant nous avons montré dans la partie II.1.5.d qu'il est possible de réinsérer cette interaction grâce à une série d'impulsions π synchronisées sur la période de rotation : ce processus est appelé recouplage. L'expérience D-HMQC est une expérience de corrélation hétéronucléaire permettant d'obtenir une carte de corrélation (spectre 2D) à travers l'espace. Il existe plusieurs méthodes de recouplage permettant de réintroduire l'effet dipolaire. Dans notre cas nous avons choisi la méthode REDOR car c'est une méthode particulièrement robuste et facile à mettre en place (peu d'impulsions à optimiser). La Figure II-24 schématise la séquence d'impulsions utilisées.

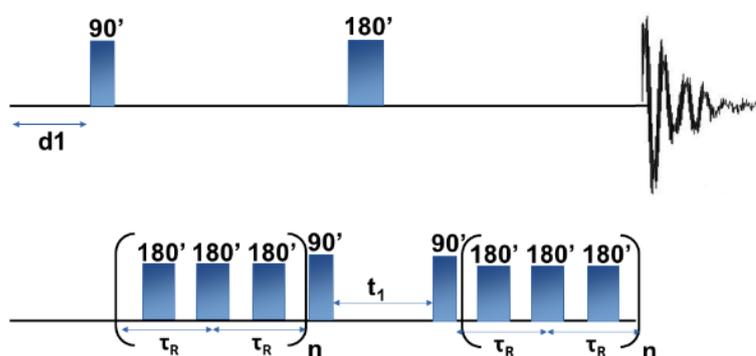


Figure II-24 : schéma de la séquence D-HMQC

On notera que le temps de recouplage est au minimum égal à deux périodes de rotations. De ce fait, afin de sonder un volume le plus faible possible il est indispensable de travailler à une vitesse de rotation élevée.

Le spectre obtenu par cette séquence est une carte 2D dont chaque dimension correspond à un spectre MAS des deux noyaux excités. Chaque pic présent sur cette carte traduira une corrélation spatiale entre le noyau X à un déplacement chimique δ_x et le noyau Y à un déplacement chimique δ_y . Puisque les corrélations sont spatiales, il faut toujours être

prudent lors de l'interprétation sur la connectivité chimique à partir de ces spectres et souvent ce type d'expérience va sonder des distances supérieures à une liaison chimique.

II.1.5.g. SATRAS

L'expérience SATRAS [43], [44] est une expérience à une impulsion similaire à celle présentée dans la partie II.1.5.a. En utilisant une impulsion courte ($1\mu\text{s}$) avec un champ RF élevé, il est possible de se placer dans un régime non sélectif permettant d'exciter l'ensemble des transitions satellites. Il est également nécessaire d'avoir une très grande largeur spectrale (et donc un temps d'échantillonnage très court dans le domaine temporelle) pour acquérir l'ensemble des bandes de rotation.

En principe la rotation à l'angle magique permet de moyenniser l'interaction quadripolaire au premier ordre et par conséquent de réduire la largeur des raies. Cependant cela est totalement vérifié uniquement si la vitesse de rotation est supérieure à la valeur de cette interaction. Puisque souvent la valeur de C_Q est au moins un ordre de grandeur supérieur à la fréquence de rotation, les effets du second ordre s'ajoutent aux effets du premier ordre et ne sont que partiellement moyennés par la rotation MAS. De ce fait, pour une interaction quadripolaire forte, la distribution des transitions satellites sous MAS conduit à une enveloppe de bandes de rotations très étendues, dont la largeur dépend de la valeur de C_Q et dont la forme dépend de η_Q .

La méthode de traitement développée par Massiot *et al.* appelée « TOP » [45] consiste à reconstruire un pseudo spectre 2D à partir d'une expérience SATRAS. Le principe consiste à « découper » le spectre par période de rotation et de superposer l'ensemble des tranches obtenues. La Figure II-25 montre un exemple de ce traitement sur un spectre du verre $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$.

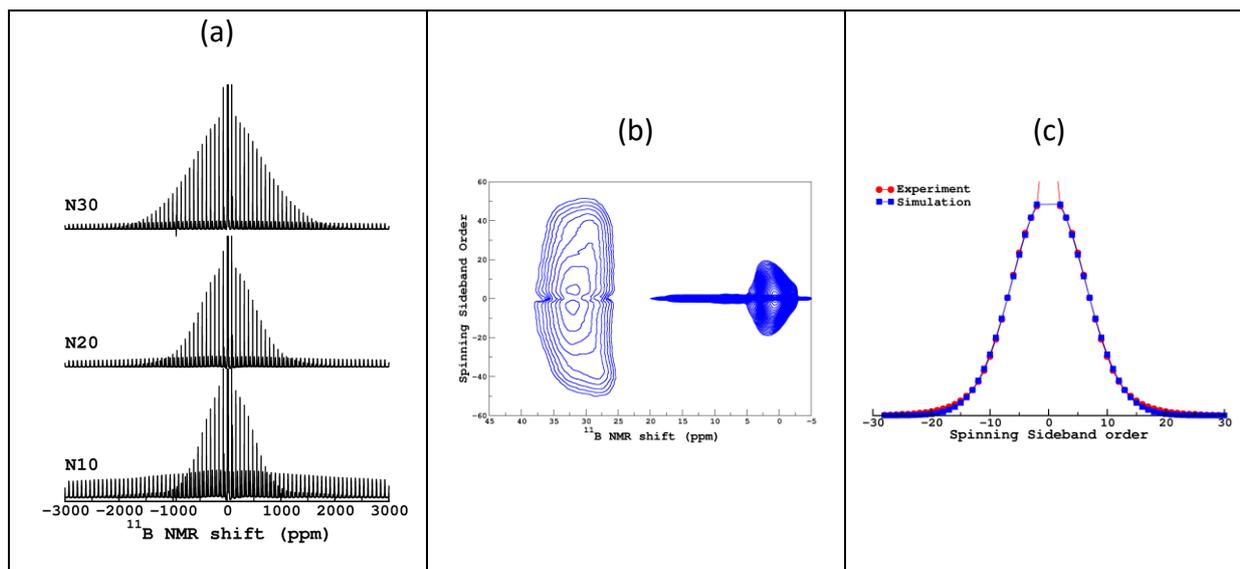


Figure II-25 : (a) exemple d'un spectre SATRAS ^{11}B centré sur les ST BO_4 sur les verres de la série $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$; (b) traitement TOP du spectre SATRAS du verre N20 ; (c) tranche de spectre TOP dans la région des BO_4

Cette méthode permet de visualiser l'évolution de la forme des bandes de rotations mais également de déterminer des valeurs de C_Q en simulant une tranche verticale extraite du spectre 2D. Elle est particulièrement adaptée aux faibles valeurs de C_Q qui peuvent être complexes voire impossibles à déterminer à partir d'une expérience MQMAS.

II.1.6. Simulation des spectres RMN

La simulation de l'ensemble des spectres RMN présentés dans ces travaux a été réalisé à l'aide du programme fNMR développé au LSDRM par Thibault Charpentier et décrit dans la référence [46].

Les spectres ont été simulés en utilisant les modèles décrits précédemment, c'est-à-dire un modèle quadripolaire avec corrélation C_Q/δ_{iso} pour les BO_3 et le sodium-23 ainsi qu'un un modèle Czjzek pour l'aluminium-27, BO_4 et l'oxygène-17.

Pour la simulation des spectres MQMAS, la déformation de la raie provoquée par un transfert 0Q/3Q imparfait, mis en évidence par Lim *et al.* [47], est également pris en compte afin d'obtenir un spectre simulé de meilleure qualité et donc des paramètres ajustés plus précis. La déformation de la raie MQMAS est illustré sur la Figure II-26

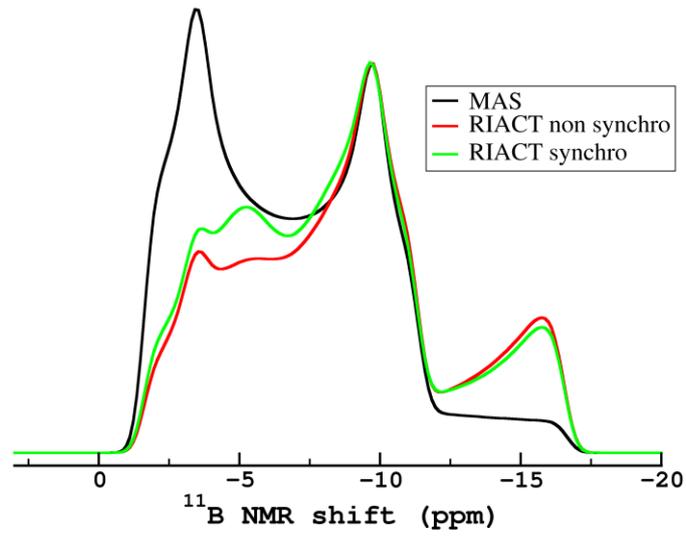


Figure II-26: comparaison de la transition centrale d'un spectre MAS ^{11}B avec un spectre MQMAS RIACT avec $\eta_Q=0.2$, $C_Q=2.6\text{MHz}$ avec un champ RF de 100kHz

II.2. Méthodes de modélisation

Dans cette partie, les bases de la DM classique et ab-initio seront abordées après avoir rappelé le principe des calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), qui permet de décrire la structure électronique des systèmes atomiques. De même, le principe de la relaxation de structure par DFT sera exposé.

Ensuite la méthode « Gauge Including Projector Augmented Waves » permettant le calcul de paramètres RMN ($C_Q, \eta_Q, \sigma_{iso}$) sera présentée. Dans une dernière partie sera discuté le cas particulier de la modélisation des structures des verres de borates étudiés dans ces travaux.

II.2.1. La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (DM) est une technique de simulation permettant de modéliser numériquement des structures, liquides ou solides et de suivre leurs évolutions au cours du temps dans différents ensembles thermodynamiques (NVE, NVT, NPT). Chaque atome est modélisé par une particule (plus ou moins ponctuelle) et leurs mouvements sont modélisés par des équations de Newton avec des forces qui dérivent de potentiels. On distingue deux types de DM : la DM classique où les interactions interatomiques sont modélisées par des potentiels empiriques, représentés par des formes analytiques plus ou moins complexes permettant de reproduire les propriétés des systèmes voulant être étudiés. Le deuxième type de DM est la DM ab-initio (aiMD) dans laquelle la structure électronique du système est prise en compte pour reproduire les interactions interatomiques. L'aiMD est donc une technique beaucoup plus précise mais le coût en terme de calcul est plus important compte tenu de la complexité supérieure du calcul. La résolution permet de trouver les configurations d'énergie minimales dans les conditions de pression, volume et température (PVT) données. L'évolution temporelle donne accès à des propriétés dynamiques telles que les coefficients de diffusions ou la vibration des liaisons chimiques.

II.2.1.b. La dynamique moléculaire classique

- **Intégration des équations de mouvements :**

Lors d'une simulation par dynamique moléculaire classique, les atomes constituant le système sont représentés par des particules ponctuelles chargées en interactions. De ce fait leurs mouvements respectent les lois de Newton, équation (20).

$$F_I = M_I \frac{d^2 R_I}{dt^2} = -\vec{\nabla}_I \Phi(\{R_J\}) \quad J = 1, \dots, N \quad (20)$$

Où R_I est la position de l'atome I, M_I la masse de l'atome I, F_I la force sur l'atome I et $\vec{\nabla}_I \Phi$ le gradient de l'énergie potentielle par rapport à la position de l'atome I, dépendant de l'ensemble de positions des N atomes du système considéré matérialisé par le symbole $\{R_J\}$.

Les équations de mouvement précédemment décrites (20) sont intégrées numériquement grâce à l'algorithme de « Velocity-Verlet » [48], permettant de conserver l'énergie. Cela permet une réversibilité dans le temps, ce qui assure la stabilité du système si les autres paramètres sont correctement définis. Cet algorithme permet de calculer de manière rapide la position et la vitesse des atomes à l'instant $t+\delta t$ à partir de la position et de la vitesse à l'instant t . Le pas de temps δt doit être judicieusement choisi afin de pouvoir réaliser des simulations sur des gammes de temps les plus grands possibles tout en conservant la stabilité de l'algorithme (i.e. : la conservation de l'énergie). En effet lorsque le pas de temps utilisé est trop grand, l'énergie du système n'est plus conservée tout au long de la simulation et celle-ci devient instable. Il est souvent conseillé d'utiliser un pas de temps inférieur d'au moins un ordre de grandeur par rapport à l'évolution la plus rapide pouvant intervenir dans le système. Pour exemple la vibration d'une liaison est de l'ordre de 1000 cm^{-1} , il est donc souvent conseillé d'utiliser un pas de temps entre 0.5 et 1 fs. De ce fait, dans l'ensemble de ces travaux un pas de temps de 0.5 fs sera utilisé lors des simulations par dynamique moléculaire.

Les équations de « Velocity-Verlet » pour les positions et les vitesses sont données par :

$$R_I(t + \delta t) = R_I(t) + \delta t v_I(t) + \frac{\delta t^2}{2M_I} F_I(t) \quad (21)$$

$$v_I(t + \delta t) = v_I(t) + \frac{\delta t}{2M_I} [F_I(t) + F_I(t + \delta t)] \quad (22)$$

Où v_I est la vitesse de l'atome I.

Lors des simulations par DM, la température du système est obtenue à partir du théorème d'équipartition de l'énergie donnée par l'équation (23).

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I v_I^2 = \frac{3}{2} N k_B T \quad (23)$$

Avec E_c l'énergie cinétique du système et k_B la constante de Boltzmann.

La pression P, elle, est calculée grâce au théorème du viriel décrit par l'équation (24).

$$P = \frac{1}{3V} \sum_{I=1}^N (M_I v_I^2 + R_I F_I) \quad (24)$$

Avec V le volume de la boîte de simulation.

Les équations (23) et (24) montrent qu'il est possible de contrôler la température et la pression, selon l'ensemble thermodynamique dans lequel la simulation est réalisée (en pratique, NVT ou NPT), en modifiant la vitesse et/ou le volume de la boîte de simulation.

- **Conditions aux limites périodiques :**

Le nombre d'atomes est limité par les performances des calculateurs à disposition pour réaliser ces simulations. Les performances des processeurs ont très fortement augmentées depuis plusieurs décennies, ainsi le nombre maximum d'atomes pouvant être simulé par DM classique est aujourd'hui de l'ordre du million. Bien que ce nombre ne soit pas négligeable, il reste très inférieur au système pouvant être étudié à l'échelle du laboratoire. Afin d'obtenir un système pseudo-infini, on applique des conditions aux limites

périodiques à la boîte de simulation. Dans le cas de ces travaux, les boîtes de simulations pour modéliser des structures vitreuses sont cubiques puisque le verre est un matériau amorphe isotrope. La Figure II.27 représente les conditions aux limites périodiques. Lorsqu'un atome sort de la boîte d'un côté, est réintroduit du côté opposé grâce au mouvement de l'atome image situé dans la boîte image.

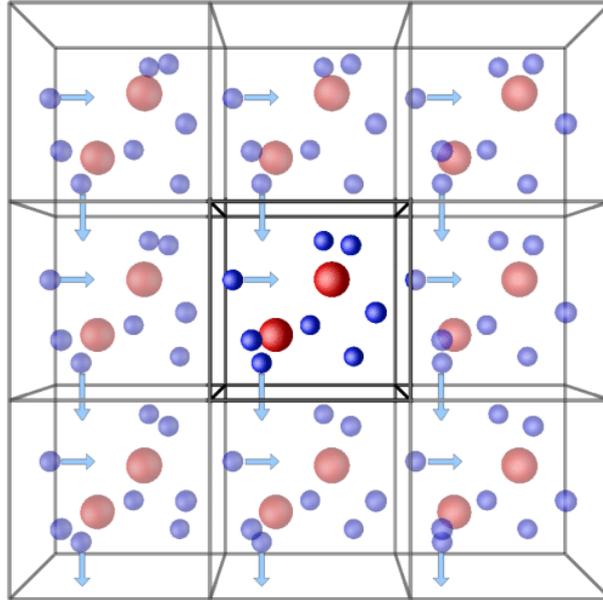


Figure II.27. Représentation schématique des conditions aux limites périodiques [49]

- **Potentils d'interactions :**

En DM classique les interactions entre les atomes présents dans la boîte de simulation sont modélisées par des potentiels empiriques représentés par une fonction analytique ou tabulée. Ces potentiels sont choisis en fonction de la propriété étudiée. En effet, bien souvent un même potentiel ne permet pas de reproduire les propriétés dynamiques et statiques par exemple. L'énergie de cohésion est décrite par une fonction d'énergie potentielle $\Phi(R_1, R_2, \dots, R_N)$ dépendant de la position de l'ensemble des atomes du système. Ce potentiel est défini comme une somme de termes à N corps :

$$\Phi(R_1, R_2, \dots, R_N) = \sum_I \phi_1(R_I) + \sum_{I < J} \phi_2(R_I, R_J) + \sum_{I < J < K} \phi_3(R_I, R_J, R_K) + \dots \quad (25)$$

$$+ \phi_N(R_1, R_2, \dots, R_N)$$

Le potentiel à 1 corps correspond à un potentiel extérieur comme le champ électrique ou le magnétisme. Les potentiels utilisés lors de ces travaux seront discutés dans la partie II.2.4.a.

- **La sommation d'Ewald :**

Les interactions Coulombiennes, c'est-à-dire l'attraction et la répulsion entre deux charges sont des interactions agissant à longue portée. De ce fait elle ne peut pas être traitée aussi facilement que les interactions à 2 ou 3 corps et donc la sommation d'Ewald est introduite afin de lever cette difficulté.

En supposant que le système modélisé est constitué de N ions chargés q_1, q_2, \dots, q_N , à des positions R_1, R_2, \dots, R_N , l'énergie du système en appliquant les conditions aux limites périodiques est donnée par l'équation (26).

$$E(R_1, R_2, \dots, R_N) = \frac{1}{2} \sum_{\tilde{n}}' \left(\sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \frac{q_I q_J}{|R_I - R_J + \tilde{n}|} \right) \quad (26)$$

Avec \tilde{n} un vecteur défini par $\tilde{n} = (n_1 L_x, n_2 L_y, n_3 L_z)$ où n_1, n_2 et n_3 sont les indices des images de la boîte de simulation et L_x, L_y et L_z les normes des vecteurs définissant la boîte de simulation. Le signe « ' » sur le premier opérateur de sommation de l'équation (26) signifie que les termes $I=J$ sont omis lorsque $\tilde{n}=0$.

La démonstration complète de la sommation d'Ewald peut être trouvée dans la littérature, notamment dans les références [50], [51], nous reviendrons uniquement sur les grands principes de cette démonstration. Le principe général est d'effectuer la sommation dans l'espace réciproque (espace de Fourier) compte tenu du fait que l'interaction coulombienne est une interaction à longue portée. Cela permet une convergence plus rapide que dans l'espace réel.

Pour un ensemble de charges ponctuelles dont la somme est nulle, on introduit deux distributions de charges opposées à symétrie sphérique $\rho_k(R)$ et $\rho_r(R)$ centrées sur la position de la charge ponctuelle (équations (27) et (28)).

$$\rho_k(R) = \frac{k^3}{\pi^{3/2}} \sum_{I=1}^N q_I \exp(-k^2 |R - R_I|^2) \quad (27)$$

$$\rho_r(R) = -\rho_k(R) \quad (28)$$

Où k est un paramètre ajustable représentant l'inverse de la largeur de la distribution de charge $\rho_k(R)$. Le développement mathématique de cette formulation de l'énergie Coulombien conduit à une somme à 3 termes :

$$\begin{aligned} E(R_1, \dots, R_N) = & \frac{1}{2} \sum_{\tilde{n}}' \sum_{I,J=1}^N \frac{q_I q_J \operatorname{erfc}(k |R_I - R_J + \tilde{n}|)}{|R_I - R_J + \tilde{n}|} \\ & + \frac{1}{\pi V} \sum_{I,J=1}^N \sum_{k \neq 1} q_I q_J \frac{4\pi^2}{k^2} \exp\left(\frac{-k^2}{4k^2}\right) \cos(k(R_I - R_J)) \\ & + \frac{k}{\pi^{1/2}} \sum_{I=0}^N q_I^2 \end{aligned} \quad (29)$$

Où V est le volume de la boîte, k sont des vecteurs de l'espace réciproque et κ est un paramètre ajustable et $\operatorname{erfc}()$ est la fonction erreur complémentaire définie par $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$. Le premier terme est obtenu en résolvant analytiquement l'équation de Poisson pour les distributions de charges gaussiennes $\rho_r(R)$ dans l'espace réel. Celui-ci correspond aux interactions entre les charges gaussiennes. Le deuxième terme est obtenu en résolvant l'équation de Poisson cette fois pour les distributions $\rho_k(R)$ associées aux charges ponctuelles. Cette résolution est développée en séries de Fourier dans l'espace réciproque $\{k\}$. Le dernier terme est un terme correction du second ordre correspondant à l'interaction des charges avec elles-mêmes. Le paramètre κ permet de contrôler la convergence de la sommation dans l'espace réelle et réciproque. Plus κ est grand, plus la convergence est rapide dans l'espace réel et lente dans l'espace réciproque. De plus, plus la boîte de simulation est petite, plus ce paramètre a une importance élevée [52].

II.2.1.c. Les bases de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

- **Généralités :**

Avant d'introduire la DM dite ab-initio, nous allons tout d'abord présenter les bases des calculs sur lesquels cette méthode de DM est basée (calculs des forces). La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) fut proposée par Thomas et Fermi mais fut justifiée par Hohenberg et Kohn [53] et Kohn et Sham [54] dans les années 60-70. Les calculs DFT ne nécessitent pas à première vue de connaissance expérimentale du système étudié (approche ab-initio). Elle est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger (équation (30)) permettant d'approcher la structure électronique de ces systèmes.

$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (30)$$

Avec H l'opérateur Hamiltonien qui correspond à la somme des opérateurs énergies cinétiques et potentielles, Ψ la fonction d'onde électronique et E l'énergie de l'état stationnaire. La résolution de cette équation consiste donc à calculer l'énergie du système. Puisque l'état fondamental est l'état de plus faible énergie, cela revient à minimiser l'énergie. En considérant un système à n électrons autour de noyaux atomiques, l'Hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H = T + V_{ee} + V_{en} \quad (31)$$

Où T correspond à l'énergie cinétique, V_{ee} l'interaction électron-électron et V_{en} l'interaction noyau-électron. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn [53] montrent que l'énergie fondamentale est une fonctionnelle de la densité électronique (équation (32)).

$$E[\rho(r), \{R_I\}] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + \int dr V_{en}(r, \{R_I\})\rho(r) \quad (32)$$

Où $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique électronique, le deuxième terme est l'interaction entre électrons et le dernier l'interaction noyau-électron. $\rho(r)$ est la densité électronique en r. Le terme $T[\rho(r)]$ n'est pas calculable exactement pour un système à n électrons ce qui rend difficile la résolution de l'équation (32). Ces théorèmes permettent la simplification du problème électronique puisqu'ils démontrent que l'énergie de l'état fondamental non

dégénérée d'un système est entièrement déterminée par la densité électronique de ce système, donc l'optimum de la densité électronique conduit à un minimum d'énergie [53], [55].

- **L'approche de Kohn-Sham :**

L'approche de Kohn-Sham permet de reformuler cette dernière équation à l'aide d'orbitales fictives et donc de simplifier sa résolution. Cela consiste à faire l'approximation d'un système à n électrons qui interagissent entre eux par un système à n électrons indépendants soumis à un potentiel effectif V_{eff} ce qui permet d'écrire :

$$V_{eff} = T - T_s + V_{ee} + V_{en} \quad (33)$$

Où T_s correspond à l'énergie cinétique du système d'électrons n'interagissant pas entre eux. Dans cette expression le système électronique peut alors être décrit par des orbitales mono-électroniques Ψ_i et $T - T_s + V_{ee}$ le terme correspond à l'énergie d'échange-corrélation V_{xc} .

L'énergie du système dans son état fondamental se réécrit alors sous la forme de l'équation (34).

$$E[\rho(r), \{R_I\}] = -\frac{1}{2} \sum_i^{occ} f_i \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int dr V_{en}(r, \{R_I\})\rho(r) + E_{xc}[\rho(r)] \quad (34)$$

Avec f_i le nombre d'occupation, Ψ_i correspond à des fonctions d'ondes d'électrons n'interagissant pas ensemble et sont appelées orbitales de Kohn-Sham. Il est alors possible de minimiser l'énergie de manière itérative en trouvant la solution optimale des fonctions d'ondes.

Le terme $E_{xc}[\rho(r)]$ de la fonctionnelle d'énergie totale correspond à la fonctionnelle d'échange et de corrélation. C'est un terme important qui regroupe les complexités du système à N-corps. Sa formulation exacte est inconnue mais il existe de nombreuses façons de l'approximer. La plus simple est l'approximation LDA (« Local Density Approximation ») qui consiste à définir cette fonctionnelle comme une fonction $\rho(r)$ correspondant à

l'énergie d'échange corrélation d'un gaz d'électrons de même densité au point r . Le plus souvent on utilise l'approximation GGA (« Generalized Gradient Approximation »), qui est moins simpliste en exprimant l'énergie d'échange corrélation par des fonctions $\rho(r)$ et $\nabla\rho(r)$. C'est cette approximation qui sera utilisée lors des calculs ab-initio de ces travaux.

Le point négatif des fonctionnelles GGA est qu'elles ne rendent pas compte des interactions à longues portées telles que les interactions de van der Waals (VDW). Ces forces de dispersion peuvent être importantes dans certains systèmes. De ce fait une énergie de dispersion est ajoutée à l'énergie de Kohn-Sham comme le montre l'équation (35).

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (35)$$

où le terme E_{disp} est défini par l'équation suivante [56]:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\sqrt{C_6^i C_6^j}}{|R_i - R_j|^6} f_{dmp}(|R_i - R_j|)$$

Avec s_6 un facteur de proportionnalité propre à chaque fonctionnelle, N le nombre d'atomes, C_6^i un coefficient empirique de dispersion propre à l'atome i et R_i la position de cet atome. La fonction f_{dmp} est définie par l'équation (36).

$$f_{dmp}(|R_i - R_j|) = \frac{1}{1 + \exp\left(-D \left(\frac{|R_i - R_j|}{R_r} - 1\right)\right)} \quad (36)$$

Où R_r est la somme des rayons de VDW et D une constante. Pour plus d'informations sur le calcul de l'énergie de dispersion il est possible de se rapporter à la référence [57] et [56].

Pour plus d'informations concernant la DFT il est possible de se référer aux références [58], [59].

- **La base d'ondes planes :**

Avec des conditions aux limites périodiques, il est avantageux de représenter les fonctions d'ondes par des ondes planes. En effet, en vertu du théorème de Bloch, la fonction d'onde d'un électron peut s'écrire comme :

$$\Psi_i^k = e^{ikr} \sum_g c_i^k(g) e^{igr} \quad (37)$$

Avec g un vecteur du réseau réciproque de la boîte de simulation et k le vecteur d'onde se trouvant dans la zone de Brillouin du réseau réciproque de la boîte. c_i^k Représente les coefficients de Fourier de la fonction d'onde à un électron. La base d'onde plane est réduite en tronquant la sommation sur g de manière à n'inclure uniquement les ondes planes d'énergie cinétique $(1/2(k+g)^2)$ inférieure à une énergie de coupure (cutoff). Cette énergie cinétique est fixée par l'utilisateur et contrôle la précision du calcul. La densité électronique, et donc de l'énergie totale, se calculent à partir d'une intégration sur la zone de Brillouin comme le décrit l'équation (38).

$$\rho(r) = \sum_k w_k \sum_{i=1}^{occ} f_{i,k} |\Psi_i^k|^2 \quad (38)$$

Où $f_{i,k}$ sont les nombres d'occupation et w_k sont des poids associés à chaque point k . Dans ces travaux, dans presque la totalité des cas, les systèmes étudiés seront suffisamment large (plusieurs centaines d'atomes dans une boîte de simulation cubique d'environ 15Å) afin de réduire la zone de Brillouin autour du point Γ ($k=(0,0,0)$). Lorsque cela ne sera pas le cas, la grille des points k sera précisée.

Le principal point faible d'un développement en ondes planes est le nombre important nécessaire pour reproduire les fonctions d'ondes des électrons de cœurs. Pour s'affranchir de cette limitation, il est coutume d'utiliser des pseudo-potentiels permettant de figer les électrons de cœurs. Cela permet de réduire le nombre d'ondes planes nécessaire, puisque celles-ci reproduisent uniquement la description des électrons de valence.

- **Le formalisme des pseudo-potentiels :**

Les fonctions d'onde des électrons de cœur étant peu impactées par l'environnement chimique du noyau, il est souvent judicieux de les prendre en compte à l'aide d'un pseudo-potentiel afin de réduire le nombre d'ondes planes. La contrainte est que le pseudo-atome ainsi formé doit reproduire les mêmes propriétés chimiques que l'atome *tout-électron*. Un pseudo-atome représente un ion positif regroupant le noyau et les électrons de cœur, les électrons restant sont considérés comme des électrons de valence. Les pseudo-fonctions d'onde doivent répondre à plusieurs conditions :

- dans la région de cœur, elles ne doivent pas contenir de nœuds,
- elles ne doivent pas représenter de fortes variations (i.e., minimiser le nombre d'onde planes nécessaire à leur représentation),
- la charge dans la région de cœur doit être conservée,
- en dehors de la région de cœur, la charge doit être identique à celle de l'atome complet,
- sur la surface de la sphère de rayon r_c (délimitant la région de cœur et de valence) les fonctions d'ondes et leurs dérivées premières (voire plus) sont égales.

Dans les codes DFT utilisés dans cette thèse, nous avons utilisé les bibliothèques de pseudo-potentiels fournies, basés sur le formalisme PAW pour VASP [60], et de Goedecker *et al.* [61] pour CP2K.

II.2.1.d. La dynamique moléculaire ab-initio

Comme indiqué précédemment, l'aiMD consiste à utiliser la structure électronique du système pour modéliser les interactions interatomiques. Les forces, et donc l'énergie dont elles dérivent, sont calculées de manière plus précise que lors d'une dynamique moléculaire classique. Dans cette partie, seule la méthode de Born-Oppenheimer sera abordée puisque c'est la méthode utilisée dans ces travaux à l'aide du code CP2K.

Cette méthode est basée sur l'approximation que la vitesse de déplacement des électrons est de plusieurs ordres de grandeurs supérieure à celle des noyaux ; il est donc

possible de découpler les degrés de liberté associés au déplacement du noyau à ceux des électrons. A chaque pas de la dynamique moléculaire, la structure électronique est obtenue avec les coordonnées nucléaires figées $R_I(t)$. L'énergie de l'état fondamental peut être alors déterminée comme décrit dans la partie II.2.1.c. L'approche de Born-Oppenheimer est définie selon les équations (39) et (40) pour l'état fondamental Ψ_0 .

$$M_I \overline{R_I} = -\nabla_I \min\{\langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle\} \quad (39)$$

$$H_e \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (40)$$

Cette méthode impose donc de rester à chaque instant de la simulation dans un état fondamental du système, à condition de converger structure électronique à chaque pas. Afin d'accélérer la boucle de convergence, un algorithme de propagation de la fonction d'onde est utilisé. Pour de plus amples informations sur la dynamique moléculaire ab-initio, il est possible de se rapporter aux références [62], [63].

II.2.1.e. Contrôle de la température

Le choix de l'ensemble thermodynamique dans lequel les simulations par DM sont réalisées est un point important. L'ensemble NVE (nombre de particules, volume et énergie constants) est généralement choisi pour les trajectoires dites de production, c'est à dire sur lesquelles les analyses structurales sont réalisées. Il est souvent nécessaire de travailler dans l'ensemble NVT (nombre de particules, volume et température constants) et NPT (nombre de particule, pression et température constants) afin d'équilibrer la température et le volume d'une boîte de simulation. Dans les simulations réalisées dans ces travaux, l'algorithme de Berendsen [64] a été utilisé afin de contrôler la température (et la pression). L'idée principale de cet algorithme est de coupler le système avec un bain chauffant à une température de consigne T_0 . Le but est de mettre à l'échelle la température du système à chaque pas de la simulation de manière à ce que le changement de température soit proportionnel à la différence entre la température réelle et cible. L'équation (41) permet de calculer la différence de température à opérer à l'instant t.

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(T_0 - T(t)) \quad (41)$$

Avec τ le temps de montée, permettant de modéliser le couplage avec un hypothétique bain chauffant.

Comme montré dans l'équation (23), la température et la vitesse des atomes sont directement liées. De ce fait une modification de la température revient à appliquer un coefficient correctif sur chaque vitesse.

Le principe de contrôle de la pression est similaire à celui de la température, à la différence que l'on calcule un coefficient correctif des vecteurs de la cellule. Du fait qu'un seul coefficient est calculé, l'évolution du volume de la boîte de simulation sera isotrope (le même coefficient est appliqué sur chaque vecteur).

Lorsque que l'on souhaite simuler des structures vitreuses, il est commun d'utiliser la méthode de la trempe d'un liquide fondu. Pour modéliser la trempe, un facteur correctif, choisi inférieur à 1, est appliqué sur les vitesses à chaque pas de temps afin de réduire progressivement la température du système. De plus amples détails sur cette procédure seront donnés dans la partie II.2.4.

II.2.2.L'optimisation de géométrie par DFT

Afin d'obtenir de meilleurs résultats lors du calcul des paramètres RMN, il est nécessaire de réaliser une optimisation de géométrie. Le but de celle-ci est de relaxer les structures afin de les placer dans un minimum d'énergie potentielle. En effet, avant cette étape l'énergie du système se situe dans le minimum énergétique du potentiel utilisé, mais ne correspond pas forcément à un minimum local d'énergie potentielle. L'optimisation de géométrie peut être imagée comme une trempe à 0K de la structure. De plus, il est courant que les structures obtenues par DM contiennent certains défauts structuraux et il s'avère que la relaxation de la structure permet d'en corriger une partie.

En pratique, la minimisation consiste à minimiser les forces sur chaque atome (force nulle ou inférieure à un seuil défini) afin de minimiser l'énergie (i.e. : les forces sont dérivées de l'énergie). La géométrie est considérée comme optimisée lorsque la différence des

différents paramètres de convergences entre deux pas (et donc deux jeux de positions atomiques) est inférieure à un seuil défini. Il existe différents algorithmes permettant de calculer le gradient énergétique. Celui utilisé dans ces travaux est la méthode de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon (BFGS) [65]. L'ensemble des optimisations de géométrie présentées dans ces travaux a été réalisé avec le code Quickstep implémenté dans CP2K [66].

Deux types d'optimisations peuvent être effectués. La première, que l'on nomme « geoopt », consiste à optimiser uniquement les positions atomiques, en gardant le volume constant. De ce fait, les structures relaxées peuvent présenter une pression non nulle (tout au moins très supérieure à la pression atmosphérique). La deuxième méthode consiste à optimiser à la fois les positions atomiques et les vecteurs de la cellule afin de minimiser le tenseur de contraintes. Dans la majorité des optimisations de géométrie présentées dans les travaux, les positions et la cellule sont optimisées, lorsque ce n'est pas le cas cela sera précisé. Les paramètres contrôlant l'optimisation de géométrie utilisée sont donnés dans le fichier d'entrée CP2K présenté en Annexe 2.

II.2.3. Calcul des paramètres RMN

Dans cette partie la méthode GIPAW [67], permettant de calculer la réponse à un champ magnétique du système est présentée. Cette méthode permet de déterminer les paramètres RMN tels que la matrice d'écrantage σ et le gradient de champ électrique V (méthode PAW). Puisque l'on veut déterminer ces paramètres à la position du noyau, les électrons de cœur doivent être pris en compte dans ce calcul. Cela nécessite donc la reconstruction des fonctions d'onde (ou orbitales) AE.

II.2.3.a. La méthode GIPAW

En 1990, Blöchl introduit la méthode « Projector Augmented Waves » [68], [69] permettant de reconstruire les fonctions d'ondes AE à partir des pseudo-fonctions d'onde. L'idée de cette méthode est d'introduire un opérateur linéaire \hat{T} dont l'action sur pseudo-fonctions d'onde Ψ_{PS} permet de reconstruire la fonction d'onde AE Ψ_{AE} .

$$|\Psi_{AE}\rangle = \hat{T} |\Psi_{PS}\rangle \quad (42)$$

La méthode « Gauge Including Projector Augmented Wave » est une méthode introduite par Pickard et Mauri [70] permettant de construire l'opérateur \hat{T} en présence d'un champ magnétique et indépendant du choix de jauge.

Le principe d'un calcul GIPAW peut se résumer comme suit :

Lorsqu'un échantillon de matière condensée est placé dans un champ magnétique \vec{B}_0 , des courants électroniques sont créés dans le matériau. De ce fait, la réponse des électrons au champ magnétique peut être représentée par une densité électronique de courant induit $j(r)$ [71]. La loi de Biot-Savart permet de calculer le champ magnétique induit $\vec{B}_{ind}(r_N)$ au noyau :

$$\vec{B}_{ind}(r_N) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3r' \vec{j}(r') \wedge \frac{\vec{r}_N - \vec{r}'}{|\vec{r}_N - \vec{r}'|^3} \quad (43)$$

Le tenseur d'écran est alors défini comme :

$$\vec{B}_{ind}(r_N) = -\vec{\sigma}(r_N)\vec{B}_0 \quad (44)$$

En connaissant \vec{B}_0 , le calcul du tenseur d'écran $\vec{\sigma}$ revient donc à calculer le courant électronique induit $\vec{j}(r')$. En raison de l'intensité du champ magnétique extérieur, les techniques de perturbations sont adaptées pour ces calculs. Ce calcul fait intervenir les fonctions d'ondes des orbitales de Kohn-Sham. Les détails du calcul du courant électronique induit est disponible dans la référence [71]. Il est donc maintenant possible de calculer le tenseur $\vec{\sigma}$ et les paramètres RMN selon les conventions qui seront précisées dans la partie RMN (II.1).

II.2.3.b. Le gradient de champ électrique

Afin de déterminer les paramètres RMN quadripolaires, il est nécessaire de calculer le gradient de champ électrique (Electric Field Gradient, EFG, en anglais) à partir de la structure électronique AE. Il est possible d'exprimer la densité de charge sous la forme :

$$\rho(r) = \rho_c(r) + \rho_v(r) + \rho_\Omega(r) \quad (45)$$

Où $\rho_c(r)$ est la densité de charge de cœur, $\rho_v(r)$ la pseudo-densité électronique de valence et $\rho_\Omega(r)$ la correction qui provient de la reconstruction des fonctions d'ondes de valence dans la région du cœur.

En suivant la démonstration de Profeta *et al.* [72], les composantes du tenseur EFG $V_{ij}(r)$ peuvent s'exprimer comme :

$$V_{ij}(r) = \frac{\partial E_i(r)}{\partial r_j} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_k \frac{\partial E_k(r)}{\partial r_k} \quad (46)$$

Le champ électrique local $\vec{E}(r)$ peut être calculé à partir de la densité électronique $\rho(r')$ par :

$$E_i(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|^3} (r_i - r'_i) d^3r' \quad (47)$$

L'EFG peut être donc calculé par :

$$V_{ij}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|^3} \left[\delta_{ij} - 3 \frac{(r_i - r'_i) \cdot (r_j - r'_j)}{|r - r'|^2} \right] d^3r' \quad (48)$$

A partir du tenseur gradient de champ électrique, il est possible, après diagonalisation d'obtenir les paramètres RMN. En notant V_{XX} , V_{YY} et V_{ZZ} les valeurs propres ordonnées telles que $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$, la constante de couplage quadrupolaire C_Q est donnée par la relation :

$$C_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{h}$$

Où Q le moment nucléaire quadripolaire, spécifique à chaque isotope. Durant ces travaux les valeurs utilisées sont celles déterminées par Pyykko *et al.* [73].

Le paramètre d'asymétrie (ou de biaxialité) est défini par la relation

$$\eta_Q = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$$

η_Q est toujours compris entre 0 et 1.

II.2.4. Les verres de borates : création de structures par DM

Deux familles de verres différentes ont été étudiées durant cette thèse : les verres d'aluminoborates de lanthane ($25\text{La}_2\text{O}_3-75\text{B}_2\text{O}_3+x\text{Al}_2\text{O}_3$), notés LaBAI x , et les verres de borates de sodium ($x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$), notés Nx. Seuls les verres N10, N20 et N30 et LaBAI15 simulés par DM seront discutés dans ces travaux. Dans les deux cas, la méthode retenue pour générer la structure vitreuse est celle de la trempe. Une fois la structure obtenue par DM, une optimisation de géométrie est réalisée. L'ensemble des étapes pour la modélisation de la structure vitreuse et les calculs DFT-RMN GIPAW est détaillé dans cette partie.

II.2.4.a. Dynamique moléculaire classique

L'ensemble des simulations par DM classique a été réalisé avec le logiciel DL_POLY [74] comme suit :

La modélisation de structures vitreuses a été réalisée par la méthode de la trempe d'un fondu. Tout d'abord une structure initiale contenant N atomes positionnés aléatoirement dans une boîte de simulation, dont la taille est calculée à partir de la densité expérimentale, est équilibrée à haute température (3500 K) pendant 500 ps dans l'ensemble NVT. Ensuite la trempe est simulée par des paliers successifs NVT/NVE de 100 K entre 3500 et 300 K afin d'obtenir une vitesse de trempe de l'ordre de 2K/ps. Il est nécessaire de procéder par palier du fait que « l'annealing » n'est pas implémenté dans DL_POLY.

Le point crucial de la DM classique est le choix des potentiels utilisés qui conditionnent la qualité du modèle structural généré. Dans notre cas, le choix a été fait de n'utiliser uniquement que des potentiels à 2 corps. En effet, puisque les angles de liaisons au sein des unités superstructurales sont différents de ceux pour les unités à l'extérieur un potentiel à 3 corps aurait pu influencer les résultats [75].

Dans le cadre des verres de borates de sodium, deux potentiels ont été utilisés.

- Le premier est un potentiel Born-Huggins-Meyer (BHM) (équation (49)) pour les interactions de paires B-O, B-B et O-O.

$$U(r) = A \exp[B(\sigma - r)] \quad (49)$$

Les coefficients de ces potentiels sont donnés dans le Tableau II-1 et sont ajustés à partir des potentiels des travaux de Delaye *et al.* [76].

| Atome 1 | Atome 2 | A (eV) | B (\AA^{-1}) | σ (\AA) |
|---------|---------|---------|-------------------------|---------------------------|
| B | O | 3,4907 | 3,4478 | 1,5950 |
| O | O | 5,83556 | 2,8585 | 1,4510 |
| B | B | 2,6590 | 3,4482 | 1,16065 |

Tableau II-1 : Coefficients des potentiels empiriques BHM.

La Figure II.28 compare les potentiels ajustés et les potentiels publiés par Delaye *et al.*

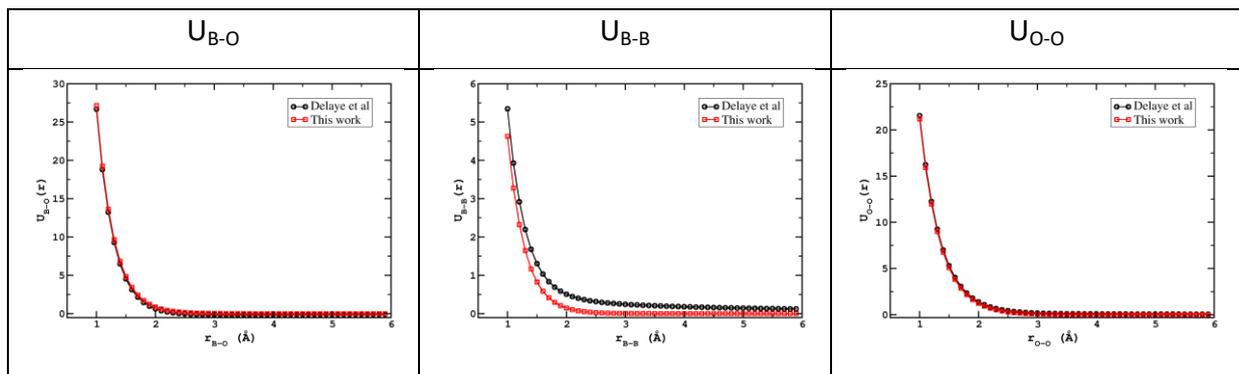


Figure II.28 : Comparaison des potentiels de Delaye *et al.* avec les potentiels BHM ajustés

Les interactions Na-O ont été définies par un potentiel de type Buckingham tiré des travaux de Park *et al.* [77] dont l'expression est donnée dans l'équation (50).

$$U(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} \quad (50)$$

Les premiers essais réalisés avec ce jeu de potentiel ont montré une instabilité importante provoquant une augmentation de l'énergie du système et/ou de la température et/ou de la pression selon l'ensemble thermodynamique choisi. Cela est vraisemblablement dû au fait que les potentiels publiés par Delaye *et al.* ont été conçu pour des borosilicates et il ne semble pas être transférable aux verres de borates. Il est également possible que le potentiel Na-O ne soit pas compatible avec les autres potentiels utilisés.

Cependant, Vasconcelos *et al.* ont proposé de réaliser des structures de verres de phosphate en procédant en deux étapes afin d'éviter ce genre de problèmes [34]. L'idée consiste à créer dans un premier temps un réseau contenant uniquement les éléments formateurs, le bore et l'oxygène dans notre cas, puis ensuite de fixer les positions de ces atomes avant d'introduire les cations modificateurs dans le réseau dans un second temps. Cela s'apparente à réaliser une double trempe du système. La Figure II.29 schématise le protocole de création de structure en deux étapes.

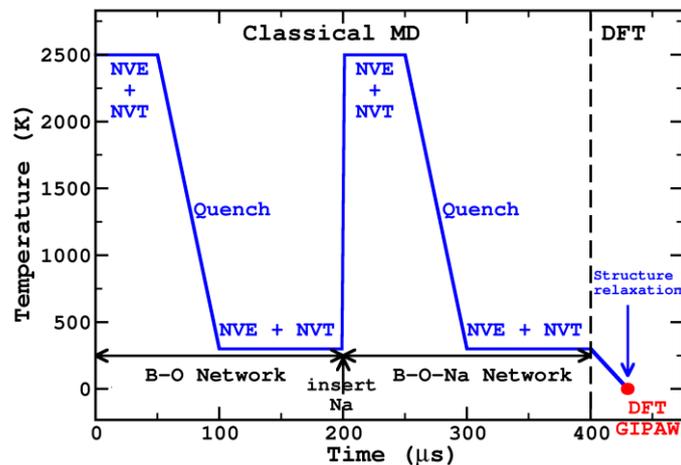


Figure II.29 : protocole de création de structure vitreuse en deux étapes.

Les résultats obtenus ont été satisfaisants puisque des structures contenant que très peu de défauts et avec un taux de bores en coordinance 4 proche de la valeur expérimentale ont pu être obtenues. Cela peut être dû au fait que la proportion de ces unités est entièrement conditionnée par le taux de sodium dans la structure. En effet nous montrerons

dans le chapitre suivant que le nombre de BO_4 dans ces verres est égale au nombre de sodium ajouté.

- Le deuxième ensemble de potentiels utilisés est celui publié par Wang *et al.* [78] en 2018 où les interactions B-O, B-B, O-O et Na-O sont formalisées par des potentiels de Buckingham. Des essais ont été réalisés avec ces potentiels récents et ont montré une bien meilleure stabilité permettant de créer des structures en une seule étape. De ce fait, des structures réalisées avec le protocole précédent ont été modélisées afin de caractériser l'effet de la double trempe sur la structure finale. La Figure II.30 montre que peu de différences sont obtenues.

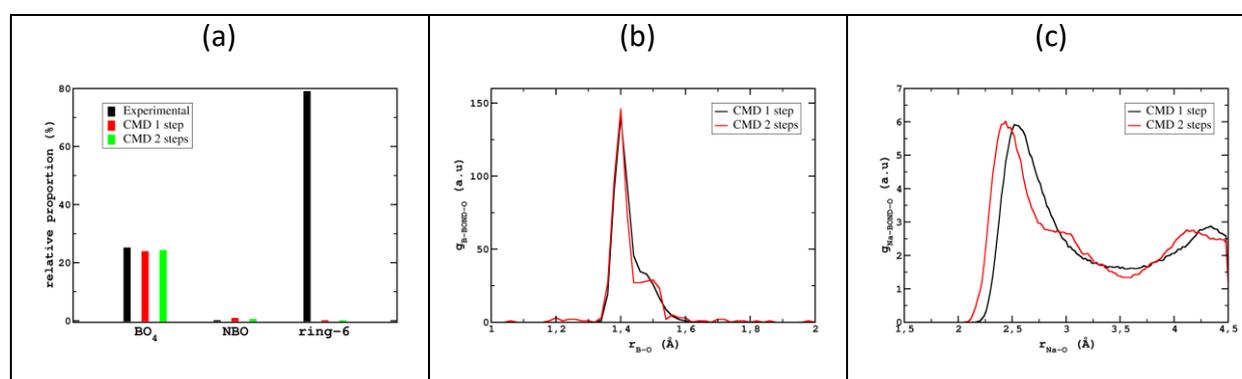


Figure II.30 : Comparaison entre les structures d'un verre $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$ réalisées en une trempe avec celles réalisées avec deux trempes. (a) le pourcentage de BO_4 , NBO et de bores contenu dans un anneau à 6 ; (b) distribution de la distance B-O ; (c) distribution de la distance Na-O.

Le pourcentage expérimental de BO_4 est presque parfaitement reproduit dans les deux cas, ainsi que le pourcentage de NBO qui lui est directement lié (le % de NBO est calculé à partir de la quantité de Na après soustraction des compensateurs de charges). Enfin aucune des deux méthodes ne permet de modéliser des unités superstructurales.

Concernant les distances, les distributions de la longueur de liaison B-O calculées à partir des trajectoires à 300K sont identiques pour les deux méthodes. Concernant les liaisons Na-O, le protocole à deux étapes engendre des distances légèrement plus faibles. La différence est probablement causée par le fait que les cations sodium sont ajoutés dans un réseau B-O déjà formé et donc que leurs positions sont contraintes par ce réseau.

Nous avons choisi d'utiliser la seconde méthode plus conventionnelle pour générer l'ensemble des structures étudiées dans cette thèse, sauf précision.

Impact de la vitesse de trempe.

Il est connu que le pourcentage de bore-4 dans le liquide à haute température est inférieur à celui mesuré à température ambiante, c'est-à-dire dans le verre [79]. Afin de valider ce point, une étude rapide par DM a été réalisée afin de comparer par la suite les résultats obtenus par CMD et aiMD. Les résultats résumés sur la Figure II.31, valident la tendance de diminution du N_4 lorsque la vitesse de trempe augmente. L'effet sur la distribution de la longueur de la liaison B-O est plus faible. Cependant il semble que plus la vitesse de trempe est importante, plus la longueur B-O est distribuée autour d'une distance moyenne qui elle semble constante. Ce résultat est attendu puisqu'une trempe rapide conduit à une structure plus proche de la structure d'un liquide dont la distribution de distances est supérieure.

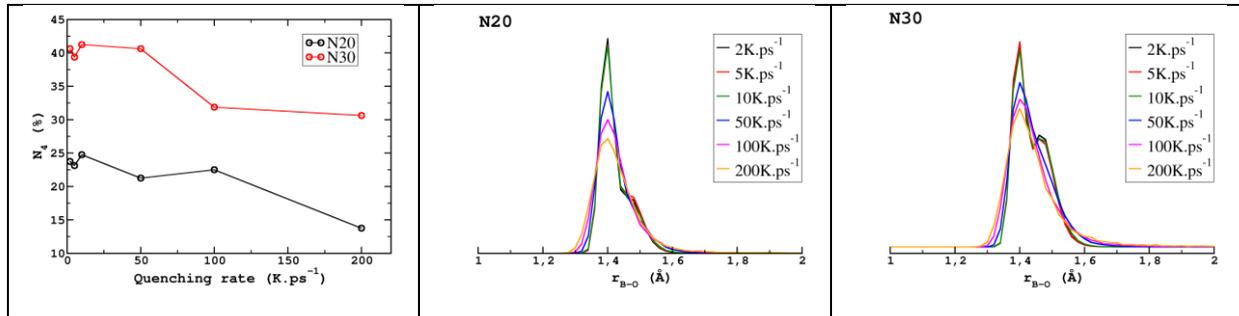


Figure II.31 : effet de la vitesse de trempe sur N_4 pour le verre N20 et N30 (a) et sur la longueur de la liaison B-O pour le verre N20 (b) et N30 (c)

D'après ces résultats nous admettrons qu'une vitesse de trempe de $2K.ps^{-1}$ est suffisamment faible afin d'obtenir des propriétés structurales convergées et proches, au moins pour le N_4 , de la valeur expérimentale, comme montrée sur la Figure II.30.

Les rayons de coupures pour le calcul des interactions ont été fixés à la moitié de la dimension de la boîte cubique, soit la plus grande valeur permise.

Pour la simulation des verres d'aluminoborates de lanthane, des potentiels de Buckingham ont été utilisés. Ces potentiels sont donnés dans le Tableau II-2. Ces données sont ici des travaux de Wang *et al.* [78] auxquelles un terme γ (52) a été introduit par K. Okhotnikov lors de son post-doc au laboratoire.

$$U(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C(1 - \exp\left(-\left(\frac{r}{\gamma * \rho}\right)^6\right))}{r^6} \quad (51)$$

| Pair | A | P | C | γ |
|------|-----------|----------|---------|----------|
| B-O | 206941.81 | 0.124 | 35.0018 | 4.5 |
| B-B | 484.40 | 0.35 | 0.0 | 4.5 |
| O-O | 9022.79 | 0.265 | 85.0921 | 4.5 |
| Al-O | 28538.42 | 0.172 | 34.5778 | 4.5 |
| La-O | 9537.95 | 0.235917 | 0.0 | 1.0 |

Tableau II-2 : Coefficients des potentiels empiriques de type Buckingham pour la modélisation des verres d'aluminoborates.

II.2.4.b. Dynamique moléculaire ab-initio

L'ensemble des simulations par DM ab-initio (aiMD) présentés dans ces travaux a été réalisé avec le logiciel CP2K [80]. Le protocole est similaire à celui employé pour la DM classique (i.e., trempe d'un liquide fondu).

Compte tenu du temps de calculs des simulations par aiMD, nous avons utilisé comme structure de départ un modèle issu de la DM classique. Afin de réorganiser les structures, les modèles sont chauffés à 2500K dans l'ensemble NPT isotrope et optimisés sur une trajectoire de 10 ps. Il s'est avéré impossible de travailler dans cet ensemble en DM classique du fait de la trop faible qualité des potentiels empiriques à volume variable. Pour la trempe (à volume constant), le volume de la boîte de simulation est fixé au volume moyen à 2500K afin d'effectuer une trempe. Dans le code CP2K, la trempe est définie par un coefficient d'anéaling qui définit le coefficient correctif appliqué aux vitesses des atomes. Cela conduit à une décroissance exponentielle de la température dans CP2K. Un facteur de 0.9999 permet de refroidir le système de 2500K à 300K en environ 10ps soit une vitesse de trempe de l'ordre de 200K.ps^{-1} , soit deux ordres de grandeur supérieur à la vitesse de trempe utilisée en DM classique (2K.ps^{-1}).

Une fois la température de 300K atteinte, une nouvelle trajectoire de 10ps dans l'ensemble NPT isotrope est réalisée afin d'optimiser à nouveau le volume. Pour finir, après avoir fixé le volume à la valeur moyenne de la trajectoire NPT, une simulation de 5 ps dans l'ensemble NVE à 300K est réalisée afin de réaliser une analyse de la trajectoire. L'ensemble des paramètres définissant les simulations aiMD est donnée dans le fichier d'entrée CP2K en Annexe 1.

Les fonctionnelles utilisées sont des fonctionnelles PBE en utilisant une correction de la dispersion (i.e. interactions de van der Waals) grâce au protocole DTD3 [57]. La base TZVP a été choisie dans CP2K. Afin de caractériser l'effet de la correction DFTD3 sur le modèle obtenu, une structure du verre $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$ est réalisée avec une correction DFTD2. La Figure II.32 compare les analyses structurales des deux structures.

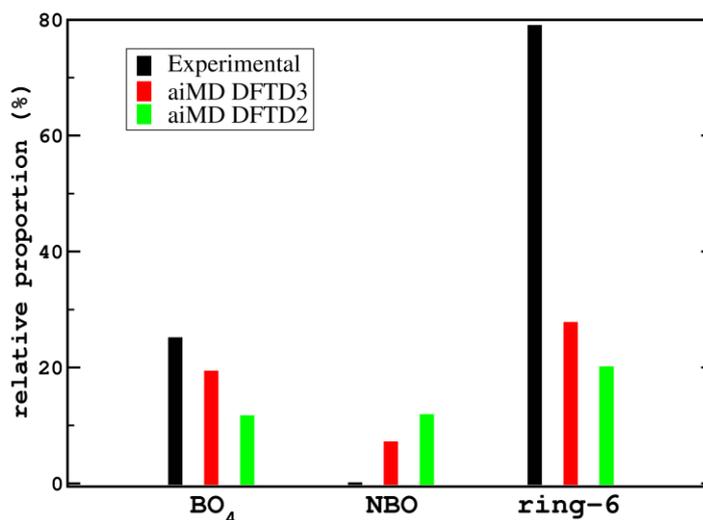


Figure II.32 : comparaison de l'ordre local des structures d'une trajectoire réalisée avec la correction DFTD3, une autre avec correction DFTD2 avec les données obtenues expérimentalement pour un verre $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$.

Cette figure montre que les structures obtenues par DFTD3 sont légèrement en meilleure adéquation avec les données expérimentales. Notamment, le pourcentage de bore contenu dans une unité superstructurale est lui aussi légèrement supérieur. Il semblerait donc que la correction de la dispersion (i.e. : des interactions à longue portée) permet de favoriser la formation d'anneau de faible taille, mais cette correction DFTD3 n'est pas à l'origine de ces anneaux. Puisque la correction DFTD3 semble améliorer les modèles obtenus, l'ensemble des aiMD sera effectué avec cette correction.

II.2.4.c. Relaxation par DFT

La relaxation des modèles obtenus par DM est réalisée également avec le logiciel CP2K avec les mêmes paramètres que les simulations aiMD, notamment la fonctionnelle (GGA-PBE). Dans la majorité des cas une optimisation simultanée des positions atomiques et

de la cellule, nommée « cellopt » dans la suite, est effectuée. Lorsque seules les positions atomiques sont optimisées, le calcul sera appelé « geopt ». Les paramètres sont donnés dans le fichier d'entrée CP2K en Annexe 2.

II.2.5. Les verres de borates : calculs GIPAW

Le calcul GIPAW, permettant l'évaluation des paramètres RMN de l'ensemble des atomes de la structure, est réalisé grâce au logiciel VASP [81], puisque la méthode n'est pas documentée dans CP2K et que le code n'est pas stabilisé. Ces calculs ont été réalisés sur des structures relaxées par DFT afin de suivre le protocole des cristaux et permet également d'éliminer certains défauts (i.e. : bore en coordinence 2 ou oxygène libre par exemple). Ces défauts peuvent être considérés comme des états de transition stabilisés à cause de la vitesse de trempe très rapide appliquée au système.

Afin de comparer les calculs GIPAW aux paramètres expérimentaux mesurés, il est nécessaire d'utiliser des composés de référence dont les paramètres RMN et la structure sont connus. Ces paramètres sont le déplacement chimique isotrope $\delta_i = -(\sigma_i - \sigma_{ref})$ et la constante de couplage quadripolaire $C_Q = eQV_{ZZ}/h$. σ_i , l'écrantage magnétique isotrope et V_{ZZ} la composante principale du tenseur de gradient de champ électrique sont les deux paramètres issus du calcul GIPAW. σ_{ref} et eQ/h sont des constantes qui peuvent être fixées à l'aide de courbes d'étalonnage sur les composés de référence. Pour prendre en compte les imperfections des calculs DFT, on introduit généralement une pente α dans la relation $\delta_i = -\alpha(\sigma_i - \sigma_{ref})$. Les structures de références sont des systèmes cristallins de la même famille que les verres étudiés afin de limiter les effets dus à des variations de composition du système.

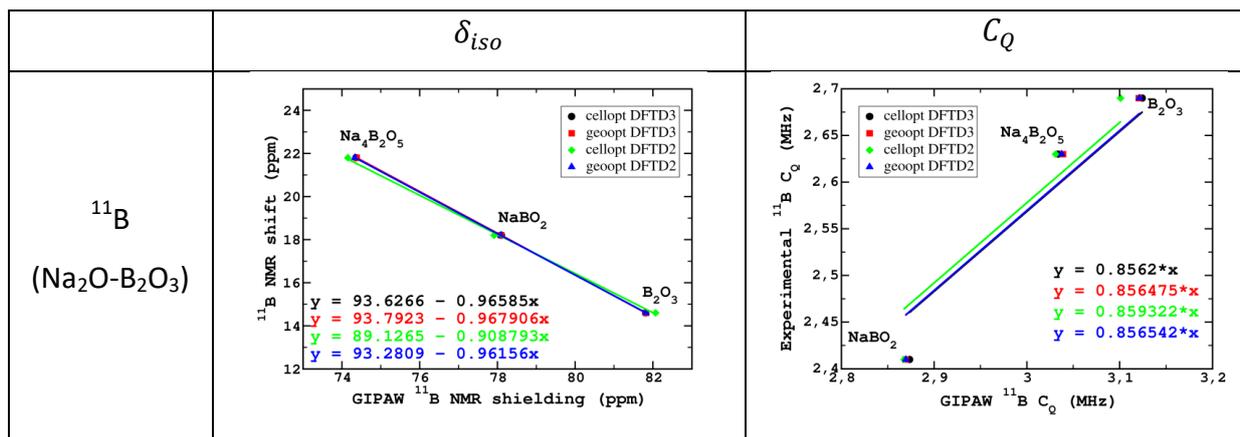


Figure II.33: courbes d'étalonnage des paramètres GIPAW RMN du bore-11 dans le système $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$

Les équations des droites d'étalonnage pour le bore-11 dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ sont données en exemples sur la Figure II.33, l'ensemble des droites de calibrations est regroupé en Annexe 3. Ces équations sont utilisées pour étalonner l'ensemble des calculs réalisés pendant cette thèse. Des calculs utilisant une correction DFTD2 et DTD3 sont comparés ainsi que des calculs avec volume variable ou constant lors de la relaxation DFT. On remarque que le type de correction de Van der Waals n'influe que très peu sur le calcul des paramètres RMN. Au contraire, la plus grande part de l'erreur provient de l'optimisation du volume et donc de la précision des structures cristallographiques utilisées. Puisque la différence en coût de calcul entre la correction DFTD2 et DFTD3 est totalement négligeable, nous avons utilisé la correction la plus récente, c'est-à-dire DFTD3, lors de ces travaux. L'ensemble des calculs GIPAW ont été réalisés avec le code VASP [81] avec les paramètres présentés dans le fichier d'entrée en Annexe 4.

II.2.5.a. Analyse des structures

L'ensemble des structures et des trajectoires obtenues a été analysé à l'aide du logiciel fpNMR développé au LSDRM par T. Charpentier. Ce logiciel permet notamment de déterminer la coordination et la spéciation de chaque atome, de terminer l'appartenance ou non d'un atome à une unité superstructurale, d'obtenir les distributions angulaires, de distances et également de paramètres RMN. Il est également possible d'obtenir les corrélations entre 2 (ou plus) paramètres. Lorsque les données désirées n'étaient pas directement disponibles, comme par exemple le détail de la composition des unités superstructurales et leurs statistiques ou encore les distributions de charges et leurs

corrélations avec les autres paramètres, des scripts python ont été écrits par mes soins et superposés à fpNMR. Les rayons des coupures utilisés pour réaliser les analyses sont donnés dans le Tableau II-3.

| Pair | R_c (Å) |
|------|-----------|
| B-O | 2.0 |
| Al-O | 2.5 |
| La-O | 3.25 |
| Na-O | 3.25 |

Tableau II-3 : rayons de coupures utilisés pour l'analyse structurale

II.3. Reverse Monte Carlo

II.3.1.Principe général

La méthode de simulation par Reverse Monte Carlo (RMC) est une méthode permettant de construire un modèle structural atomique uniquement basée sur des données expérimentales et des contraintes connues en opposition à des méthodes telles que la DM dont les modèles sont validés (ou non) *a posteriori*. Les premières simulations par RMC ont été réalisées il y a environ 30 ans [82] et ont ensuite surtout été utilisées pour modéliser des liquides ou des matériaux amorphes afin de caractériser le désordre [83].

Le principe du RMC est basé sur la méthode Monte Carlo (MC). Elle permet d'approcher des données expérimentales ou des calculs d'intégrales par un tirage aléatoire, d'où le nom de Monte Carlo donnée à la méthode, en référence à la ville connue pour ses casinos. Le RMC est basé sur un raisonnement inverse, c'est-à-dire de construire une structure en générant des mouvements aléatoires des atomes (Monte Carlo) afin de minimiser l'écart à des données expérimentales (Reverse) telles que le facteur de structure ou tout autre contrainte connue expérimentalement.

Les données expérimentales les plus souvent utilisées sont les facteurs de structures $S(Q)$ neutroniques et les fonctions de distributions radiales $g(r)$ associées permettant d'obtenir des informations sur les distances interatomiques. Il est également possible d'ajouter des facteurs de structures obtenus par RX comme cible de la simulation. L'utilisation de la fonction $g(r)$ est particulièrement adaptée aux systèmes dont les interactions interatomiques sont uniquement des interactions à 2 corps comme dans les liquides, ce qui permet une correspondance unique entre la structure et le $g(r)$ [84]. Cependant le facteur de structure est principalement sensible à l'ordre à courte distance (sauf système très simple comme SiO_2 ou B_2O_3 où certains pics de second voisin sont assez bien définis), comme la longueur de liaison, puisque le premier pic de la fonction de distribution radiale est assez bien résolu (correspondant aux liaisons formateur-O, par exemple Si-O, B-O ou Al-O). En revanche, il est complexe d'obtenir des informations sur l'ordre à moyenne distance, l'IRO (Intermediate Range Order) par cette technique, surtout sur des systèmes complexes puisque la zone des seconds voisins de cette fonction est moins

bien résolue, ne permettant pas, *a priori*, d'extraire des distances. Qui plus est, le facteur de structure $S(Q)$ est en fait peu contraignant. De ce fait, si des simulations sont réalisées uniquement avec le $S(Q)$ et le $g(r)$ comme contraintes, la configuration finale sera parfois non réaliste et la simulation va converger vers une structure la plus désordonnée. Par exemple le nombre de coordination ou la géométrie des tétraèdres seront très mal définis et peuvent même être non-physique. Afin d'améliorer les structures obtenues par RMC, il est généralement nécessaire d'ajouter des contraintes supplémentaires, notamment sur la coordination et la spéciation des atomes, leurs proportions relatives pouvant être mesurées par RMN. Dans certains codes, il est également possible d'ajouter une contrainte sur la distribution angulaire qui peut être également approchée expérimentalement par RMN [30], [31]. Cela a été réalisé avec succès sur des verres de silice [85]. Cependant dans le cas de nos systèmes où le bore se trouve dans deux coordinations, nous avons deux distributions angulaires différentes. De plus on montrera dans la suite des travaux que les angles de liaisons pour les bores dans ou en dehors d'unités superstructurales sont également différents. De ce fait cette contrainte n'est pas particulièrement adaptée à notre système. En outre, dans notre étude, nous voulons également ajouter des contraintes sur la proportion d'atomes évoluant dans des unités superstructurales.

II.3.2.Code et logiciel utilisés

La réalisation de structure par RMC dans ces travaux a été effectuée à l'aide du logiciel fpNMR développé par Thibault Charpentier au LSDRM. Le choix de travailler avec un programme « fait maison » a été motivé par le fait que les logiciels disponibles dans la littérature ne permettaient pas d'utiliser les contraintes que nous voulions imposer ni de converger efficacement vers une structure finale. Il est en effet impossible de trouver un logiciel combinant une version hybride du RMC (que l'on définira ensuite) avec une grande liberté sur les contraintes pouvant être appliquées. A notre connaissance, uniquement le programme HRMC (≥ 2.0) [86] permet d'ajouter des contraintes sur les anneaux mais elles sont limitées à modifier la probabilité que le mouvement soit accepté s'il génère un anneau. Cela permet donc de favoriser (ou défavoriser) la formation d'anneau mais il reste impossible de définir le taux d'anneau souhaité ni la composition de ceux-ci. De plus, ce code est limité à certaines compositions bien définies (Si, Ge, C). De même, aucun programme

disponible ne permet d'insérer des contraintes sur la localisation de NBO, qui est également une information accessible par RMN et très importante dans la structure des verres. Pour finir, le but final de ce travail est d'incorporer directement les données RMN comme cible de la simulation RMC, il était donc indispensable de coder un programme pouvant à terme accueillir l'ensemble de ces données initiales.

La Figure II-34 schématise le l'algorithme RMC utilisé dans le programme fpNMR.

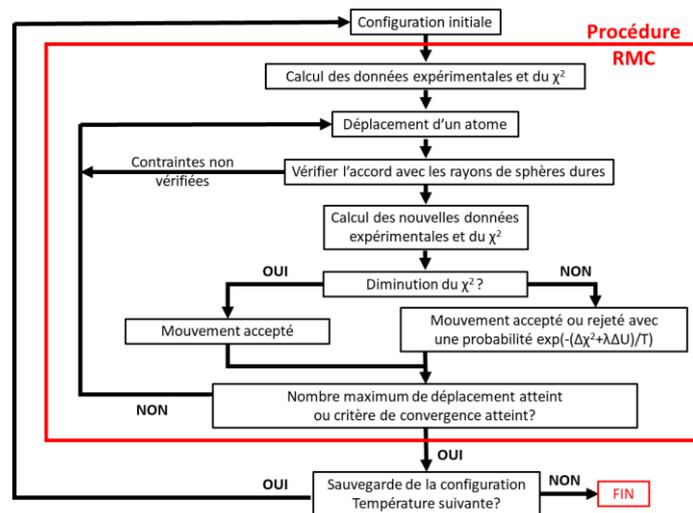


Figure II-34 : schéma de l'algorithme RMC utilisé

En résumé, la création d'un modèle par RMC fait donc intervenir plusieurs étapes :

- i. Le point de départ de la simulation est le plus souvent une boîte de simulation à la densité expérimentale obtenue par CMD. Cela permet de limiter le nombre de pas nécessaire à la convergence et évite au système de partir dans des directions non physiques.
- ii. Le facteur de structure, la fonction de distribution radiale de la structure initiale et les contraintes expérimentales sont vérifiées afin de calculer la fonction d'erreur initiale χ^2 . Les contraintes expérimentales peuvent être la proportion de chaque coordination des atomes, le nombre d'oxygène non pontant pouvant être lié à un atome choisi, ou encore la proportion d'atome se trouvant au sein d'un anneau de petite taille (4 ou/et 6). La fonction d'erreur est exprimée par :

$$\chi^2 = \sum_k \chi_k^2 = \sum_i \frac{(f_{sim}^k(x_i) - f_{exp}^k(x_i))^2}{\sigma_k^2} + \lambda U \quad (52)$$

Chaque terme χ_k^2 de cette fonction est pondéré par un poids σ_k^2 permettant de hiérarchiser les contraintes k et donc de déterminer celles que l'on veut absolument vérifier et celles sur lesquelles on accepte une tolérance. La détermination des poids sur les contraintes sera discutée plus en détail dans la partie I.1. L'énergie de la configuration est également estimée grâce à des potentiels empiriques. L'intérêt d'introduire une contribution énergétique dans le RMC sera discuté dans la partie II.3.3.

- iii. Un mouvement d'un atome est généré afin d'obtenir une nouvelle configuration. Les mouvements générés doivent être d'une distance inférieure à une valeur maximale définie par l'utilisateur et supérieure à une valeur minimum correspondant à un rayon de sphère dure (distance minimale d'approche entre les atomes, définit pour chaque paire d'atomes).
- iv. Une vérification des distances minimum demandées est effectuée. Si cette contrainte n'est pas respectée, la configuration n'est pas sauvegardée et on retourne à l'étape iii.
- v. Calcul du $S(Q)$, du $g(r)$ et de toutes les informations nécessaires à la vérification des contraintes χ_k^2 de la nouvelle configuration afin d'obtenir le χ_{new}^2 total. L'énergie de la nouvelle configuration est également calculée.
- vi. Si χ_{new}^2 est plus petit que lors du pas précédent χ_{old}^2 , la configuration est acceptée. Dans le cas contraire, le mouvement est accepté avec une probabilité définie par l'équation (53) (par tirage au sort d'un nombre compris entre 0 et 1). Si le mouvement est refusé l'ancienne configuration est maintenue.

$$P_{i \rightarrow j} = \min[1, \exp(-\Delta\chi^2)]$$

Dans la version hybride du RMC, la probabilité est généralisée à l'expression :

$$P_{i \rightarrow j} = \min \left[1, \exp \left(\frac{-(\Delta\chi^2 + \lambda\Delta U)}{T_\chi} \right) \right] \quad (53)$$

Le terme ΔU est la différence énergétique entre la structure n et $n+1$: $\Delta U = U_{new} - U_{old}$. Le coefficient λ permet de pondérer la contribution énergétique. Le terme T_χ définit température effective, elle correspond à une constante permettant de contrôler la probabilité d'acceptation des mouvements. Ce terme sera discuté dans la partie II.3.4.

- vii. Retour à l'étape iii jusqu'à atteindre le nombre de pas maximum demandé. Il est également possible d'ajouter un critère de convergence, non utilisé dans notre cas. Lorsqu'une des deux conditions est remplie la configuration est sauvegardée.
- viii. Si l'utilisateur a demandé plusieurs températures, la procédure recommence à l'étape i avec comme configuration initiale la dernière configuration générée et avec la température suivante. Si la dernière température a été atteinte, la simulation est terminée.

Le résultat de cette procédure mettra en évidence une décroissance du χ^2 en fonction du nombre de mouvement accepté jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre en dessous de laquelle le système n'arrive pas à descendre. Pour des détails supplémentaires il est possible de se référer aux références [82], [83].

Les potentiels empiriques utilisés pour le calcul de l'énergie sont les mêmes que ceux utilisés en CMD. L'ensemble de contraintes utilisées dans les simulations sera discuté avant de présenter les résultats dans le chapitre I. Toutefois, pour accélérer les calculs, les interactions Coulombienne sont calculées avec la méthode de sommations de Wolf [87], [88].

II.3.3. Version Hybride du Reverse Monte Carlo

Le principal point faible des simulations par RMC est que, dans une première approche, l'énergie est rarement prise en compte et donc le système peut tout à fait converger vers une solution avec une conformation défavorable et donc une énergie élevée. Afin d'éviter ce problème, Opletal *et al.* [89] ont proposé d'estimer l'énergie de la configuration du système grâce à un potentiel empirique comme en DM classique, afin de conserver les informations de la dynamique moléculaire classique telles que les distances ou

les coordinations, qui sont plutôt bien reproduites et donc de forcer le système à adopter des géométries réalistes. Cette méthode est alors nommée Hybride Reverse Monte Carlo (HRMC). Un terme supplémentaire est ajouté à la fonction de probabilité de validation (équation (53)) des mouvements correspondant à la différence énergétique entre le pas n+1 et le pas n pondéré par le poids affecté à la contribution énergétique. A la différence de la DM classique, les forces n'interviennent pas dans la simulation.

II.3.4.Introduction d'une température effective

Bien que les simulations RMC ne simulent pas de trajectoires à proprement parlé, il n'y a pas de notion de température en terme de vitesse de déplacement ou de vibrations. Cependant il est possible d'incorporer un terme pouvant être comparé à une température effective dans la fonction de probabilité d'acceptation des mouvements [90]. En effet, diviser $\Delta\chi^2$ par une constante ajustable T_χ au cours de la simulation dans la fonction de probabilité permet d'augmenter le pourcentage de mouvement accepté même si celui-ci est défavorable. Cette probabilité est donnée dans l'équation (53).

Cette probabilité étant dépendante de la variation de $\Delta\chi^2$, les mouvements ne dégradant que peu l'accord avec l'expérience auront une probabilité supérieure d'être acceptés. Les premières simulations RMC n'acceptaient jamais des mouvements avec un $\Delta\chi^2$ positif, cependant il n'était alors pas possible de converger vers une structure satisfaisante et la technique était alors sous-estimée par la communauté [91]. Le fait d'accepter des mouvements défavorables peut être imagé par le fait d'accepter des structures d'énergie potentielle plus élevée. C'est pour cela que cette constante est appelée température puisque son effet peut être comparé à l'effet de la température dans des simulations par DM. Néanmoins elle est nommée température effective puisque c'est une constante sans dimension et sa valeur ne peut pas être reliée mathématiquement à une température. Cela permet donc de changer de puits de potentiel sur la surface d'énergie potentielle. Néanmoins il ne faut pas accepter l'ensemble des mouvements défavorables, qui sont plus probables que les mouvements améliorant l'accord avec les données expérimentales, afin de converger vers une structure solutionnant l'expérience.

Lors de nos simulations par RMC, nous avons utilisé une méthode comparable à une trempe (simulated annealing), c'est-à-dire en commençant la simulation par une température effective T_χ élevée (typiquement $T_\chi=128$) permettant de réorganiser en profondeur le système, puis cette température est diminuée progressivement ($T_\chi = 64, 16, 4, 1$) afin de minimiser l'énergie potentielle et de respecter les contraintes le plus précisément possible. Cette méthode permet de modifier de manière non négligeable la structure initiale, réorganiser à moyenne distance, tout en obtenant finalement une structure en très bon accord avec les contraintes fixées, ne présentant pas ou très peu de défaut.

Les évolutions typiques du χ^2 et de l'énergie potentielle est représenté sur la Figure II-35. Cette figure met en évidence l'amélioration importante de l'accord avec les contraintes dès les premiers pas de la simulation, suivi ensuite par un gain à chaque changement de température. L'énergie potentielle est elle stable à température constante, après stabilisation, et diminue comme attendu entre chaque température.

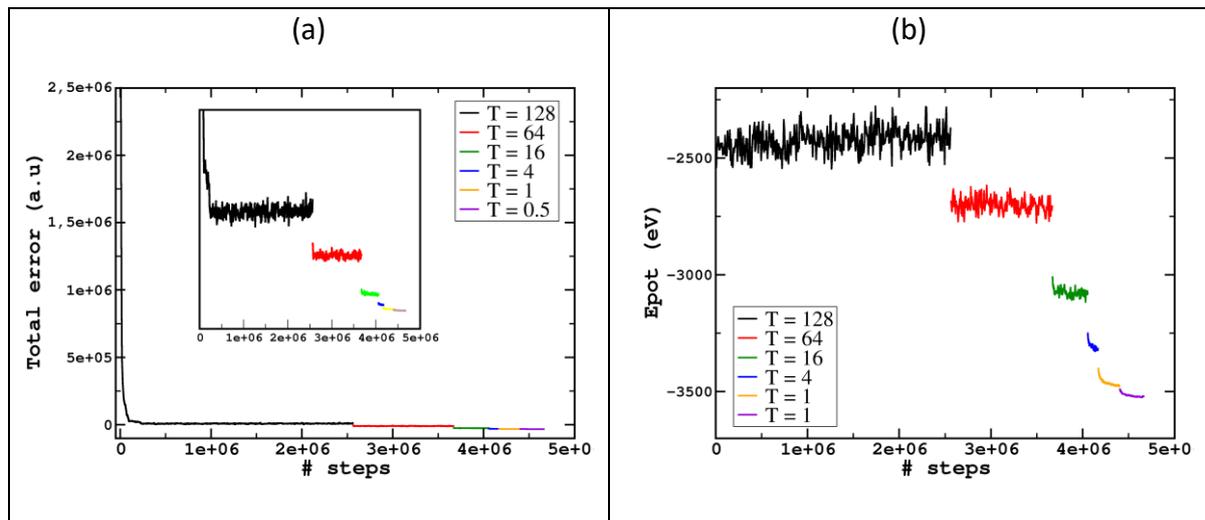


Figure II-35 : évolution de l'erreur totale (a) et de l'énergie potentielle (b) typique d'une simulation RMC

II.3.5. Diffraction des neutrons

II.3.5.a. Principe

La diffraction des neutrons a été découverte en 1946 par Ernest O. Wollan et Clifford Shull en 1945-6 [92]. Le principe est d'envoyer sur un échantillon des neutrons libres d'une longueur d'onde de l'ordre de 10^{-10} m. Ces neutrons vont interagir directement avec le noyau des atomes. En effet un neutron a une charge électrique neutre et ne sera donc pas impacté par le nuage électronique au contraire de rayons X. La diffraction des neutrons permet de déterminer les positions atomiques d'un matériau cristallin ou les distances interatomiques pour un liquide ou un matériau amorphe. Dans le dernier cas on parlera alors de diffusion des neutrons. Les interactions neutron-noyau sont différentes pour chaque isotope mais ne dépendent pas du numéro atomique Z , de ce fait, à la différence des rayons X, il est possible par diffraction des neutrons d'observer des éléments légers comme le proton.

II.3.5.b. Facteur de structure

Une expérience de diffraction des neutrons est basée sur le même principe qu'une expérience de rayons X. C'est-à-dire qu'un faisceau incident (k_i), d'une longueur d'onde λ , est envoyé sur l'échantillon et le faisceau diffracté est collecté selon un angle 2θ . La Figure II-36 schématise cette expérience.

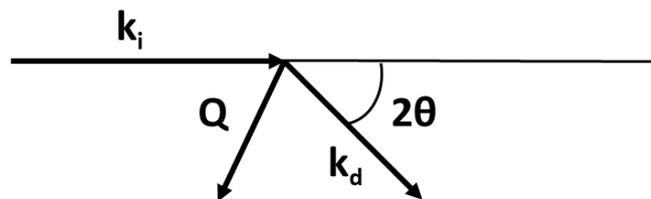


Figure II-36: schéma d'une expérience de diffraction des neutrons

Le vecteur Q est appelé vecteur de diffusion. Dans le cas des matériaux isotropes il est égal à $Q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$.

Le facteur de structure obtenue par cette expérience est défini par l'équation suivante :

$$S(Q) - 1 = \sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha}c_{\beta}b_{\alpha}b_{\beta}[S_{\alpha\beta}(Q) - 1]$$

Où c_{α} et c_{β} sont les concentrations atomiques des espèces α et β et b_{α} et b_{β} sont les longueurs de diffusions de ces mêmes atomes.

Il est important de noter que le facteur de structure $S(Q)$ est toujours positif et tend vers 0 lorsque Q tend vers ∞ à la différence de la fonction d'interférence $F(Q)$ qui est définie comme $S(Q)-1$. De plus, la valeur de Q_{\max} n'est pas arbitraire, elle est conditionnée par l'expérience et dépend du réacteur nucléaire utilisée pour l'expérience. Dans notre cas les diffractions des neutrons ont été réalisées sur le réacteur Orphée au LLB du CEA Paris-Saclay avec une valeur de Q_{\max} de 20 \AA^{-1} en collaboration avec Laurent Cormier de l'IMPMC.

Les données acquises doivent être normalisées afin de pouvoir par la suite être comparées et utilisées de manière optimale. Le facteur de structure normalisé est défini par :

$$S_{norm}(Q) - 1 = \frac{F(Q)}{(\sum_{\alpha} c_{\alpha}b_{\alpha})^2} \quad (54)$$

On note $(\sum_{\alpha} c_{\alpha}b_{\alpha})^2 = \bar{b}^2$. De ce fait, d'après l'équation (54) $S(Q)$ s'exprime :

$$S_{norm}(Q) = \sum_{\alpha,\beta} \frac{c_{\alpha}c_{\beta}b_{\alpha}b_{\beta}}{\bar{b}^2} S_{\alpha\beta}(Q) \quad (55)$$

La Figure II-37 est le facteur de structure obtenu sur le verre $(25\text{La}_2\text{O}_3-75\text{B}_2\text{O}_3)+15\text{Al}_2\text{O}_3$ permettant d'illustrer la forme de ces spectres. Puisque nous travaillons dans l'espace réciproque, les pics dans le domaine des faibles Q ($Q < 5 \text{ \AA}^{-1}$) correspond à l'ordre à moyenne distance alors que les hauts Q caractérisent l'ordre à courte distance. Dans ces travaux nous ne discuterons pas des très faibles Q.

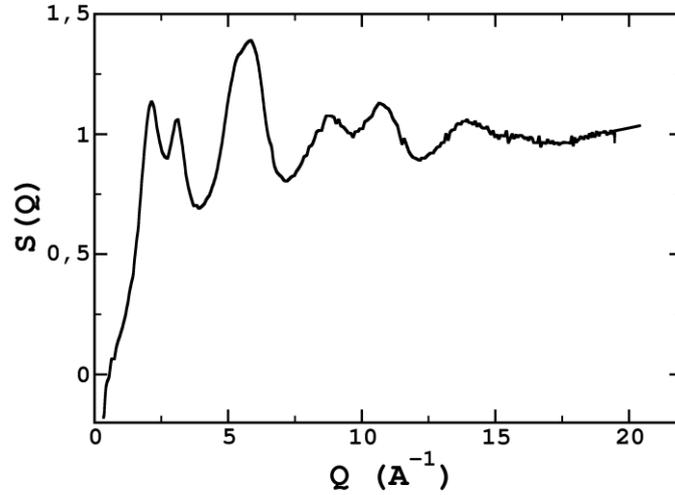


Figure II-37 : facteur de structure $S(Q)$ du verre $(25\text{La}_2\text{O}_3-75\text{B}_2\text{O}_3)+15\text{Al}_2\text{O}_3$

II.3.5.c. Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale $g(r)$ est obtenue expérimentalement par transformée de Fourier du facteur de structure afin de repasser dans l'espace réel. Numériquement elle est définie par :

$$g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{(2\pi)^3 \rho_0} \int_0^\infty 4\pi Q^2 [S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ$$

La fonction $g_{\alpha\beta}(r)$ traduit la probabilité de trouver un atome β à une distance r d'un atome α . La fonction de distribution radiale totale est donc définie par :

$$g(r) = \sum_{\alpha,\beta} c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta [g_{\alpha\beta}(r) - 1]$$

Cette fonction est normalisée pour être exprimée comme :

$$g_{norm}(r) = \frac{g(r)}{\bar{b}^2} + 1 = \sum_{\alpha,\beta} \frac{c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta}{\bar{b}^2} g_{\alpha\beta}(r)$$

Cependant, puisque le facteur de structure est tronqué à une valeur de Q_{max} dépendant du réacteur utilisé, la transformée de Fourier de ce signal engendre des oscillations artificielles provoquées par la troncature du signal dans l'espace réciproque. Afin de limiter cet effet, Lorch *et al.* [93] proposent de convoluer les données expérimentales

avec une fonction d'apodisation, appelée fonction de Lorch. Cette fonction est définie mathématiquement par :

$$L_0(Q, \Delta_0) = \frac{\sin(Q\Delta_0)}{Q\Delta_0}$$

En posant $\Delta_0 = \pi/Q_{max}$, la fonction de Lorch s'annule lorsque $Q = Q_{max}$. La Figure II-38 représente cette fonction pour la valeur de Q_{max} utilisée lors des expériences réalisées sur nos verres.

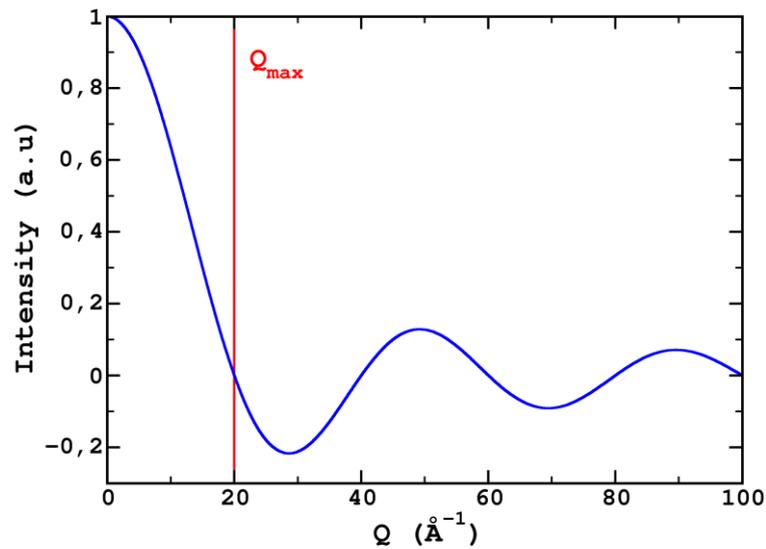


Figure II-38 : représentation de la fonction de Lorch pour $Q_{max}=20\text{Å}^{-1}$

La Figure II-39 illustre le gain obtenu sur la fonction de distribution radiale de cette correction. Cela permet d'atténuer de manière non négligeable les oscillations artificielles et donc permet de lever des ambiguïtés sur la présence ou non de pics dans certaines zones de la fonction de distribution radiale.

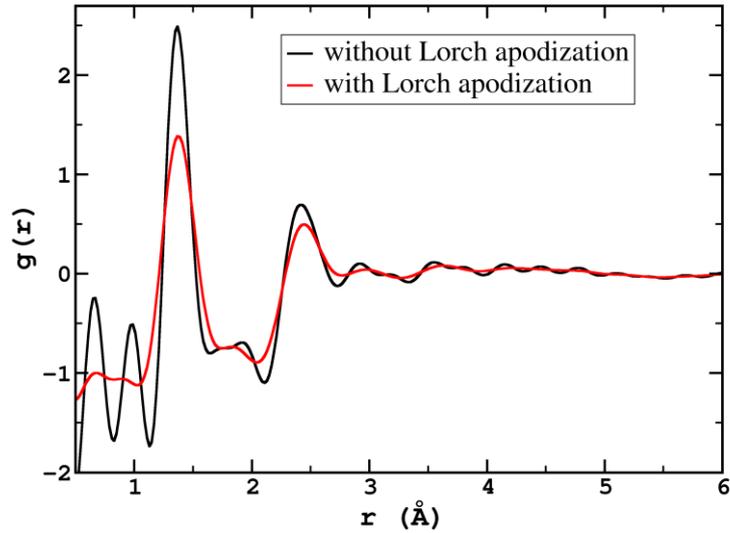


Figure II-39 : comparaison entre la fonction de distribution radiale du verre LaBA15 calculé avec l'apodisation de Lorch et celle calculé sans apodisation

Il est possible de se reporter aux travaux de Keen *et al.* [94] pour obtenir d'avantage d'informations sur les différentes formulations mathématiques du facteur de structure ou de la fonction de distribution radiale.

II.3.6. Simulation de la diffraction des neutrons

Pour calculer les facteurs de structures à partir de boites de simulations des données comparables à celles obtenues expérimentalement par la diffraction des neutrons, il est nécessaire de calculer dans un premier temps la fonction de distribution radiale dans l'espace réel. Par définition, la fonction de distribution radiale totale est la somme des fonctions de distributions radiale de paires. Elle est donc définie par :

$$g(r) = \sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha}c_{\beta}b_{\alpha}b_{\beta}g_{\alpha\beta}(r)$$

Où les fonctions de distributions radiale de paires peuvent être calculées par :

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

Avec ρ_0 la densité atomique moyenne et Δr le pas de la grille de l'espace réel.

La Figure II-40 représente les fonctions de distribution radiale de paires du $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$ calculées à partir d'une boîte de simulation obtenue par DM.

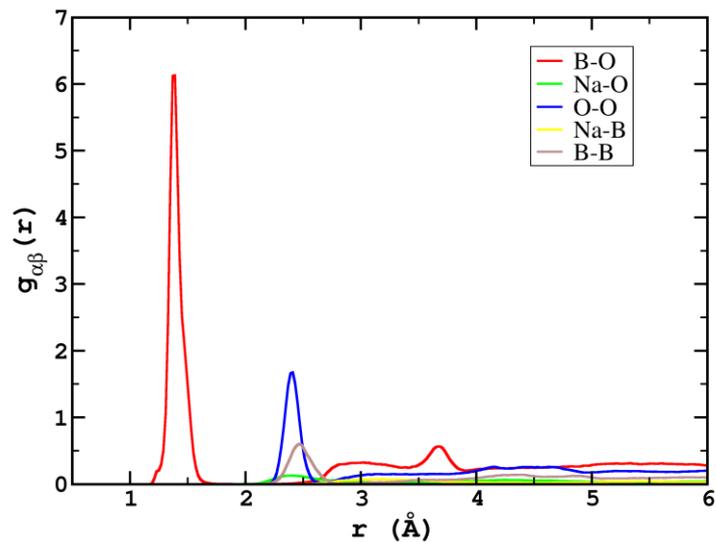


Figure II-40 : fonction de distribution radiale de paires du verre $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$ calculées sur une trajectoire aiMD à 300K

Cependant la fonction calculée par cette expression est une fonction « parfaite », c'est-à-dire sans artéfact provenant de la troncature du $S(Q)$. De ce fait, afin de pouvoir être comparée avec les données expérimentales, il est nécessaire de les réintroduire. Pour cela le facteur de structure est calculé par une transformée de Fourier inverse, puis le même traitement que celui exposé dans la partie précédente (II.3.5.c) est réalisé afin de pouvoir réaliser une comparaison correcte. On obtient donc en même temps le facteur de structure et la fonction de distribution radiale. La Figure II-41 illustre la différence entre les deux fonctions $g(r)$.

Pour obtenir des détails supplémentaires sur la simulation de ces données à partir d'une boîte de simulation il est possible de se référer à la référence [95].

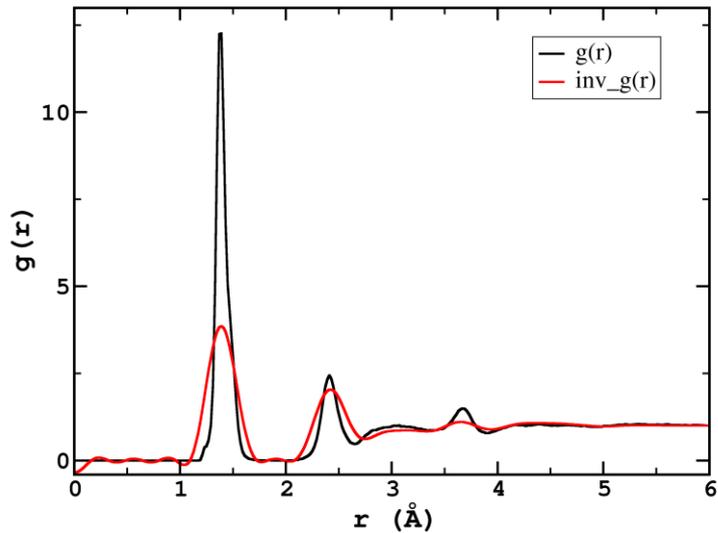


Figure II-41 : effet de la prise en compte de la troncature du $S(Q)$ sur la fonction de distribution radiale du verre $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$

II.3.7. Optimisation des déplacements maximum

Le choix de la distance de déplacement maximum des atomes est primordial pour une simulation RMC efficace. En effet, si la distance choisie est trop faible, le pourcentage de mouvements acceptés sera grand mais chaque déplacement ne modifiera que peu la structure et ne permettra pas au système de se réorganiser totalement (ou alors après un nombre de pas extrêmement élevé). Cela signifie que le système restera bloqué dans le même puit d'énergie potentielle dans lequel il se trouve au point initial de la simulation. Au contraire, un déplacement trop important va modifier en profondeur la structure mais la probabilité que le mouvement soit accepté est alors très faible. Il est généralement admis que les déplacements maximums doivent permettre de générer environ 30% de taux d'acceptation. Puisque dans notre cas la probabilité qu'un mouvement soit accepté est contrôlée par la température, les déplacements maximums autorisés ont été affinés pour chaque température.

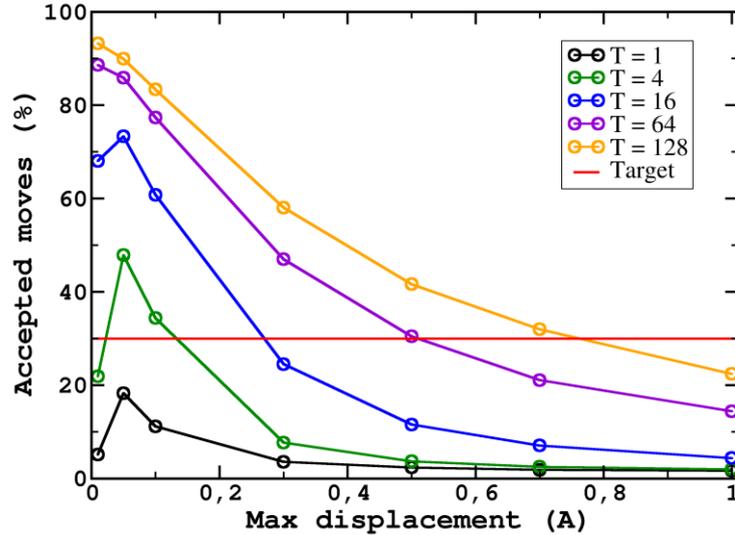


Figure II-42 : Exemple de variation du pourcentage de mouvements acceptés en fonction du déplacement maximum autorisé pour différente température effective T_x

La Figure II-42 représente le pourcentage de mouvement accepté en fonction du déplacement maximum autorisé pour chaque température utilisée dans ces travaux. Les températures effectives utilisées pour optimiser les déplacements sont celles qui seront choisies ensuite pour créer des structures vitreuses par RMC. Logiquement, plus le déplacement maximum autorisé est grand, plus le pourcentage de mouvement accepté est faible. De plus on remarque bien que pour un déplacement maximum donné, une température supérieure augmentera bien le pourcentage de mouvements acceptés. Néanmoins on remarque que pour les très faibles déplacements on observe une diminution de ce pourcentage (notamment pour les faibles températures). Cela est un comportement inattendu mais il peut venir du fait qu'un mouvement trop petit ne permet pas à la structure de sortir de son minimum local et dégrade alors obligatoirement la structure.

Chapitre III :

Les verres de borates de sodium

III. Les verres de borates de sodium

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de l'étude structurale des verres binaires $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ contenant un taux d'oxyde modificateur entre 5 et 35%, en combinant la RMN du solide avec des simulations par dynamique moléculaire classique et ab-initio.

La Table III-1 résume les compositions des verres étudiés avec leur température de transition vitreuse (T_g). La T_g de l'ensemble des verres a été mesurée par analyse thermodifférentielle sur un SETARAM DSC 131 entre la température ambiante et 500K avec une vitesse de chauffe de $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

| Verre | Composition | R | ΔR | T_g (K) $\pm 3\text{K}$ |
|-------|---|-------|------------|---------------------------|
| N5 | 5 Na_2O -95 B_2O_3 | 0,052 | 0,007 | 583 |
| N10 | 10 Na_2O -90 B_2O_3 | 0,111 | 0,009 | 634 |
| N15 | 15 Na_2O -85 B_2O_3 | 0,176 | 0,006 | 679 |
| N20 | 20 Na_2O -80 B_2O_3 | 0,250 | 0,016 | 730 |
| N25 | 25 Na_2O -75 B_2O_3 | 0,333 | 0,004 | 746 |
| N30 | 30 Na_2O -70 B_2O_3 | 0,429 | 0,018 | 746 |
| N35 | 35 Na_2O -65 B_2O_3 | 0,538 | 0,013 | 740 |

Table III-1 : Compositions des verres étudiés (et l'incertitude ΔR) et la température de transition vitreuse (T_g) où R est le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$. Les incertitudes de compositions (ΔR) sont estimées à partir du contrôle de la perte de masse lors de la fusion.

Dans un premier temps, une introduction et une étude bibliographique de ce système sont proposées. Ensuite, les modèles structuraux obtenus par DM sont analysés à l'aide de calculs DFT-GIPAW afin de prédire les paramètres RMN du bore-11 et du sodium-23 dans le but de les corrélés avec des signatures structurales locales. Les deux méthodes de DM sont comparées afin de discuter de l'apparition d'unités superstructurales ainsi que de la signature spectrale de ces unités. Un modèle de distribution de paramètres RMN est proposé afin de simuler de manière plus précise les spectres RMN expérimentaux. Pour conclure, nous étudions si l'amélioration de l'analyse des données expérimentales permet de corrélés certaines propriétés macroscopiques avec la structure, et plus particulièrement

s'il est possible de corréler la proportion des différents sites déduite de l'analyse de spectre RMN avec la température de transition vitreuse mesurée pour chaque échantillon.

III.1.Introduction et étude bibliographique

Depuis plusieurs années les verres de borates suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés optiques intéressantes, en particulier dans le domaine de l'optique linéaire et non linéaire [96], [97] bien qu'ils disposent d'une faible durabilité chimique. Les verres de borates binaires sont caractérisés par une évolution non linéaire de leurs propriétés en fonction de la composition, couramment appelée « l'anomalie du bore ». Dans un premier temps cela a été expliqué par la proportion de bore en coordinence 4 (BO_4), appelé N_4 , dans la structure [98], [99]. En effet, jusqu'à un certain pourcentage d'oxyde modificateur, variable selon la nature de celui-ci et surtout selon la charge du cation [100], [101], les cations insérés vont compenser la charge négative portée par les unités BO_4 et donc provoquer une augmentation de la polymérisation du réseau. Au-delà de ce seuil limite, les cations modificateurs vont former des oxygènes non pontants et donc dépolymériser le réseau. Cependant, en comparant l'évolution de la température de transition vitreuse avec le pourcentage de BO_4 , comme l'illustre la Figure III-1, on s'aperçoit que le N_4 est toujours croissant lorsque la T_g a atteint son plateau (entre $R=0.25$ et $R=0.33$). De plus, on notera que lorsque N_4 est égal à R (ligne rouge sur de la Figure III-1, cela signifie que tous les alcalins compensent des unités BO_4 et donc qu'il n'y a aucun NBO. Il est donc possible de déduire que le système contient peu, ou pas, de NBO pour $R<0.33$.

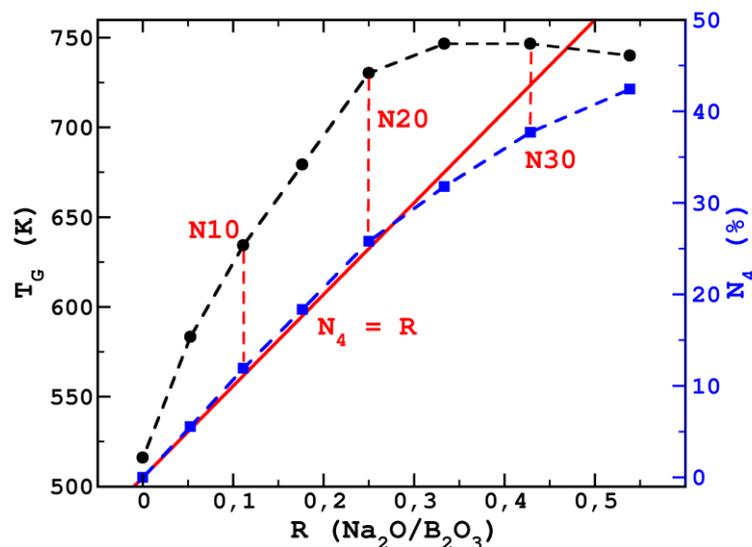


Figure III-1 : comparaison de l'évolution de la température de transition vitreuse T_g et de la fraction de bore en coordinence 4 N_4 en fonction du taux d'oxyde modificateur

Récemment, Vignarooban *et al.* [12] ont suggéré qu'en plus du N_4 et du pourcentage de NBO, la nature et la proportion des unités superstructurales telles que les anneaux boroxols, triborates ou pentaborates, caractéristiques des verres de borates, pouvaient avoir également un impact sur l'évolution des propriétés. De ce fait, il est primordial de pouvoir étudier ces anneaux de manière plus précise afin d'analyser leur impact réel sur les propriétés de ce type de système.

Afin de déterminer précisément la proportion de bore en coordinence 4, la RMN est une technique de choix : à partir d'un champ magnétique suffisamment élevé ($\geq 11.7T$) le pic des BO_3 est totalement résolu de celui des BO_4 sur un simple spectre à MAS 1D [26]. Par contre, l'observation des unités superstructurales reste elle plus délicate. En comparant les structures de composés cristallins connus, Krogh Moe *et al.* [102] ont montré qu'il est possible d'observer la signature de ces unités sur des spectres Raman. Cela a ensuite été confirmé par Konijnendijk *et al.* [103]. Cependant, la spectroscopie Raman n'est pas une technique quantitative et donc une analyse précise d'un matériau vitreux est difficile par cette méthode. Avec l'aide de la technique RMN 2D DAS (Dynamic Angle spinning) appliquée sur le verre B_2O_3 , Youngman *et al.* [104] confirme la présence de deux sites BO_3 dans la structure vitreuse, avec des valeurs de déplacements chimiques séparées de 5 ppm avec des proportions relatives en accord avec les études Raman réalisées (i.e. : 75% d'anneaux boroxol) [105]. Une étude combinant DFT et RMN de Zwanziger *et al.* [106] confirme l'augmentation de 5 ppm du déplacement chimique isotrope d'un BO_3 appartenant à un anneau boroxol. Cette variation est attribuée à un effet purement géométrique, c'est-à-dire à la variation de l'angle de liaison B-O-B.

La plupart des précédentes études RMN du bore-11 des verres de borates de sodium sont limitées à l'acquisition de spectres MAS 1D [10], [107], [108]. Des spectres MQMAS ont été réalisés par Chen *et al.* [109] dans le but de comparer la structure d'une phase cristalline et du verre de même composition et d'évaluer l'impact de leurs différences structurales sur leur comportement de dévitrification.

Concernant le sodium-23, les précédentes études RMN sont également limitées à des spectres MAS 1D pour lesquels uniquement la position du centre de gravité du pic du sodium a été discutée. A ma connaissance, la RMN ^{23}Na de cette famille de verre n'a jamais été analysée de manière plus approfondie par MQMAS. Néanmoins, des expériences REDOR

$^{11}\text{B}\{^{23}\text{Na}\}$ ont été réalisées afin d'étudier l'agrégation des sodiums dans la structure [110] [111]. Par exemple, Janssen *et al.* [110] ont montré que les cations de sodium ne forment pas de cluster autour des BO_4 pour des compositions allant jusqu'à 35% Na_2O . Grâce à des calculs DFT, George *et al.* [112] ont mis en évidence une corrélation entre le déplacement chimique du ^{23}Na avec la longueur de liaison Na-O dans des composés cristallins du binaire $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

Grâce à des simulations par dynamique moléculaire il est possible de reproduire avec une précision relativement importante la proportion de BO_4 [101], [113]. Cependant, il reste difficile d'obtenir des modèles structuraux contenant une importante fraction d'anneaux à 3 atomes comme les anneaux boroxols ou triborates [114]–[117] dont la quantité est expérimentalement estimée entre 60 et 80%, même en utilisant de potentiels polarisables sophistiqués. Takada *et al.* [118] et Park *et al.* [77] ont proposé d'utiliser un potentiel dépendant de la coordination des atomes mais le pourcentage de ces anneaux est resté faible comparé aux valeurs expérimentales. Le principe de ces potentiels est d'utiliser des potentiels à 3 corps, différents pour les BO_3 et les BO_4 afin de contraindre les angles de liaisons B-O-B et O-B-O. Une étude par DM ab-initio a été réalisée sur le verre B_2O_3 [119], mais une faible proportion d'anneaux a été créée également par cette méthode. A notre connaissance, il n'existe pas à ce jour d'étude aiMD sur les verres de borates de sodium.

III.3.Spectroscopie RMN

Comme expliqué dans la partie II.1, les noyaux bores-11 et sodium-23 sont des noyaux quadripolaires. De ce fait, afin d'analyser précisément leurs réponses RMN il est avantageux de conjuguer des expériences à faible champ magnétique (i.e. 300MHz) avec des expériences à haut champ magnétique (i.e. : 800MHz) couplées à des expériences MQMAS, dans le but de déterminer le plus précisément possible l'ensemble des paramètres RMN ainsi que leur distribution.

Les expériences RMN de cette série de verres ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance II (9.4T) et Avance III (18.8T) à l'université de Lille dans le cadre d'une collaboration avec G. Tricot, et sur un spectromètre Bruker Avance I (7.0T) et Avance II (11.7T) au CEA Paris-Saclay, au sein du laboratoire. Pour toutes les expériences, H_3BO_3 aqueux 1M (19.6 ppm par rapport à BF_3OEt_2) and NaCl 1M (0 ppm) ont été pris comme référence externe pour les spectres ^{11}B et ^{23}Na respectivement.

III.3.1. Bore-11

La Figure III-2 montre l'effet du champ magnétique (B_0) sur la forme du spectre ^{11}B MAS pour un verre témoin (N20). Puisque l'élargissement causé par l'interaction quadripolaire au second ordre est proportionnel à $1/B_0^2$ (en ppm), un gain sensible en résolution entre le pic du B^{III} et du B^{IV} est observé, avec une résolution complète atteinte à 18.8T. Cela permet de déterminer la proportion relative de B^{IV} , noté N_4 , par une simple intégration des deux pics après soustraction de la contribution de la bande de rotation $n=0$ de la transition satellite comme décrit dans la référence [120]. De ce fait la valeur de N_4 ainsi obtenue est alors indépendante de la qualité de la simulation des spectres et peut servir de point de contrôle pour la déconvolution des spectres aux autres champs magnétiques. De plus, une analyse à champs multiples permet de déterminer de manière précise le déplacement chimique isotrope moyen (et la distribution associée) de chaque espèce (à l'aide des hauts champs magnétiques) en contraignant les valeurs de paramètres quadripolaires (C_Q, η_Q) déterminées précisément à plus faible champ magnétique.

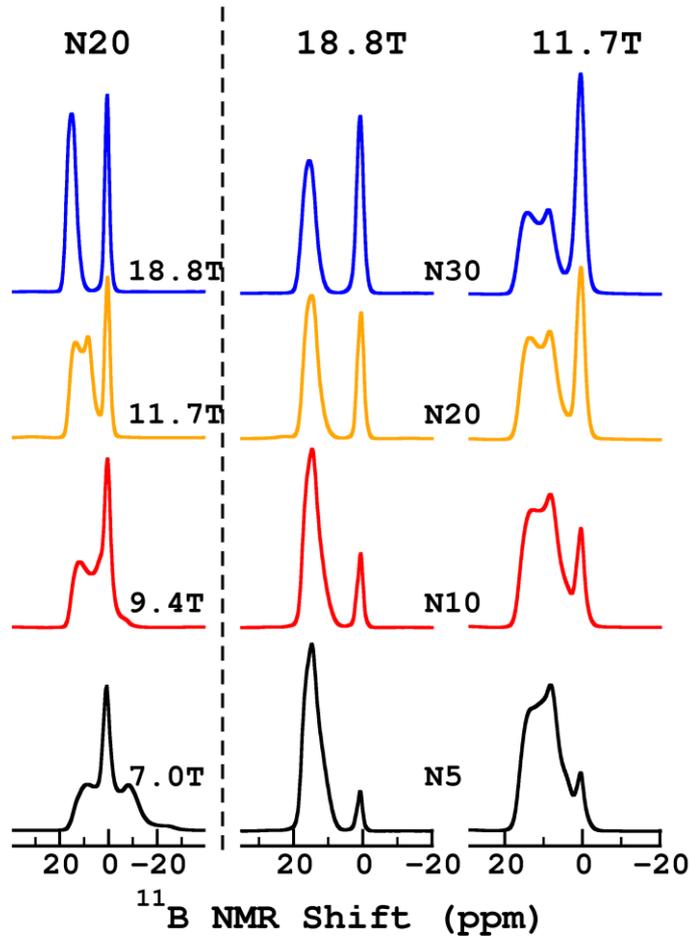


Figure III-2 : Colonne de gauche : spectre MAS ^{11}B du verre N20 à différents champs magnétiques (7.0T, 9.4T, 11.7T et 18.8T) ; colonne de droite : spectre ^{11}B MAS des verres N5, N10, N20 et N30 à 18.8T et 11.7T.

La Figure III-3 montre que les valeurs de N_4 obtenues à partir des spectres à 18.8T sont en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature [101], [113], [121]. Comme prédit par le modèle de Dell et Bray [122], N_4 augmente de manière continue pour des valeurs de $R < 0.5$. De plus, quand N_4 est égal à R , cela signifie que la structure ne contient aucun NBO et donc que tous les sodiums se comportent comme des compensateurs de charges d'unités B^{IV} . Cela est observé pour les verres jusqu'à 25%mol Na_2O (soit $R=0.33$)

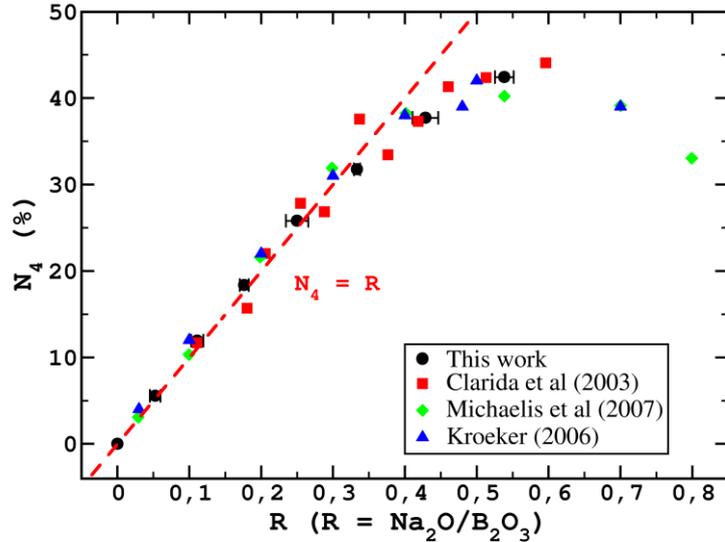


Figure III-3 : variation de la proportion relative de bore en coordination 4 (N_4) obtenus à partir des spectres à 18.8T comparée aux valeurs obtenues par Clarida *et al.* [101], Michaelis *et al.* [113], et Kroeker *et al.* [121].

Afin d'obtenir d'avantages d'informations, des spectres ^{11}B MQMAS ont été réalisés à 11.7 T. Ce champ magnétique permet d'obtenir un bon compromis entre la résolution des unités B^{III} et B^{IV} tout en permettant d'observer la forme de raie quadripolaire au second ordre des unités B^{III} . La Figure III-4 représente l'ensemble des spectres MQMAS obtenus pour les verres N10, N20 et N30. La projection de la dimension isotrope du spectre (Figure III-5) révèle au moins deux environnements comme le modélisent les lignes pointillées obtenues par déconvolution des spectres que nous verrons dans la partie III.6.1. Le premier site est caractérisé par un pic large (grande distribution de déplacement chimique) alors que le second est plus fin avec une largeur et une position plutôt constantes. Une observation plus en détail de ces spectres montre que les paramètres quadripolaires semblent constants ainsi que leurs distributions. Puisqu'un site B^{III} possède une distribution de déplacement chimique plus large que le second, il est possible d'attribuer le second site à un B^{III} au sein d'unités superstructurales (i.e. : anneau à 6 atomes) et le premier à des B^{III} en dehors de ces unités, nommés par la suite « ring » et « non-ring » respectivement comme proposé dans les références [30], [123]. Effectivement, dans le cas des anneaux boroxols, deux des trois angles B-O-B d'un B^{III} sont contraints à une valeur proche de 120° , avec une faible dispersion. Il a été montré précédemment que l'angle de liaison B-O-B gouvernait le déplacement chimique [31], [105], [106], cela confirme le fait que les B^{III} ring auront une plus faible variation de déplacement chimique. Nous discuterons plus en détails de ce point à l'aide des modèles obtenus par MD-GIPAW dans la partie III.5.1.

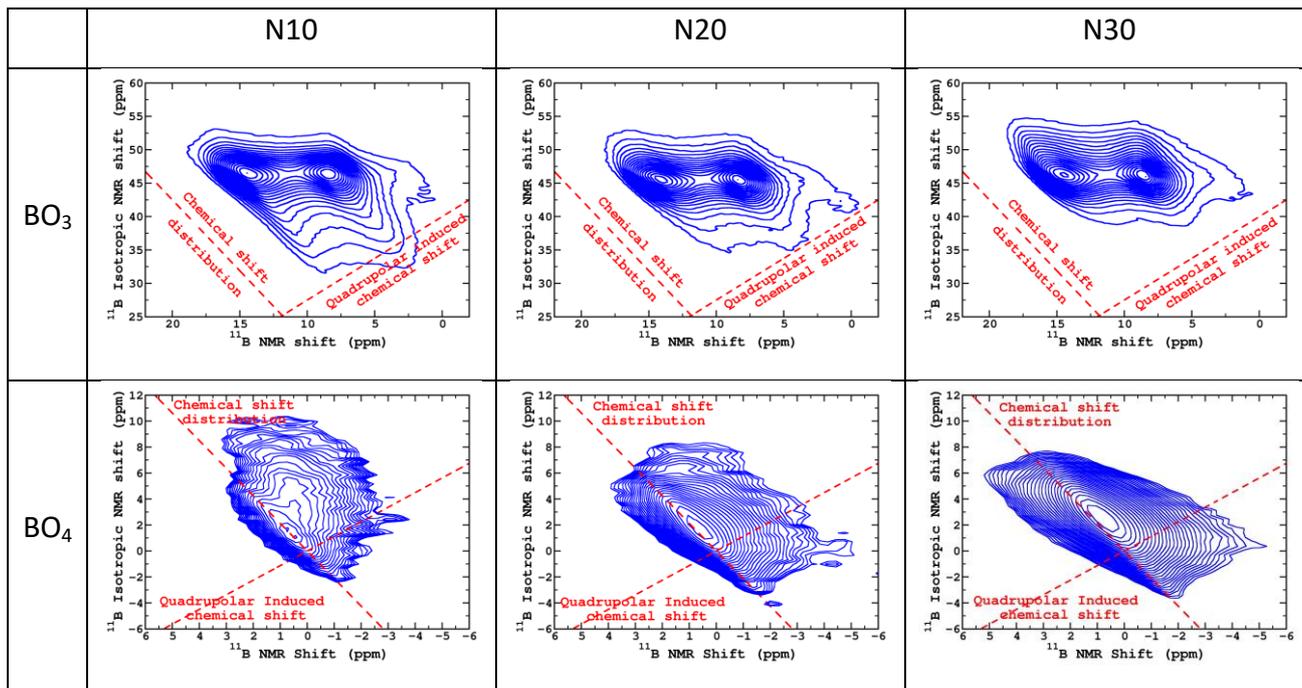


Figure III-4 : spectres MQMAS des verres N10, N20 et N30 dans la région des B^{III} (haut) et des B^{IV} (bas) acquis à 11.7 T.

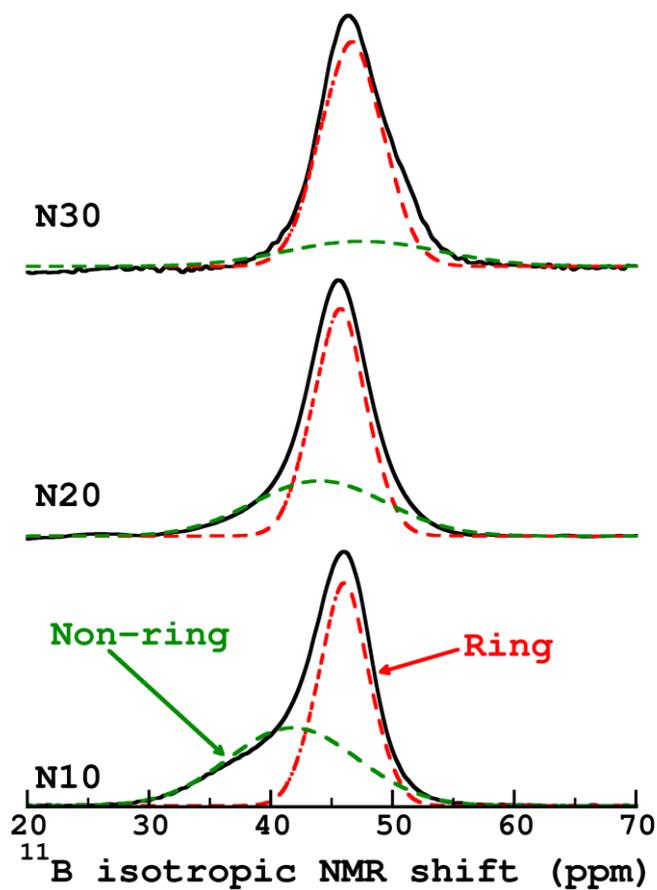


Figure III-5 : projections isotrope des spectres des verres N10, N20 et N30 dans la région des B^{III}. Les lignes pointillées représentent la simulation des projections isotropes.

Les spectres MQMAS dans la région des B^{IV} , représentés sur la Figure III-4, mettent en évidence le faible couplage quadripolaire de ces unités. En effet, la droite du déplacement chimique induit par le couplage quadripolaire (caractérisé par $C_Q = 0$) passe presque exactement sur le maximum des pics, ce qui signifie que le C_Q des B^{IV} dans ces verres est très faible, à la différence des verres de borosilicates où le C_Q des B^{IV} est non négligeable (entre 200 et 600kHz) [120]. Cette faible valeur de quadripolaire est confirmée par le faible nombre de bande de rotations des transitions satellites comme le montrent les spectres des bandes de rotations sur la Figure III-6.

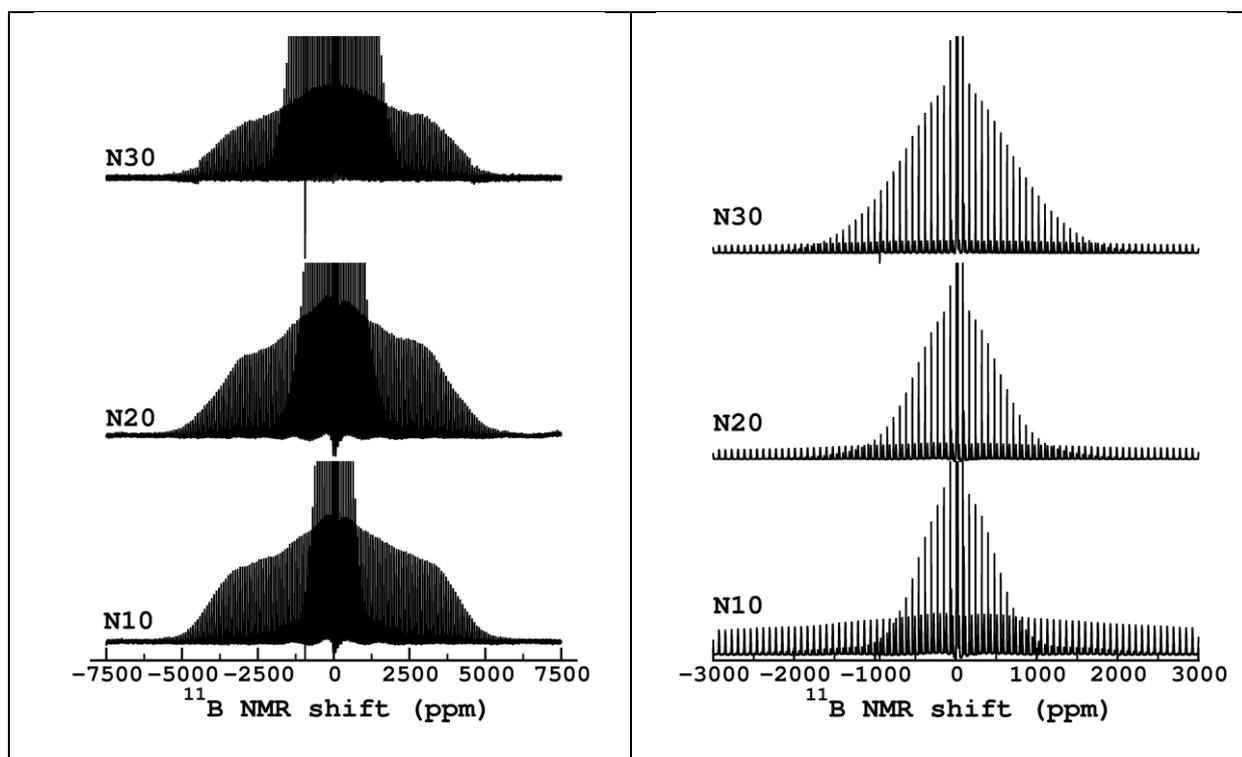


Figure III-6 : vue élargie du peigne de bande de rotation des spectres ^{11}B MAS des verres N10, N20 et N30 centrés sur les B^{III} (colonne de gauche) et sur les B^{IV} (colonne de droite)

Les spectres MQMAS ^{11}B à 7.0 T (Figure III-7) dans la région des B^{III} confirment les observations faites à 11.7 T. La région des B^{IV} met elle en évidence le fait que bien que le couplage quadripolaire des B^{IV} soit faible, ils ont tout de même une forme caractéristique de la distribution GIM. On notera également que le verre N10 semble présenter deux B^{IV} différents, dont l'un avec un quadripolaire beaucoup plus grand.

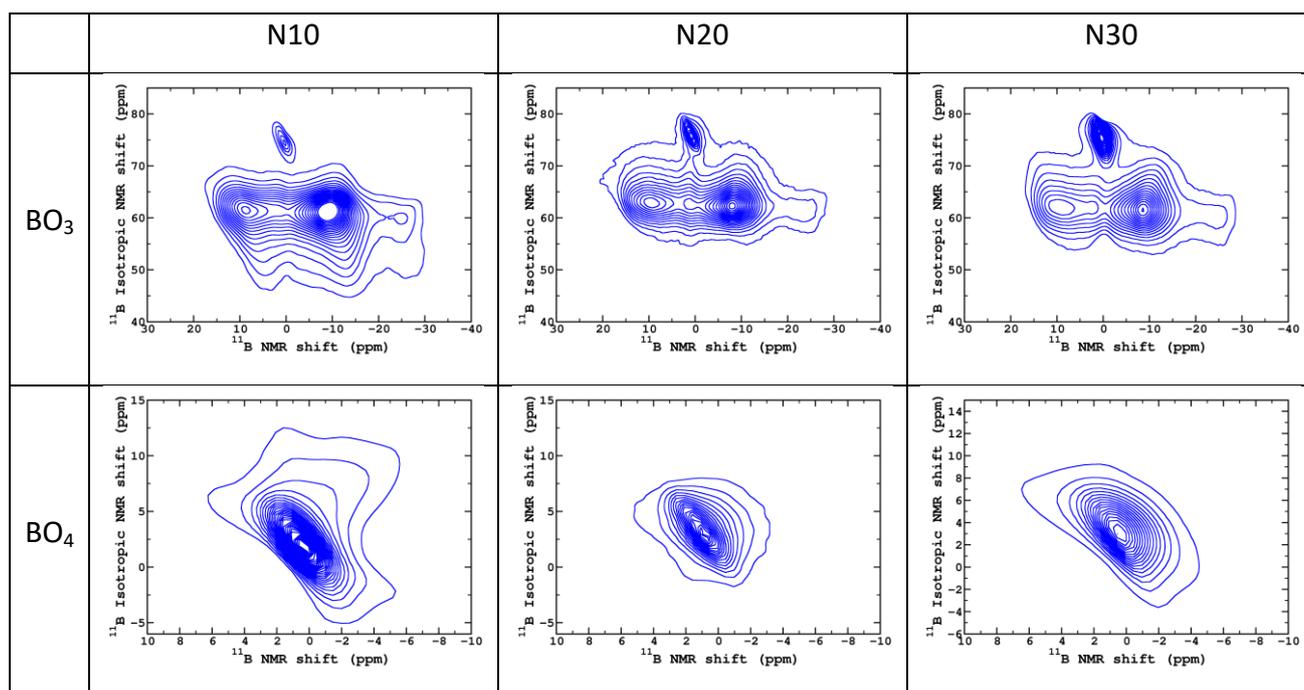


Figure III-7 : : spectres MQMAS des verres N10, N20 et N30 dans la région des B^{III} (haut) et des B^{IV} (bas) acquis à 7.0 T.

La Figure III-8 représente les spectres traités avec la procédure TOP. La forme de la contribution des B^{IV} semble également indiquer que deux contributions différentes existent, dont l'une avec un C_Q plus grand, bien que la proportion du second site ne soit que de quelques pourcents. Cela se traduit sur le spectre par une forme dissymétrique de la raie. Ces B^{IV} avec un C_Q non négligeable ne sont pas attendus. Cette observation est en adéquation avec ce qui est observé sur les spectres MQMAS à 7.0 T. Deux explications peuvent être avancées. Premièrement il peut s'agir d'un B^{IV} porteur d'un NBO, mais cela est peu probable puisque le pourcentage de NBO dans ces verres est négligeable. Deuxièmement, Zhou *et al.* [124] ont observé des tétraèdres déformés B^{IV} dans des cristaux ayant un C_Q élevé. Ces unités possèdent trois liaisons B-O classiques et une dernière beaucoup plus longue. Cela peut se traduire comme une espèce intermédiaire entre le B^{III} et le B^{IV}. Une étude complémentaire est en cours à ce sujet.

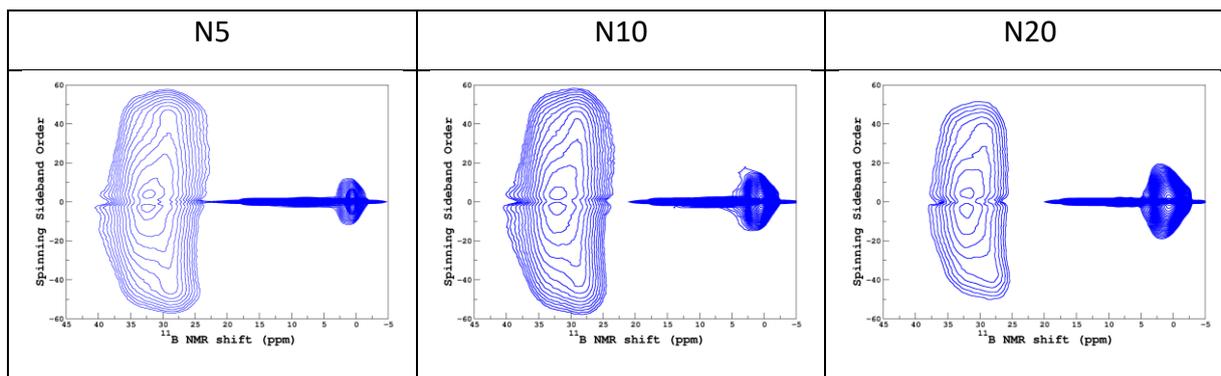


Figure III-8 : spectres pseudo 2D TOP des verres N5, N10 et N20

Des spectres de corrélations Double Quantum MAS (DQMAS) sont représentés sur la Figure III-9. Ces spectres mettent clairement en évidence des corrélations B^{III} - B^{III} , B^{III} - B^{IV} mais aussi B^{IV} - B^{IV} d'intensité non négligeable. Cela traduit l'absence d'hétérogénéité des verres à l'échelle sondée. Puisqu'il est compliqué de déterminer la distance sondée par cette expérience, de telles données restent complexes à analyser plus en détails puisqu'on ne peut pas lever l'ambiguïté entre proximité spatiale et liaison chimique. Il est tout de même important de noter que malgré la charge négative portée par les unités B^{IV} , ils ne sont pas pour autant très éloignés spatialement puisqu'un pic de corrélation est clairement visible.

Récemment Yu *et al.* [75] ont démontré que dans le cas de borosilicate des expériences double quanta ^{11}B permettaient de sonder uniquement des B^{IV} liés chimiquement. Cependant ils ont observé ce type de liaisons uniquement dans les verres avec un taux de B^{IV} très important (>32%) favorisant donc ce type de liaisons. La conclusion de leurs travaux ne nous permet pas de conclure directement sur notre système puisque dans le cas des borosilicates le bore est dilué avec le silicium, augmentant donc de manière non-négligeable la distance B-B de deux bores non liés chimiquement entre eux. De plus, le temps de recouplage de cette expérience est un multiple de $4\tau_R$ (on prend $n=1$ pour sonder la distance la plus courte possible), et leurs expériences ont été réalisées à une vitesse de rotation de 25kHz alors que dans notre cas nous avons utilisé une vitesse de rotation de 12.5kHz. Cela signifie donc que le volume sondé dans nos expériences est plus important.

Par contre ils ont également montré que dans tous les cas, leurs modélisations par DM permettaient de reproduire le nombre de liaisons B^{IV} -O- B^{IV} .

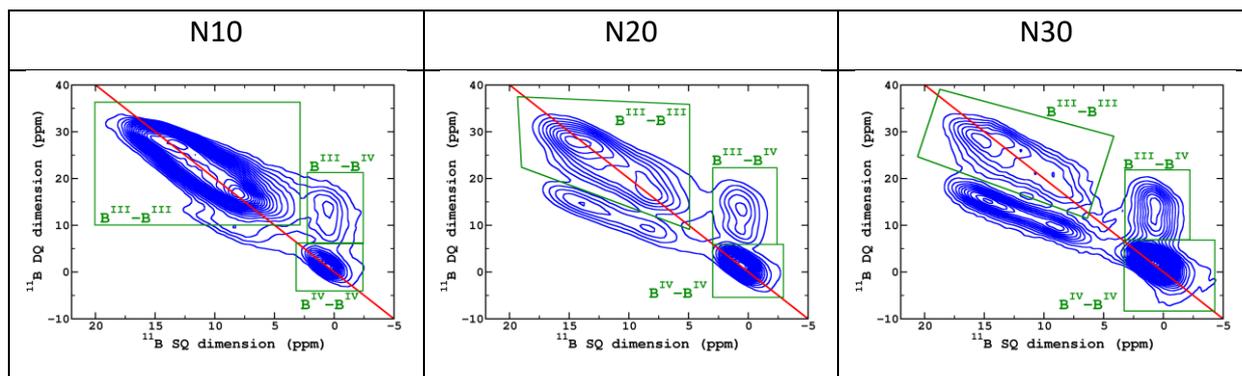


Figure III-9 : spectres ^{11}B DQMAS des verres N10, N20 et N30 à 11.7T avec une vitesse de rotation de 12.5kHz. La ligne rouge représente la diagonale $\delta_{\text{DQ}} = 2\delta_{\text{SQ}}$.

Les fonctions de distributions radiales B-B via la liaison chimique B-O-B pouvant être calculées à partir des modèles structuraux obtenus par DM, cela nous permet de discuter de la connectivité chimique entre les différentes unités à partir des données prédites par nos modèles. La Figure III-10 compare ces fonctions pour les modèles de verres N10, N20, N30 obtenus par CMD et aiMD. Pour le verre N10, aucune liaison $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-B}^{\text{IV}}$ n'est prédite ni par aiMD ni par CMD (ou un nombre extrêmement faible). De plus pour les modèles du verre N20, la RDF B-B ne montre qu'un très faible nombre de ces liaisons également. Cela valide le fait que l'espace sondé par l'expérience DQMAS est probablement supérieur à une liaison B-B et donc que les pics de corrélation de telles cartes ne traduisent pas une connectivité chimique.

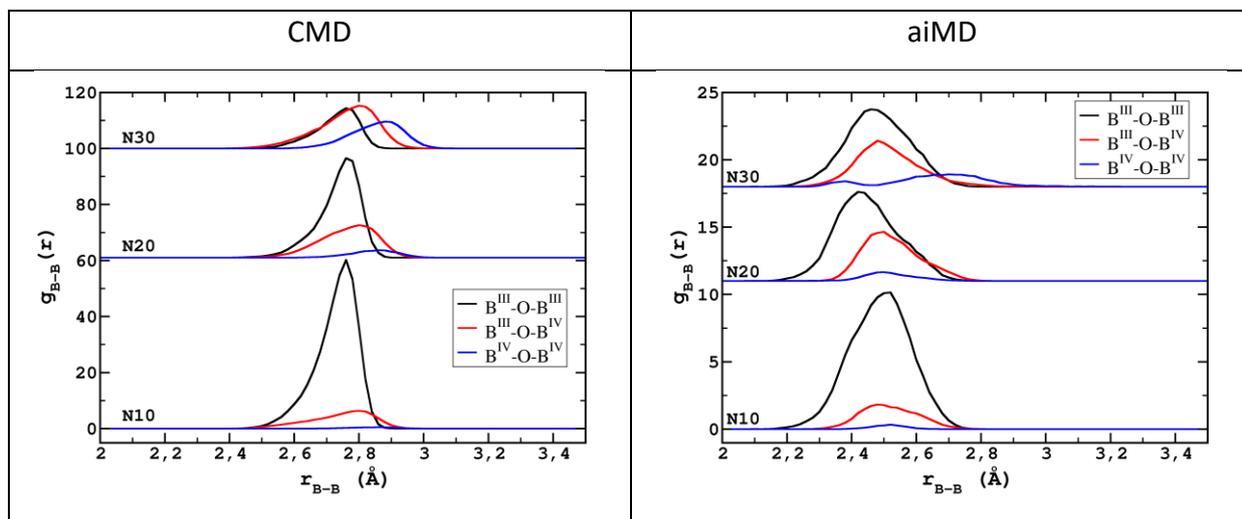


Figure III-10 : Fonction de distribution radiale B-B via la liaison chimique pour les modèles de verres N10, N20 et N30 obtenus par CMD et aiMD

III.3.2. Sodium-23

Comme pour le bore-11, les spectres MAS ^{23}Na ont été acquis à différents champs magnétiques et sont représentés sur la Figure III-11.

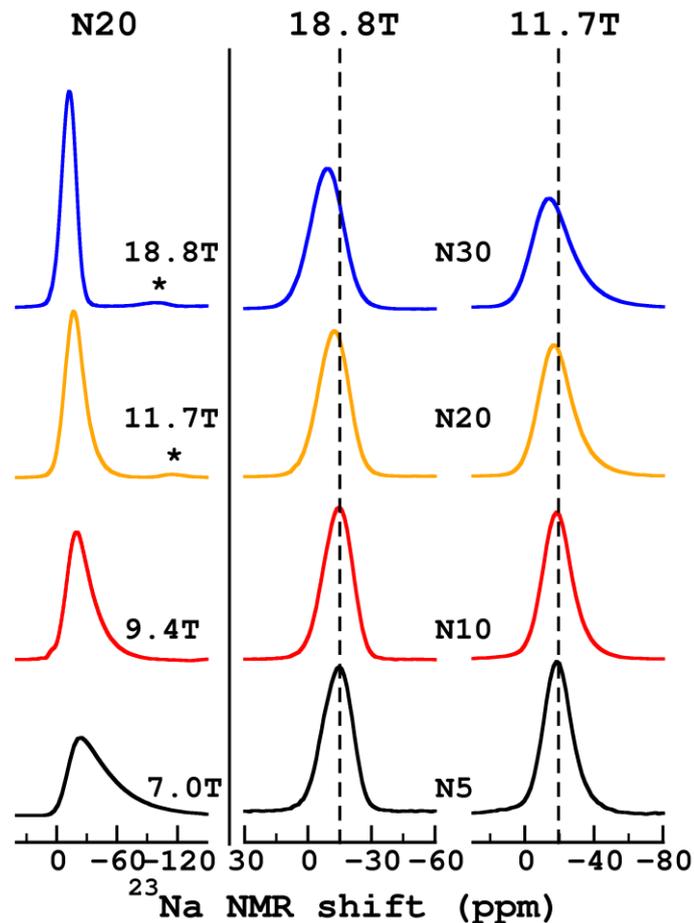


Figure III-11 : Colonne de gauche : spectres MAS ^{23}Na du verre N20 à différents champs magnétiques (7.0, 9.4, 11.7 et 18.8T) ; colonne de droite : spectre MAS ^{23}Na des verres N10, N20 et N30 à 18.8T et 11.7T. Les lignes en pointillé servent de guide pour mettre en évidence la variation de la position du maximum du pic avec la composition. (* : bande de rotation)

Les spectres MAS et MQMAS du sodium-23 des verres de silicate et de borosilicate ont déjà été analysés et discutés en détails dans des travaux précédents [125]–[128]. La forme de raie large et asymétrique observée provient d’une large distribution de déplacement chimique et de couplage quadripolaire. Cela est la conséquence directe d’une première sphère de coordination des sodiums mal définie engendrant une large dispersion du nombre de coordination et de la distance Na-O.

Comme pour le cas du bore-11, l'augmentation du champ magnétique va engendrer un pic plus symétrique traduisant la diminution de l'élargissement dû à l'effet quadripolaire au second ordre. Cependant même à très haut champ magnétique, la largeur spectrale reste entre 30 et 40 ppm signe d'une large distribution de déplacement chimique.

Avec l'augmentation de la teneur en sodium dans le verre, on observe un déplacement du maximum du pic vers les hauts déplacements chimiques (matérialisé par les lignes en pointillé sur la Figure III-11). En analogie avec les études des verres borosilicatés, cela peut traduire un changement de rôle du sodium au sein du réseau vitreux : un déplacement chimique positif est observé lorsque le cation est majoritairement un modificateur de réseau alors qu'un déplacement chimique négatif traduit plutôt un rôle de compensateur de charge [125]. Le déplacement chimique est donc directement relié à la quantité relative de NBO et de BO dans la première sphère de coordination [129].

Dans nos verres, les valeurs de déplacements chimiques observées sont comprises entre 0 et -30 ppm comme le montre les spectres à 18.8T. Cela signifie que les cations sodiums sont majoritairement, comme attendu, compensateurs de charges (principalement entourés de BO) et donc que la concentration de NBO autour des sodiums est faible voire nulle. Ce point confirme la déduction faite à partir de la Figure III-3 où les valeurs de N_4 sont toujours environ sur la droite $N_4=R$. La variation du δ_{iso} vers les valeurs positives avec l'augmentation de la teneur en sodium ne peut cependant pas être reliée à un changement du rôle du sodium vers un rôle de modificateur (présence de NBO) mais peut provenir d'un raccourcissement de la distance Na-O. De plus, on peut relier cette diminution de la distance Na-O comme conséquence de l'augmentation de la densité de cation sodium au sein de réseau vitreux. Nos simulations par DM nous aideront à valider (ou non) ces premières hypothèses.

La Figure III-12 représente l'ensemble des spectres MQMAS ^{23}Na des verres N10, N20 et N30.

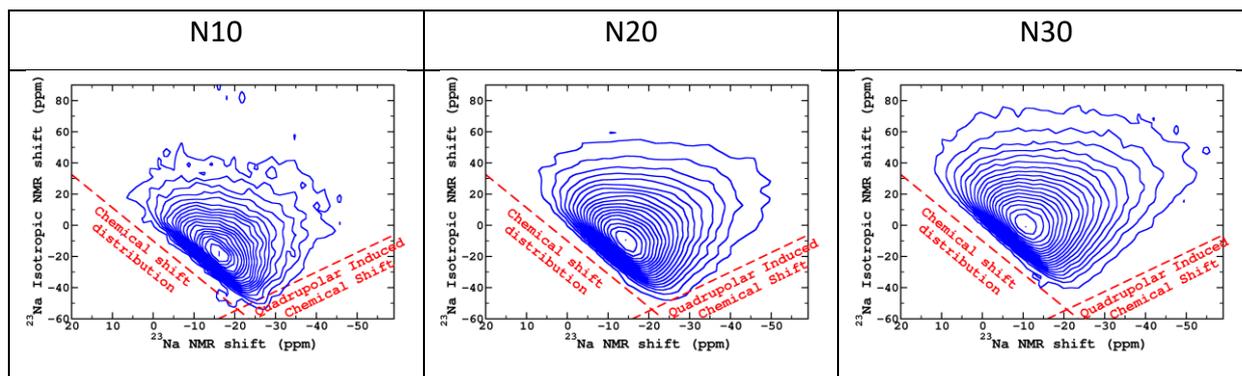


Figure III-12: spectre MQMAS ^{23}Na des verres N10, N20 et N30 à 11.7T. Les lignes rouges représentent les lignes de la distribution du déplacement chimique et du déplacement quadripolaire induit au second ordre.

La Figure III-13 montre les projections isotropes des spectres précédents. Ces spectres permettent de mettre en évidence la variation du déplacement chimique vers les hauts déplacements chimiques mais aussi une augmentation de la distribution de déplacement chimique.

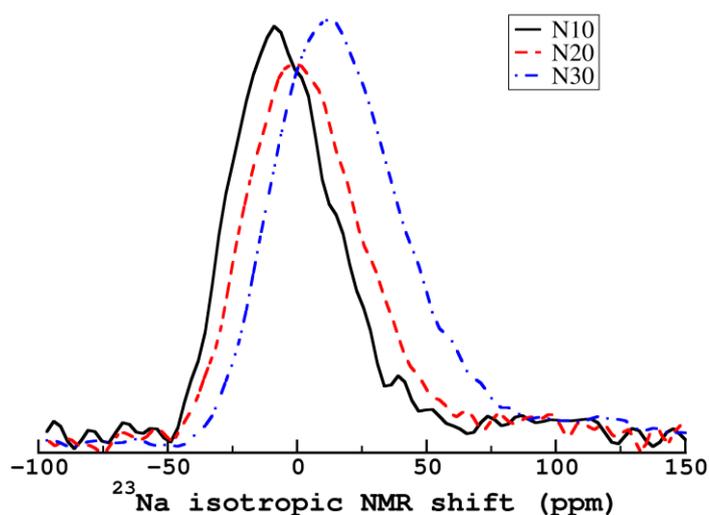


Figure III-13: projections isotropes des spectres MQMAS ^{23}Na des verres N10, N20 et N30.

III.4. Dynamique Moléculaire

III.4.1. Généralités

Les simulations CMD ont été réalisées sur des boîtes de simulations contenant $90\text{B}_2\text{O}_3$ et $x \text{Na}_2\text{O}$ (x varie selon la composition). Quatre structures de chaque composition (N10, N20 et N30) ont été créées. La taille des boîtes est fixée à la densité expérimentale [130]. Les simulations aiMD contiennent elles $25\text{B}_2\text{O}_3$ et $x \text{Na}_2\text{O}$. La structure de départ est une boîte obtenue par CMD par soucis d'économie de temps de calcul. Trois modèles ont été créés pour chaque composition.

La Table III-2 résume l'ensemble des densités des modèles de verres obtenues par CMD et aiMD (après relaxation par DFT) comparées avec les données expérimentales extraite des travaux de Shartsis *et al.* [130].

| | Exp. | CMD | aiMD | | |
|-------------|------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Température | | 0K | 2500K | 300K | 0K |
| N10 | 2.01 | 2.29 (0.01) | 1.76 (0.06) | 1.82 (0.02) | 1.88 (0.01) |
| N20 | 2.17 | 2.45 (0.01) | 1.72 (0.08) | 1.96 (0.02) | 2.02 (0.02) |
| N30 | 2.32 | 2.60 (0.01) | 1.75 (0.06) | 2.03 (0.03) | 2.08 (0.03) |

Table III-2 : Densité expérimentale et modélisée (et entre parenthèses la déviation standard) des modèle CMD (après optimisation de géométrie par DFT) et des modèles aiMD à 2500K, 300K et 0K (après relaxation par DFT)

L'analyse des trajectoires aiMD révèle que dès les premiers pas de simulation à haute température, le réseau vitreux subit de fortes modifications et une fraction non négligeable d'anneaux à 6 sont rapidement formés comme l'illustre la Figure III-14.

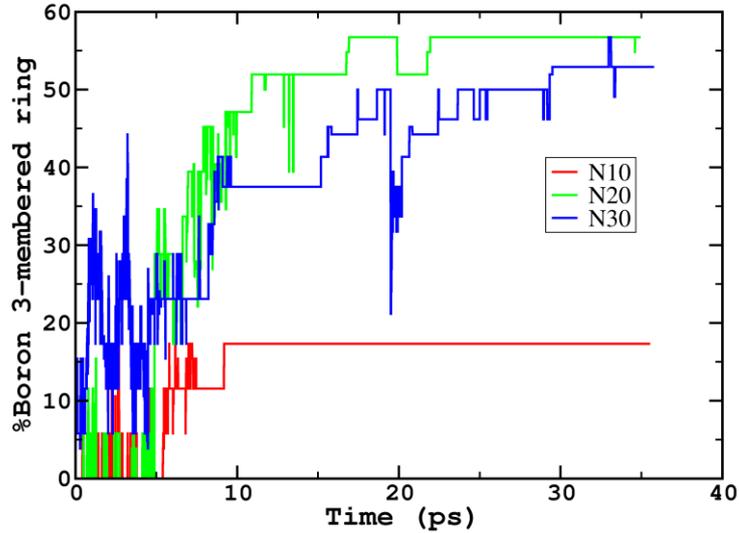


Figure III-14 : Variation de la fraction de bore dans une unité superstructurale pendant une simulation aiMD démarrant d'une structure CMD.

Une analyse détaillée (réalisée avec un code python à partir des sorties de fpNMR) des unités superstructurales présentes permettent de mettre en évidence que la simulation aiMD produit principalement des triborates et des pentaborates, comme le montre la Figure III-15. Ces anneaux ont la particularité de contenir tous un seul B^{IV} . Nous discuterons plus en détails de ces anneaux ultérieurement dans ce chapitre.

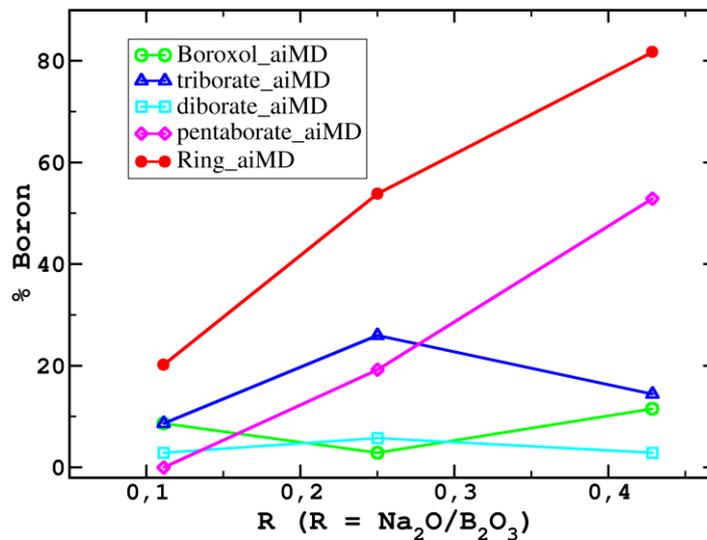


Figure III-15 : variation de la proportion des différentes unités superstructurales pour chaque verre à la fin de la trajectoire aiMD. La courbe « Ring_aiMD » correspond à la somme de tous les anneaux.

III.4.2. Environnement du bore

La Table III-3 et la Table III-4 résument la spéciation et les longueurs de liaisons de bores pour les modèles CMD et aiMD pour chaque composition étudiée. Puisque les résultats présentés ici sont issus de structures relaxées par DFT dans les mêmes conditions, les différences observées sont purement dues à une différence dans la structure et non à la méthode de simulation. Les bores sont notés B[ti] (avec i=2,3) et B[qi] (i=3,4) pour les B^{III} et B^{IV} respectivement où « i » est le nombre de BO. Il est à noter qu'une très faible proportion de B[bi], c'est-à-dire des B^{II} sont présents dans les structures aiMD. Bien que ces entités soient très peu probables, il se peut qu'elles soient des formes intermédiaires lors d'un échange d'oxygène entre deux B^{III} et que la trempe ultra rapide appliquée en aiMD fige ces unités défavorables.

| | N10 | | N20 | | N30 | |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| | CMD | aiMD | CMD | aiMD | CMD | aiMD |
| %B ^{IV} | 12,2 | 9.6 | 26,6 | 21.2 | 41.1 | 22.2 |
| %NBO | 0.2 | 1,9 | 0.8 | 5,6 | 2.1 | 21.0 |
| %B[ring] | 1.1 | 23.1 | 2.8 | 50 | 1.46 | 57.7 |
| %O[ring] | 0.7 | 14.8 | 1.54 | 32.4 | 0.9 | 36.0 |
| %B[b0] | | | | | | 3.8 |
| %B[b1] | | 1.0 | | 1.9 | | |
| %B[t3] | 87,7 | 87,5 | 72.2 | 70,2 | 55.7 | 53,8 |
| %B[t2] | 0.1 | 1,9 | 1.25 | 6,7 | 3.2 | 20,2 |
| %B[q4] | 12.1 | 9,6 | 26,6 | 21,2 | 40.9 | 21,2 |
| %B[q3] | 0.1 | | | | 0.3 | 1.0 |

Table III-3 : comparaison de la spéciation du bore dans les modèles CMD et aiMD

Concernant les distances B-O, aucune différence notable n'est observée ni sur les distances moyennes, ni sur les déviations standards entre les deux méthodes. Cela signifie que le potentiel empirique choisi pour la CMD est suffisamment précis pour reproduire les liaisons B-O.

| | N10 | | N20 | | N30 | |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | CMD | aiMD | CMD | aiMD | CMD | aiMD |
| B[t3]- BO | 1.377 (0.020) | 1.379 (0.017) | 1.379 (0.006) | 1.381 (0.021) | 1.318 (0.024) | 1.381 (0.020) |
| B[t2]- BO | | 1.436 (0.034) | 1.424 (0.027) | 1.435 (0.024) | 1.422 (0.021) | 1.431 (0.023) |
| B[t2]- NBO | | 1.306 (0.010) | 1.324 (0.010) | 1.317 (0.014) | 1.328 (0.015) | 1.319 (0.010) |
| B[q4]- BO | 1.484 (0.047) | 1.486 (0.036) | 1.489 (0.072) | 1.486 (0.037) | 1.490 (0.052) | 1.491 (0.049) |

Table III-4 : comparaison des longueurs moyennes des liaisons B-O des modèles aiMD et CMD. Les valeurs entre parenthèses sont les déviations standards

De plus ces valeurs sont également en très bon accord avec des travaux aiMD précédents [131] où la distance O-B^{III} a été trouvée plus courte que la distance O-B^{IV} dans des borosilicates de sodium, avec $\langle B^{III}-BO \rangle = 1.38 \text{ \AA}$, $\langle B^{III}-NBO \rangle = 1.32 \text{ \AA}$ et $\langle B^{IV}-BO \rangle = 1.49 \text{ \AA}$. Enfin, la présence d'un NBO sur un B^{III} va provoquer l'augmentation des deux autres distances B^{III}-BO comme l'illustre la Figure III-16.

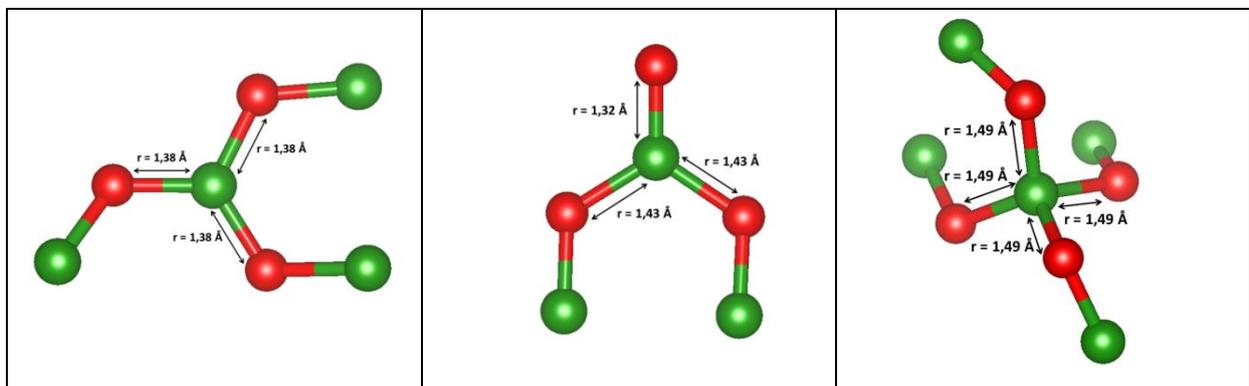


Figure III-16 : longueur de liaison moyenne pour une unité B[t3], B[t2] et B[q4]

En ce qui concerne les longueurs de liaisons au sein des unités superstructurales nos résultats confirment également les résultats de Pedesseau *et al.* [131] dans les borosilicates où aucune différence significative n'a été relevée sur les distances B-O.

La Figure III-17 compare la variation des valeurs de N_4 en fonction de la teneur en Na_2O extraites de la RMN et des modèles CMD et aiMD. Alors que les simulations CMD permettent de reproduire parfaitement les valeurs expérimentales, l'aiMD les sous-estime systématiquement. Cela peut être expliqué par la vitesse de trempe plus élevée appliquée

en aiMD (environ 200K.ps^{-1}) par rapport à la CMD (environ 2K.ps^{-1}). Les structures obtenues par aiMD se caractérisent par conséquent par une température fictive T_f supérieure et il a été montré que la valeur de N_4 est décroissante avec la température du fondu [79]. Les essais sur la vitesse de trempe en CMD présentés dans la partie II.2.4 sont également en accord avec ce dernier point. Malheureusement nous ne pouvons pas confirmer cette influence sur les aiMD du fait du coût important des structures aiMD. Le fait de sous-estimer le N_4 en aiMD se traduit directement par un nombre important de NBO dans les structures aiMD par rapport aux structures CMD et également par rapport à l'expérience (Table III-3).

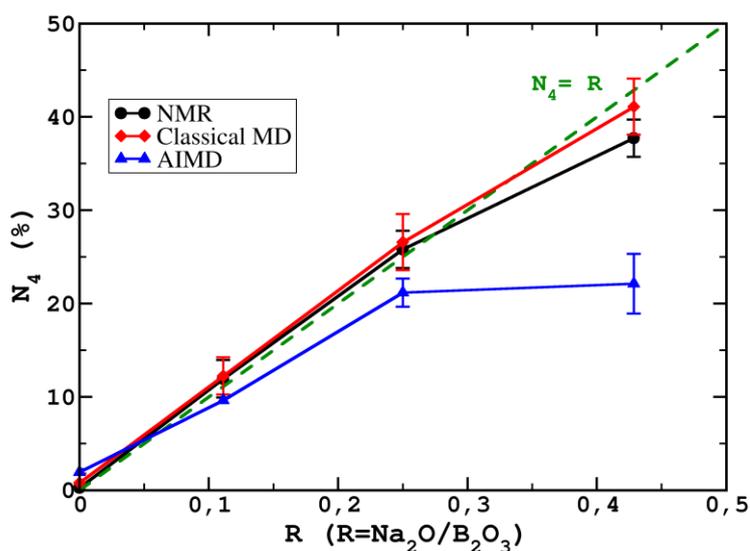


Figure III-17 : comparaison des valeurs de N_4 expérimentales et modélisées en fonction de la teneur en sodium. L'erreur expérimentale est estimée à 2%, pour les modèles CMD l'erreur est calculée comme étant la déviation standard entre toutes les structures et pour l'aiMD il s'agit de la déviation entre la valeur minimale et maximale

L'analyse des anneaux primaires (en utilisant une analyse du « chemin le plus court » implémentée dans fpNMR) met en évidence que les structures aiMD contiennent une large fraction d'unités superstructurales constituées de 6 atomes (3B et 3O) comme illustré sur la Figure III-18. Au contraire, aucun anneau à 6 n'a été observé dans les structures CMD, les plus petits étant des anneaux à 8 (4B, 4O). Les trajectoires aiMD à haute température (2500K) dont la structure initiale est une structure CMD, montrent que les anneaux se forment très rapidement (moins de 10ps) comme l'illustre la Figure III-14. Cela suggère qu'une faible réorganisation structurale est nécessaire afin de former ces unités. On notera qu'aucune différence énergétique ($<0.1\%$) n'est observée entre les modèles aiMD et CMD après optimisation de géométrie.

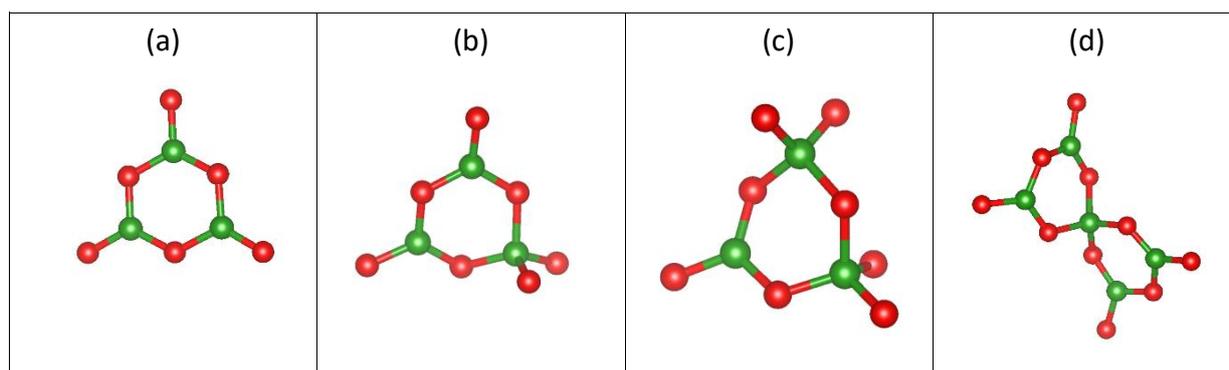


Figure III-18: exemples d'unités superstructurales observées dans les structures aiMD : (a) boraxol, (b) triborate, (c) di-triborate et (d) pentaborate

La proportion de bore dans des unités superstructurales varie de 20 à 80% (Figure III-15). A ce stade de l'étude, à première vue, on peut penser que les structures aiMD sont de moins bonne qualité que les CMD puisqu'elles ne reproduisent que partiellement la variation de N_4 en fonction de la composition. Par contre elles apparaissent plus correctes en termes d'unités superstructurales, même si la proportion pour les faibles teneurs en sodium reste assez faible. De plus, l'objet de cette étude est d'analyser l'effet de l'ordre à moyenne distance sur la structure et sur les propriétés de verres de borates « simples ». Il est donc primordial de réussir à obtenir des structures contenant des unités superstructurales, même en faible proportion afin de les caractériser. On peut noter que plus la teneur en sodium est importante, plus le pourcentage d'anneaux l'est également. Cela peut venir du fait que le sodium va avoir tendance à diminuer la viscosité du liquide et donc à favoriser la réorganisation du liquide pendant la trempe. Une étude précédente [132] par diffraction des rayons X suggère également que les anneaux sont défavorisés à haute température pour les faibles teneurs en sodium. De ce fait, compte tenu de la vitesse de trempe extrême appliquée en aiMD, nos structures ont tendances à garder un historique important de l'état liquide comme le faible pourcentage d'unités superstructurales. De plus, puisque nous avons vu que la majorité des B^{IV} se trouve au sein de ces unités, il semble compréhensible que plus le N_4 est faible, plus il est compliqué de former des anneaux de petites tailles.

La distribution angulaire B-O-B est représentée sur la Figure III-19. En CMD la valeur moyenne de l'angle B-O-B est supérieure de celle en aiMD d'environ 15° . De plus, la distribution aiMD est clairement bimodale et les lignes en pointillé montrent clairement que la distribution angulaire des oxygènes au sein d'anneaux est inférieure à celle des oxygènes libres. En considérant uniquement la distribution $B-O^{[non-ring]}-B$, celle obtenue par CMD semble plus large que l'aiMD avec une valeur moyenne à un angle légèrement plus grand.

Cela peut donc signifier que cette distribution est également impactée par la présence d'anneau.

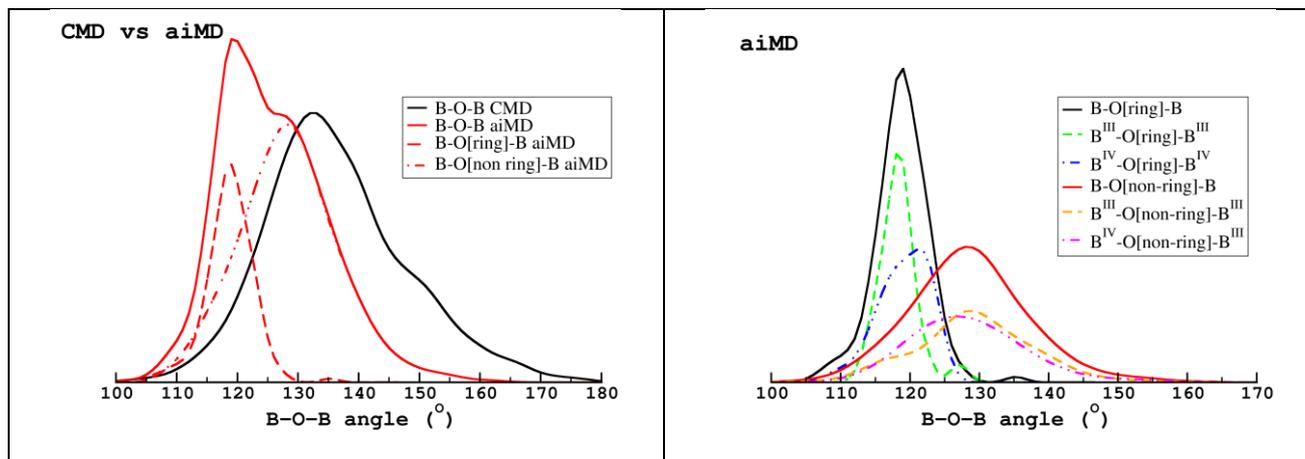


Figure III-19 : colonne de gauche: comparaison de la distribution angulaire B-O-B entre les structures aiMD et CMD ; colonne de droite : décomposition de la distribution angulaire obtenues à partir des structures aiMD

Une analyse plus détaillée des angles B-O-B des modèles aiMD (colonne de droite de la Figure III-19) montre que peu de différence peut être observée entre les angles B^{III}-O-B^{III} and B^{IV}-O-B^{III} aussi bien pour les oxygènes rings que non ring, avec des valeurs moyennes de 120 et 130° respectivement).

III.4.3. Environnement du sodium

Le nombre de coordination (CN) du sodium varie pour les modèles aiMD et CMD entre 4 et 11 (en utilisant un rayon de coupure de 3.2 Å, premier minimum de la RDF Na-O) avec des valeurs les plus fréquentes comprises entre 6 et 8 comme montré dans la Figure III-20. Le détail de la population de chaque coordination est disponible en Annexe 5.

. La large dispersion de CN permet d'expliquer la largeur du spectre RMN du ²³Na provenant d'une large distribution des paramètres quadripolaires et du déplacement chimique dont nous discuterons ensuite.

Les modèles aiMD produisent clairement un nombre de coordination (CN) moyen plus faible mais cette différence provient du fait qu'un nombre non négligeable de NBO est également présent dans ces modèles, ce qui va impacter la distance moyenne Na-O. En effet les longueurs de liaisons Na-NBO sont plus courtes que les Na-BO, ce qui signifie que la présence de NBO va donc défavoriser les grand CN. L'analyse des distances, présentées en

Annexe 6, montre que celles-ci sont impactées par la méthode de simulation. En effet, toutes les distances Na-O sont plus courtes en CMD pour chaque CN du sodium.

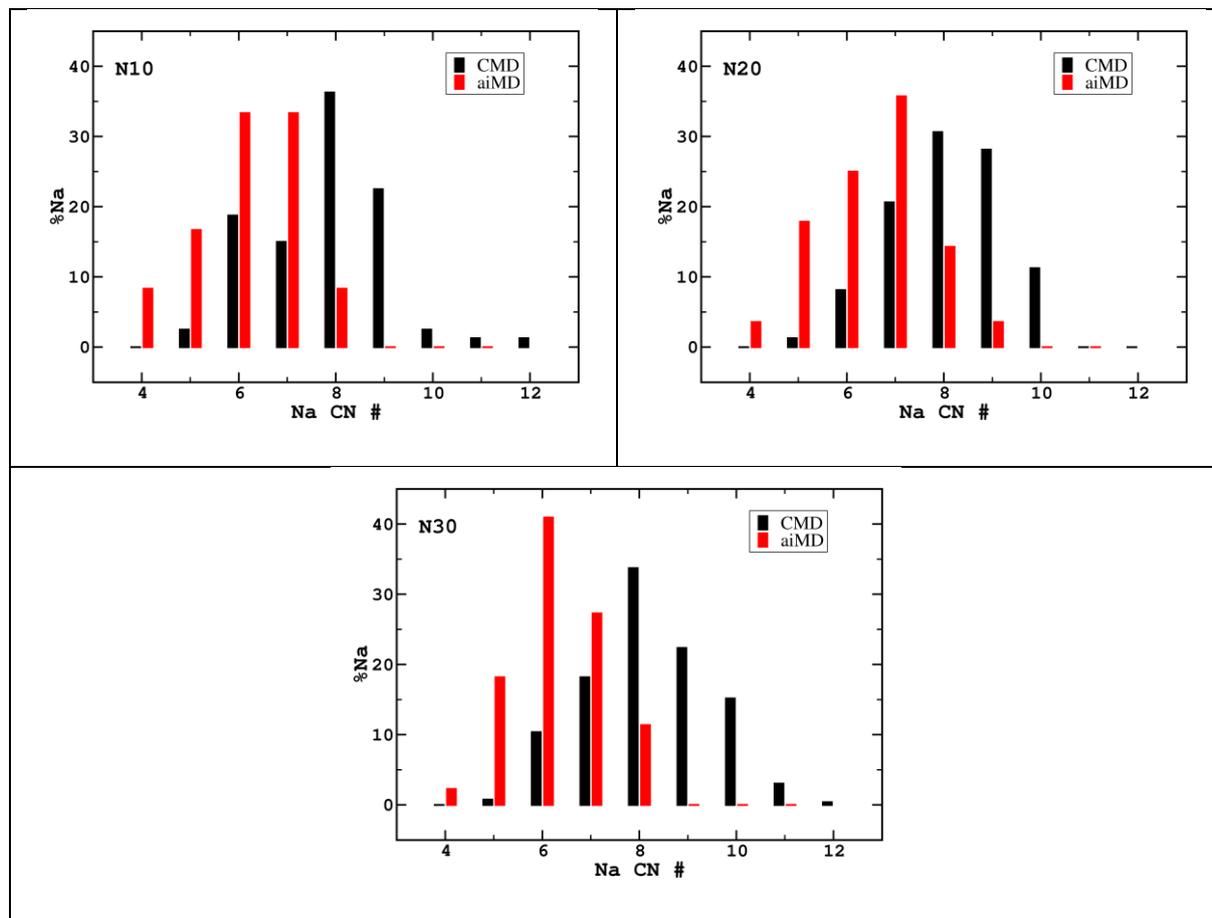


Figure III-20 : distribution du CN du sodium pour les verres N10, N20 et N30

La comparaison entre les verres N10, N20 et N30 ne permet pas d'établir une tendance sur l'évolution du CN avec la composition.

III.4.4. Analyse des charges

Afin d'étudier la charge sur les atomes dans les modèles obtenus par CMD et aiMD, les charges de Mulliken et de Hirshfeld calculées par CP2K ont été utilisées. Ces données sont triées en fonction de la coordination de l'atome central mais également en fonction de ces premiers voisins et de leurs coordinations. Afin de mieux représenter les résultats, les distributions sont calculées par la méthode de Kernel Density Estimation (KDE) [133]. Cependant cette méthode présente l'inconvénient d'utiliser la même largeur de Gaussienne pour chaque point ; de ce fait lorsque les données sont très distribuées, cela peut engendrer une largeur de distribution pouvant être trop importante. Afin d'améliorer ce dernier point,

la méthode des k plus proches voisins (KNN) a été ajoutée en utilisant le module « sklearn » de python qui consiste à trouver les k points les plus proches d'un point central afin de déterminer une déviation standard spécifique pour chaque point du jeu de données. Comme le montre la Figure III-21, cela permet de diminuer l'élargissement artificiel provoqué par la méthode de traitement des données.

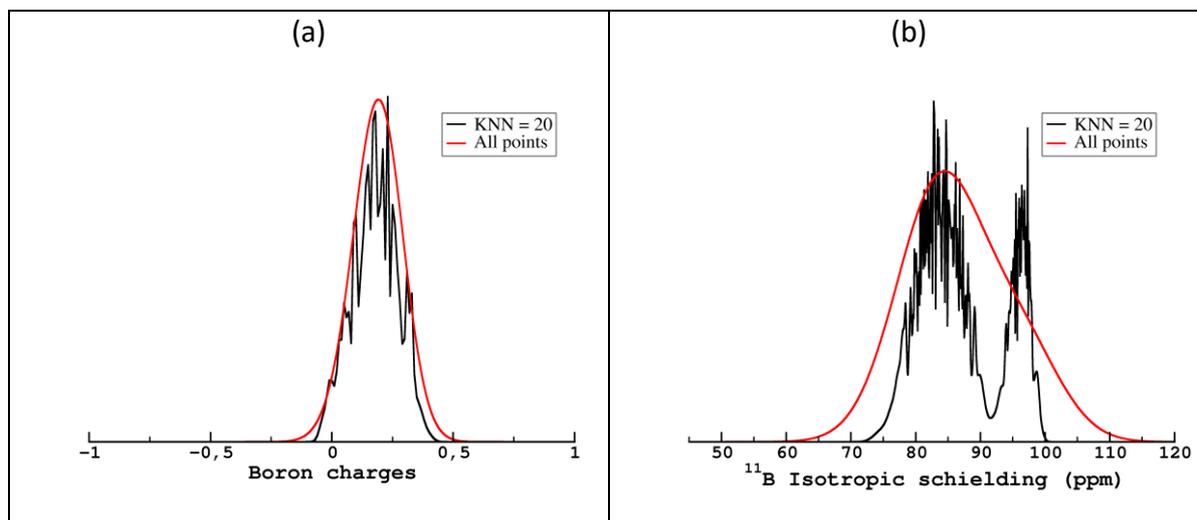


Figure III-21 : comparaison des distributions obtenues par la méthode KDE et KDE plus KNN sur la charge de Mulliken du bore (a) et sur la constante d'écran isotrope du bore-11 (b)

L'effet de cette méthode est plus important sur les jeux de données très distribués et contenant plusieurs sites tels que le déplacement chimique du bore-11. En effet, la méthode KDE simple est efficace que si l'on différencie les différents sites en amont. La méthode KNN provoque l'apparition de « bruit ». De ce fait pour la distribution des charges la méthode KDE classique paraît plus adaptée.

La Figure III-22 compare les deux formalismes de charges (Mulliken et Hirshfeld) pour chaque atome.

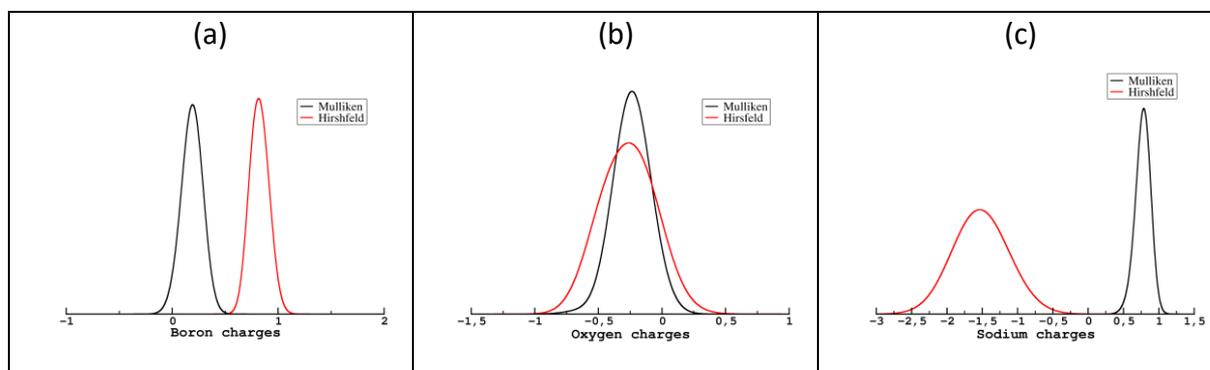


Figure III-22 : comparaison des charges de Mulliken et Hirshfeld obtenues à partir des modèle CMD pour le bore (a), oxygène (b), et le sodium (c)

On remarque que les deux formalismes fournissent des charges très différentes, notamment pour le bore et le sodium. De plus les charges du sodium dans le formalisme d'Hirshfeld sont négatives, ce qui est contre intuitif et nous n'avons pas d'explications à ce point. De plus, une analyse des charges de Bader sur un système a permis de valider les valeurs des charges de Mulliken. De ce fait, nous utiliserons les charges de Mulliken par la suite. La Figure III-23 compare les distributions de charges pour le bore, l'oxygène et le sodium entre les modèles CMD et aiMD en sommant l'ensemble des compositions. On remarque qu'aucune différence n'est observable pour le bore et très peu pour l'oxygène. Les principales différences se trouvent sur le sodium mais nous avons vu précédemment que l'environnement du sodium entre les modèles CMD et aiMD était très différent, ce qui peut expliquer cette différence. Puisque nous avons vu que les modèles aiMD permettent de former des anneaux, nous comparerons par la suite uniquement les données obtenues sur les modèles aiMD.

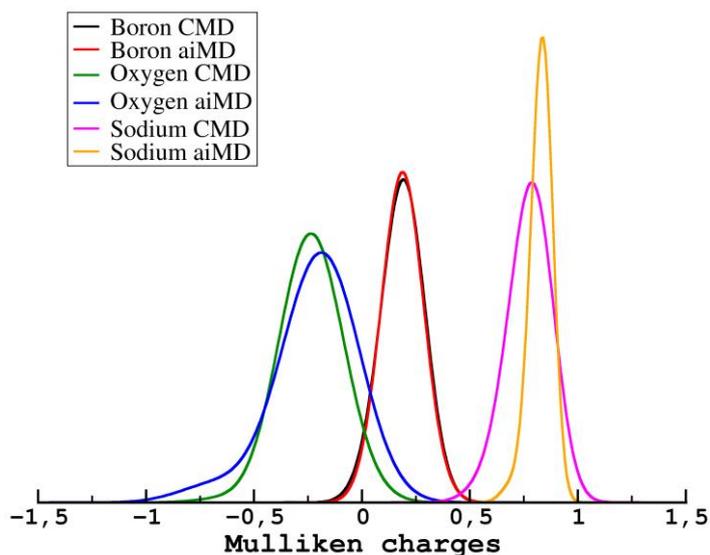


Figure III-23: comparaison des distributions de charges obtenues à partir des modèles CMD et aiMD calculées sur l'ensemble des compositions

III.4.4.a. Charge du bore

La Figure III-24 (a) compare les charges entre des bores au sein des unités superstructurales et ceux en dehors de ces unités. La différence de distributions entre ces deux environnements est très faible, donc les anneaux ne provoquent aucune différence de

charge sur les atomes de bore. Par contre il existe bien une différence de charges entre les B^{III} et les B^{IV} (Figure III-24 (b)). Comme attendu les B^{IV} sont chargés légèrement plus négativement que les B^{III} . De même, plus les bores seront porteurs de NBO plus ceux-ci seront chargés positivement. Cela signifie que les bores compenseront légèrement la charge négative portée l'oxygène.

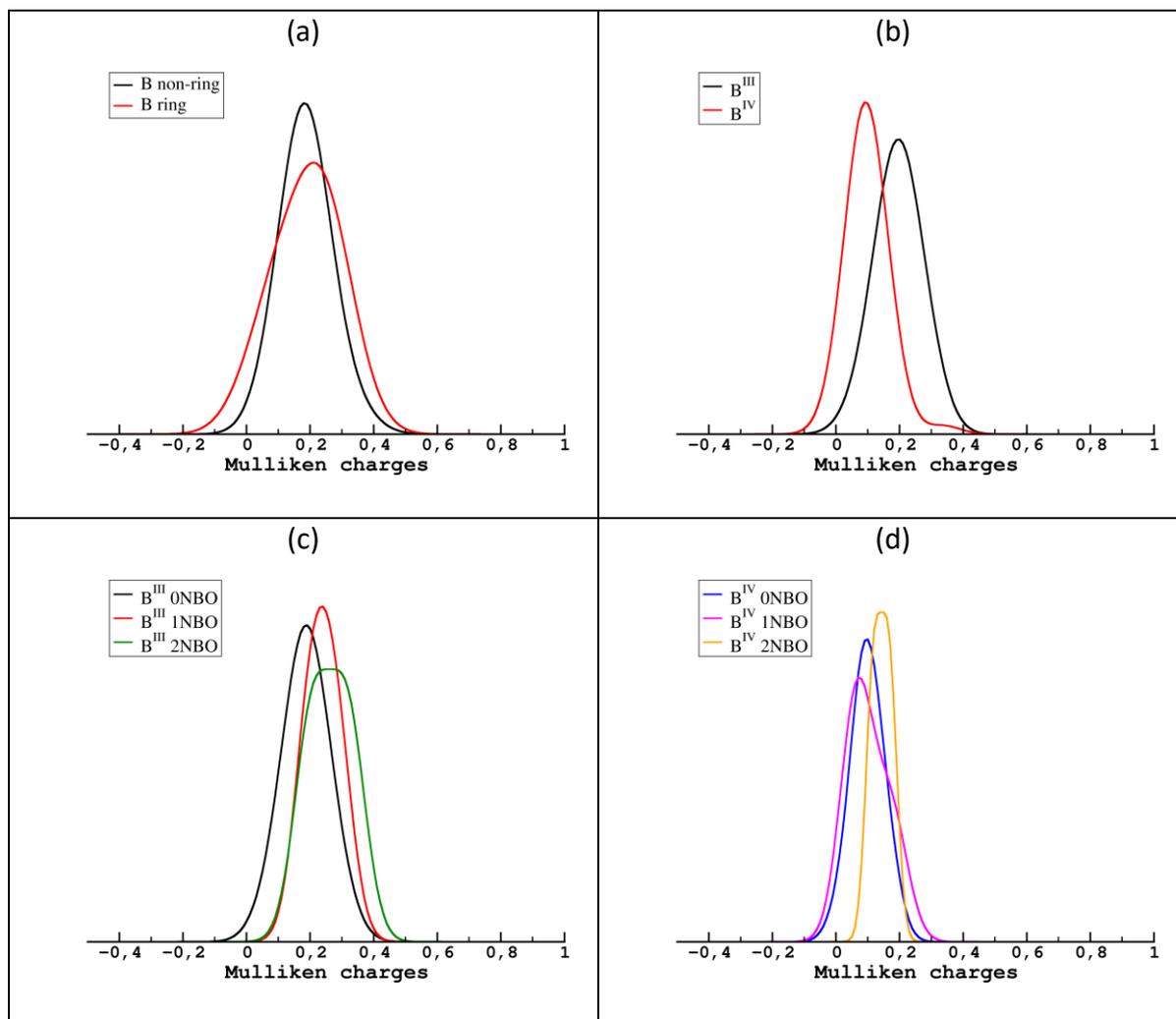


Figure III-24 : comparaison des distributions de charges entre des bores ring et non-ring (a), des B^{III} et B^{IV} (b) et en fonction du nombre de NBO porté par les B^{III} (c) et les B^{IV} (d) obtenus à partir des modèles aiMD

III.4.4.b. Charge de l'oxygène

Si la Figure III-25 (a) confirme l'idée que les NBO sont chargés, en moyenne, plus négativement que les BO, il est remarquable que la charge est plus distribuée et recouvre la gamme de charge des BO. Par contre, une faible différence de charge est observée entre les oxygènes BO et tricluster (TO). La Figure III-25 (b) met également en évidence qu'un oxygène lié chimiquement à deux B^{IV} sera plus négatif qu'un lié à un seul B^{IV} et lui-même plus négatif

qu'un oxygène lié qu'à des B^{III}. Finalement la Figure III-25 (c) montre que plus il y a de sodium dans la première sphère de coordination de l'oxygène, plus cet oxygène aura tendance à être négativement chargé. En sachant que nos sodiums sont principalement compensateurs de charge, on peut penser que les sodiums vont principalement compenser la charge négative portée par les oxygènes liés chimiquement à des B^{IV}. Il est fortement possible que la charge portée par une unité BO₄⁻ soit principalement distribuée sur les oxygènes qui lui sont liés, cette charge sera alors compensée par les sodiums environnant.

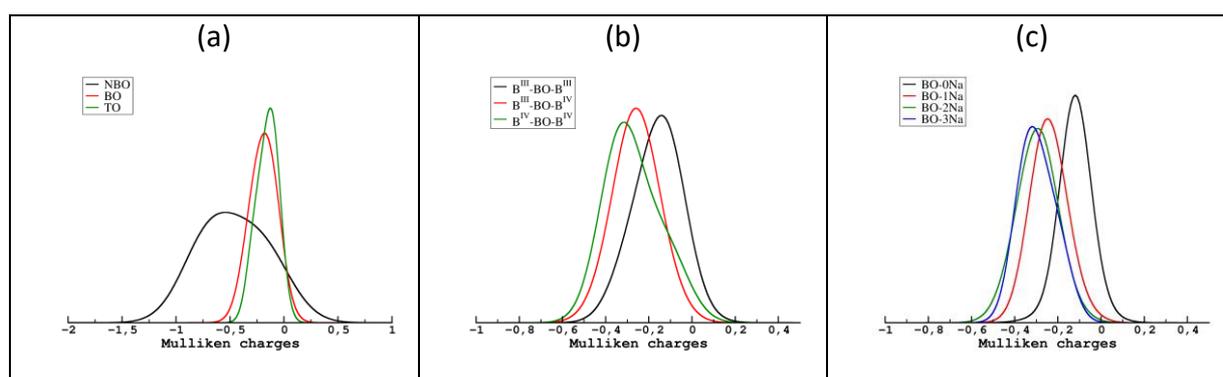


Figure III-25 : comparaison des distributions de charges entre des oxygène NBO, BO et tricluster (TO) (a), en fonction de la connectivité de l'oxygène (b) et en fonction du nombre de sodium à proximité de l'oxygène (c)

III.4.4.c. Charge du sodium

La Figure III-26 met en évidence que quel que soit le nombre de coordination du sodium, la charge portée par celui-ci est centrée sur la même valeur moyenne. La différence de largeur observée vient principalement de la différence du nombre d'atomes dans chaque configuration. Cela signifie donc que le CN du sodium sera déterminé par la charge des oxygènes à proximité et donc moins les oxygènes seront chargés, plus le CN des sodiums sera grand. Cela confirme le fait qu'un sodium avec un NBO dans sa première de coordination aura un CN plus faible puisque la charge sur un NBO est plus négative qu'un BO.

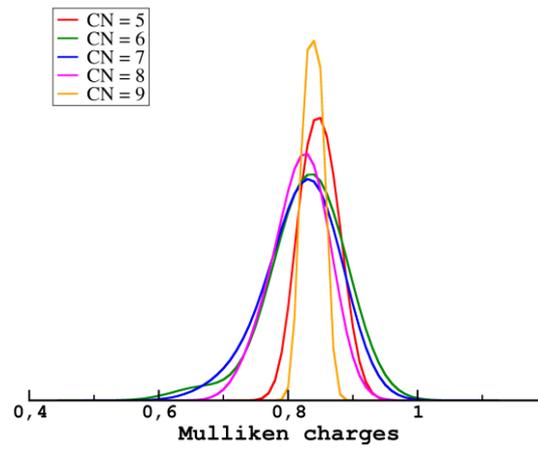


Figure III-26: distribution de charges des sodiums en fonction de leurs nombres de coordinations (CN)

III.5. Les calculs MD-GIPAW

Dans le but de corrélérer l'ordre local avec les spectres RMN, les paramètres RMN de l'ensemble des atomes de l'ensemble des modèles ont été calculés grâce à la méthode DFT-GIPAW détaillée dans la partie II.2.3. Ci-dessous sont discutés les résultats obtenus sur le bore-11 et le sodium-23.

III.5.1. RMN du bore-11

III.5.1.a. Analyses des paramètres RMN

Les distributions du déplacement chimique isotrope du ^{11}B calculées en sommant l'ensemble des modèles (en séparant aiMD et CMD) sont représentées sur la Figure III-27. Globalement ces calculs sont en bon accord avec les données expérimentales présentées dans la partie III.3.1. Les valeurs obtenues par aiMD sont déplacées d'environ 4ppm vers les hauts déplacements chimiques par rapport aux valeurs CMD. Cela peut être attribué à la différence de l'angle B-O-B montré en Figure III-19 et comme il a déjà été discuté dans des travaux précédents sur le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ [31]. Dans notre cas, une telle différence peut également s'expliquer par la présence d'unités superstructurales dans les modèles aiMD qui ont un fort impact sur la distribution de l'angle B-O-B, comme montré sur la Figure III-19.

La comparaison des distributions des paramètres RMN ^{11}B entre les modèle aiMD et CMD (Figure III-27 montrent que les distributions de C_Q sont très similaires entre les deux méthodes, à l'inverse du δ_{iso} . Cela signifie que le C_Q est moins impacté que le δ_{iso} par l'ordre à moyenne distance dans la structure. Concernant les B^{IV} , une valeur de C_Q de 0.5MHz est prédite ce qui est légèrement supérieur à la valeur déterminée expérimentalement. La forme des distributions des B^{IV} suggère une distribution GIM, présentée dans la partie II.1.4.b. Des précédentes études [120] sur les verres de borosilicates ont déjà montrées que les B^{IV} peuvent être simulées par un modèle GIM. De même la distribution du paramètre de biaxialité (ou paramètre d'asymétrie) η_Q a également une forme de distribution GIM (la ligne en pointillé sur la Figure III-27 facilite la visibilité). Concernant les B^{III} , la valeur moyenne de C_Q prédite est de 2.5MHz et 0.2 pour η_Q , ce qui est en très bon accord avec les données de la

littérature [10], [134]. On peut noter que les B[t2] (c'est-à-dire les B^{III} avec un NBO), η_Q est prédit autour de 0.6, en accord avec une précédente étude de Stebbins *et al.* [10], mais le C_Q reste inchangé.

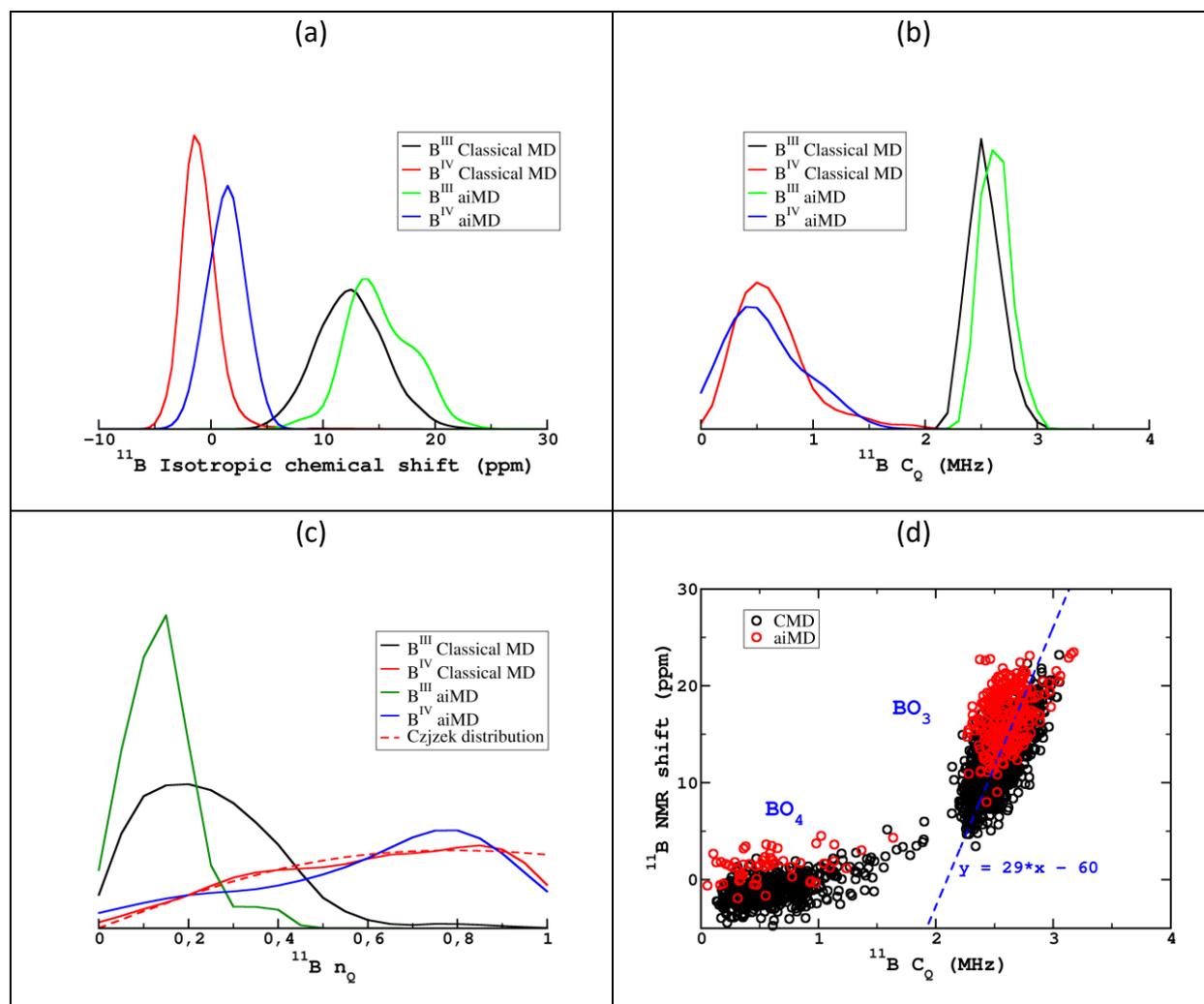


Figure III-27 : comparaison des distributions aiMD et CMD pour le ^{11}B (a) du déplacement chimique isotropes δ_{iso} , (b) de la constante de couplage quadrupolaire C_Q , (c) du paramètre quadrupolaire d'asymétrie. (d) représente le C_Q en fonction du δ_{iso}

En traçant le C_Q en fonction du δ_{iso} (Figure III-29) on remarque clairement une corrélation linéaire entre les deux paramètres RMN. Une telle corrélation a déjà été observé dans B_2O_3 vitreux [30] et dans les borosilicates [31]. Une expression analytique pour représenter cette corrélation a été proposée et il a été montré qu'elle permettait de simuler les spectres MQMAS ^{11}B avec une bonne qualité. Ce modèle a été présenté dans la partie II.1.4.b. De ce fait les spectres RMN ^{11}B seront simulés à l'aide de ce modèle. Pour le B^{IV}, la corrélation apparaît moins évidente dans nos calculs GIPAW donc un modèle classique GIM sera utilisé.

III.5.1.b. Signature des unités superstructurales

Une variation claire de δ_{iso} est observée entre les bores ring et non-ring aussi bien pour les B^{III} que pour les B^{IV}. Globalement le déplacement des B[ring] est supérieur d'environ 2ppm par rapport au B[non-ring] comme le montre la Figure III-28 où les gammes de δ_{iso} calculés par GIPAW sont superposées à un spectre MAS ¹¹B à 18.8T (où les effets de l'élargissement quadripolaire sont les plus faibles). Il est important de noter que les calculs suggèrent que les B^{IV} rings et non rings peuvent être résolus alors que la région des B^{III} rings se superpose avec celle de B^{III} non ring avec une différence d'environ 2ppm de leurs valeurs moyennes. Cependant, la différence de largeur des distributions est assez grande pour pouvoir les distinguer sur un spectre expérimental comme montré précédemment sur la projection isotropique d'un spectre MQMAS Figure III-5.

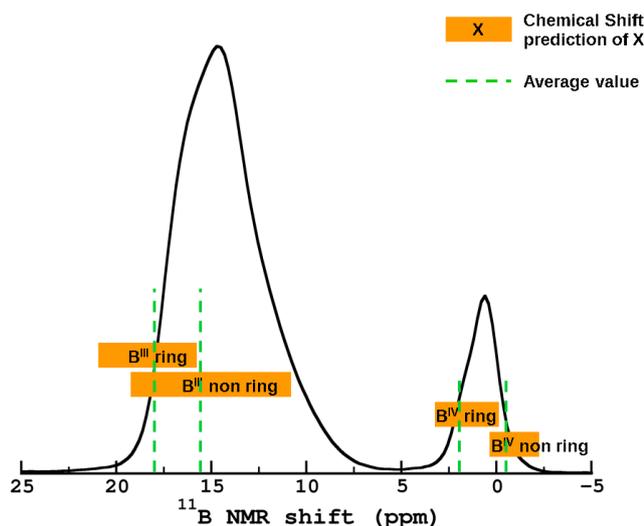


Figure III-28 : comparaison du déplacement chimique isotropique ¹¹B calculé par GIPAW sur un spectre RMN à 18.8T

La réponse RMN des anneaux boroxols théorique (en utilisant des calculs DFT-GIPAW) n'ont que peu été étudié [135]. Bien que l'ensemble des études expérimentales s'accorde sur une différence de déplacement chimique de ¹¹B entre 4 et 5 ppm entre un B ring et non-ring, l'origine de cette différence n'est pas toujours identifiée. En effet, même si la majorité des auteurs attribue cette différence à une valeur de l'angle moyen B-O-B, il n'est jamais discuté, ou presque, de la différence de déplacement chimique pour une géométrie comparable. Cependant ce point ne me paraît pas anodin puisque comme le montre la Figure III-19, les distributions des angles B-O-B entre les bores au sein d'unités

superstructurales et ceux en dehors se recouvrent fortement. Pour éclaircir ce point nous avons réalisé un calcul DFT-GIPAW sur des clusters isolés à l'aide du logiciel Orca [136]. Ce logiciel permet d'effectuer des calculs de paramètres RMN tout électrons sur des systèmes isolés, la fonctionnelle utilisée est PBE RIJK TZVPP. La Figure III-29 représente les clusters utilisés pour le calcul de la constante d'écrantage isotrope. Dans les deux cas tous les angles B-O-B et O-B-O sont fixés à 120° et les distances B-O à 1.37 Å. Des hydrogènes sont ajoutés sur les oxygènes terminaux afin d'éviter de travailler avec un système chargé. Puisque la géométrie des deux clusters est strictement identique à un angle dièdre près (diffère de 180°), il nous est possible de discuter de l'effet des anneaux sur le déplacement chimique ^{11}B en s'affranchissant de la géométrie.

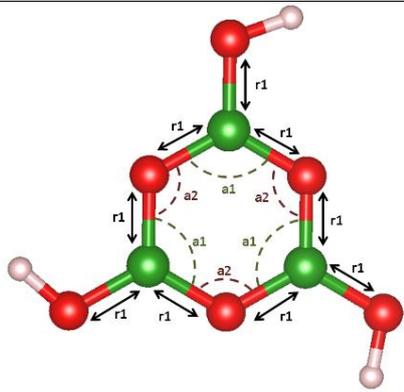
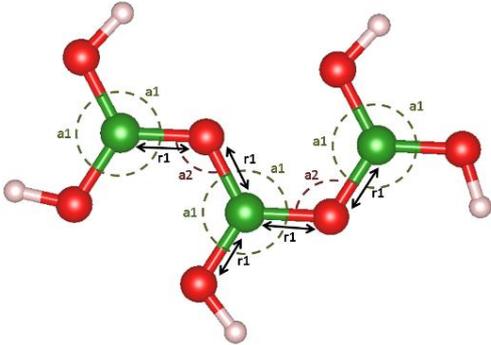
| | Ring | Non-ring |
|--------------------------------|--|---|
| Cluster |  |  |
| σ_{iso} (ppm) | 80.74 | 80.90 |

Figure III-29 : représentation des clusters boroxol et B^{III} chaîne utilisés pour réaliser le calcul GIPAW et les valeurs de $\sigma(^{11}\text{B})$ correspondant

Les résultats de ces calculs montrent clairement qu'à géométrie équivalente, les bores au sein d'unités superstructurales ont exactement le même déplacement chimique que les bores libres, tout au moins la différence est bien inférieure à la résolution accessible en RMN MAS. Cela confirme donc qu'il n'y a aucun effet électronique, ce qui est compréhensible puisqu'il n'y a pas de liaison π . De ce fait, expérimentalement on distingue ces deux espèces uniquement grâce à la différence de la valeur moyenne de l'angle B-O-B mais surtout grâce à la différence de largeur de distribution de cet angle et donc du déplacement chimique.

III.5.1.c. Relation RMN/structures

La relation entre l'angle B-O-B et le déplacement chimique ^{11}B est également observé sur notre système comme le montre la Figure III-30 où les angles $\langle\text{B-O-B}\rangle$ mesurés dans nos modèles sont tracés en fonction du déplacement chimique du bore correspondant. La grande sensibilité du $\delta_{\text{iso}}^{11}\text{B}$ à la distribution angulaire B-O-B permet d'expliquer la différence de forme de raie entre les B ring et non ring sur les spectres MQMAS. De plus, une telle corrélation ouvre la perspective de pouvoir extraire la distribution angulaire à partir des données RMN dans les verres de borates, comme il a déjà été proposé pour le verre B_2O_3 et pour les borosilicates. Cette corrélation offre également la perspective de pouvoir prédire le déplacement chimique du bore-11, comme proposé dans l'étude de Soleilhavoup *et al.* [31]

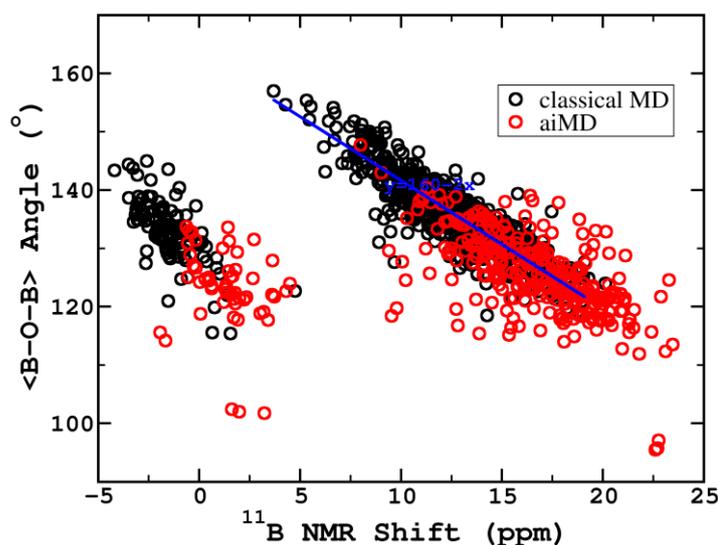


Figure III-30 : corrélation entre l'angle $\langle\text{B-O-B}\rangle$ et $\delta_{\text{iso}}^{11}\text{B}$ pour le ^{11}B

III.5.2. RMN du sodium-23

III.5.2.a. Analyses des paramètres RMN

Les distributions des déplacements isotropes ^{23}Na prédits à partir des calculs GIPAW sur les modèles aiMD et CMD sont représentées sur la Figure III-31. Premièrement il est remarquable de noter la précision avec laquelle les modèles aiMD reproduisent les données expérimentales (extraites à partir de la projection isotrope des spectres MQMAS), alors que

les modèles CMD surestiment systématiquement la valeur moyenne du $\delta_{\text{iso}}^{23}\text{Na}$ de 10 à 20 ppm. La CMD est néanmoins capable de reproduire la tendance d'évolution entre chaque composition comme le montre la Figure III-31 (d). Cependant, la différence entre les deux méthodes est sûrement due aux NBO présents dans les modèles aiMD. De ce fait, le bon accord des données aiMD avec les données expérimentales est fortuit, étant très certainement provoqué par les NBO du réseau.

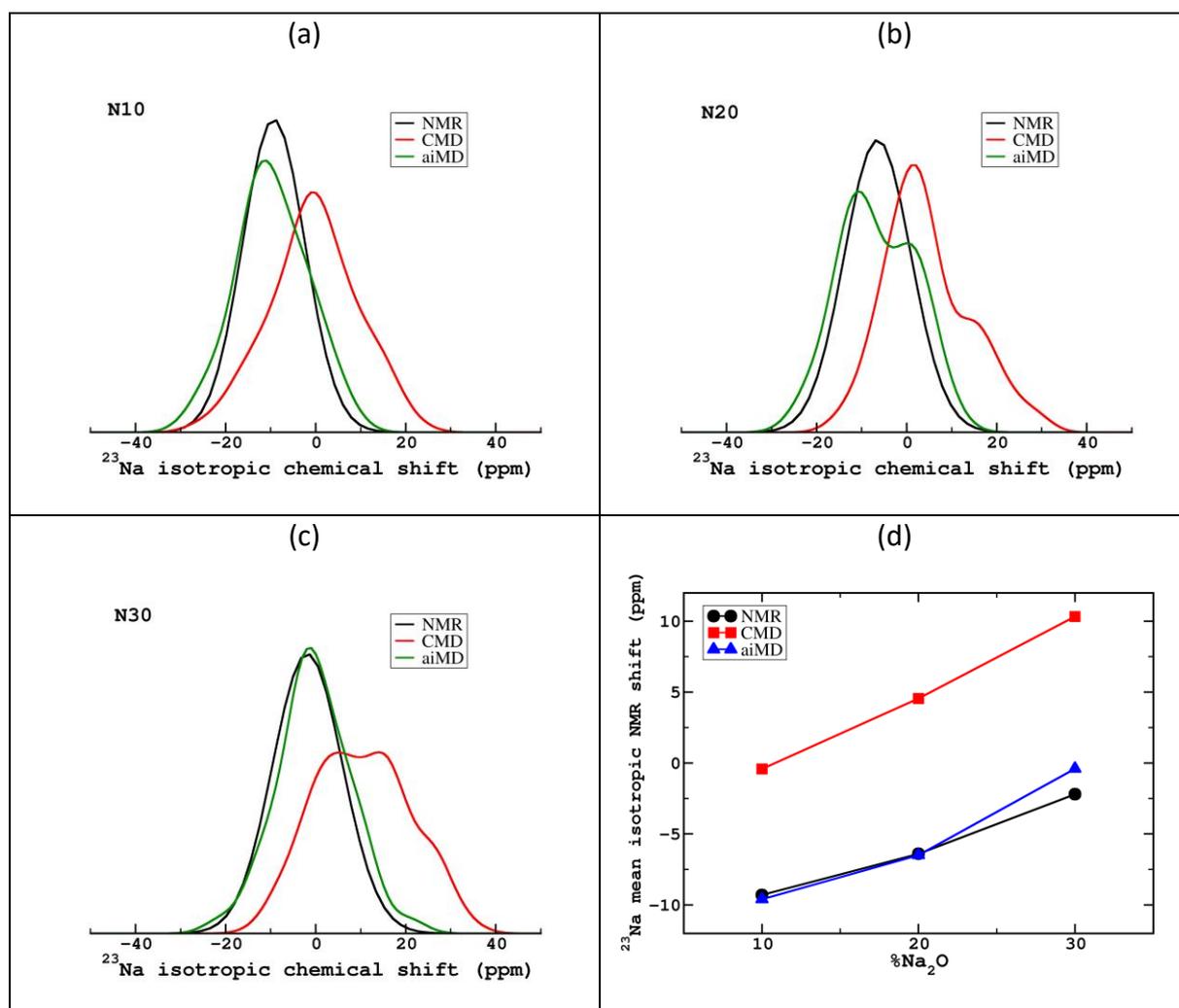


Figure III-31 : comparaison entre le déplacement chimique du sodium-23 expérimental et celui obtenu à partir des modèles CMD et aiMD pour le verre N10 (a), N20 (b), N30 (c); évolution du déplacement chimique moyen expérimental, CMD et aiMD

Cette observation permet également de déduire que l'environnement n'impacte pas de manière considérable les paramètres RMN du bore puisque ceux-ci sont plutôt bien reproduits par CMD, en faisant abstraction de la capacité à reproduire l'IRO.

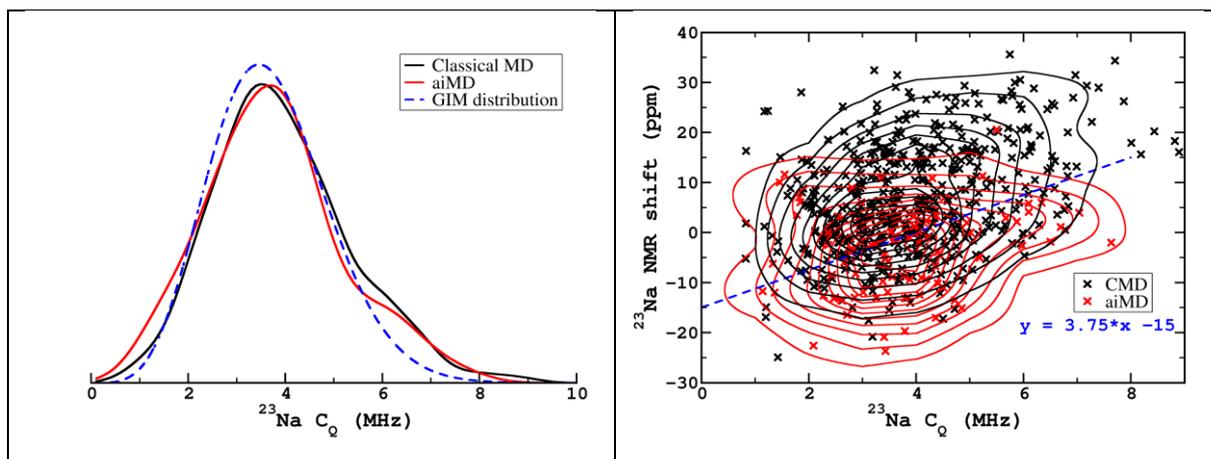


Figure III-32 : colonne de gauche : comparaison entre la distribution de C_Q ^{23}Na des modèles aiMD et CMD, la distribution GIM représentée est calculée avec $\sigma=3.85$; colonne de droite : corrélation C_Q/δ_{iso} pour le sodium-23. Les lignes continues représente les lignes de contours des distributions 2D obtenues par une estimation de densité de kernel [133] (KDE pour Kernel Density Estimation en anglais)

A la différence du δ_{iso} , les distributions de C_Q sont semblables pour les deux méthodes de simulations (Figure III-32) avec une forme suggérant qu'un modèle GIM est adapté pour simuler les données expérimentales. De même que pour le ^{11}B , les différences structurales entre les deux méthodes semblent avoir un très faible impact sur le couplage quadripolaire. De plus, nous observons également la même corrélation entre le C_Q et le δ_{iso} du sodium-23 que pour le bore-11. De ce fait, nous utiliserons également un modèle avec corrélation entre ces deux paramètres pour la simulation des spectres expérimentaux RMN ^{23}Na .

III.5.2.b. Relation RMN/structure

Grâce aux calculs GIPAW, nous observons une corrélation entre la distance moyenne Na-O et le déplacement chimique ^{23}Na comme l'illustre la Figure III-33. On observe que plus la distance Na-O est longue, plus le déplacement chimique est petit. Dans une première approximation, on peut dire que la distance Na-O est directement corrélée au nombre de coordination du sodium et donc on peut conclure à une corrélation entre le CN et le δ_{iso} comme c'est le cas dans les verres de borosilicates [112].

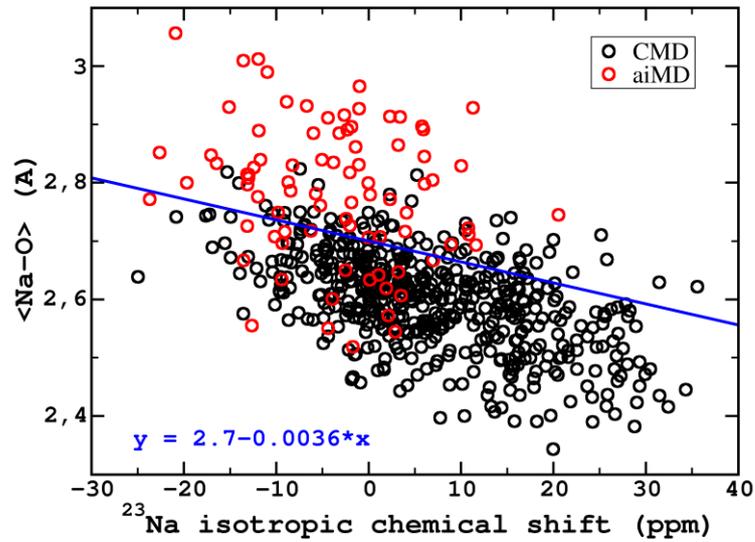


Figure III-33 : corrélation entre la distance moyenne $\langle \text{Na-O} \rangle$ et le déplacement chimique ^{23}Na

De plus, il est généralement admis que les distances Na-NBO sont plus courtes que les distances Na-BO et donc le déplacement chimique d'un sodium lié à un NBO sera plus élevé. Cela confirme l'hypothèse faite précédemment consistant à dire que les sodiums compensateurs de charges, et donc liés uniquement à des BO, ont tendance à avoir un déplacement chimique négatif alors que les sodiums modificateurs de réseaux, c'est-à-dire liés à des NBO, auront plutôt un déplacement chimique positif. La RMN ^{23}Na est donc principalement sensible à la distance moyenne Na-O.

III.6. Modélisation des spectres RMN

III.6.1. Bore-11

Comme l'ont mis en évidence les simulations MD-GIPAW, il existe des corrélations entre les différents paramètres RMN. De ce fait, un modèle de simulation basé sur le produit de distributions gaussiennes (non corrélées) de C_Q et de δ_{iso} peut être amélioré en prenant en compte cette corrélation linéaire.

Pour le bore-11, un produit de trois distributions gaussiennes a été utilisé, une pour chaque paramètre RMN, comme il a été suggéré par Soleilhavoup *et al.* [31] :

$$P(C_Q, \eta_Q, \delta_{iso}) = G(C_Q; \overline{C_Q}, \sigma_Q) \times G(\eta_Q; \overline{\eta_Q}, \sigma_\eta) \times G(\delta_{iso}; \overline{\delta_{iso}} = a_\delta C_Q + b_\delta, \sigma_\delta)$$

Où $G(x; \overline{x}, \sigma_x)$ est une distribution gaussienne avec (\overline{x}, σ_x) la valeur moyenne et la déviation standard, respectivement. On notera que a_δ et b_δ représentent la corrélation linéaire et que ces valeurs sont également des variables d'ajustements de la modélisation et ne sont donc pas forcément fixées aux valeurs obtenues des simulations MD-GIPAW. Cependant pour déterminer ces valeurs il est important d'avoir des données sensibles au changement de C_Q . De ce fait elles ont été déterminées à partir de la modélisation des spectres MQMAS et ensuite fixées pour lors de la simulation des spectres MAS 1D ^{11}B . Comme le montre la Figure III-34, les modélisations des spectres MQMAS ^{11}B dans la région des B^{III} sont d'une très bonne qualité en utilisant ce modèle. L'ensemble de ces spectres a été modélisé en utilisant deux sites B^{III} et le résultat montre que l'on obtient pour chaque verre un site avec une plus faible distribution de déplacement chimique que le second. Compte tenu des résultats de nos calculs MD-GIPAW, il paraît logique d'attribuer ces deux sites à des B^{III} ring et des B^{III} non ring.

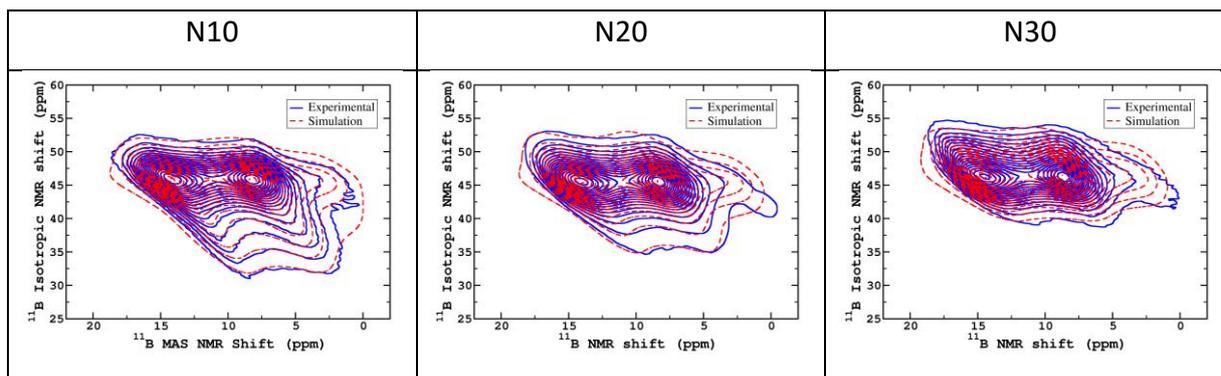


Figure III-34 : modélisation des spectres MQMAS ^{11}B dans la région des B^{III} pour les verres N10, N20 et N30 à 11.7T. Les lignes bleues représentent les données expérimentales et les lignes pointillées rouges les spectres simulés par le logiciel fnMR

Puisque la constante de couplage quadripolaire est trop faible sur les B^{IV} , les spectres MQMAS ne peuvent pas être modélisés et donc aucun paramètre quadripolaire ne peut en être déduit. Par contre il est possible de simuler l'amplitude des bandes de rotations des transitions satellites B^{IV} , comme illustré sur la Figure III-35 grâce à un modèle GIM et de définir avec une assez grande précision la valeur des paramètres RMN quadripolaires.

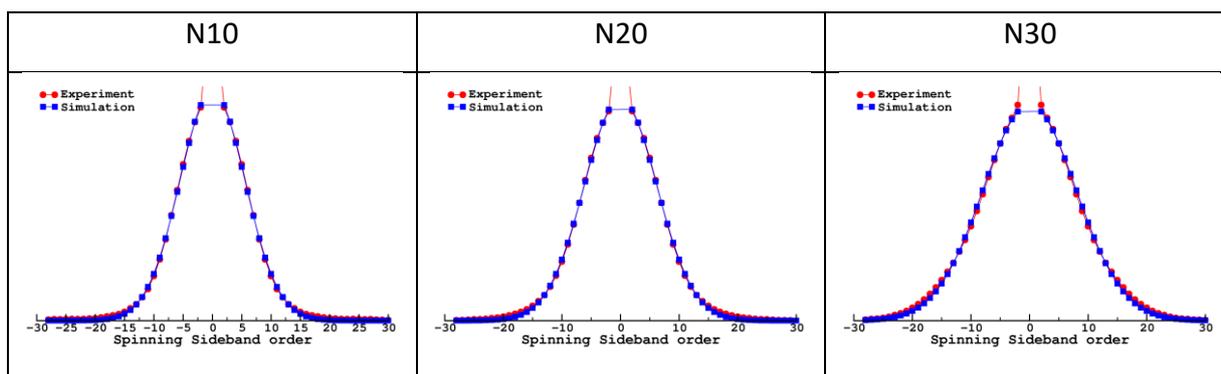


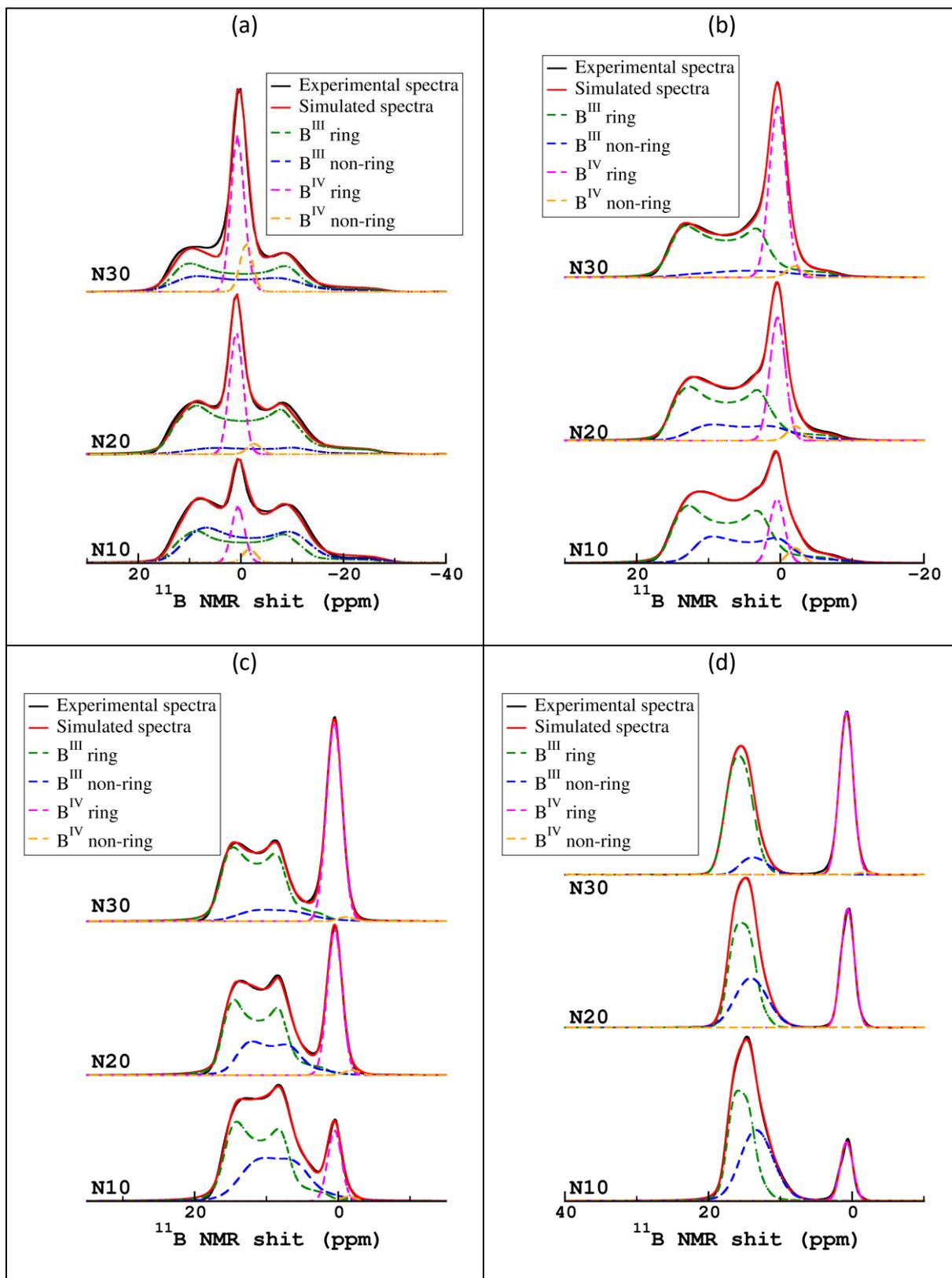
Figure III-35 : modélisation des spectres STMAS avec un modèle GIM des verres N10, N20 et N30 à 11.7T

Les valeurs moyennes déterminées par ces simulations sont 275 kHz, 305 kHz et 390 kHz pour les verres N10, N20 et N30 respectivement. Ces valeurs sont en accord avec la forme des spectres MQMAS dans la région des B^{IV} qui prédisent une faible valeur de couplage quadripolaire.

Les paramètres RMN déterminés par la simulation des spectres MQMAS sont utilisés comme point de départ des simulations des spectres MAS 1D du bore-11 à tous les champs magnétiques et uniquement une faible variation de ceux-ci est permise (moins de 10%). En effet, puisque les spectres MQMAS sont mieux résolus et plus sensibles aux variations des paramètres RMN, on estime que les valeurs obtenues grâce à ces spectres sont plus précises que celles que l'on peut déterminer sur un spectre 1D. Bien évidemment, le même

paramètre de corrélation entre les paramètres RMN « a » est maintenu constant pour tous les échantillons à la valeur déterminée grâce aux MQMAS, c'est-à-dire 20. La valeur de C_Q des B^{IV} est fixée à la valeur déterminée par la simulation des spectres STMAS et ne peut être modifiée que d'une dizaine de kHz. La Figure III-35 regroupe les simulations des spectres MAS ^{11}B des verres N10, N20 et N30 à 7.0, 9.4, 11.7 et 18.8T. Par souci de clarté des figures les verres N5, N15 et N25 sont volontairement omis dans la mesure où l'accord entre le spectre expérimental et le simulé reste très bon.

On remarque que la tendance générale de l'évolution de la proportion des sites est conservée entre chaque champ magnétique. Cependant plusieurs remarques peuvent être faites : premièrement, dans la majorité des cas un seul site B^{IV} est nécessaire pour reproduire la contribution des B^{IV} au spectre MAS. Puisque nos calculs tendent à prouver que la majorité des B^{IV} se trouvent dans des unités superstructurales, on attribue logiquement ce site au B^{IV} ring. Cette attribution est appuyée par le fait que lorsqu'un deuxième site est nécessaire, il se trouve à un déplacement chimique plus faible. De plus il est difficile de tirer une réelle tendance de l'évolution de la proportion de ce site puisqu'à haut champ magnétique il n'est pas nécessaire d'insérer ce site. Deuxièmement on remarque que les simulations des spectres à 7.0T sont de moindre qualité pour les fortes teneurs en sodium. Il est fortement probable que cela provienne de l'apparition d'un nouveau site B^{III} qui pourrait être attribué à un B^{III} -1NBO puisqu'à forte teneur en sodium les premiers NBO apparaissent dans la structure. Ce site serait d'avantage visible sur les spectres à bas champ car l'élargissement quadripolaire est plus important à bas champ et donc ces spectres seront plus sensibles à des variations de η_Q . En effet on peut prédire qu'un B^{III} porteur d'un NBO aura un paramètre η_Q plus grand [10]. Cependant cela reste une supposition puisque nous n'avons aucune preuve supplémentaire de ce site, même à partir des spectres MQMAS à 7.0T.



(d) Tableau III-1 : simulation des spectres MAS ^{11}B des verres N10, N20 et N30 à 7.0T (a), 9.4T (b), 11.7T (c) et 18.8T

L'ensemble des paramètres de simulation des spectres est résumé dans le Tableau III-2. Comme les paramètres obtenus à partir des spectres à hauts champs magnétiques sont

plus précis, les valeurs rapportées sont des moyennes entre les simulations à 11.7 et 18.8T. L'ensemble de ces simulations a été réalisé avec un coefficient de corrélation entre le C_Q et δ_{iso} de 20 pour les sites B^{III}. Cette valeur est en très bon accord avec les valeurs obtenues à partir des données GIPAW puisqu'une valeur de 29 est calculée à partir des modèles CMD et aiMD. Cela signifie que les modèles CMD et aiMD sont capables de reproduire la corrélation expérimentale entre les paramètres RMN.

| Site | | B ^{III} | | | B ^{IV} | |
|-------|----------|------------------|-------|----------|-----------------|-------|
| Glass | | δ_{iso} | C_Q | η_Q | δ_{iso} | C_Q |
| N5 | Ring | 18.1 (0.7) | 2.6 | 0.2 | 1.2 (0.8) | 0.27 |
| | non-ring | 16.0 (2.2) | 2.6 | 0.2 | N.A | N.A |
| N10 | Ring | 17.9 (0.4) | 2.6 | 0.2 | 1.0 (0.9) | 0.28 |
| | non-ring | 15.5 (1.3) | 2.6 | 0.2 | -0.3 (0.9) | 0.28 |
| N15 | Ring | 17.8 (0.2) | 2.6 | 0.2 | 0.9 (0.9) | 0.29 |
| | non-ring | 15.6 (1.5) | 2.5 | 0.2 | N.A | N.A |
| N20 | Ring | 17.9 (0.2) | 2.6 | 0.2 | 0.9 (1.0) | 0.30 |
| | non-ring | 16.3 (1.3) | 2.5 | 0.2 | -0.7 (1.0) | 0.30 |
| N25 | Ring | 18.1 (0.1) | 2.6 | 0.2 | 0.9 (0.9) | 0.29 |
| | non-ring | 16.8 (1.7) | 2.5 | 0.2 | -1.3 (0.9) | 0.30 |
| N30 | Ring | 18.3 (0.4) | 2.6 | 0.2 | 1.1 (1.0) | 0.40 |
| | non-ring | 15.8 (1.5) | 2.6 | 0.1 | -1.0 (1.0) | 0.41 |
| N35 | Ring | 18.5 (0.4) | 2.6 | 0.2 | 1.3 (0.9) | 0.41 |
| | Non-ring | 17.6 (0.7) | 2.6 | 0.2 | 0.3 (0.9) | 0.41 |

Tableau III-2 : paramètres RMN ¹¹B : les valeurs rapportées sont les valeurs moyennes et entre parenthèses sont données les déviations standards (pour $C_Q < 0.1\text{MHz}$)

Ces paramètres sont plutôt en bon accord avec ceux obtenus à partir des calculs GIPAW des modèles aiMD.

A partir de ces simulations il est possible d'obtenir la proportion relative de chaque site. La Figure III-36 représente l'évolution de la proportion relative de chaque espèce en fonction de la composition du verre. Premièrement on remarque que c'est le site B^{III} non-ring qui décroît le plus avec l'ajout de sodium. En effet les B^{III} ring semblent plutôt constants, tout au moins jusqu'à 20%Na₂O. De plus, l'émergence des B^{IV} est presque totalement due à

des B^{IV} ring. On peut donc émettre une hypothèse sur le mécanisme d'incorporation du sodium dans le réseau qui consiste à une transformation d'un B^{III} non-ring en un B^{IV} ring. Cela signifie que les boroxols vont avoir tendance à disparaître très rapidement avec l'ajout de sodium au profit d'unités telles que des triborates, di-triborates ou pentaborates comme ce qui est obtenu par aiMD.

On peut également noter que pour les plus fortes teneurs en sodium, %B^{IV} ring est autour de 40% et %B^{III} ring est autour de 50%. Cela signifie donc qu'une partie des anneaux contiennent plus d'un B^{IV} (i.e. diborate). La formation d'anneaux est donc plus stabilisatrice que la répulsion de charges entre deux B^{IV} (chargés négativement) qui est déstabilisatrice. Cependant on note que l'extrapolation de ces modèles à B₂O₃ pur ne prédit pas une rapport ¾ entre les B[ring] et B[non-ring].

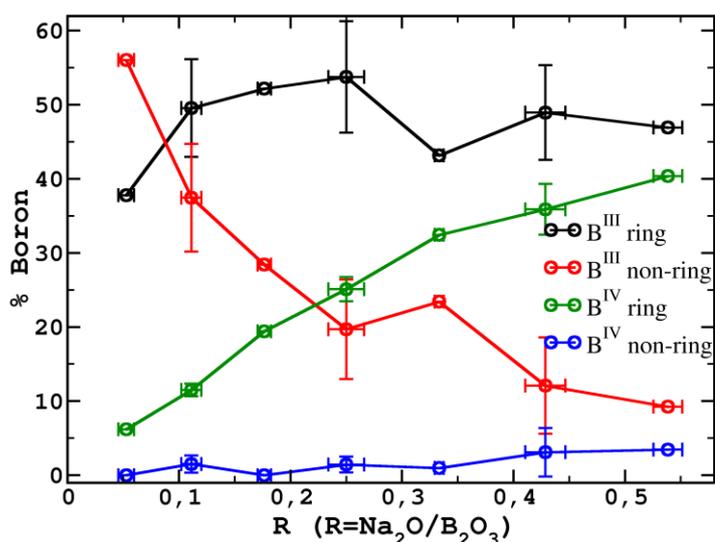


Figure III-36 : évolution de la proportion relative des différents sites ¹¹B obtenue grâce à la simulation des spectres MAS ¹¹B expérimentaux

III.6.2. Sodium-23

En utilisant la même approche que pour le ¹¹B, les MQMAS ²³Na ont été simulés en utilisant un modèle corrélé, mais cette fois avec une distribution GIM des paramètres quadripolaires $\pi(C_Q, \eta_Q)$ comme nos calculs GIPAW le suggèrent. Ce modèle est défini par l'équation :

$$p(\delta_{iso}, C_Q, \eta_Q) = \pi(C_Q, \eta_Q) \times G(\delta_{iso}, \overline{\delta_{iso}} = a_\delta C_Q + b_\delta)$$

La Figure III-37 montre l'importance de prendre en compte cette corrélation entre le C_Q et le δ_{iso} pour la simulation des spectres RMN ^{23}Na . De ce fait l'ensemble des spectres MQMAS ^{23}Na a été simulé en utilisant ce modèle afin de déterminer précisément le C_Q ^{23}Na pour chaque composition (le η_Q est constant puisqu'on utilise le modèle GIM).

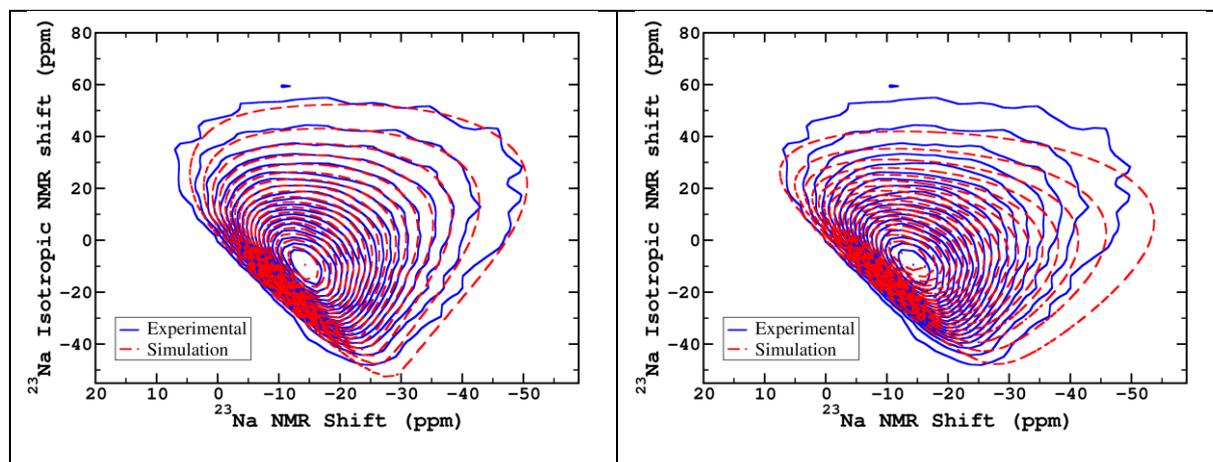


Figure III-37 : comparaison de la simulation de spectre MQMAS ^{23}Na du verre N20 en utilisant un modèle avec corrélation (gauche) et sans corrélation (droite)

La Figure III-38 représente les spectres MAS ^{23}Na simulés en utilisant les paramètres quadripolaires déterminés par les simulations des MQMAS. L'ensemble des champs magnétiques a été simulé en utilisant sensiblement les mêmes paramètres.

L'ensemble des paramètres utilisés pour simuler les spectres RMN ^{23}Na est regroupé dans le Tableau III-3. La corrélation entre le C_Q et le δ_{iso} obtenue à partir des MQMAS est 3, ce qui est encore une fois très proche de la valeur prédite par nos modèles MD (3.75). Les valeurs de η_Q ne sont pas présentées dans le tableau puisque le modèle GIM impose une valeur moyenne de 0.6. On observe que le C_Q et le δ_{iso} sont croissants avec l'ajout de sodium. Cela suggère une diminution de la distance $\langle \text{Na-O} \rangle$ (comme vu dans la partie III.5.2.b) ce qui peut être corrélé à une diminution du CN du sodium et donc à une première sphère de coordination plus distordue (augmentation du C_Q). De plus, cela peut également se rapporter à un changement de rôle progressif du sodium qui tend de plus en plus à être modificateur de réseau et donc lié à des NBO.

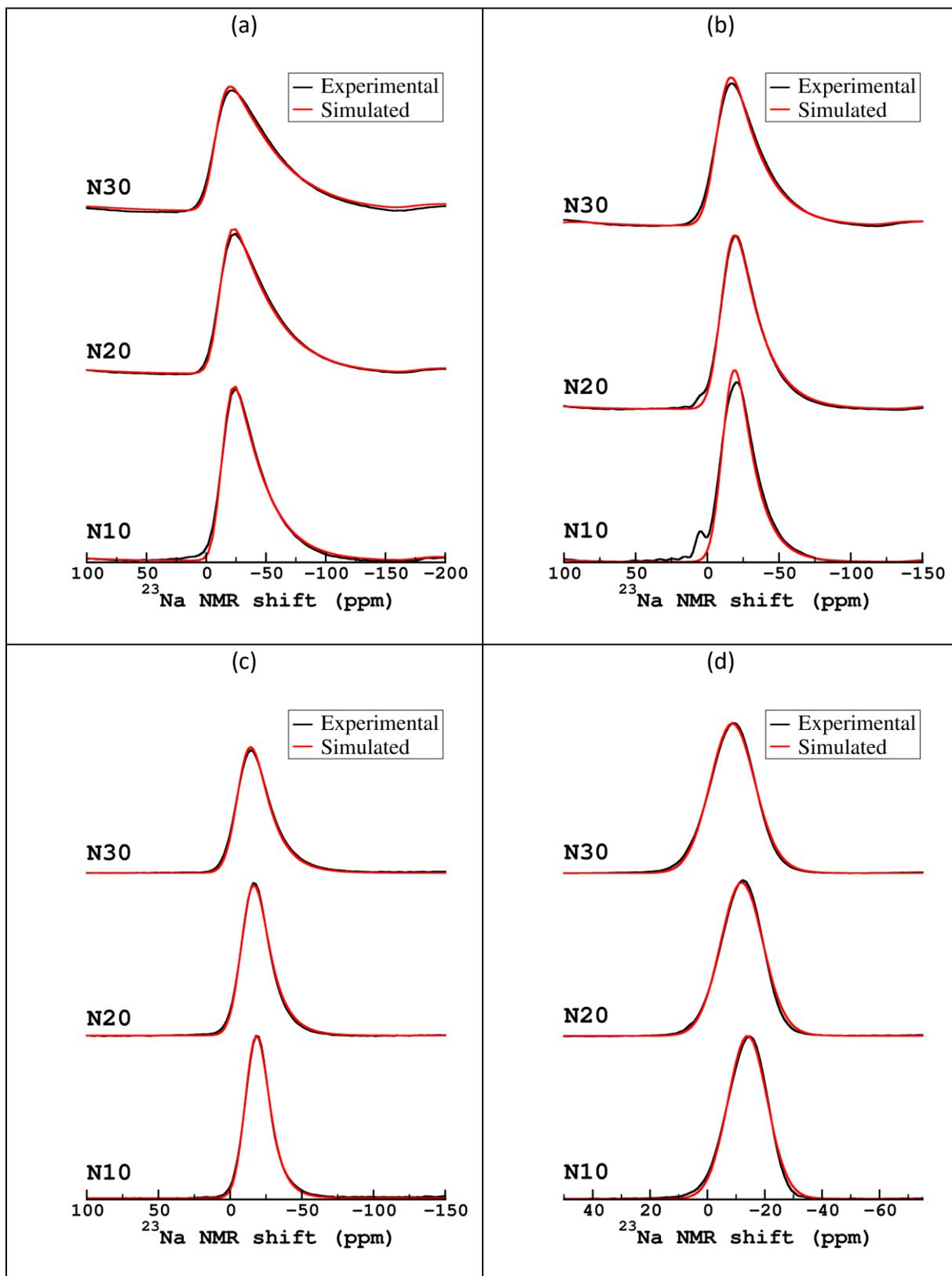


Figure III-38 : simulation des spectres MAS ^{23}Na à 7.0T (a), 9.4T (b), 11.7T (c) et 18.8T (d)

| glass | δ_{iso} (ppm) | C_Q (MHz) |
|-------|----------------------|-------------|
| N5 | -8.7 (7.1) | 2.4 (0.7) |
| N10 | -9.3 (6.4) | 2.4 (1.1) |
| N15 | -8.0 (6.8) | 2.6 (0.9) |
| N20 | -6.4 (6.8) | 2.8 (1.3) |
| N25 | -4.2 (7.5) | 3.0 (1.1) |
| N30 | -2.2 (7.0) | 3.1 (1.4) |

Tableau III-3 : paramètres RMN des spectres RMN ^{23}Na . Les valeurs entre parenthèses correspondent aux déviations standards

La Figure III-39 montre que les paramètres RMN du verre N5 et N10 sont très proches, ce qui suggère un environnement du sodium similaire au sein de la structure vitreuse. A l'inverse, pour $R > 0.1$, les paramètres RMN croissent linéairement en fonction de R , ce qui signifie que l'environnement du sodium est changeant. On peut émettre l'hypothèse que lorsque $R = 0.1$ on atteint la limite de dilution du sodium dans le réseau, c'est-à-dire qu'avant cette valeur les cations sodiums n'interagissent pas ensemble et se placent donc dans une position d'équilibre. Au-delà de cette valeur, les cations interagissent entre eux et leurs positions dépendent alors de la position des cations les entourant.

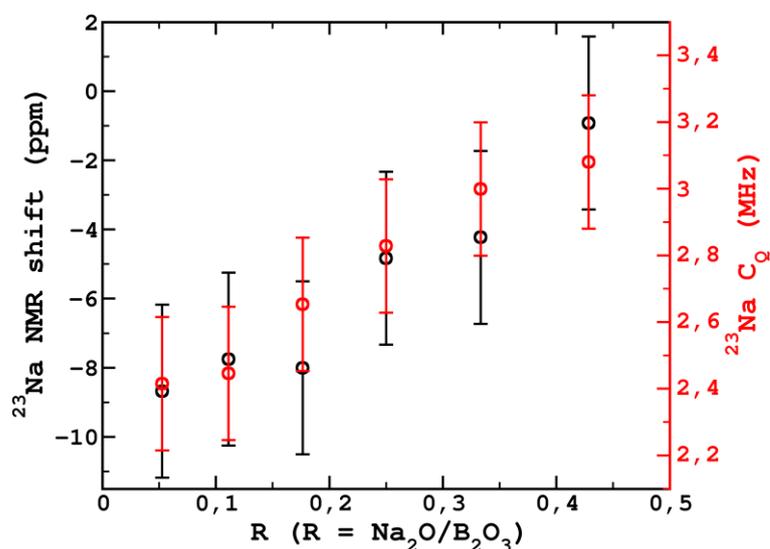


Figure III-39 : évolution des paramètres RMN ^{23}Na en fonction de la composition du verre

III.7. Expérience REDOR

Dans cette partie, la proximité spatiale entre le bore et le sodium est discutée grâce à des expériences REDOR $^{11}\text{B}\{^{23}\text{Na}\}$ permettant de sonder cette proximité spatiale réalisées à 11.7T. Puisqu'à ce champ magnétique les B^{III} et les B^{IV} sont presque totalement résolus il est assez simple de simuler chaque tranche de l'expérience REDOR afin de séparer la contribution B^{III} de la contribution B^{IV} sur les courbes REDOR finales. La Figure III-40 regroupe les courbes REDOR obtenues sur les verres N10, N20 et N30. Les courbes des B^{IV} sont plus courtes à cause du T_2 plus faible de ces unités.

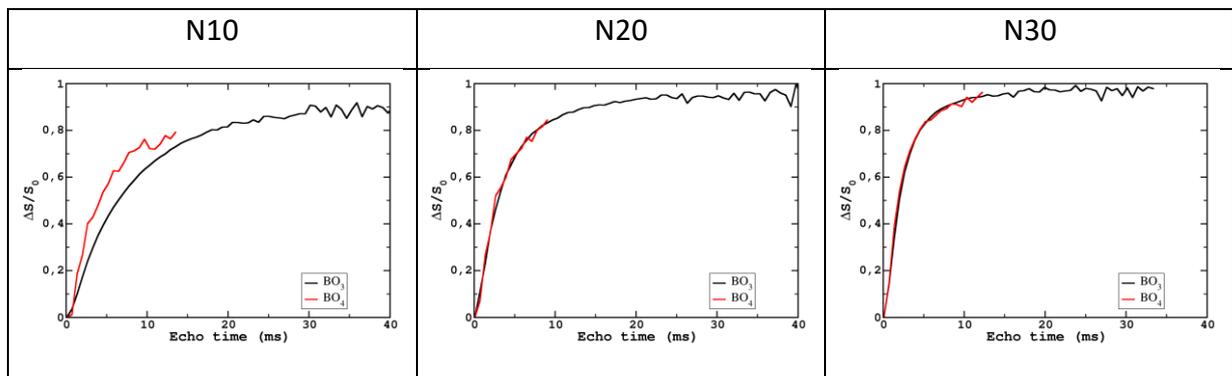


Figure III-40 : courbes REDOR $^{11}\text{B}\{^{23}\text{Na}\}$ des verres N10, N20 et N30 à 11.7T. Pour le B^{IV} , le T_2 court limite le temps d'écho maximum à la différence de B^{III}

Comme il a été déjà rapporté dans la littérature [110], aucune différence claire ne peut être établie entre les courbes REDOR B^{III} et B^{IV} , suggérant qu'en moyenne, la distance moyenne entre les sodiums et les B^{III} ou B^{IV} est très proche. Néanmoins il est possible de voir que la distance $\langle \text{B}-\text{Na} \rangle$ semble se raccourcir avec l'ajout du sodium dans la structure (où le nombre moyen de Na augmente autour de chaque Na). De plus pour le verre N10, la distance $\text{B}^{\text{IV}}-\text{Na}$ semble légèrement plus courte que la distance $\text{B}^{\text{III}}-\text{Na}$ (signe d'une agrégation). Cependant ces deux observations tendent à valider l'hypothèse faite dans la partie précédente, que les environnements des sodiums dans les verres N5 et N10 sont assez semblables car le sodium se trouve dans un environnement plus stable, c'est-à-dire à proximité d'un B^{IV} dont il compense la charge et les cations se voient peu entre eux. Mais lorsque le $\%\text{Na}_2\text{O}$ est supérieur, l'environnement des cations est alors imposé par le réseau et commence à changer drastiquement. En comparant ces résultats avec les distributions radiales partielles B-Na obtenues à partir des modèles aiMD et CMD (Figure III-41), on observe que la proximité spatiale (en terme de distance la plus probable) est presque équivalente pour les verres N20 et N30 entre les sodiums et les $\text{B}^{\text{III}}/\text{B}^{\text{IV}}$. Par contre, on note

que pour le verre N10 la distance B^{IV} -Na est plus courte d'environ 0.4\AA que la distance B^{III} -Na dans les modèles aiMD. Cela confirme les modèles aiMD sont plus précis que les CMD, bien qu'ils ne prédisent pas les bonnes valeurs de N_4 , et cela suggère que ces modèles peuvent permettre la reconstruction des courbes REDOR expérimentales en utilisant la dynamique des spins et que ces courbes peuvent alors devenir un nouveau jeu de données afin de valider ou non une structure. Ce point ne sera pas développé davantage durant ces travaux de thèse et reste donc une perspective intéressante.

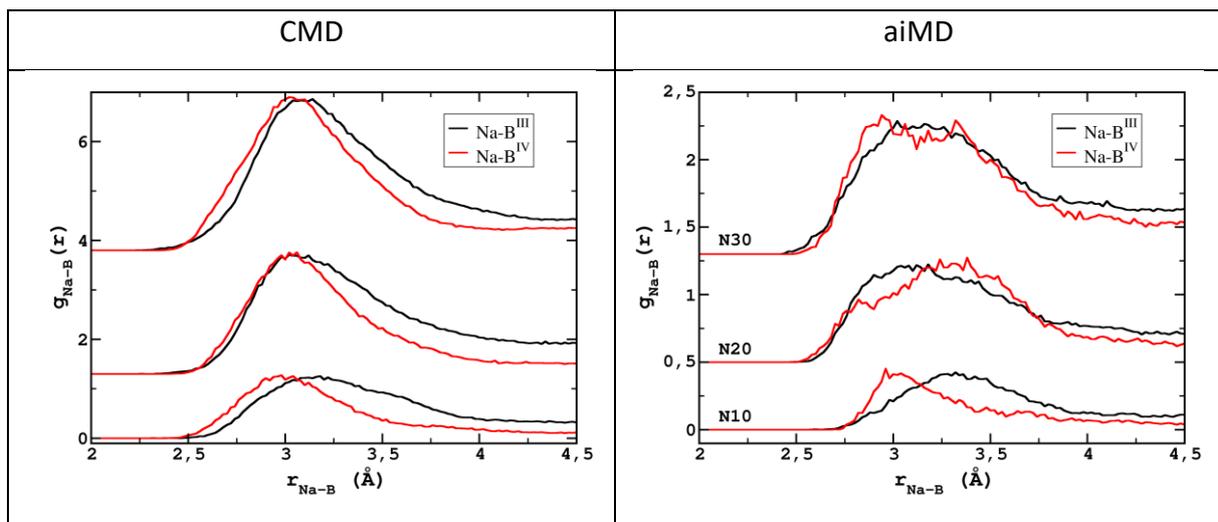


Figure III-41 : comparaison des distances B^{III} -Na et B^{IV} -Na des modèles CMD et aiMD des verres N10, N20 et N30. Pour plus de clarté, chaque distribution a été normalisée à une même intensité maximum

III.8.Relation structure-propriétés

La Figure III-42 compare les températures de transitions vitreuses obtenues sur nos verres avec les valeurs disponibles dans la littérature [137]–[139]. Nos valeurs sont en accord total avec ces données et on observe que les T_g augmentent avec l'augmentation de la teneur en oxyde de sodium jusqu'à atteindre un plateau autour de $R=0.3$. Cette évolution non linéaire, souvent nommée l'anomalie du bore, a souvent été assignée à la conversion entre des unités B^{III} et B^{IV} , provoquant une polymérisation de réseau plus importante.

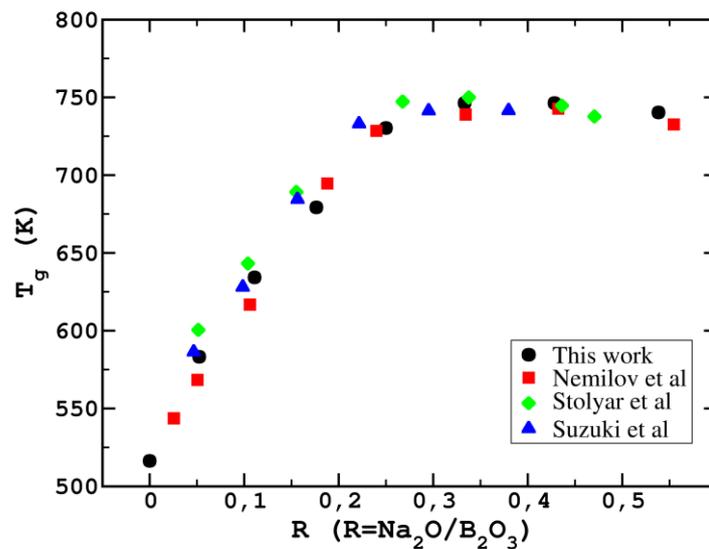


Figure III-42: comparaison des températures de transitions vitreuses (T_g) obtenues dans notre étude avec les données de Nemilov *et al.* [137], Stolyar *et al.* [138] et Suzuki *et al.* [139]

Cependant, comme l'illustre la Figure III-43, au-delà de $R=0.25$, la T_g ne peut plus être directement corrélée à l'évolution du N_4 , donc la création de B^{IV} dans la structure ne peut plus expliquer à elle seule cette évolution. Des récents travaux de Vignarooban *et al.* [12] étudiant la rigidité des verres de borates ont montré un changement drastique des propriétés dans la gamme de $R=0.25-0.4$. Pour expliquer ce phénomène ils proposent, comme d'autres auteurs, l'apparition de NBO en compétition avec la conversion B^{III}/B^{IV} . Cependant ils mettent en évidence des modifications structurales non négligeables grâce à la spectroscopie Raman, attribuées à la modification des unités superstructurales présentes dans le réseau. De ce fait, l'hypothèse d'un rôle non négligeable de l'IRO sur les propriétés est émise.

La Figure III-43 rappelle l'évolution des proportions relatives de chaque espèce de bore au sein du réseau. Premièrement on remarque que le pic B^{IV} est presque toujours reproduit avec une seule contribution attribuée aux B^{IV} ring, comme discuté précédemment, pour $R < 0.25$. Deuxièmement, une contribution B^{IV} non ring est nécessaire uniquement pour les fortes teneurs en sodium ($R > 0.3$) mais toujours dans une très faible proportion. Enfin, les B^{III} ring atteignent une proportion maximum pour $R = 0.25$ avant de décroître légèrement.

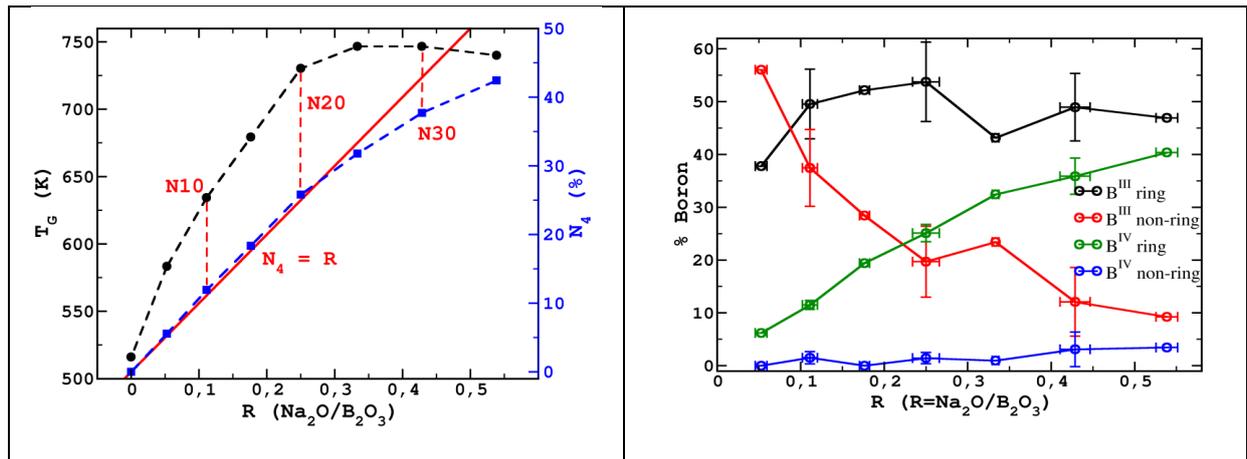


Figure III-43 : colonne de gauche : T_g (cercles noirs) et N_4 (carrés bleus) de chaque verre étudiés en fonction de $R = Na_2O/B_2O_3$; colonne de droite : évolution de la proportion relative des différentes espèces estimées à partir de la simulation des spectres RMN

De ce fait, en comparant l'évolution de la T_g avec l'évolution des proportions relatives de chaque site, il est possible de corréliser la non linéarité de la propriété avec l'apparition des B^{IV} non ring mais aussi avec la proportion maximum de B^{III} ring dans la structure. Du point de vue de la rigidité, cette évolution montre une augmentation de la proportion de bore évoluant au sein d'une unité superstructurale pour $0 < R < 0.25$ en plus d'une augmentation de la proportion de B^{IV} , impliquant une augmentation de la rigidité du réseau, ce qui se traduit par une augmentation de la T_g . Par contre lorsque $R > 0.25$, la proportion de B^{III} ring décroît légèrement et des B^{IV} non-ring apparaissent. De ce fait la rigidité de réseau augmente plus lentement et donc la T_g également. De plus, ces hypothèses sont bien évidemment également en compétition avec l'apparition de NBO dans la structure à partir de $R = 0.3$, qui va tendre à fragiliser le réseau vitreux et donc tendre à diminuer la T_g du verre.

Il est également intéressant de noter que la fin de la corrélation entre le N_4 et la T_g apparaît sensiblement à la teneur en sodium où les cations ne peuvent plus se positionner dans une position d'équilibre parfaite, comme nous l'avons discuté précédemment avec les spectres REDOR $^{11}B\{^{23}Na\}$. On peut donc également émettre l'hypothèse que

lorsque le sodium ne peut plus être purement compensateur de charge (i.e. en se plaçant le plus proche possible d'un B^{IV}), il va impacter le réseau boraté en influant sur les unités superstructurales présentes.

Pour finir on peut remarquer que la proportion maximum d'anneaux présents dans le verre N20 peut avoir une raison géométrique. En effet dans ce verre le rapport entre B non-ring et B ring est d'environ $\frac{1}{4}$. Cela signifie qu'il y a uniquement $\frac{3}{4}$ d'un bore par anneau et donc qu'en majorité les unités superstructurales sont liées entre elles par des B^{IV} ring, qui sont donc dans deux anneaux différents. On comprend donc qu'il est compliqué pour le système de supprimer d'avantage d'atomes permettant de lier entre elles les unités superstructurales.

III.9. Conclusion

Dans ce chapitre, les verres de borates de sodium ont été étudiés en combinant des simulations par dynamique moléculaire et la RMN du solide. Des expériences RMN MAS et MQMAS à différents champs magnétiques ont été utilisées dans le but de déterminer les paramètres RMN et la population de spéciations des atomes de la manière la plus précise possible. Au minimum deux espèces pour chaque coordination du bore peuvent être mises en évidence. Dans le cas du B^{III}, grâce à la différence de la largeur de raie, la contribution la plus fine (avec la distribution de déplacement chimique la plus faible) peut être attribuée à des bores au sein de petits anneaux. La DM classique ne permet pas de reproduire la formation de telles unités superstructurales, malgré une excellente prédiction de la variation des unités B^{IV} (N₄) par rapport à l'expérience. A l'inverse, la DM ab-initio permet de prédire la formation des unités superstructurales, surtout pour les fortes teneurs en sodium, mais sous-estime systématiquement la proportion de B^{IV} dans la structure. Il est fortement probable que cette erreur provienne principalement de la vitesse de trempe extrême imposée par le coût de calculs élevé de cette méthode. Cependant les deux méthodes de DM sont néanmoins utiles afin de déterminer la signature des unités superstructurales sur les spectres RMN grâce à l'usage de calculs DFT-GIPAW. L'ensemble des paramètres RMN prédit par nos modèles est en excellent accord avec les données expérimentales, à l'exception de la valeur du couplage quadripolaire des B^{IV} qui est légèrement surestimée.

Concernant les paramètres RMN du sodium-23, les modèles aiMD sont en très bon accord avec les données expérimentales malgré un pourcentage non négligeable de NBO dans la structure. De ce fait ce bon accord semble quelque peu fortuit puisqu'il est reconnu que les NBO vont fortement influencer les paramètres RMN du sodium.

Des corrélations entre les paramètres RMN et la structure vitreuse ont pu également être mises en évidence. Premièrement, la corrélation linéaire entre l'angle <B-O-B> et le déplacement chimique du bore se retrouve également dans les verres de borates, comme il a déjà été prouvé dans le verre d'oxyde de bore et dans les borosilicates. Cela ouvre la perspective pour des futurs travaux de déterminer de manière indirecte la distribution angulaire B-O-B à partir d'expérience RMN ¹¹B. De même, une corrélation entre la distance

moyenne Na-O et le déplacement chimique du sodium, celle-ci moins évidente, a pu être établie, de même que celle qui est observée dans les silicates.

Des analyses détaillées de données MD-GIPAW révèlent des corrélations linéaires entre le C_Q et le δ_{iso} pour le bore-11 et le sodium-23. Les spectres RMN MAS ^{11}B et ^{23}Na ont donc été simulés avec un modèle prenant en considération ces corrélations, ce qui a permis d'améliorer de manière significative la qualité de la simulation des spectres MQMAS, notamment du ^{23}Na . Grâce à cette analyse des données expérimentales, les proportions relatives ont pu être déterminées de manière plus précise et en comparant leurs évolutions avec celles des propriétés, nous proposons de nouvelles hypothèses pour expliquer l'anomalie du bore. En effet, nous avons mis en évidence la corrélation existante entre la proportion des B^{III} ring et des B^{IV} non ring avec la T_g , qui vient s'ajouter aux connaissances actuelles sur l'apparition de NBO dans la structure.

Finalement, grâce à des expériences REDOR $^{11}\text{B}\{^{23}\text{Na}\}$, nous avons montré que jusqu'à 10% Na_2O , l'environnement du sodium semble être en moyenne constant et que dans ce cas le cation Na^+ se trouve plus proche d'un B^{IV} que d'un B^{III} , ce qui est une position énergétiquement favorable pour lui compte tenu de l'interaction Coulombienne. Cependant au-delà de 10% Na_2O , la position des cations sodiums semble être plus contrainte et les distances $\text{B}^{\text{III}}\text{-Na}$ et $\text{B}^{\text{IV}}\text{-Na}$ sont alors équivalentes.

Chapitre IV :

Les verres d'aluminoborates de lanthane

IV. Les verres d'aluminoborates de lanthane

IV.1. Introduction et étude bibliographique

Dans ce chapitre une étude structurale de verres d'aluminoborates de lanthane est présentée. La méthode mise en œuvre est identique à celle effectuée pour les verres de borates de sodium, c'est-à-dire combiner la RMN du solide à la dynamique moléculaire afin d'obtenir le maximum d'informations sur la structure de ces verres. Ces travaux font suite à ceux réalisés par Hélène Trégouët durant sa thèse [140]. Cette étude est réalisée en collaboration avec Daniel Caurant, Laurent Cormier et Odile Majérus qui ont également encadré la thèse d'Hélène Trégouët. Durant ses travaux, elle s'est notamment intéressée aux verres binaires $B_2O_3-La_2O_3$, notamment le métaborate de lanthane (LaB_3O_6), afin d'étudier l'impact du taux de La_2O_3 sur le réseau vitreux boraté en combinant diverses techniques expérimentales telles que le Raman ou la RMN ^{11}B et ^{17}O . Ses données Raman mettent en évidence la complexité de la structure de ces verres composés d'anneaux et de chaînes. De plus lorsque le taux de lanthane est supérieur 22%, il n'y a jamais d'anneau boroxol ($3 BO_3$) mais plutôt des anneaux mixtes BO_3/BO_4 . Cela est compréhensible compte tenu du $\%BO_4$ dans la structure (30-40%). Cette étude lui permet aussi de conclure que la structure du verre est très probablement très différente de celle du cristal et dont les premiers modèles structuraux se sont inspirés [141], [142]. En effet quelques études antérieures ont proposé des modèles structuraux de ces verres en se basant sur la structure du cristal de métaborate de lanthane composé de bores en anneaux à 8 (3 B, 1 Al et 4O dans le cas des aluminoborates de lanthane) comme schématisée sur la Figure IV-1.

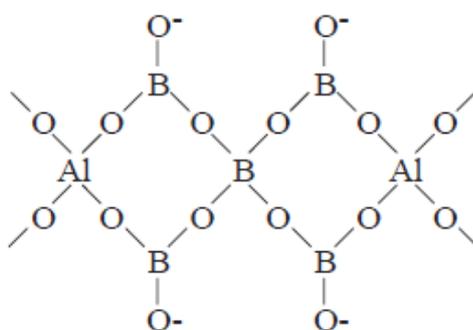


Figure IV-1: représentation schématique de la structure du métaborate de lanthane cristallin

Son étude structurale est complétée par une étude RMN MAS permettant de déterminer la proportion de BO_4 dans la structure. Il est montré qu'entre 22% et 33% La_2O_3 , le % BO_4 est décroissant et donc que le nombre de NBO augmente. Cela engendre une variation du déplacement chimique des BO_3 qui tendent à être porteur de plus de NBO et donc leur déplacement chimique augmente comme l'a prouvée l'étude de Stebbins *et al.* [143]. Cependant, la simulation du spectre ^{11}B semble être toujours possible avec un seul site BO_3 et BO_4 même si le paramètre d'asymétrie des B[t3] et des B[t2] sont théoriquement différents (on nomme B[ti] les BO_3 connecté à « i » BO).

Dans notre étude nous nous intéressons uniquement aux verres de la série $\text{LaB}_3\text{O}_6-x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($1\% < x < 70\%$). La notation utilisée peut porter à confusion puisque la somme des composants n'est pas égale à 100% mais elle a été choisie afin de se rapporter au métaborate de lanthane utilisé comme verre de référence. Nous nommerons par la suite ces verres $\text{LaBA}x$ où x est le pourcentage d'aluminium ajouté au métaborate. L'ajout d'aluminium dans la composition du métaborate a été motivé par deux points. Premièrement il a été prouvé que l'ajout d'oxyde d'aluminium dans les verres contenant des terres rares (comme La_2O_3) était disposé à supprimer la tendance à la séparation de phase et donc contribuer à obtenir un verre homogène [144]. De plus, dans l'optique de l'étude du verre R7T7, l'oxyde d'aluminium est le 3^{ème} oxyde plus abondant après le silicium et le bore (~5%). De ce fait, l'étude de cette ligne de composition sur le ternaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ nous permettra d'étudier l'effet de l'aluminium sur la structure vitreuse, dans un système (très) riche en terre rare.

On trouve très peu d'études structurales des verres de ce ternaire dans la littérature et la majorité sont anciennes [29], [141], [145]. L'étude la plus poussée, combinant une étude Raman et RMN a été réalisée par Brow *et al.* en 1997 [145] dans laquelle la même ligne de substitution a été étudiée jusqu'à 25% Al_2O_3 . Ils montrent, grâce à la RMN MAS ^{11}B , que le % BO_4 diminue lorsque l'on ajoute de l'aluminium dans le réseau. Ils émettent l'hypothèse qu'il n'y a pas de liaison Al-O-Al en comparant le spectre RMN MAS ^{27}Al avec un spectre obtenu sur un aluminoborate d'alcalin dans lequel il est prouvé que ces liaisons ne sont pas présentes. De plus, à partir de spectres Raman, ils mettent en évidence la présence d'unités superstructurales diverses et compte tenu du déplacement de certains pics ils estiment que les aluminiums soient également présents dans ces unités et donc proposent la

formation d'anneaux mixtes B/Al. Egalement grâce au Raman et en s'appuyant sur l'étude réalisée par Chakraborty et Day [146], ils proposent l'idée que les unités BO_4 sont substituées dans le réseau par des unités AlO_4 . Ils émettent également l'hypothèse que les AlO_5 et les AlO_6 participent aux unités superstructurales mais sans en apporter la preuve. De ce fait, ils considèrent ces unités comme jouant un rôle dans la formation du réseau vitreux au même titre que les AlO_4 . Pour finir, ils émettent également l'hypothèse de la présence d'oxygène tricluster à partir de la comparaison avec la phase cristalline CaAlB_3O_7 qui en contient, mais sans apporter davantage de preuve également.

On trouve dans la littérature des études sur d'autre famille d'aluminoborate. On pourra notamment citer l'étude de Mascaraque *et al.* [147] sur des aluminoborates de sodium, lithium et de magnésium dans laquelle l'aluminium est également présent sous les trois coordinances. Ils observent que les oxydes modificateurs compensent préférentiellement les tétraèdres AlO_4 . De plus ils observent deux sites BO_3 différents qu'ils attribuent à des BO_3 que l'on nomme ring et non-ring, qui est une notation générique introduite par Stebbins *et al.* pour nommer les bores au sein d'anneau de type boroxol [123]. Une autre étude de Du *et al.* [148] portant sur les aluminoborates de sodium attribue les deux sites BO_3 à des BO_3 porteurs ou non d'un NBO de par leur différence de paramètre d'asymétrie. Il montre également grâce à des spectres MQMAS ^{17}O que la majorité des liaisons sont des B-O-Al et suggère que les liaisons $\text{BO}_4\text{-O-AlO}_4$ sont moins défavorables que des liaisons $\text{AlO}_4\text{-O-AlO}_4$ ou $\text{BO}_4\text{-O-BO}_4$. L'étude de Bertmer *et al.* [149], [150] de ce même système s'accorde à différencier les deux sites BO_3 en fonction du nombre de NBO dont ils sont porteurs. Ils confirment également que les liaisons $\text{BO}_3\text{-O-AlO}_4$ sont privilégiées dans ces systèmes. Ces verres ont également été modélisés par Ohtori *et al.* [151] par DM et ils ont montré que cette technique de modélisation permettait de reproduire les bonnes coordinations de chaque atome et permet de conclure que la coordinance 4 de l'aluminium a un rôle de formateur de réseau, au même titre que les BO_4 . L'étude d'Osipov *et al.* [152] sur des aluminoborates de barium, un métal lourd pouvant se rapprocher du lanthane, montre que lors de l'ajout d'aluminium dans la structure celui-ci sera principalement en coordinance 4 jusque 30% Al_2O_3 et les AlO_4 seront substitués au BO_4 , comme dans le cas des verres d'aluminoborates d'alcalin. Jusqu'à cette teneur, ils émettent l'hypothèse que l'aluminium a plutôt un rôle d'oxyde formateur. Par contre, au-delà de 30% Al_2O_3 , la

proportion relative d' AlO_5 va croître rapidement, caractérisant un changement de rôle dans l'aluminium dans le réseau vitreux. Kaneko *et al.* [153] ont étudié des verres d'aluminoborates d'yttrium et de sodium et ont montré que l'apparition des coordinations 5 et 6 de l'aluminium était favorisée par les cations ayant un champ de force important tels que Y^{3+} et La^{3+} . Ils ont montré que la proportion relative des AlO_5 et AlO_6 est proportionnelle au rapport $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ils ont également montré que ces deux coordinations de l'aluminium ont un impact plus important sur la densité du verre que lorsque l'aluminium se trouve uniquement en coordination 4, traduisant une modification importante du réseau vitreux. Pour finir on peut également citer les travaux de Gao *et al.* [154] sur des verres d'aluminoborates d'yttrium dopés à l'euporium dans laquelle ils ont montré la possibilité de trouver des liaisons Eu-O-Eu dans le réseau vitreux par des techniques luminescences. Cette observation est basée sur la faible distance pouvant exister dans certains cas entre deux cations Eu^{3+} . Il est donc probable de trouver dans ces verres des zones riches en oxydes modificateurs et d'autres plus riches en oxydes formateurs. Cet effet de démixtion a été mis en évidence également par Burns *et al.* lorsque l'on substitue le lanthane par de l'yttrium ou de l'euporium [144].

Dans ce chapitre une étude RMN MAS « classique » sera d'abord réalisée afin de déterminer les proportions relatives de $\text{BO}_{3,4}$ et en $\text{AlO}_{4,5,6}$ ainsi que les paramètres RMN de chaque site présent. Une étude sur la proximité des atomes de bores et d'aluminiums sera également présentée en s'appuyant sur des spectres REDOR $^{11}\text{B}/^{27}\text{Al}$ et JHMQC $^{11}\text{B}\{^{27}\text{Al}\}$. Dans un second temps une étude plus poussée sera réalisée sur les compositions ayant été enrichies en ^{17}O , permettant d'étudier la connectivité entre les oxygènes et les autres éléments du système. Les spectres Raman seront également discutés afin d'obtenir des compléments aux expériences RMN, notamment concernant les unités superstructurales.

Ensuite les modèles obtenus par DM classique et ab-initio seront comparés et nous discuterons de la précision de ces modèles en comparaison avec les proportions et les connectivités obtenues expérimentalement grâce à la RMN. Les résultats GIPAW seront analysés afin d'obtenir des informations complémentaires à nos spectres expérimentaux et de les analyser avec plus de certitudes et essayer d'attribuer les différents sites résolus expérimentalement.

Pour finir, les évolutions structurales seront comparées avec l'évolution de la transition vitreuse afin de définir des corrélations et d'expliquer l'évolution de la T_g d'un point de vue structural.

IV.2. Caractérisation structurale expérimentale

Les verres de la série $(25\text{La}_2\text{O}_3-75\text{B}_2\text{O}_3) + x\text{Al}_2\text{O}_3$, avec $x=1, 3, 5, 7, 15, 21, 28, 35, 45, 55, 60$ et 70 ont été synthétisés par D. Caurant en suivant le mode opératoire rappelé dans la partie I.6.4. Certains verres ont été enrichis en bore-11 afin de collecter les données de diffusion de neutrons. D'autres sont enrichis en oxygène-17 afin de collecter des données RMN sur ce noyau. Le Tableau IV-1 résume les compositions des verres étudiés représentées sur la Figure IV-2 sur le diagramme ternaire $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

| Nom | % La_2O_3 | % B_2O_3 | % Al_2O_3 |
|----------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| LaBAI1 | 24.75 | 74.26 | 0.99 |
| LaBAI3 | 24.27 | 72.82 | 2.91 |
| LaBAI5 | 23.81 | 71.43 | 4.76 |
| LaBAI7* | 23.36 | 70.09 | 6.54 |
| LaBAI15* | 21.74 | 65.22 | 13.04 |
| LaBAI21 | 20.66 | 61.98 | 15.36 |
| LaBAI28 | 19.53 | 58.59 | 21.88 |
| LaBAI35* | 18.52 | 55.56 | 25.92 |
| LaBAI45 | 17.24 | 51.72 | 31.04 |
| LaBAI55* | 16.13 | 48.39 | 35.48 |
| LaBAI60 | 15.63 | 46.87 | 37.5 |
| LaBAI70 | 14.71 | 44.12 | 41.17 |

Tableau IV-1: noms de verres étudiés avec leurs compositions (* : verres enrichis en ^{17}O).

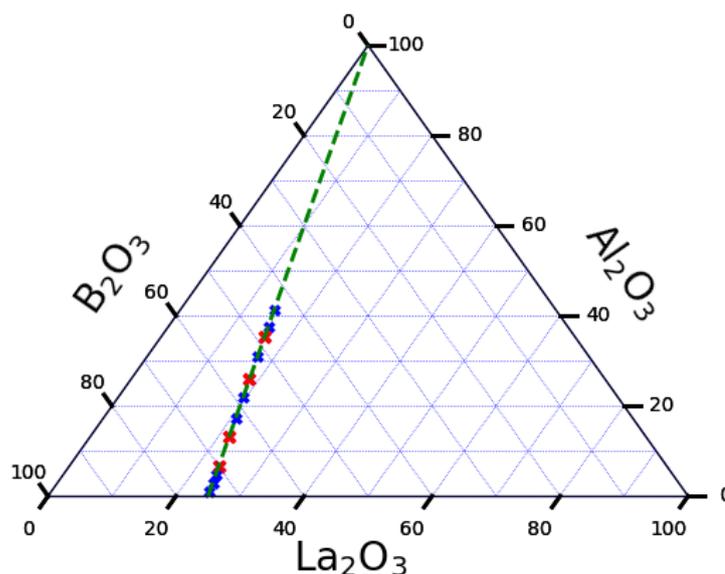


Figure IV-2: diagramme ternaire B_2O_3 - La_2O_3 - Al_2O_3 , la ligne verte représente la ligne de substitution étudiée, les croix bleues sont les verres synthétisés et les croix rouges sont les verres enrichis en oxygène-17

IV.2.1. RMN MAS et MQMAS

IV.2.1.a. RMN du bore-11

Afin de caractériser l'environnement du bore, des spectres MAS à 11.7T et 18.8T ont été acquis ainsi que des spectres MQMAS ^{11}B à 11.7T. La Figure IV-3 représente les spectres MQMAS ^{11}B dans la région des BO_3 et leurs simulations obtenues à 11.7T avec une fréquence de rotation de 14kHz. Le pic visible à 0 ppm (dimension MAS NMR shift) correspond à une bande de rotation du BO_4 sur la fenêtre spectrale observée. Des résultats similaires ont été obtenus en utilisant une fréquence de rotation de 25 kHz (mais sans la bande de rotation de BO_4). La simulation de la bande BO_3 nécessite l'utilisation des deux contributions. Le même modèle de raie que pour les verres de borates de sodium a été utilisé en prenant le même coefficient de corrélation (i.e. 20) pour définir la forme de la distribution de paramètre RMN.

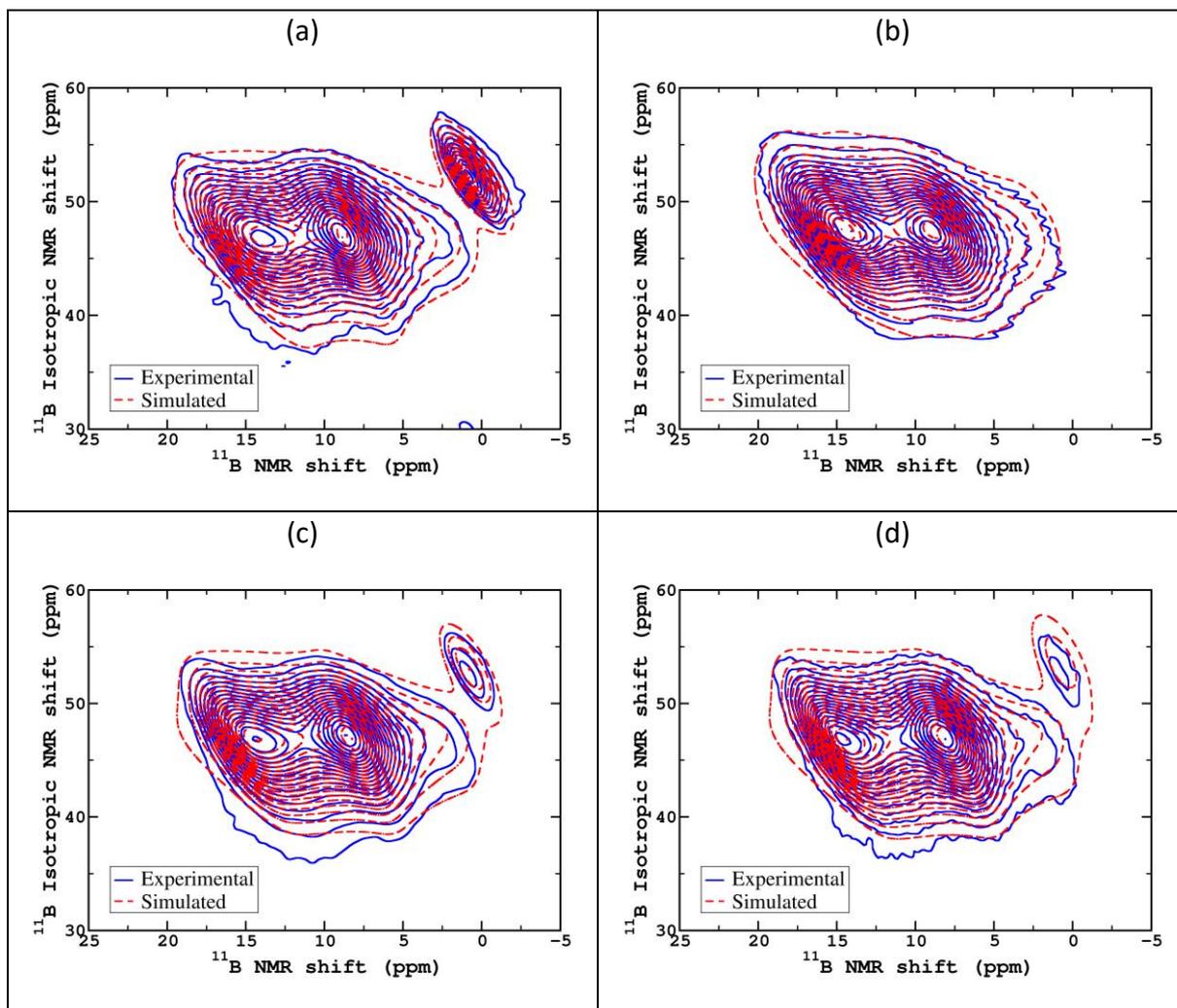


Figure IV-3 : spectres MQMAS ^{11}B dans la région des BO_3 à 11.7T et leurs déconvolutions des verres LaBAI7 (a), LaBAI15 (b), LaBAI28 (c) et LaBAI60 (d) avec une vitesse de rotation de 14kHz (sauf LaBAI15 qui a été acquis avec une vitesse de rotation de 25kHz)

La Figure IV-4 représente la projection isotrope de la région des BO_3 de différents verres de la série. Peu de différences sont observées ce qui signifie que l'environnement du bore semble peu impacté par l'ajout d'aluminium dans la structure. Cette figure met également en évidence que les deux sites ont des distributions différentes de déplacement chimique, mais un C_Q et une valeur moyenne de déplacement chimique très proche. Cela rappelle très fortement les observations effectuées dans le chapitre précédent sur les verres de borates de sodium. De ce fait, dans une première approche nous nommerons ces deux sites « ring » et « non-ring », en accord avec les conclusions faites précédemment.

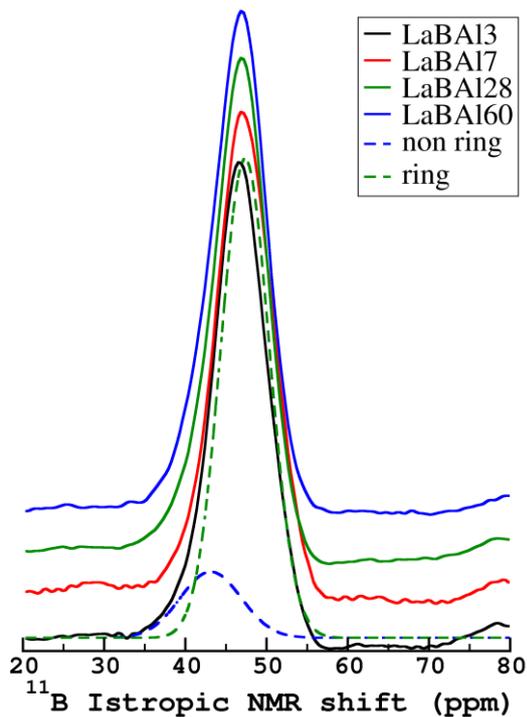


Figure IV-4: projections isotropes des spectres MQMAS ^{11}B à 11.7T avec une vitesse de rotation de 14kHz. Les lignes pointillées correspondent à la déconvolution.

La Figure IV-5 représente l'ensemble des spectres MAS ^{11}B obtenus à 11.7T et 18.8T ainsi que leurs déconvolutions. On note qu'un seul site BO_4 est nécessaire afin de reproduire la raie BO_4 pour toutes les compositions, à la différence du BO_3 où deux sites sont nécessaires. La présence de ces deux sites est confirmée par la forme de la raie puisqu'une forme de raie quadripolaire théorique a la première singularité (au plus haut déplacement chimique) plus intense que la seconde or dans notre cas, l'intensité de la seconde singularité est plus importante que la première. On remarque que cette deuxième contribution est de moins en moins intense avec l'ajout de l'aluminium. On remarque également que les deux sites BO_3 sont trop proches pour être correctement dissociés à 18.8T et donc que la proportion relative entre ces deux sites ne peut être déterminée à très haut champ magnétique. Pour être amélioré, il est envisagé de contraindre les proportions relatives de chaque site à partir des déconvolutions des spectres à 11.7 T.

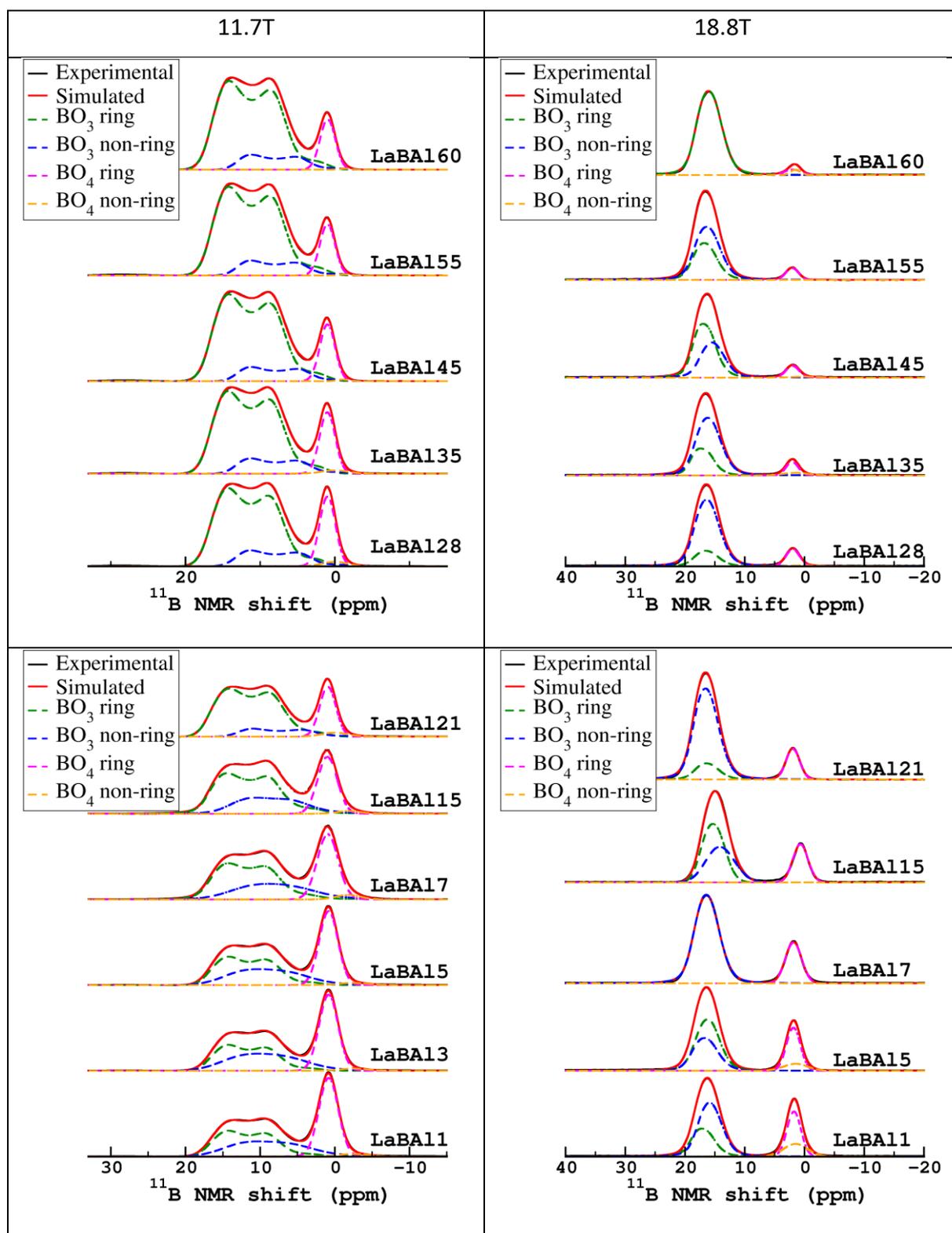


Figure IV-5 : spectres RMN MAS ^{11}B à 11.7 (gauche) et 18.8T (droite)

Il est important de noter que les spectres à 18.8 T sont des échos de Hahn (Hahn Echo, HE) car la sonde utilisée à ce champ contient du bore et donc cette séquence permet de supprimer le signal de sonde (signal très large : statique). Cependant ces spectres ne sont pas quantitatifs et donc la valeur de N_4 est sous-estimée comme le montre la Figure IV-6.

Puisque l'erreur de quantification effectuée ne semble pas varier avec la teneur en aluminium, ce qui signifie que le C_Q du BO_4 est plutôt constant, il est possible d'appliquer un coefficient correctif sur les valeurs obtenues par HE pour retrouver la valeur correcte de N_4 .

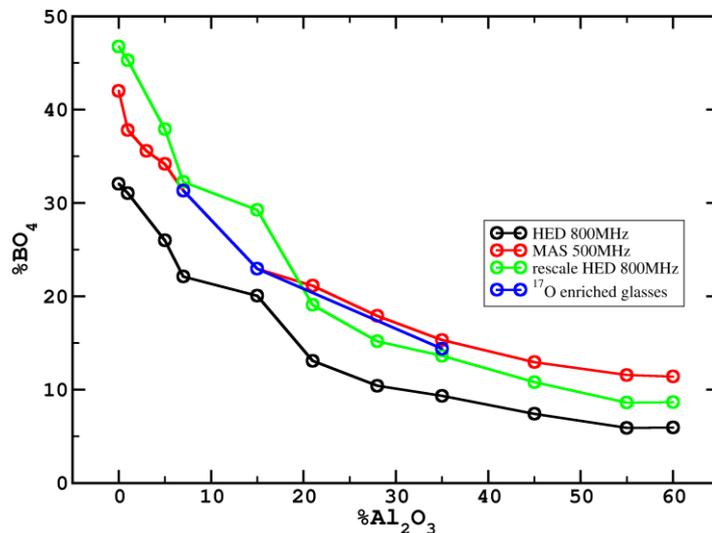


Figure IV-6 : valeur de N_4 obtenues par la simulation des spectres ^{11}B à 11.7 et 18.8T. Les cercles verts correspondent aux valeurs de N_4 corrigées par un facteur correctif. Les cercles bleus correspondent aux valeurs mesurées sur les verres enrichis en oxygène-17.

La Figure IV-7 illustre la différence de proportion relative entre le BO_3 et le BO_4 entre un spectre MAS et HE. Par déconvolution le rapport de N_4 entre MAS et HE est de 1.46. Toutes les valeurs obtenues par HE ont donc été multipliées par cette constante afin de retrouver une valeur de N_4 plus proche de la réalité. On remarque donc qu'à 11.7T on reproduit le N_4 avec une précision de l'ordre de 2-3%.

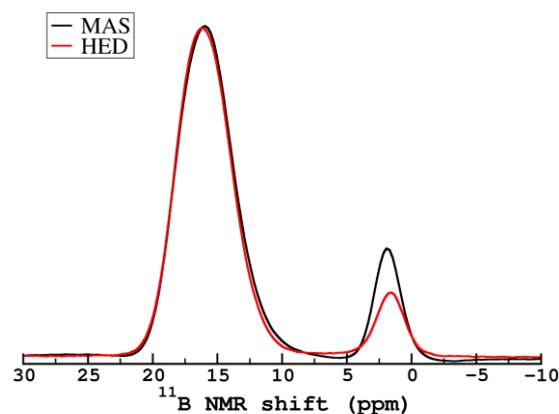


Figure IV-7: comparaison d'un spectre MAS et HE à 18.8T pour le verre LaBAI35

La Figure IV-8 représente le détail de la proportion relative de chaque site en fonction de la teneur en aluminium dans la structure. Cette figure met en évidence la diminution du N_4 avec l'ajout d'aluminium, ce qui peut traduire une dépolymérisation du système. Cependant, puisque la ligne de substitution impose un rapport B/La constant, cela signifie que soit le lanthane libéré par la diminution du nombre de BO_4 va créer des NBO soit va compenser des unités AlO_x . On remarque également que la proportion de BO_3 que l'on nomme ring est croissante avec l'ajout d'aluminium, au contraire des non-rings. Dans l'ensemble des cas une forte variation est observée entre $0 < x < 20$, puis ensuite on semble atteindre un plateau et donc des valeurs limites. Un « accident » dans l'évolution semble également se produire entre $0 < x < 7$. Cette évolution différente est dans l'incertitude de mesure mais elle se reproduit sur plusieurs points, ce qui peut évoquer une modification de la structure différente dans cette zone.

Pour finir, la variation de la proportion des BO_3 non-ring est très fortement corrélée aux BO_4 , avec une proportion relative presque toujours égale. Toutefois, à première vue, aucune explication ne peut être donnée avec ces seuls spectres MAS ^{11}B .

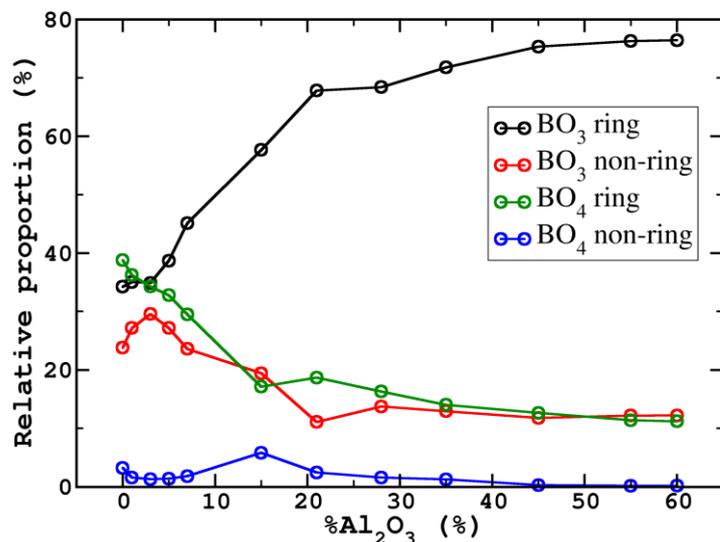


Figure IV-8 : proportion relative des différents sites de bore obtenus à partir de la déconvolution des spectres MAS à 11.7T

IV.2.1.b. RMN de l'aluminium-27

Dans la majorité des cas les spectres RMN 1D de l'aluminium-27 sont des échos de Hahn (HE). En effet ces spectres ne présentent pas de déformations de la ligne de base, ni de

transitions satellites (ou elles sont négligeables devant la transition centrale). De ce fait, ils sont plus simples à traiter et donc à interpréter. La Figure IV-9 justifie le fait que les spectres HE sont quantitatifs dans le cas de l'aluminium-27 puisque le spectre MAS (une impulsion courte de 1us à un champ RF de l'ordre de 20kHz) et HE se superpose quasi-parfaitement.

Ces spectres mettent clairement en évidence les trois coordinations de l'aluminium dans ces verres (4, 5, 6) aux déplacements chimiques d'environ 60 ppm, 25 ppm et 0 ppm. Afin d'augmenter la résolution de ces spectres et également de déterminer la constante de couplage quadripolaire ^{27}Al , les spectres MQMAS ^{27}Al ont été réalisés à 11.7 T (Figure IV-10). Ces spectres confirment la présence de trois sites aluminiums. La RMN ^{27}Al nous permettra *a priori* de déterminer les proportions relatives de chaque CN de l'aluminium.

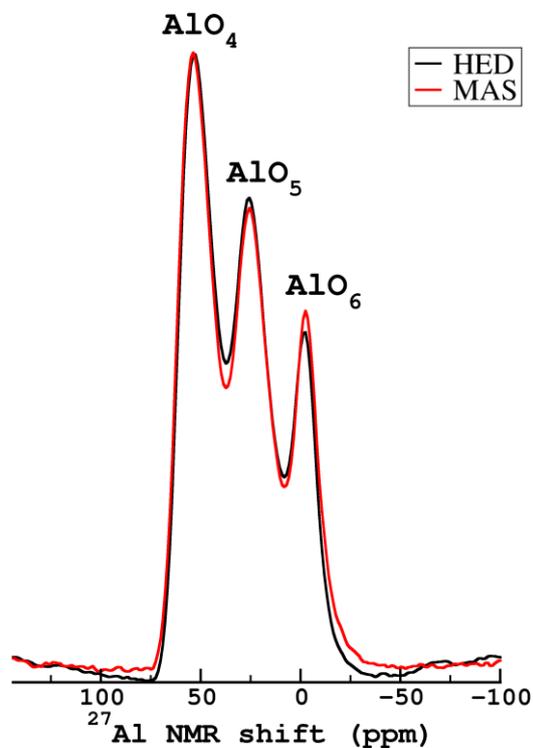


Figure IV-9: comparaison entre un spectre MAS et HED pour l'aluminium-27 à 18.8T sur le verre LaBA160

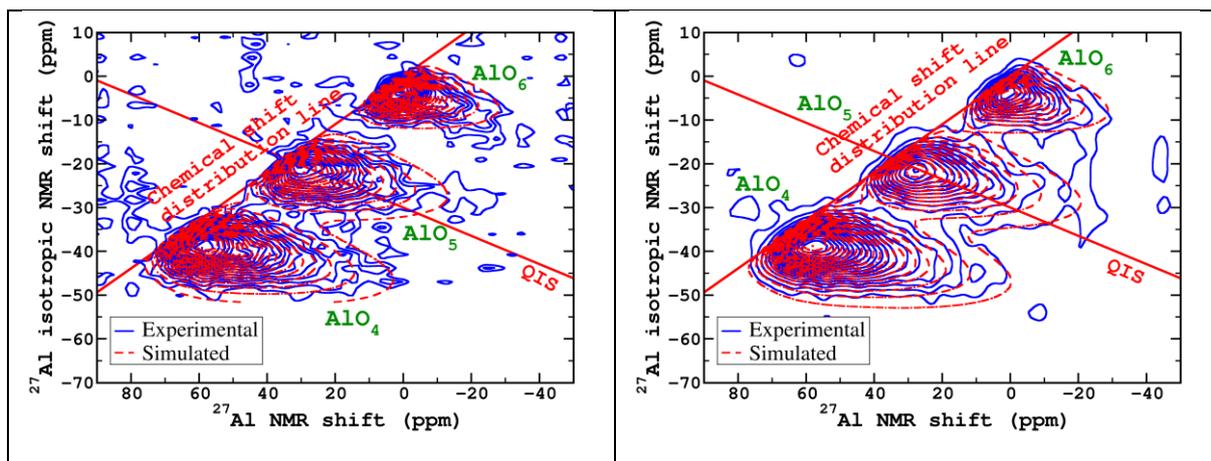


Figure IV-10 : MQMAS ^{27}Al du verre LaBa17 (gauche) et LaBa15 (droite) à 11.7T avec une vitesse de rotation de 25kHz

Compte tenu du gain en résolution des spectres MQMAS, une détermination plus précise des paramètres RMN de chaque site est possible, notamment en levant l'ambiguïté entre distribution de déplacement chimique isotrope et élargissement quadripolaire (voir lignes en pointillé sur la figure III-9). Malheureusement, l'introduction des paramètres extraits des spectres MQMAS dans la déconvolution des spectres MAS à 18.8T ne permet pas de simuler ces spectres avec une qualité acceptable. En effet, les valeurs des constantes de couplage quadripolaire C_Q semblent être sous-estimées, conduisant à une distribution de déplacement chimique plus grande et donc une perte de l'asymétrie des raies induite par la distribution GIM. Le fait que l'expérience MQMAS sous-estime la valeur de C_Q est dû à un filtrage causé par une excitation imparfaite de la transition triple quanta défavorisant petites et fortes valeurs de C_Q , comme nous l'avons vu dans la partie II.1.5.c. Les spectres MQMAS nous indique tout de même que la raie des AlO_6 est plus étroite que la raie des AlO_4 et AlO_5 , traduisant un C_Q plus faible. Compte tenu du fort recouvrement des raies sur les spectres MAS à 11.7 T, la détermination du C_Q à partir de ces spectres est également complexe. Dans ce cas, le C_Q est alors surestimé (surtout pour AlO_4) provoquant une inadéquation entre les proportions relatives entre les spectres à 11.7 et 18.8 T. Afin de déterminer les paramètres avec la plus grande précision possible, les proportions relatives ont tout d'abord été mesurées à partir des spectres à haut champ, qui sont peu sensible à la valeur de C_Q . Les proportions obtenues ont alors été insérées comme contrainte pour la déconvolution des spectres à 11.7 T (rapports $\text{AlO}_4/\text{AlO}_5$ et $\text{AlO}_4/\text{AlO}_6$ fixes). Cette méthode a permis de déterminer les paramètres RMN ^{27}Al avec une précision acceptable même si les valeurs de C_Q sont à interpréter avec prudence. Afin de gagner en précision, il serait nécessaire

d'effectuer des expériences à plus bas champ magnétique et de pouvoir déconvoluer les spectres simultanément avec un seul jeu de paramètre RMN. L'ensemble des spectres et leurs déconvolutions sont représentés sur la Figure IV-11. Ils ont pu être simulés avec une très bonne qualité aux deux champs magnétiques et avec des paramètres RMN très proches.

La Figure IV-12 regroupe les évolutions des paramètres RMN avec la teneur en aluminium des verres. Les cercles reliés par des traits pleins sont les données issues des spectres à 11.7 T alors que les triangles reliés par des lignes pointillées sont les données à 18.8 T. Pour les valeurs de C_Q , uniquement les données à 11.7 T sont représentées puisque ce paramètre est gardé constant pour la simulation des spectres à 18.8 T.

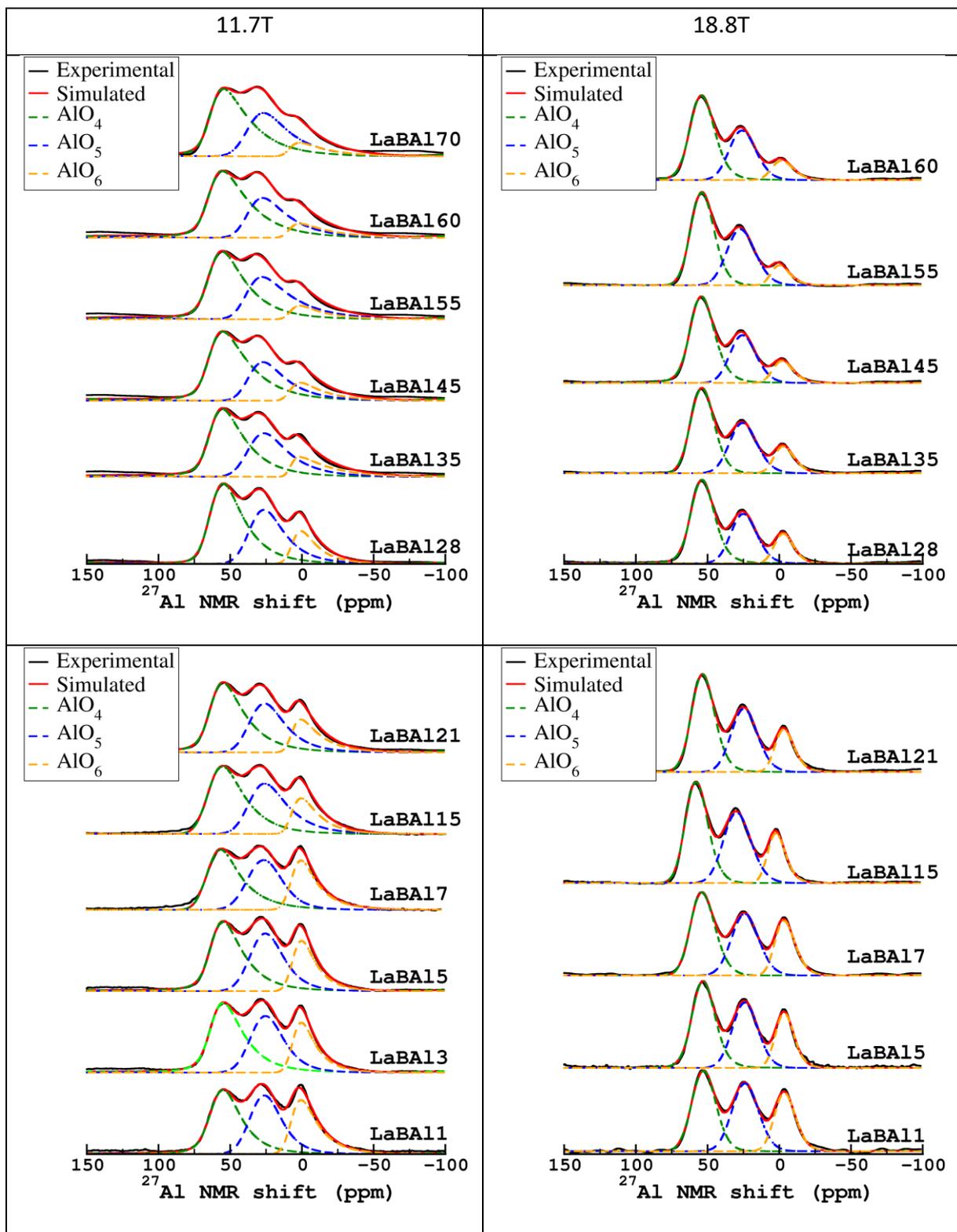


Figure IV-11 : spectres MAS ^{27}Al 1D des verres LaBA x à 11.7T (colonne de gauche) et à 18.8T (colonne de droite).

L'évolution des proportions relatives montre que la proportion d' AlO_5 est plutôt constante en fonction de la teneur en aluminium, à la différence de l' AlO_4 qui est croissant et de l' AlO_6 qui lui diminue. Cette augmentation de la proportion d' AlO_4 peut confirmer

l'hypothèse fait par Brow *et al.* stipulant que les BO_4 sont substitués par des AlO_4 dans le réseau vitreux. Cela peut signifier que les unités AlO_4 sont plus stabilisatrices pour le réseau vitreux qu'un BO_4 , ou par le raisonnement inverse qu'un BO_3 est moins déstabilisateur qu'un AlO_5 ou un AlO_6 . De plus, de même que pour le bore, les évolutions de proportions relatives des AlO_4 et AlO_5 semblent atteindre une valeur limite, à partir d'environ 45% d' Al_2O_3 , ce qui est un peu plus tard que pour le bore. La structure semble donc subir moins de modifications pour des fortes teneurs en aluminium.

Le déplacement chimique de chaque coordinnence de l'aluminium est plutôt constant sur toute la gamme étudiée de teneur en Al_2O_3 . Cela peut traduire un faible changement chimique (i.e., mélange Al/B) dans sa sphère de coordination. A l'inverse, l'ensemble des C_Q , dont les valeurs sont proches, ont tendance à augmenter avec l'ajout d'aluminium ce qui peut traduire une déformation de plus en plus importante de cette première sphère de coordination. Pour finir, la largeur de la distribution de déplacement chimique isotrope semble être d'autant plus faible que la teneur en aluminium est élevée. Cependant cette variation reste faible devant la largeur de la distribution qui est elle importante.

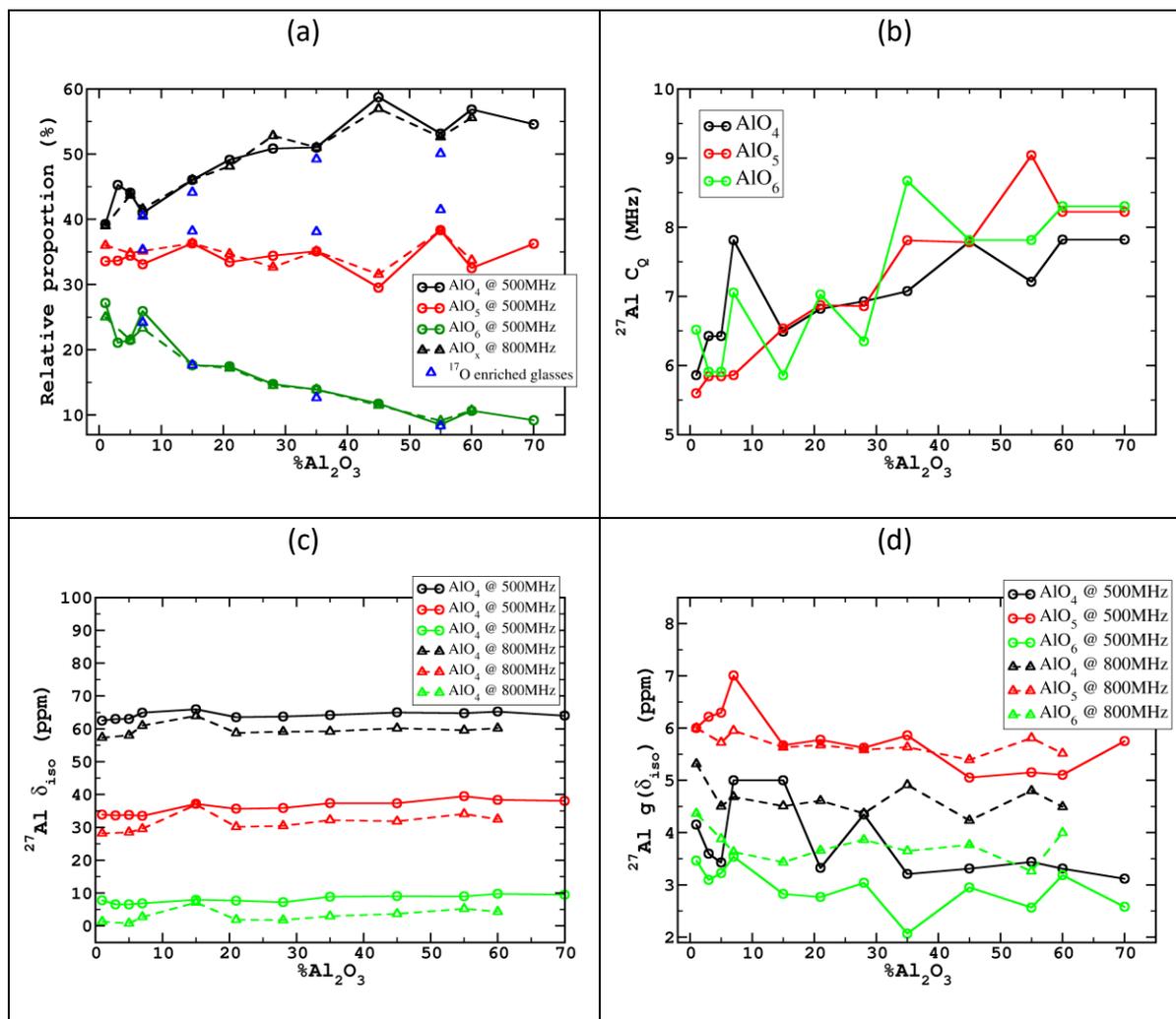


Figure IV-12 : évolution de la proportion relative des sites AlO_x (a), de la valeur moyenne de C_Q (b), du déplacement chimique isotrope moyen δ_{iso} (c) et de la largeur de la distribution de δ_{iso} (d) de l'aluminium-27 obtenus de la déconvolution des spectres MAS.

IV.2.1.c. RMN de l'oxygène-17

Quatre verres de la série ($x=7, 15, 35$ et 55) ont été enrichis en oxygène-17 ($\sim 40\%$), ce qui permet d'acquérir des spectres de ce noyau dont l'abondance isotopique naturelle est de 0.0373% . La Figure IV-13 représente les spectres MAS ^{17}O (HE) obtenus sur ces verres. La déconvolution de ces spectres s'effectue avec uniquement deux composantes : une pour les oxygènes pontants (BO) et une pour les non pontants (NBO). Un modèle de distribution GIM est utilisé pour les paramètres quadripolaires. Nous observons que plus la teneur en Al_2O_3 est importante, moins le système va contenir de NBO. Cela signifie que la majorité des aluminiums vont jouer un rôle de formateur de réseau (au sens où ils vont former des liaisons covalentes avec les oxygènes), ou de compensateurs de charge (d'un BO_4 ou d'un AlO_4).

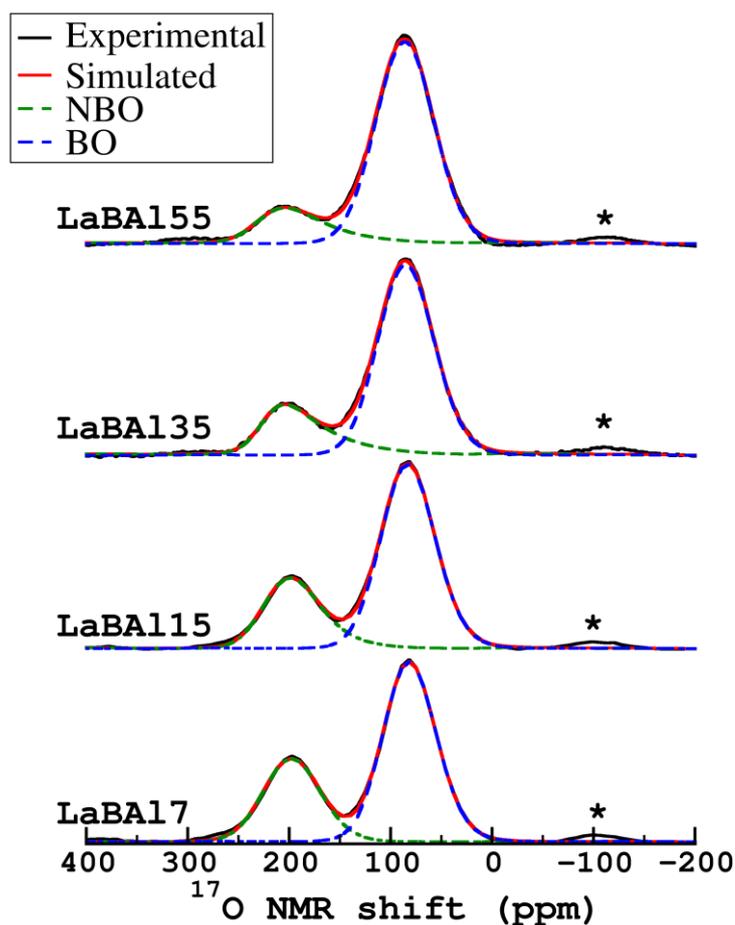


Figure IV-13 : spectre MAS ^{17}O à 11.7T, les « * » symbolisent des bandes de rotations.

Bien que ces spectres permettent de déterminer de manière directe le %NBO dans la structure, il ne comporte à première vue que peu d'informations supplémentaires compte tenu du manque de résolution. Pour obtenir davantage d'informations des spectres MQMAS ont été réalisés à 11.7T afin d'améliorer la résolution. La Figure IV-14 regroupe l'ensemble de ces spectres. On notera qu'une acquisition synchronisée (à 12.5 ou 14kHz) ne permet pas d'obtenir une fenêtre spectrale suffisante pour représenter la totalité du spectre 2D dans la dimension isotrope. De ce fait, les spectres représentés ici ont un repliement spectral engendrant deux raies à un déplacement isotrope identique. Néanmoins cela n'est pas particulièrement gênant puisque chaque raie est tout de même résolue et que la fenêtre spectrale est assez large pour ne pas couper une raie.

Les spectres MQMAS ne mettent pas en évidence d'informations complémentaires, ni d'évolutions de la raie NBO. Par contre ils montrent une variation importante de la raie BO, surtout entre $x=7$, $x=15$ et $x=35$. En effet il est très visible sur le spectre du verre LaBA115

que la raie BO est composée de deux composantes, une large et une fine, à un même déplacement chimique. Cette composante large tend à disparaître avec l'augmentation de la teneur en aluminium. De ce fait il est probable que la composante large caractérise les liaisons B-O-B, qui tendent à disparaître avec l'ajout d'aluminium et la composante fine serait alors caractéristique des liaisons Al-O-B. Cependant la différence de paramètre RMN entre les deux sites est trop faible pour espérer les quantifier précisément sur un spectre MAS. A première vue aucune composante supplémentaire n'apparaît à forte teneur en aluminium laissant penser qu'aucune liaison Al-O-Al n'est présente même pour $x=55\%$.

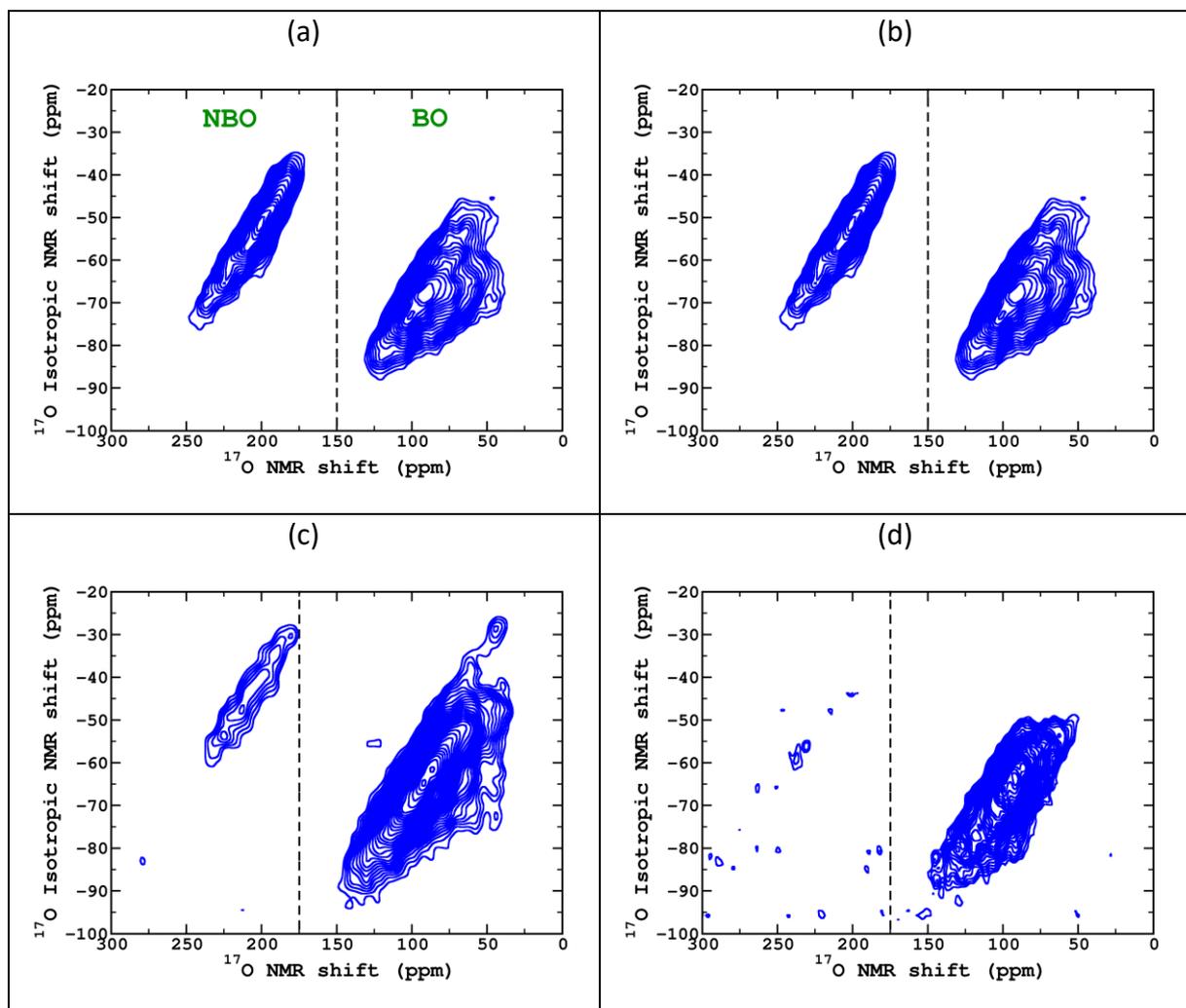


Figure IV-14 : spectres MQMAS ^{17}O à 11.7T des verres LaBa17 (a), LaBa15 (b), LaBa135 (c) et LaBa155 (d)

La RMN a donc montré que le N_4 et le %NBO diminuent avec l'ajout d'aluminium, et que le % d' AlO_4 est lui croissant. Ces évolutions signifient que les cations lanthane vont servir à compenser la charge présente sur les aluminiums. De plus puisque le % AlO_6 diminue également, jusqu'à presque disparaître, cela signifie qu'il ne peut pas compenser la charge présente sur les AlO_4 . Cela peut être dû à plusieurs raisons : premièrement les liaisons Al-O-

Al ne sont peut-être pas favorables ce qui empêche un AlO_6 de se trouver à proximité d'un AlO_4 . Deuxièmement, la charge portée par un AlO_6 n'est peut-être pas suffisante pour compenser efficacement un AlO_4 .

IV.2.2. Expérience avancée

Afin d'obtenir des informations plus précises, notamment sur la connectivité et la proximité spatiale, des expériences RMN plus avancées ont été mise en œuvre telles que des expériences J-HMQC et REDOR. Chaque spectre (ou tranche) des expériences REDOR (pseudo 2D) a été déconvolué avec le modèle obtenu sur un spectre MAS. Cependant, il n'est pas possible de différencier les deux sites BO_3 car l'erreur effectuée en déconvoluant de manière « aveugle » les tranches est trop importante.

De plus, le fait de pouvoir travailler sur des échantillons enrichis en oxygène-17 va également permettre de discuter de la connectivité au niveau de la première sphère de coordination pour chaque noyau.

IV.2.2.a. REDOR $^{11}\text{B}\{^{27}\text{Al}\}$

Pour rappel, ces expériences ont pour but de mesurer les proximités spatiales entre les unités de bore et de l'aluminium. Les courbes REDOR $^{11}\text{B}\{^{27}\text{Al}\}$ obtenues à 11.7 T sont représentées sur la Figure IV-15 (a-c). Les spectres obtenus à 800 MHz ne sont pas présentés ici car un problème de réglage d'angle magique a été détecté à la fin de la session sur le spectromètre, ne moyennant pas totalement l'interaction dipolaire sous MAS.

Premièrement on remarque que ces courbes ne tendent pas vers 1, ce qui signifie que les BO_3 et les BO_4 ne sont pas tous à proximité directe d'un aluminium. En observant la tranche à un temps d'écho assez long, aucune différence notable sur la forme du spectre ne peut être notée, signifiant qu'il est impossible de différencier sur le spectre des bores proches ou non d'un aluminium. On remarque également que dans tous les cas les BO_4 semblent être moins proches des aluminiums que les BO_3 . En comparaison aux courbes REDOR $^{11}\text{B}\{^{23}\text{Na}\}$ présentées dans le chapitre précédent, où les BO_4 étaient soit à la même distance, soit plus proches des cations Na^+ en fonction du taux de sodium, cela tend à

prouver que les aluminiums ne compenseraient pas de manière privilégiée les unités BO_4^- . Cela est d'autant plus vrai que le taux d'aluminium est important, et donc que le N_4 est faible.

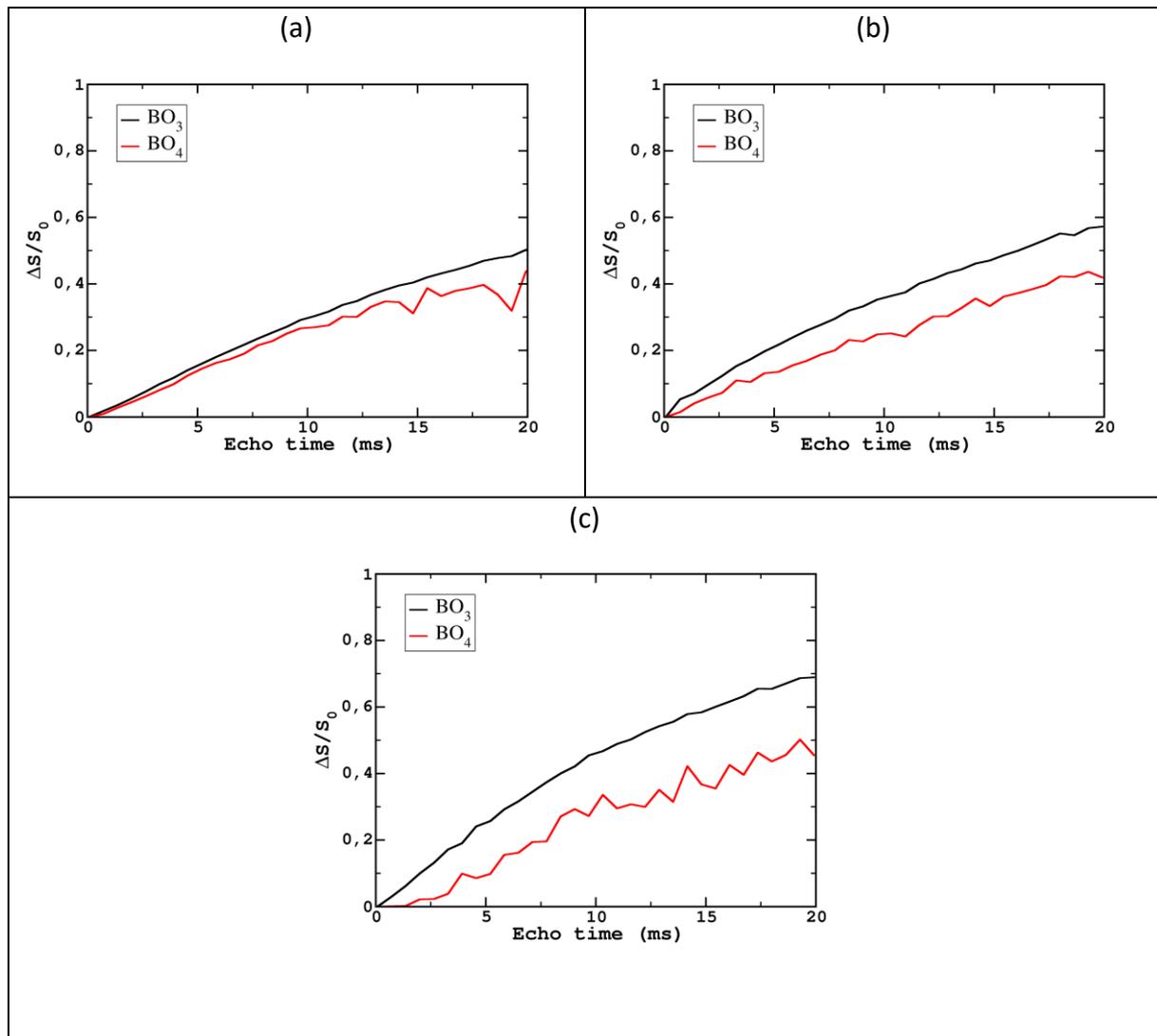


Figure IV-15 : courbe REDOR des BO_3 et des BO_4 à 11.7T des verres LaBaI15 (a), LaBaI21 (b) et LaBaI45 (c)

IV.2.2.b. REDOR $^{27}\text{Al}\{^{11}\text{B}\}$

La Figure IV-16 regroupe les courbes REDOR $^{27}\text{Al}\{^{11}\text{B}\}$ obtenues à 11.7T. Cette fois il est clairement mis en évidence qu'à faible teneur en aluminium ($\leq 15\%$), l'ensemble des aluminiums sont à proximités de bores puisque les courbes REDOR tendent rapidement vers 1. De plus on remarque que jusqu'à 21% d' Al_2O_3 les courbes de chaque AlO_x sont identiques, ce qui peut signifier que les aluminiums sont bien intégrés dans le réseau vitreux et tend à confirmer l'hypothèse de Chakraborty *et al.* disant que toutes les coordinations de l'aluminium jouent un rôle dans la formation du réseau vitreux. En effet, des courbes REDOR

aussi semblables signifient qu'en moyenne les distances $\text{AlO}_x\text{-B}$ sont très proches. Cela pourrait expliquer que les aluminiums ne sont pas particulièrement compensateurs de la charge négative du tétraèdre BO_4 . Cependant, pour les fortes teneurs en aluminium, les distances $\text{AlO}_6\text{-B}$ et $\text{AlO}_5\text{-B}$ semblent se rallonger. Cela peut s'expliquer par un changement de rôle progressif de ces unités vers un rôle de pur modificateur de réseau. Cependant, aucune variation de déplacement chimique de l'aluminium-27 ne permet de conforter cette hypothèse.

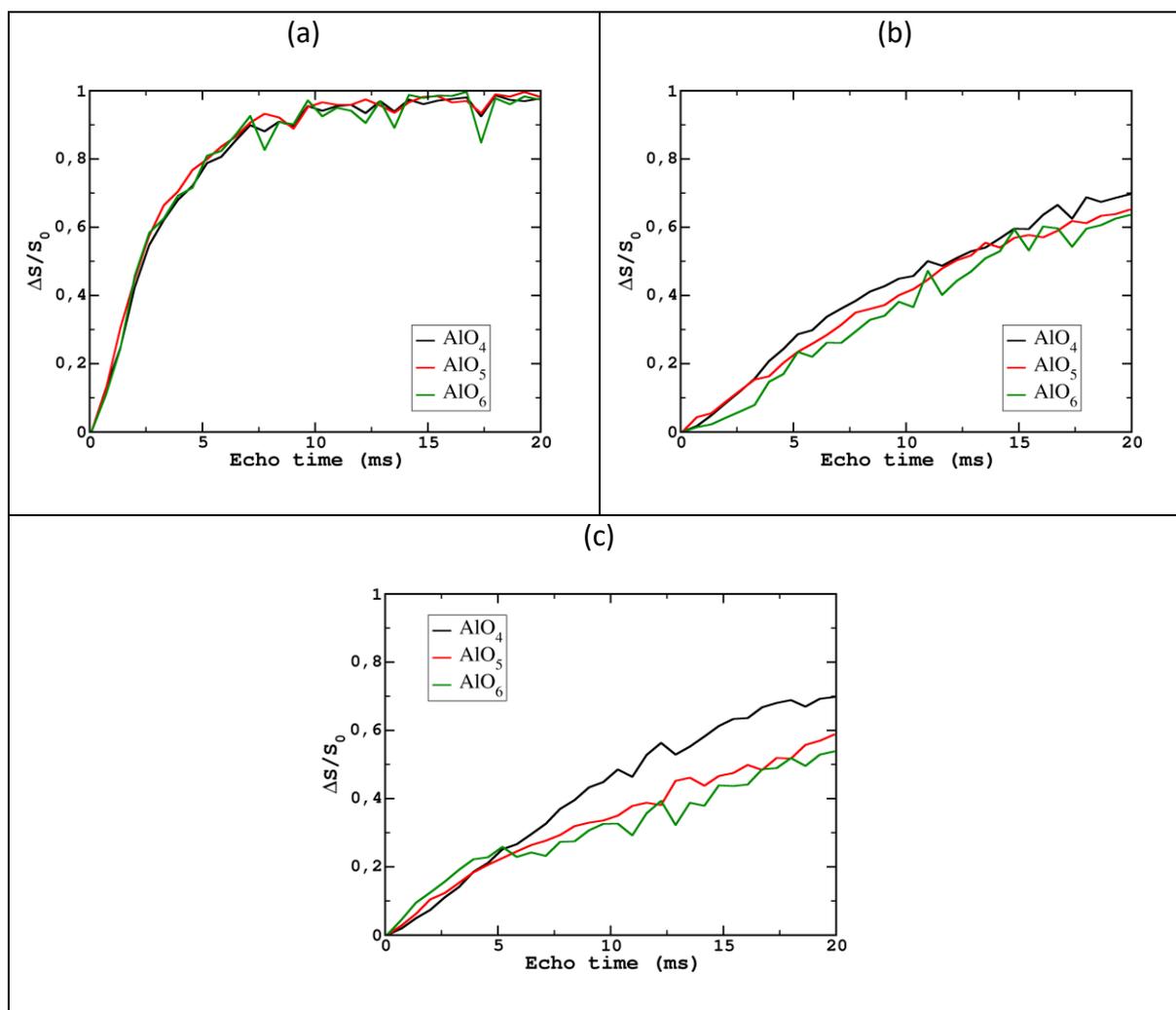


Figure IV-16 : courbe REDOR des AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 à 11.7T des verres LaBAI15 (a), LaBAI21 (b) et LaBAI45 (c)

IV.2.2.c. REDOR $^{11}\text{B}\{^{17}\text{O}\}$

Les courbes REDOR $^{11}\text{B}\{^{17}\text{O}\}$ obtenues sur les verres enrichis en oxygène-17 sont données sur la Figure IV-17. En déconvoluant les courbes BO_3 des courbes BO_4 il est mis en évidence que dans les deux verres les BO_4 sont à proximité en moyenne de plus d'oxygènes puisque la courbe REDOR tend vers une valeur supérieure. On peut dans un premier temps

expliquer ce fait par la plus forte coordination du BO_4 pouvant voir plus d'oxygène. Ces courbes mettent également en évidence que les bores ne sont pas à proximité directe de tous les oxygènes du réseau puisque la courbe REDOR ne tend pas vers 1. Cela peut notamment signifier que des liaisons Al-O-Al ou Al-O-La sont présentes dans le réseau vitreux. Il est tout de même inattendu que les bores ne voient pas l'ensemble des oxygènes, on peut donc peut être émettre l'hypothèse d'une agglomération d'aluminium dans la structure mais cela reste à confirmer. Cependant, aucun oxygène Al-O-Al n'est observé sur les spectres MQMAS ^{17}O . L'analyse des calculs DFT-GIPAW, discutée par la suite, pourront nous aider à déterminer si ces oxygènes sont résolus sur un spectre MQMAS ^{17}O . De plus, il a été démontré que les expériences REDOR entre des noyaux quadripolaires ne peuvent pas résulter à une courbe REDOR tendant vers 1 en appliquant des impulsions totalement sélectives [155], [156]. L'ensemble de ces résultats et de ces hypothèses sont donc à prendre avec précaution.

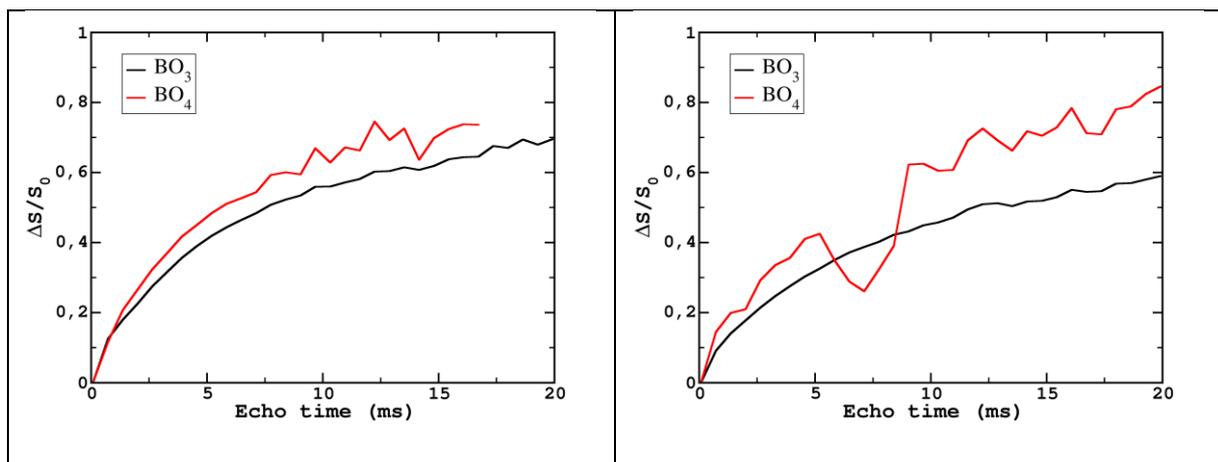


Figure IV-17 : courbes REDOR $^{11}\text{B}\{^{17}\text{O}\}$ des verres LaBaI15 (a) et LaBaI55 (b)

IV.2.2.d. REDOR $^{17}\text{O}\{^{11}\text{B}\}$

Les courbes REDOR $^{17}\text{O}\{^{11}\text{B}\}$ (Figure IV-18) montrent peu de différence dans la proximité spatiale BO et NBO. Il semble que les deux coordinations de l'oxygène sont à proximité de l'ensemble des bores pour les faibles teneurs en aluminium. Pour les fortes teneurs en aluminium la courbe REDOR des BO est très semblable à celle du verre LaBaI15. Les NBO semblent eux voir peu de bore, ce qui peut être expliqué par la faible proportion en NBO et que ceux-ci peuvent être localisés principalement sur une espèce en particulier, mais ces expériences ne permettent pas de la déterminer. Cependant le fait que les oxygènes

semblent être à proximité de tous les bores est en contradiction avec les expériences REDOR $^{11}\text{B}\{^{17}\text{O}\}$ discutées précédemment et signifie peut-être une efficacité plus faible de cette expérience.

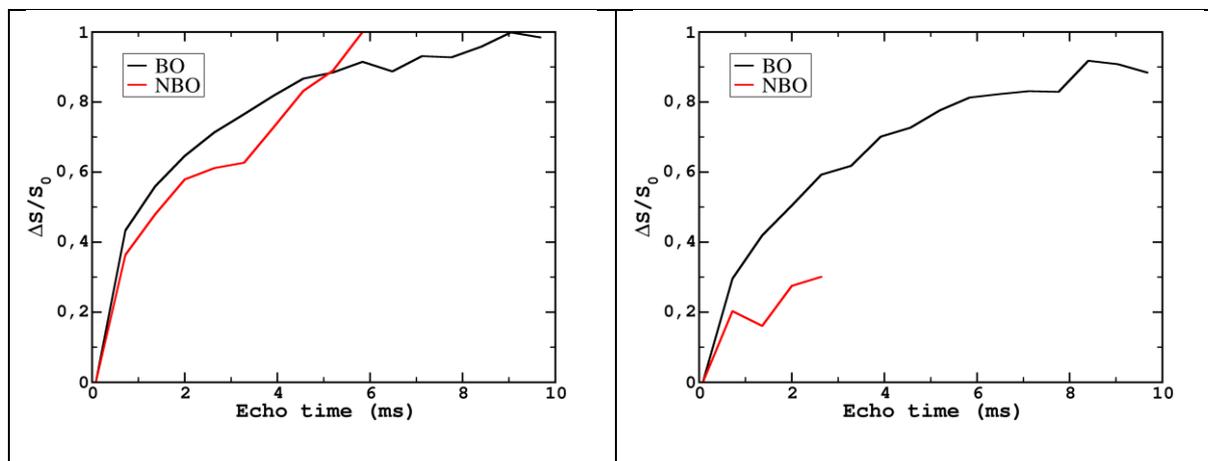


Figure IV-18 : courbe REDOR $^{17}\text{O}\{^{11}\text{B}\}$ des verres LaBa15 (a) et LaBa155 (b)

Pour approfondir les analyses effectuées à partir des spectres REDOR il a été envisagé de faire des expériences sélectives BO ou NBO pour les REDOR ^{17}O et sélectives BO_3 ou BO_4 pour les REDOR ^{11}B . Cependant aucune condition de sélectivité n'a pu être trouvée. Dans aucun cas il n'est possible de créer une impulsion annulant l'une des deux composantes. En effet une impulsion longue à un champ RF faible va provoquer une déformation de raie importante rendant le phasage du spectre impossible. D'autre part il a été envisagé de corréler le temps d'écho à la distance sondée. Pour cela il a été envisagé de faire ces expériences sur des cristaux dont les structures sont connues et donc pour lesquelles on peut identifier clairement des distances de liaisons. Pour cela il est nécessaire d'avoir des phases cristallines pures qui sont difficiles à synthétiser et qui n'ont pas réussi à être obtenues. De ce fait cette idée a été abandonnée pour le moment. Il est également possible de simuler ces courbes REDOR à partir de petite structure à l'aide du logiciel SIMPSON [157] par exemple. Cependant par manque de temps cette piste n'a pas encore été étudiée.

IV.2.2.e. J-HMQC $^{11}\text{B}\{^{17}\text{O}\}$

Nous avons vu précédemment que les informations obtenues à partir des expériences REDOR étaient très vite limitées et qu'elles ne permettent pas de discuter directement de la connectivité chimique. Pour rappel, les cartes J-HMQC permettent de sonder les liaisons chimiques, ici B-O.

Les cartes J-HMQC $^{11}\text{B}\{^{17}\text{O}\}$ sont présentées sur la Figure IV-19. La première observation est que les NBO sont uniquement présents sur les BO_3 pour les deux verres. Cette observation est claire, même si un faible pourcentage de NBO peut être localisé sur les BO_4 (limite de détection), cette proportion sera extrêmement faible puisque le signal est totalement recouvert par le bruit. D'autre part une contribution semble présente sur les deux raies BO_3 à un faible déplacement chimique de l'oxygène. Il pourrait être expliqué par un phasage imparfait de la dimension indirecte du spectre, cependant la similitude obtenue entre les deux spectres laisse penser à une contribution réelle plutôt qu'à un artéfact dû au traitement du spectre. Il est difficile de se positionner sur l'attribution de cette contribution de faible intensité non résolue sur les spectres MAS et non visible sur les spectres MQMAS. On peut émettre l'hypothèse de l'observation des oxygènes tricluster, qui peuvent être présents dans ces verres comme proposé par Brow *et al.* [145]. Le fait que ce site ne soit pas observé par MQMAS peut être expliqué par l'écho effectué qui aura tendance à tuer les signaux de faibles intensités. Il sera intéressant d'étudier ce point à l'aide de simulations GIPAW présentées dans la partie IV.3.2.

La dernière observation possible sur ces spectres est les deux pics BO_4 , à un même déplacement chimique ^{11}B , visible sur les spectres du verre LaBAI55 et que l'on devine sur le spectre du verre LaBAI15. Cela signifie que les BO_4 sont connectés chimiquement à deux oxygènes légèrement différents. Cette différence de déplacement chimique de l'oxygène peut provenir du fait qu'il soit lié ou non à un aluminium et donc caractéristique de liaison $\text{BO}_4\text{-O-Al}$ et $\text{BO}_4\text{-O-BO}_x$.

Les projections de la dimension indirecte (^{17}O) à différent déplacement chimique ^{11}B du verre LaBAI15, représentées sur la Figure IV-20 (a), montrent que la projection totale est totalement similaire au spectre MAS ^{17}O (la même observation est possible pour le verre LaBAI55 et LaBAI7), ce qui signifie que les bores sont liés à tous les oxygènes et donc rejette l'hypothèse d'agglomération d'aluminium faite à partir des spectres REDOR, à moins que les oxygènes O(2Al) aient le même déplacement chimique que les oxygènes O(1B1Al). Ces projections confirment également l'absence de NBO sur les BO_4 et ne permettent pas de mettre deux sites BO_3 en évidence puisque la forme de la projection à 8ppm est identique de celle à 13ppm.

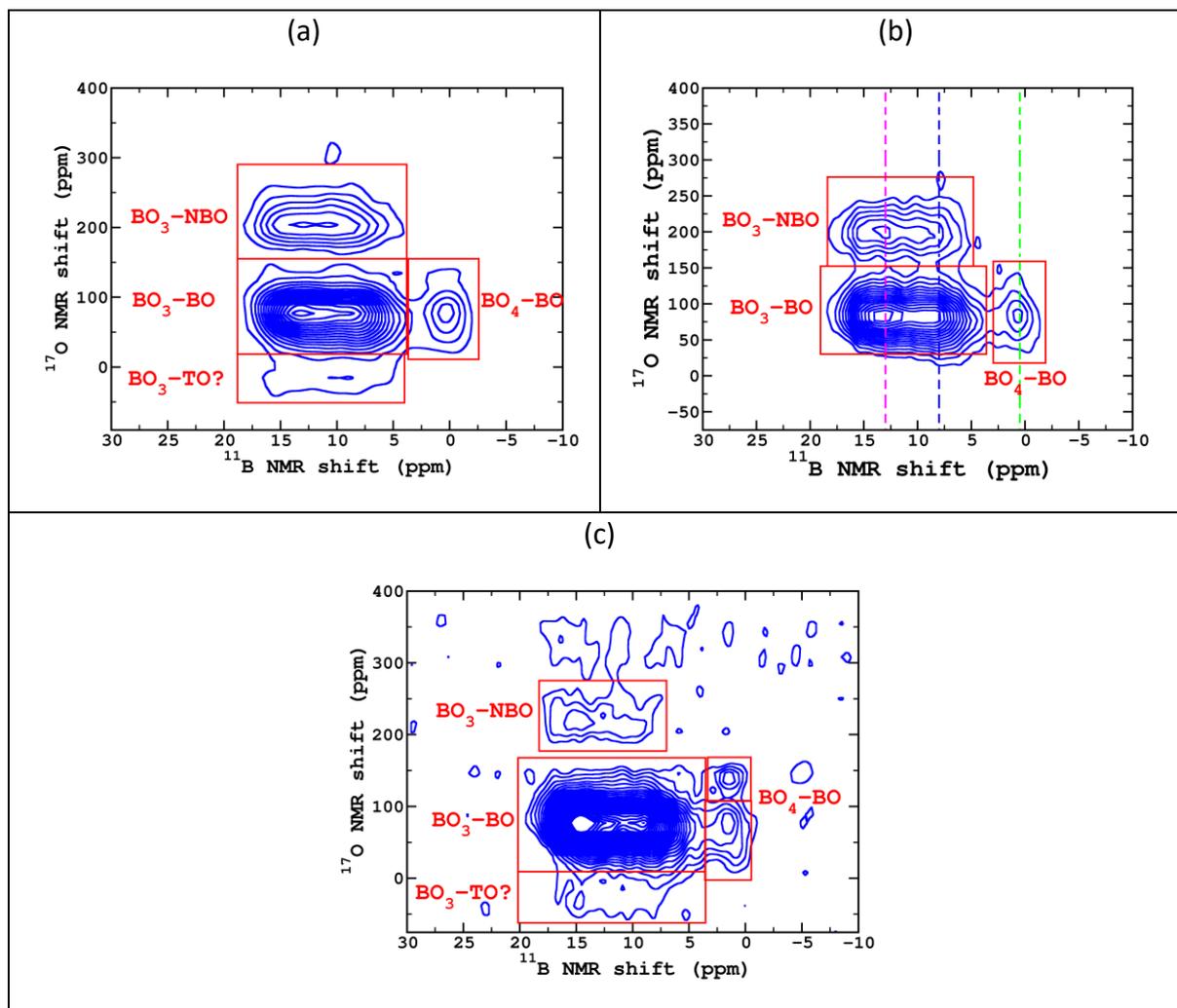


Figure IV-19 : spectres 2D J-HMQC $^{11}\text{B}\{^{17}\text{O}\}$ obtenus à 11.7T avec une vitesse de rotation de 14kHz et un temps de recouplage de 5 ms sur les verres LaBAI7 (a), LaBAI15 (b) et LaBAI55 (c). Les lignes en pointillé illustre les tranches présentées ensuite.

Enfin en comparant les projections obtenues sur tous les verres enrichis (Figure IV-20 (b)), peu de différence peut être notée, à part la diminution de l'intensité du pic NBO due à la diminution de la proportion relative de ce site.

Les projections ^{11}B dans la zone des BO sont représentées sur la Figure IV-21 (a). On remarque que les projections ^{11}B dans la zone des BO sont identiques pour tous les verres. Compte tenu du faible rapport signal/bruit, il est difficile de discuter plus en détails de la forme des raies. Cela est d'autant plus vrai dans la zone des NBO.

La forme de raie du bore dans la zone NBO peut confirmer cette hypothèse car bien que le bruit soit important, on ne semble pas perdre la forme de raie caractéristique d'un η_Q plus grand. Cependant le rapport signal/bruit est mauvais compte tenu dans la faible teneur en NBO.

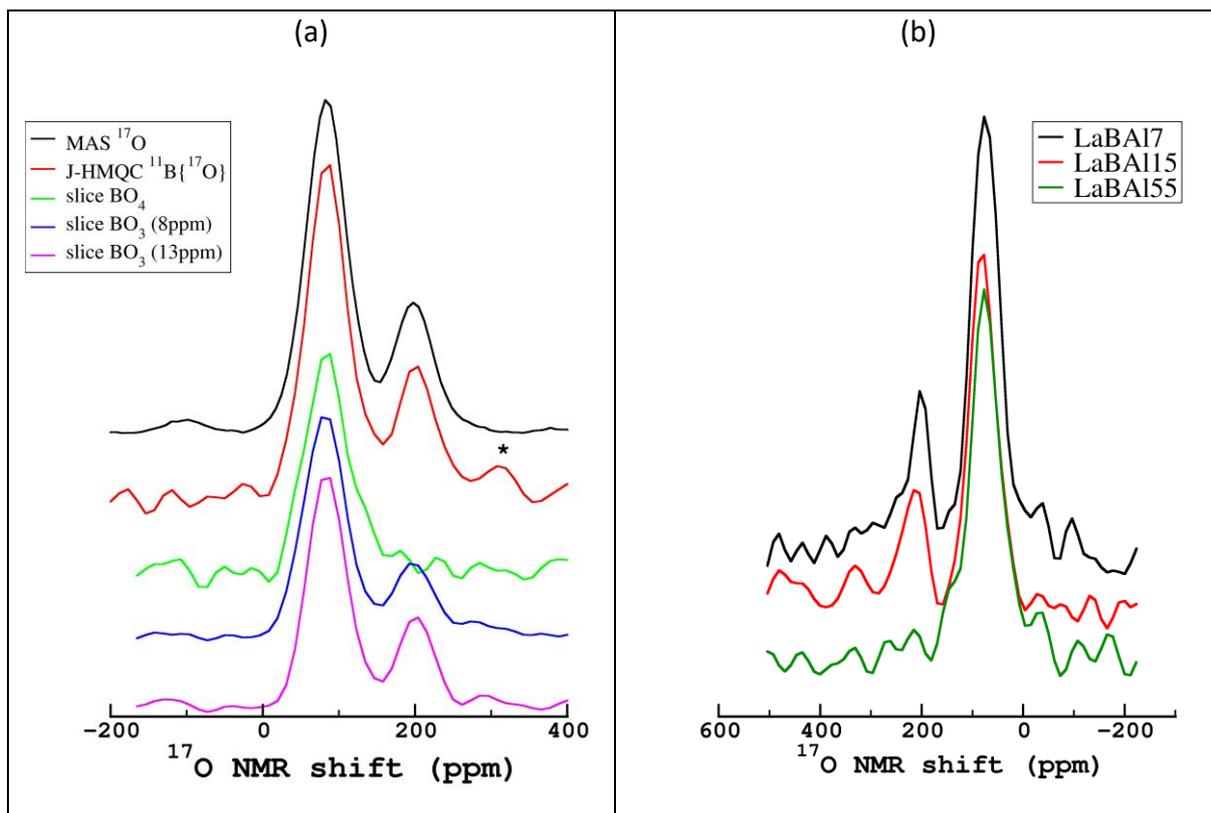


Figure IV-20 : projection dans la dimension indirecte (^{17}O) du verre LaBA15 pour différent déplacement chimique du bore (a) et cette même projection du spectre total pour les différents verres

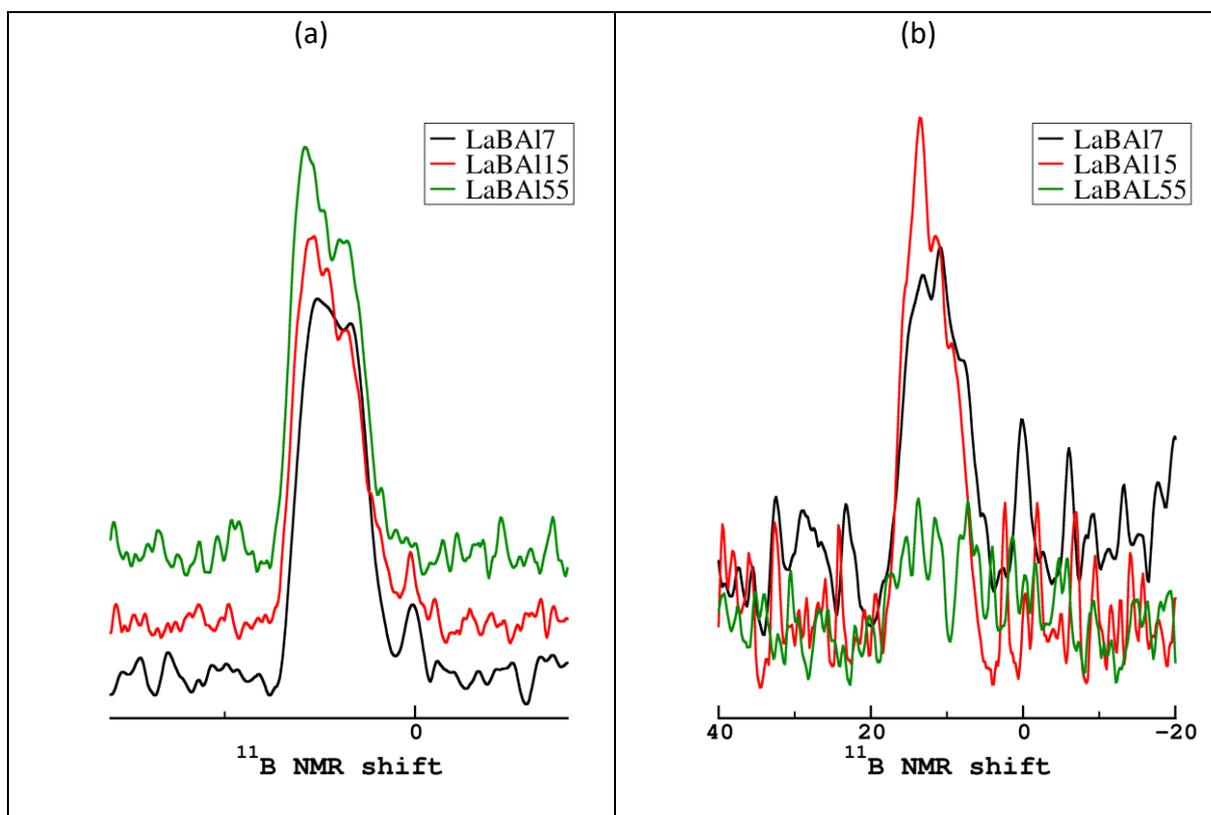


Figure IV-21 : projections de la dimension directe dans la zone des BO (a) et des NBO (b) pour les différents verres

IV.2.2.f. J-HMQC $^{27}\text{Al}\{^{17}\text{O}\}$

Les spectres J-HMQC $^{27}\text{Al}\{^{17}\text{O}\}$ présentés sur la Figure IV-22 montre clairement que les aluminiums ne sont pas porteurs d'oxygène non pontant (dans la limite de détection de la méthode), c'est-à-dire d'oxygène porteur d'une seule liaison covalente. Cela signifie que dans la très grande majorité du temps les NBO sont localisés sur les BO_3 , puisqu'ils ne sont ni sur les BO_4 , ni sur les AlO_x . Il est important de noter que toutes les coordinations de l'aluminium présentent des liaisons chimiques avec des oxygènes pontants, permettant d'affirmer que, dans ces verres, l'aluminium n'a jamais un comportement de pur modificateur de réseau puisqu'il est toujours lié à des BO et donc participe toujours à la formation du réseau. Cette expérience ne permettant pas de comptabiliser le nombre de liaisons mis en jeu dans le signal, on ne peut pas affirmer que les AlO_6 ont six liaisons BO, mais on peut affirmer que les AlO_5 et les AlO_6 participent à part entière dans la formation du réseau vitreux. Cependant, on remarque que les AlO_6 sont principalement liés à des oxygènes avec un déplacement chimique plus important, pouvant traduire une augmentation de la longueur de liaisons Al-O. De plus, la raie est très large et déborde légèrement dans la zone des NBO, ce qui peut traduire des liaisons Al-BO avec une distance très importante, provoquant un oxygène « intermédiaire » entre BO et NBO.

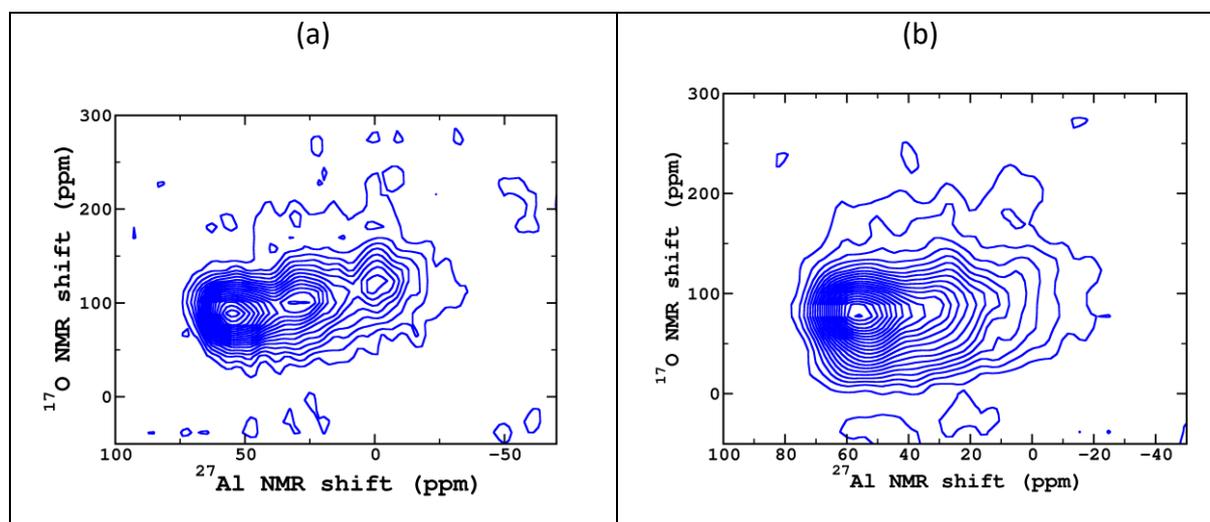


Figure IV-22 : spectres 2D J-HMQC $^{27}\text{Al}\{^{17}\text{O}\}$ obtenus à 11.7T avec une vitesse de rotation de 14kHz et avec un temps de recouplage de 5 ms sur les verres LaBAI15 (a) et LaBAI60 (b)

Les projections de la dimension indirecte (^{17}O) du verre LaBAI15 sont représentées sur la Figure IV-23. En représentant les projections des tranches des différents AlO_x , il est mis en évidence que chaque coordination de l'aluminium n'est pas connecté chimiquement exactement aux mêmes oxygènes. En effet plus la coordination de l'aluminium est

importante, plus le déplacement chimique de l'oxygène sera grand. De plus ces projections confirment que les aluminiums sont principalement liés à des BO et qu'une infime proportion de NBO peut être observée sur les AlO_6 , mais dont l'intensité est comparable à celle du bruit.

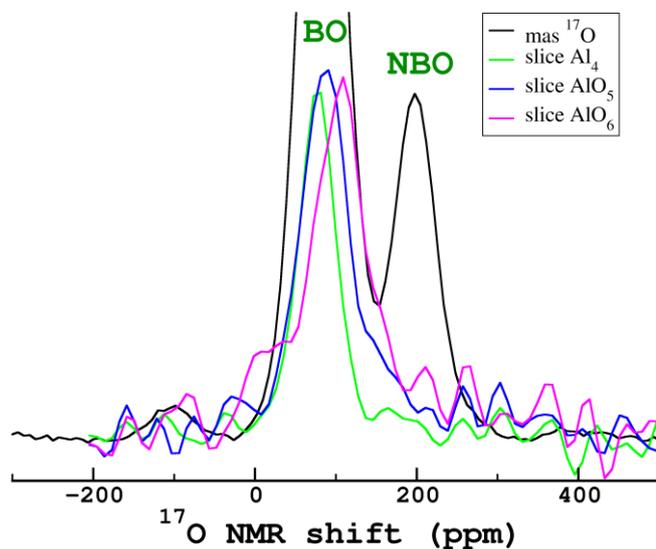


Figure IV-23 : projection de la dimension indirecte (^{17}O) du spectre J-HMQC $^{27}\text{Al}\{^{17}\text{O}\}$ des tranches des AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 du verre LaBAI15.

IV.2.2.g. J-HMQC $^{11}\text{B}\{^{27}\text{Al}\}$

Bien qu'il soit possible d'obtenir des spectres J-HMQC $^{27}\text{Al}\{^{11}\text{B}\}$ sur ces verres (Figure IV-24), ces expériences restent complexes car le couplage J (second voisins) est beaucoup plus faible et donc le temps de recouplage est beaucoup plus long (temps d'écho important conduisant à une atténuation forte du signal). C'est pourquoi cette expérience n'est possible qu'avec l'observation ^{27}Al car le T_2 de l'aluminium est plus long que celui du ^{11}B (estimé à partir des expériences REDOR). A cause d'une troncature du signal dans la dimension indirecte, la résolution de celle-ci est médiocre, empêchant d'obtenir le maximum d'information de ces spectres. Néanmoins, on peut tout de même observer que toutes les coordinations de l'aluminium sont liées à des atomes de bores en moyenne identiques, avec un déplacement chimique isotrope de 10ppm.

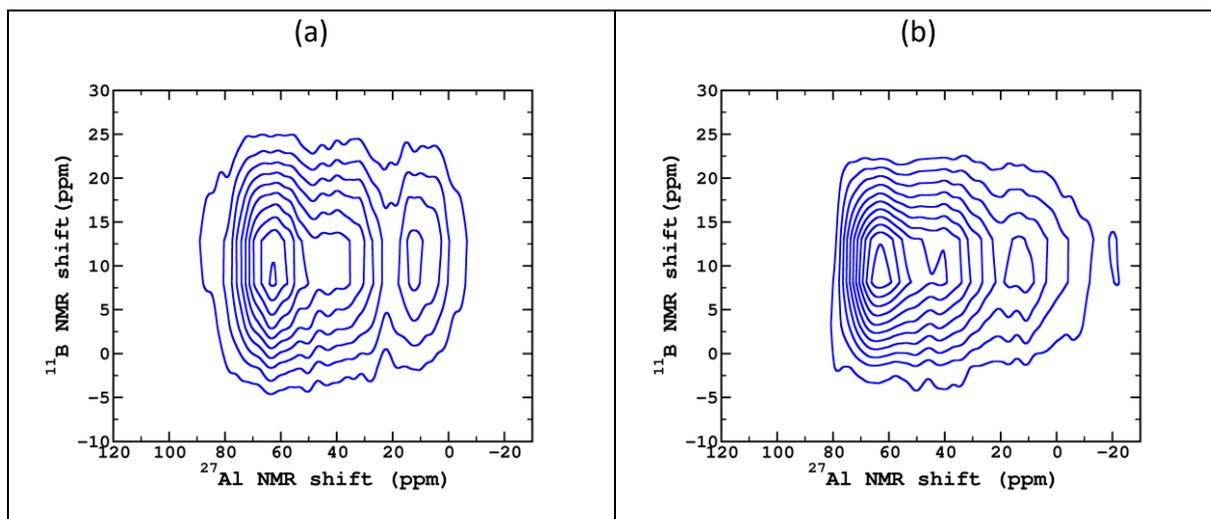


Figure IV-24 : spectres J-HMQC $^{27}\text{Al}\{^{11}\text{B}\}$ acquis à 11.7T avec une vitesse de rotation de 14kHz et un temps de recouplage de 10 ms du verre LaBaI15 (a) et LaBaI35(b)

IV.2.3. Discussion sur le nombre de liaisons de l'aluminium en fonction de sa coordinence.

Les expériences RMN avancées, notamment J-HMQC, permettent de conclure que les aluminiums participent à part entière à la création de réseau vitreux en formant de liaisons covalentes Al-O-B (et peut être Al-O-Al). Néanmoins ces expériences ne permettent pas de définir le nombre de liaisons covalentes sur l'aluminium. Cependant, grâce à la richesse de la RMN sur les verres en oxygène-17, les proportions relatives de chaque espèce présente dans le verre sont connues. De ce fait, par une équation à deux inconnues (56), il est possible d'exprimer le nombre de liaisons sur l'aluminium 5 et 6.

$$n(\text{BO}) = \frac{4}{2} \times n(\text{BO}_4) + \frac{3}{2} \times n(\text{BO}_3[0\text{NBO}]) + \frac{2}{2} \times n(\text{BO}_3[1\text{NBO}]) \quad (56)$$

$$+ \frac{4}{2} \times n(\text{AlO}_4) + \frac{x}{2} \times n(\text{AlO}_5) + \frac{y}{2} \times n(\text{AlO}_6)$$

Cette équation est basée sur plusieurs hypothèses. Premièrement l'ensemble des oxygènes non pontants est localisé sur les BO_3 et uniquement un seul NBO est présent par BO_3 . On ne considère pas la –probable - présence d'oxygène tricluster. Les AlO_4 se comporte purement en formateur de réseau et finalement on estime que la structure ne change que peu et donc que l'on peut considérer le nombre de liaisons porté par un AlO_5 et un AlO_6 constant entre deux compositions. Ce dernier point est l'hypothèse la moins probable

puisque le système d'équations à deux inconnues créé en combinant les verres LaBAI7 et LaBAI15 ne donne pas de solution (du moins avec un sens physique). Il en est de même pour la combinaison LaBAI15 et LaBAI35. Au contraire, les deux verres LaBAI35 et LaBAI55, qui semblent plus proche d'un point de vue structural par RMN, permettent de solutionner le couple d'équations pour une valeur de $x=2.77$ et $y=2.12$, ce qui signifie qu'en moyenne un AlO_5 est porteur de 2.77 BO et un AlO_6 de 2.12 BO. On peut donc imaginer ces unités comme ayant 2 à 3 liaisons participant à la formation du réseau et 2 ou 3 liaisons étant plutôt des liaisons compensatrices de charges.

Pour avoir une idée de la connectivité des unités AlO_5 et AlO_6 dans les autres verres plus pauvres en Al_2O_3 , il est possible de faire l'hypothèse que le nombre de liaisons pontantes sur les AlO_5 et les AlO_6 sont égales. Par cette méthode on trouve un nombre de BO moyen égale à 2.88 pour LaBAI15 mais la solution trouvée pour LaBAI7 n'a pas de sens physique (18.7). On peut donc affirmer que les hypothèses faites sont trop imprécises pour pouvoir estimer un nombre de liaisons correctes sur ce verre ou que la composition réelle du verre est trop éloignée de celle ciblée.

Par ailleurs on observe une tendance à une diminution du nombre de liaison BO sur les AlO_5 et AlO_6 plus la teneur en aluminium est importante, ce qui peut signifier que le rôle de celui-ci varie en fonction de la composition.

IV.2.4. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman de la série de verres ont été enregistrés en collaboration avec O. Majérus. Ces expériences ont été réalisées car il a été montré que le Raman est une technique de choix afin de détecter des unités superstructurales dans des systèmes boratés [103], [105], [141], [158], [159]. Comme le montre la Figure IV-25, les spectres sont cependant très difficiles à interpréter compte tenu de la très large superposition des différentes raies. Afin de discuter de l'évolution des bandes caractéristiques, les attributions utilisées sont celles publiées par Brow *et al.* [145]. Les vibrations des liaisons aluminium ne seront pas particulièrement discutées car il est difficile de différencier les bandes B-O et Al-O.

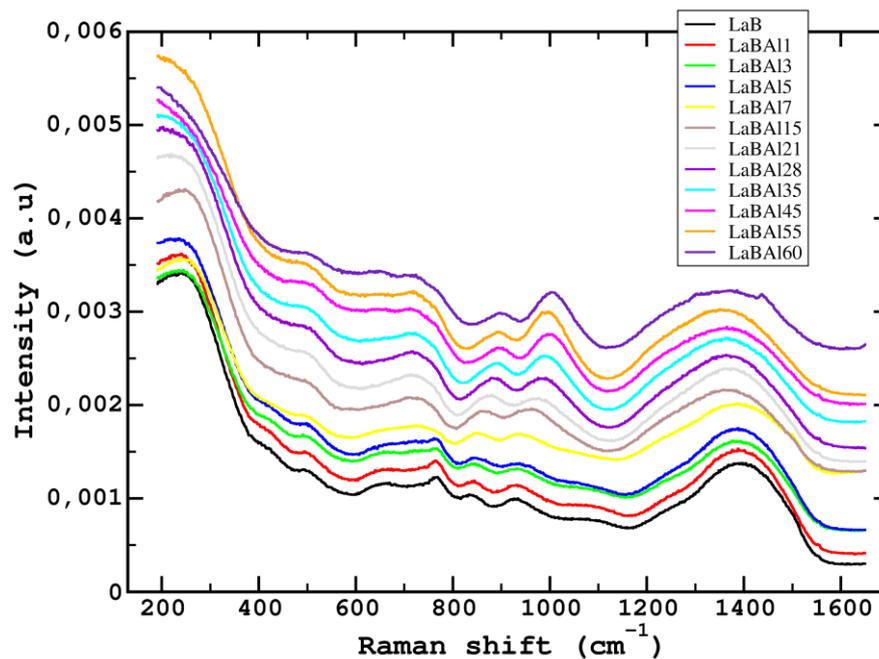


Figure IV-25: spectre Raman de verres LaBAIx

La raie la plus facilement identifiable est celle des vibrations des liaisons La-O entre 200 et 300 cm^{-1} . Cette raie se déplace et s'élargie avec l'augmentation de la teneur en aluminium dans le verre, traduisant une modification de la liaison La-O.

Dans la gamme 600-650 cm^{-1} se trouve la bande des anneaux métaborates (BO_3 avec 1NBO). Sur l'ensemble des spectres cette bande est présente mais il est difficile de discuter de l'intensité car des bandes adjacentes semblent apparaître, rendant difficile son observation. Néanmoins cette bande est une première preuve de la présence d'unités superstructurales au sein du réseau vitreux. Une autre bande caractéristique d'anneaux est celle entre 1075-1150 cm^{-1} attribuée aux anneaux diborates. Une bande de faible intensité est observée sur les spectres Raman des verres avec une faible teneur en aluminium. La disparition de cette bande est due à la diminution de la proportion relative des BO_4 avec l'ajout de l'aluminium. La bande entre 750 et 780 cm^{-1} est également attribuée aux vibrations de BO_4 dans des anneaux. Cette bande est fine et son intensité semble évoluer de manière identique à celle de la bande précédemment discutée. Cela confirme donc la présence des anneaux dans la structure de cette famille de verre.

La bande autour de 930 cm^{-1} est souvent attribuée à des unités orthoborates (BO_3^{3-}) caractéristique d'un réseau fortement dépolymérisé. Cela peut être le cas et peut confirmer

la présence de telles unités puisque cette raie est présente uniquement pour les faibles teneurs en aluminium, là où la proportion de NBO est la plus importante, comme le N_4 . De plus comme il a été montré dans la partie précédente, les NBO sont presque totalement localisés sur les BO_3 , favorisant un grand nombre de NBO par BO_3 . Les bandes à 840 et 1235 cm^{-1} (celle à 1235 cm^{-1} est plus difficile à interpréter) sont attribuées à des groupements pyroborates (BO_3 porteur de 2NBO). Les deux bandes ont des comportements similaires et leurs intensités sont croissantes avec la teneur en aluminium dans le verre. Cela est en adéquation avec la disparition de la bande des orthoborates. En effet lorsqu'un oxygène des orthoborates devient BO, ces unités deviennent de pyroborates. Dans la même logique une bande large apparaît pour les fortes teneurs en aluminium autour de 700-730 cm^{-1} pouvant être attribuées à des chaînes métaborates.

Les spectres Raman permettent donc de mettre en évidence la présence d'unités superstructurales ainsi que la présence d'unités boratées très dépolymérisées. Cependant il se pose la question de la quantification de chaque espèce qui est difficile à appréhender par cette technique. De plus il est également compliqué de différencier les vibrations des liaisons de l'aluminium ne permettant pas de conclure sur leur appartenance ou non à des unités superstructurales. Il est indéniable que des informations plus complètes peuvent être obtenues par cette méthode mais nécessitant d'y consacrer un temps non négligeable, ce qui n'a pas été fait durant cette thèse. De plus il serait intéressant de simuler certains modes de vibration à partir de nos modèles structuraux, mais cela nécessite également une étude détaillée pour pouvoir ce faire.

IV.3. Simulations par dynamique moléculaire

Compte tenu de la difficulté à interpréter les données RMN ainsi que de conclure sur la structure des verres d'aluminoborates de lanthane, des modélisations par dynamique moléculaire classique et ab-initio ont été réalisées. Ces simulations ont été réalisées uniquement sur le verre LaBA15 puisque ce fut le premier verre enrichi en oxygène-17 synthétisé et donc le premier pour lequel nous avons eu le plus grand nombre d'informations à comparer et d'hypothèses à valider ou non.

IV.3.1. Structure des modèles obtenus

IV.3.1.a. Spéciations des atomes

Les simulations par CMD ont été réalisées sur deux tailles de boîtes différentes : une de 475 atomes, afin d'obtenir un point de départ pour l'aiMD avec un nombre d'atomes pas trop élevé pour une problématique de coût de calcul, et une autre de 690 atomes (nous sommes limités à cette taille afin de pouvoir effectuer des optimisations de géométrie DFT ainsi que des calculs GIPAW en utilisant un temps de calcul raisonnable). La Figure IV-26 compare les proportions relatives de chaque espèce sur la trajectoire à 300K pour les deux tailles de boîtes de simulation avec les données expérimentales obtenues par RMN.

Bien que des faibles différences soient observées, la taille de la boîte de simulation ne semble pas affecter de manière importante la proportion relative de chaque spéciation. Cette distinction peut venir de la différence de statistique entre les deux séries de modèles. En effet une seule structure de 475 atomes a été modélisée par aiMD alors que deux de 690 atomes ont été utilisées pour analyser les modèles CMD.

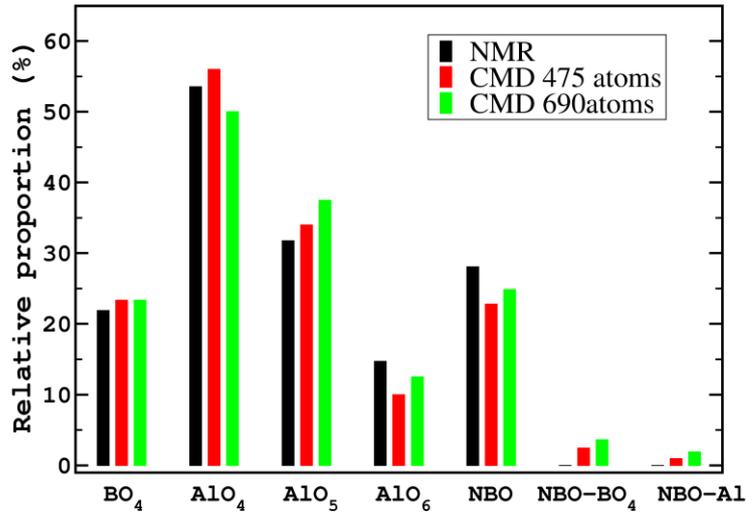


Figure IV-26 : comparaison de la spéciation des atomes dans les boites de simulation obtenues par CMD de 475 et 690 atomes

Nous avons observé que les charges ponctuelles influencent fortement les résultats, la comparaison de deux modèles simulés avec deux jeux de charges différents est donnée sur la Figure IV-27.

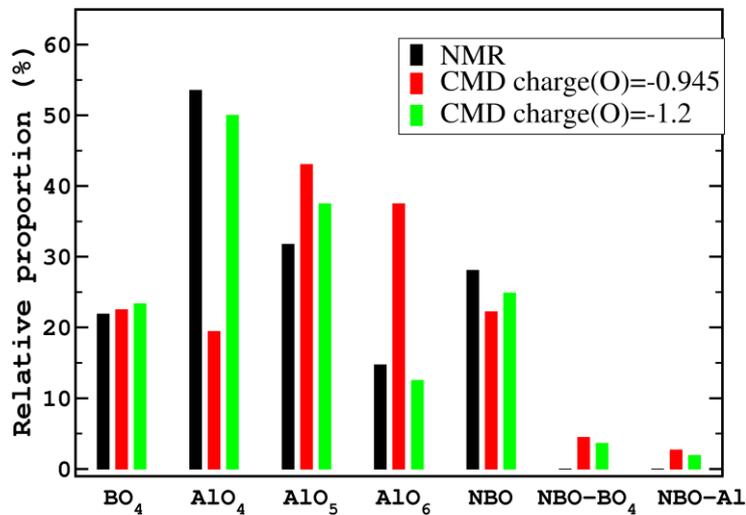


Figure IV-27 : comparaison de la spéciation des atomes dans les boites de simulation obtenues par CMD pour différentes valeurs de la charge locale. Une charge de -0.945 sur l'oxygène signifie une charge de +1.4175 sur les cations, de même, une charge de -1.2 sur l'oxygène signifie une charge de +1.8 sur les cations.

Une charge de +1.8 sur le bore, le lanthane et l'aluminium et -1.2 sur l'oxygène amènent des résultats de meilleure qualité, surtout pour la spéciation de l'aluminium.

Des modèles aiMD ont été également créés avec le logiciel CPMD [160] en utilisant des pseudo-potentiels de Vanderbilt [161] dans l'optique de mieux reproduire les interactions du lanthane. Malheureusement ces pseudo-potentiels ne permettant pas de travailler dans l'ensemble NPT, les résultats obtenus sont de faibles qualités à cause de la pression importante imposée au système à haute température. Une alternative aurait été d'optimiser la taille de la cellule à haute température par une autre méthode, mais les résultats obtenus grâce au code CP2K utilisé par la suite étant de bonne qualité, ce point a été abandonné. Ce sont les modèles aiMD présentés à la suite.

La Figure IV-28 compare la proportion relative de la spéciation de chaque atome entre les données expérimentales obtenues par RMN et les données extraites de modèles CMD et aiMD. Comme pour le cas des verres de borates de sodium, la dynamique moléculaire classique permet d'obtenir des structures avec des spéciations mieux reproduites que les modèles aiMD. En effet, le N_4 est parfaitement reproduit en CMD alors qu'il est sous-estimé par aiMD, ce qui peut être expliqué par la vitesse de trempe. De même le $\%AlO_4$ est surestimé mais les ordres de grandeurs entre chaque coordination de l'aluminium sont tout de même conservés ce qui peut laisser penser que le rôle de l'aluminium dans la structure est tout de même bien pris en compte. Les deux méthodes permettent de reproduire le bon pourcentage de NBO ce qui signifie que l'aiMD va favoriser de manière trop importante la compensation de charge de l' AlO_4 au détriment des BO_4 (différence d'environ 10%). Cela met en évidence que la proportion des AlO_5 et AlO_6 ne semble pas influencer sur le pourcentage de NBO. Les structures obtenues par DM confirment également qu'un très faible pourcentage de NBO est localisé sur les aluminiums et sur les BO_4 .

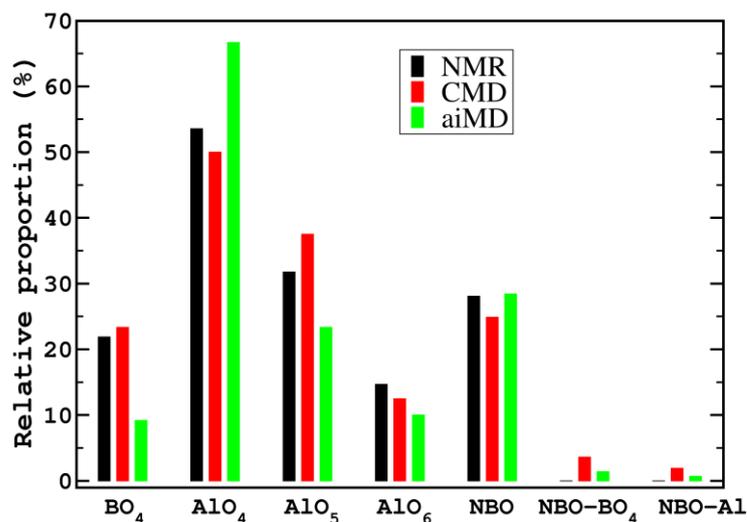


Figure IV-28 : comparaison de la proportion relative de chaque spéciation entre l'expérience (RMN) les modèles CMD et aiMD

IV.3.1.b. Unités superstructurales

Les structures obtenues par les deux différentes méthodes se distinguent plus particulièrement par le nombre d'unités superstructurales qu'elles contiennent (Figure IV-29). En effet, comme pour les verres de borates de sodium, les modèles aiMD ont tendance à contenir davantage d'anneaux dans leurs structures. Cependant dans ce système on remarque que les modèles CMD contiennent une proportion non négligeable d'anneaux (environ 10% en oxygène) très clairement favorisée par les aluminiums qui se situent en grande partie (~40%) dans des anneaux. Cette tendance des atomes d'aluminium à s'insérer dans des unités superstructurales se retrouve également dans les modèles aiMD. Cela peut être expliqué par le fait que les aluminiums sont porteurs, en moyenne de plus de liaisons avec un oxygène, favorisant alors la création d'anneaux. Cependant cette observation est à nuancer puisqu'il est difficile de savoir si les liaisons mis en jeu dans ces anneaux sont réellement des liaisons covalentes, et donc si un anneau est réellement formé. Une étude sur l'impact du rayon de coupure Al-O est envisagée pour confirmer la présence d'anneau. Néanmoins, par aiMD les pourcentages des atomes de bores au sein d'anneaux à 6 restent importants (environ 30%), une valeur plus importante que par CMD (<10%). L'aiMD favorise donc également la formation d'anneaux dans ce système.

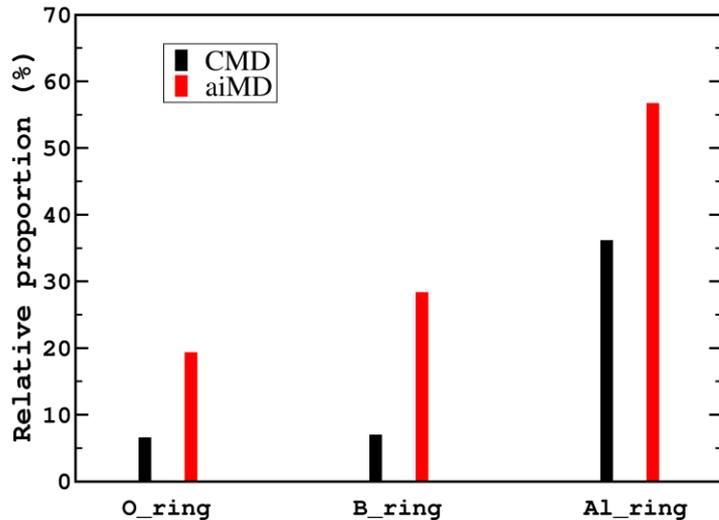


Figure IV-29 : proportion relative d'atomes insérés dans des anneaux à 6 dans les structures CMD (690 atomes) et aiMD

Une étude plus détaillée de la composition des anneaux ne nous a pas apporté des résultats exploitables. En effet, la diversité de composition et de structure des anneaux que l'on retrouve dans ces structures est très importante et presque toutes les possibilités sont présentes. De plus, chaque atome peut potentiellement appartenir à plusieurs anneaux (comme le BO_4 du pentaborate), ce qui augmente considérablement le nombre de possibilités puisque les aluminiums se retrouvent très souvent dans ce cas (surtout les AlO_6). De ce fait, il est compliqué de discuter plus en détails de la nature des unités superstructurales car une dizaine d'espèces d'anneaux différents sont présentes dans les structures en ne considérant que la nature des atomes et non le nombre d'anneaux dans lequel ils évoluent et ce nombre monte à une vingtaine en le considérant. Des exemples de ces unités superstructurales sont donnés sur la Figure IV-30).

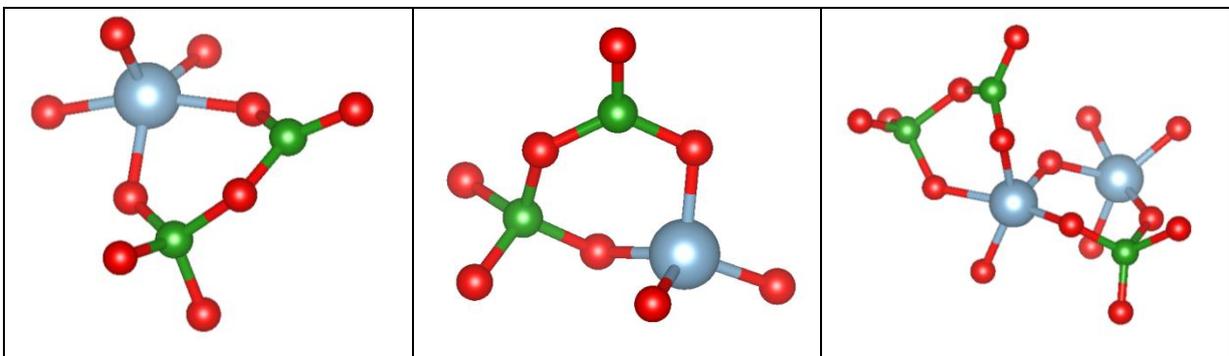


Figure IV-30 : exemple d'unités superstructurales présentes dans le modèle aiMD. Les sphères vertes sont les atomes de bores, les bleues sont les aluminiums et les rouges les oxygènes.

IV.3.1.c. Connectivités des atomes

La Figure IV-31 (a) illustre le nombre des différentes liaisons T-O-T par rapport au nombre de liaisons total. Peu de différence entre les deux méthodes peut être notée, ce qui signifie que l'aluminium est bien incorporé au réseau vitreux dans les deux cas. On peut tout de même noter une petite quantité de liaisons Al-O-Al (~10%) qui suggère l'éventuelle présence de zone riche en aluminium dans la structure. On peut tout de même noter que le nombre de liaisons B-O-Al est légèrement supérieur dans les modèles aiMD, pouvant provenir du fait que ces structures contiennent moins de BO_4 et donc que des liaisons B-O-Al (i.e. BO_3-O-Al) sont plus favorisées du fait de la charge négative portée par les unités AlO_4 et BO_4 .

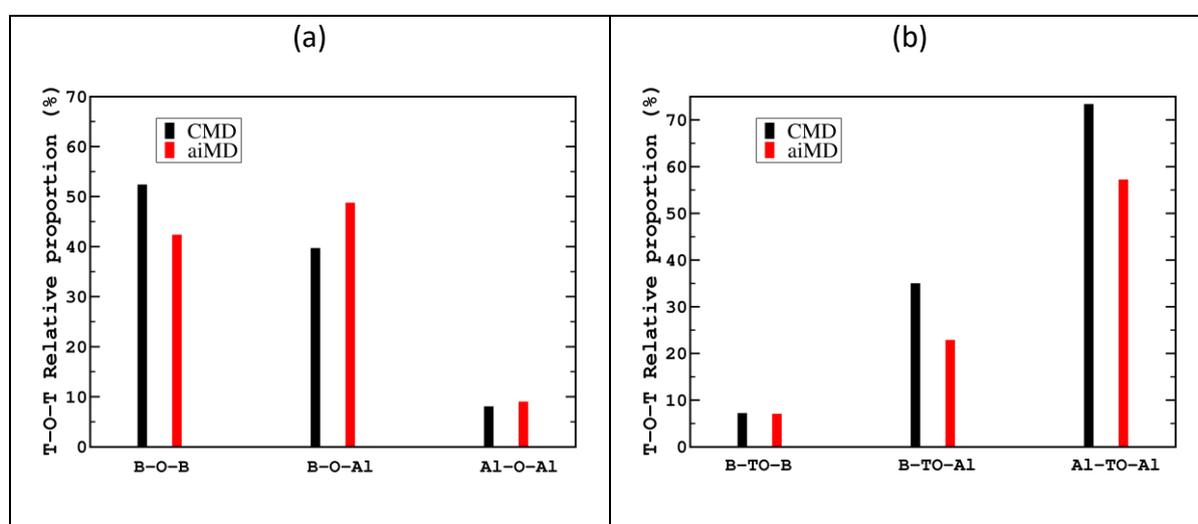


Figure IV-31: comparaison de la proportion de liaison T-O-T (où T=B,Al) entre les modèles CMD (690) et aiMD (a) ; Comparaison du pourcentage de liaisons T-TO-T (TO= oxygène tricluster) par rapport au nombre de liaisons T-O-T totale

En distinguant les liaisons mettant en jeu un oxygène tricluster (TO) sur la Figure IV-31 (b), on remarque que la majorité des liaisons Al-O-Al sont des liaisons Al-TO-Al. De même, une part non négligeable des liaisons B-O-Al sont aussi des liaisons B-TO-Al, à la différence des liaisons B-O-B qui contiennent que très peu d'oxygène tricluster. Cela met en évidence que les oxygènes tricluster sont fortement favorisés par l'aluminium dans le réseau vitreux et peut traduire le fait que cet atome a des liaisons covalentes faibles, voire ioniques, avec l'oxygène, caractéristique de son double rôle dans le réseau vitreux.

Compte tenu de l'ambiguïté du rôle de l'aluminium, la distribution de chaque distance Al-O des unités AlO_x a été étudiée et est représentée sur la Figure IV-32. Premièrement, les distances Al-O sont semblables pour les deux méthodes de modélisation.

Cela n'est pas surprenant puisque l'on a vu précédemment que la CMD était une technique permettant de reproduire correctement l'ordre à courte distance. De plus, plus la coordination de l'aluminium est grande, plus la longueur moyenne de la distance Al-O l'est également. Dans chaque cas on observe que les trois premières distances Al-O semblent comparables, avec une distance moyenne proche et une largeur de distribution du même ordre de grandeur. Cependant pour les autres liaisons, la distance moyenne s'allonge légèrement et surtout la distribution s'élargie de manière non négligeable.

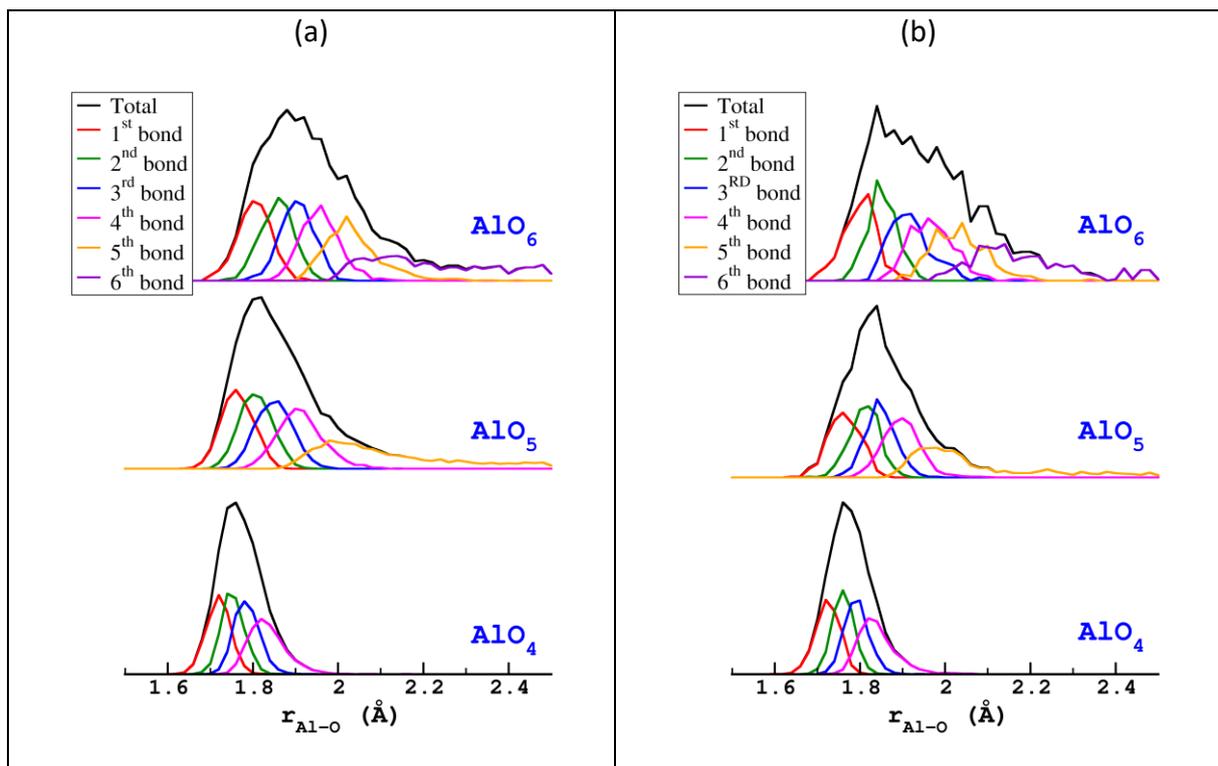


Figure IV-32 : détails des distributions de distances AlO_x calculées à partir des modèles CMD (a) et aiMD (b)

Afin de mettre en évidence ce dernier point, la Figure IV-33 représente la déviation standard de chaque liaison pour chaque coordination de l'aluminium. Il est clairement mis en évidence que les trois premières liaisons des aluminiums 4 et 5 ont des déviations standards faibles et très proches, ce qui laisse penser à une liaison covalente Al-O participant à part entière dans la formation du réseau vitreux. Il est également très clair que la plus longue distance des $AlO_{5,6}$ a une distribution beaucoup plus grande traduisant une liaison ionique, compensatrice de charge d'un oxygène. Pour les liaisons intermédiaires, l'augmentation de la distribution de la distance traduit un affaiblissement de la liaison sans pour autant pouvoir affirmer qu'elle ne participe plus à la formation du réseau vitreux. Cette observation signifie que l'hypothèse faite dans la partie précédente est simpliste et que

finalement chaque aluminium a trois à quatre liaisons Al-O covalentes et les autres plutôt ioniques. Le calcul de la partie précédente sous-estime ce nombre de liaisons car les oxygènes tricluster, ne pouvant être résolus expérimentalement, n'ont pas été pris en compte. De plus, on imagine que des liaisons mettant en jeu des oxygènes tricluster sont moins covalentes que des liaisons BO, ce qui est en adéquation avec les observations ci-dessus.

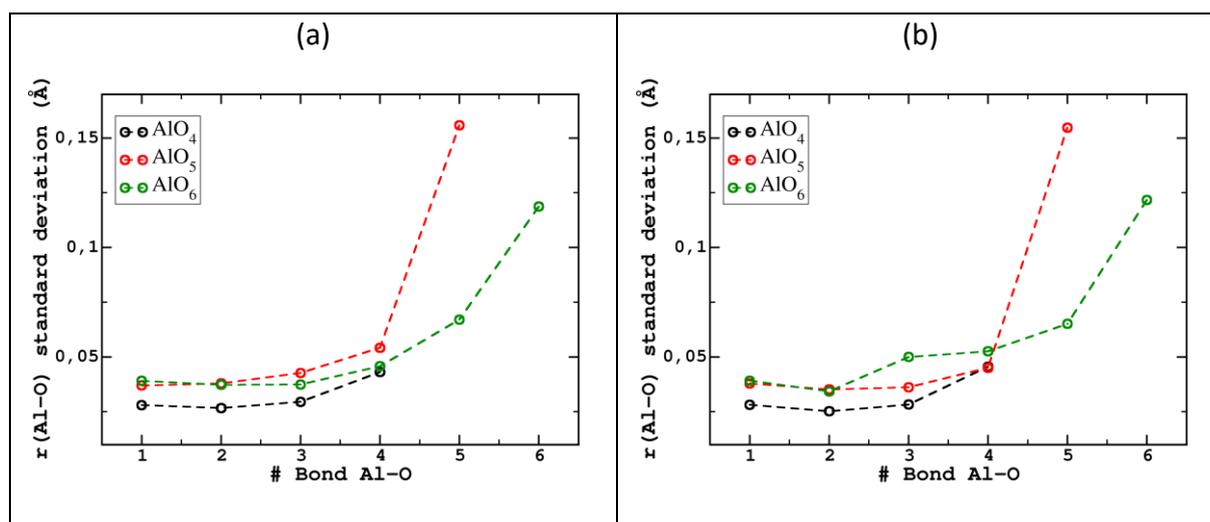


Figure IV-33 : déviation standard de la longueur de liaison Al-O en distinguant les n liaisons (n=4,5,6) pour les modèles CMD (a) et aiMD (b)

IV.3.1.d. Diffusions des neutrons

Des expériences de diffusions de neutrons ayant été réalisées sur ce verre, il est possible de comparer les données expérimentales avec les données calculées à partir des boîtes de simulation selon le protocole expliqué dans la partie II.3.2. La Figure IV-34 compare le facteur de structure et la fonction de distribution radiale entre l'expérience, les modèles CMD et aiMD. Les deux méthodes de simulations permettent de reproduire de manière correcte l'ordre à courte de distance, par contre il est montré que l'aiMD, bien que cela ne soit pas parfait, reproduit de manière plus précise l'ordre à moyenne distance. Puisque l'on a vu précédemment que les structures aiMD contenait une proportion supérieure d'anneaux, cela peut signifier que ces anneaux sont présents expérimentalement dans des proportions non négligeables. Nous verrons dans la partie IV.3.2 l'impact de ces anneaux sur les paramètres RMN.

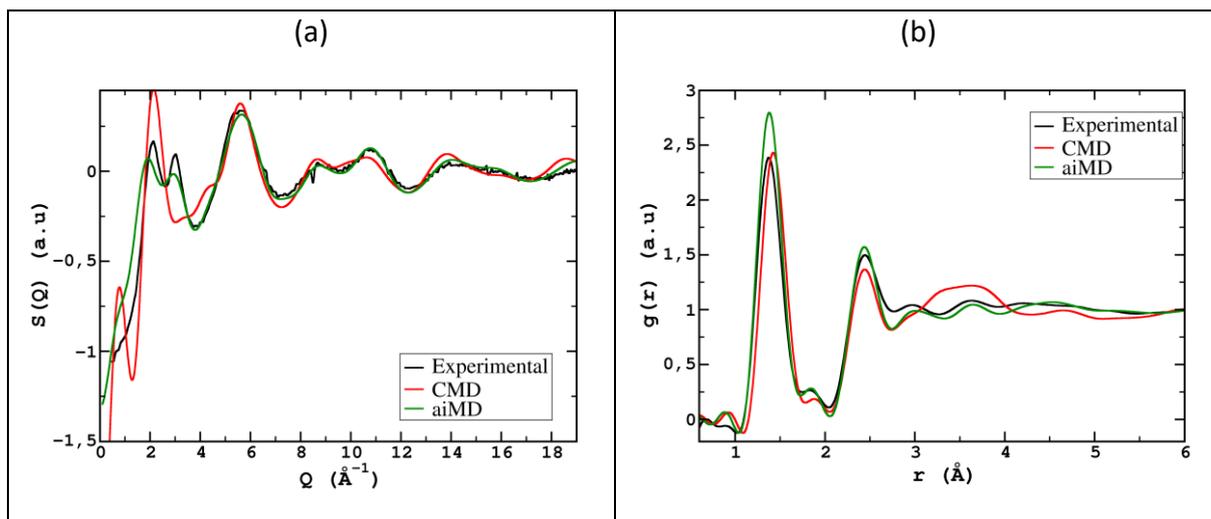


Figure IV-34 : comparaison des $S(Q)$ (a) et $g(r)$ (b) entre les données expérimentales et les données simulées à partir des modèles CMD et aiMD du verre LaBAI15

La Figure IV-35 détaille la fonction de distribution radiale en fonction de distribution de paires. Cela met en évidence que les liaisons Al-O sont plus grandes que les liaisons B-O et contribuent de manière moindre à la fonction $g(r)$. De même, les longueurs de liaisons O-O, La-O et B-B se situent sensiblement à la même distance, rendant leurs résolutions difficiles expérimentalement. Pour les distances supérieures à 3 Å la fonction de distribution radiale est une somme de contribution de chaque paire et aucune information ne semble pouvoir être extraite aisément.

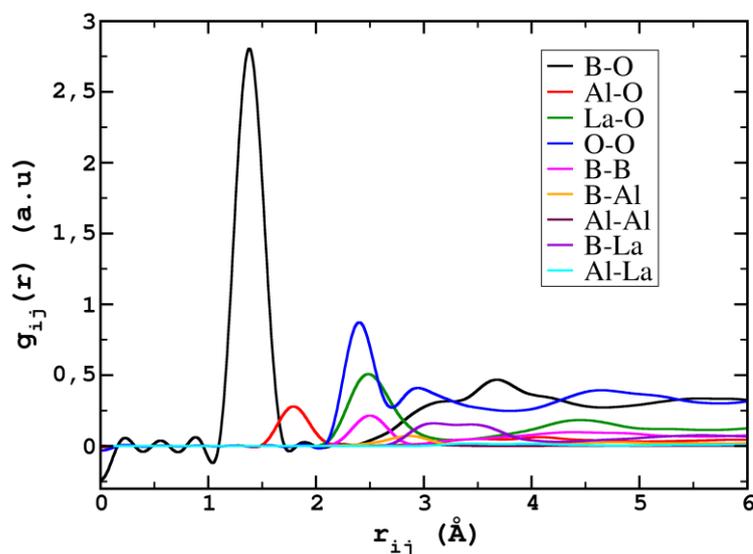


Figure IV-35 : détails de la fonction de la distribution radiale totale calculée à partir des modèles aiMD

Le Tableau IV-2 résume les distances moyennes des liaisons T-O mesurées dans les modèles aiMD et les modèles CMD.

| Distances (Å) | CMD | aiMD |
|---------------|---------------|---------------|
| B[t3]-O | 1.412 (0.024) | 1.382 (0.029) |
| B[t2]-O | 1.417 (0.024) | 1.386 (0.033) |
| B[t1]-O | 1.418 (0.021) | 1.390 (0.038) |
| B[q4]-O | 1.506 (0.069) | 1.488 (0.052) |
| B[q3]-O | 1.507 (0.069) | 1.493 (0.054) |
| Al[q4]-O | 1.780 (0.052) | 1.780 (0.054) |
| Al[p5]-O | 1.887 (0.140) | 1.878 (0.131) |
| Al[h6]-O | 1.962 (0.165) | 1.959 (0.142) |

Tableau IV-2: valeurs moyennes (et leurs déviations standards) des liaisons T-O mesurées dans le modèle aiMD et CMD

IV.3.1.e. Distributions angulaires

La comparaison des distributions angulaires T-O-T données sur la Figure IV-26(a) montre une différence importante entre les structures CMD et aiMD. En effet, en plus des valeurs moyennes et des largeurs de distributions plus importantes en CMD, les distributions B-O-B, B-O-Al et Al-O-Al ne sont pas égales dans les modèles CMD et aiMD. En CMD, les valeurs moyennes des angles Al-O-Al sont les plus faibles devant les angles B-O-Al et enfin les angles B-O-B. Au contraire, peu de différence peut être noté sur les modèles aiMD avec des valeurs moyennes assez proches, même si l'angle B-O-Al semble légèrement plus grand en moyenne. Compte tenu de la distribution très large des angles dans les modèles CMD avec une proportion non négligeable d'angle entre 160 et 180°, ce qui est très peu probable physiquement, on peut donc émettre l'hypothèse que les structures aiMD sont plus réalistes, mais ce point sera discuté en comparant l'accord des calculs GIPAW avec les données expérimentales.

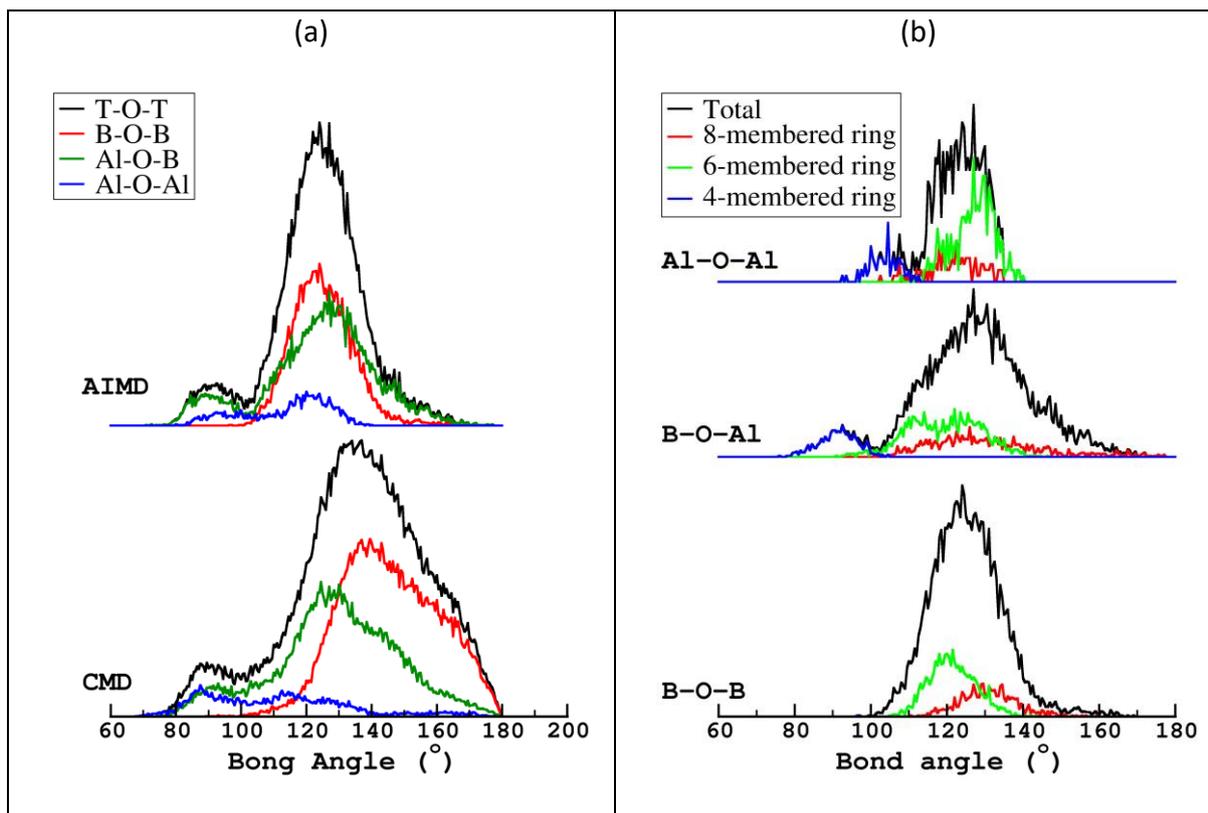


Figure IV-36 : distribution des distances T-O-T (T=B,Al) calculées sur les trajectoires à 300K des modèles CMD et aiMD (a) ; détails de la distribution angulaire en distinguant la taille des anneaux calculée à partir de la trajectoire aiMD à 300K (b)

Il est également possible de noter une population non négligeable d'angle centrée sur une valeur de 90° , pouvant être attribué à des anneaux à 4 atomes comme l'illustre la Figure IV-36 (b). Ces anneaux apparaissent du fait que des polyèdres sont connectés entre eux par des arêtes et non pas des sommets. Ces anneaux mettent toujours en jeu un aluminium et ne se forment jamais entre deux unités boratées. Il est donc probable que ces anneaux, qui sont sûrement énergétiquement défavorables compte tenu de la contrainte importante sur l'oxygène, apparaissent sur des liaisons Al-O plus faibles, diminuant alors l'impact d'une telle unité.

Cette figure met également en évidence, comme il a été montré dans l'étude sur les borates de sodium, que les liaisons B-O-B évoluant dans un anneau à 6 ont une valeur moyenne d'angle de liaison plus faible que ceux étant libre. (On montre ici qu'un anneau à 8 ne contraint que peu les angles B-O-B). Une légère différence peut être observée également entre les liaisons Al-O-B pour les oxygène dans ou à l'extérieur d'anneaux mais aucune ne peut être faite pour les liaisons Al-O-Al.

IV.3.1.f. Charges effectives

L'analyse des charges de Mulliken des modèles CMD et aiMD est représentée sur la Figure IV-37. Comme pour les borates de sodium, les BO_4 sont porteurs d'une charge légèrement plus faible que les BO_3 . En opposition, toutes les coordinations de l'aluminium semblent elles porter sensiblement la même charge (les différences de largeur de distribution proviennent vraisemblablement d'une différence importante de population). Sur ces points les deux méthodes de simulations s'accordent, de même que pour dire que les NBO sont chargés plus négativement que les BO. Cependant les deux méthodes divergent concernant la charge sur les TO. Les modèles CMD donnent une charge plus positive sur les TO que sur les BO, ce qui paraît intuitif, alors que les modèles aiMD donnent exactement la même charge entre un BO et un TO, ce qui pourrait signifier que les trois liaisons de l'oxygène se partagent une même charge totale et que les liaisons TO sont en moyenne plus faible. Les deux cas de figures étant à mon sens possible, il est ici impossible de conclure sur ce point, même si les modèles aiMD semblent être de meilleure qualité.

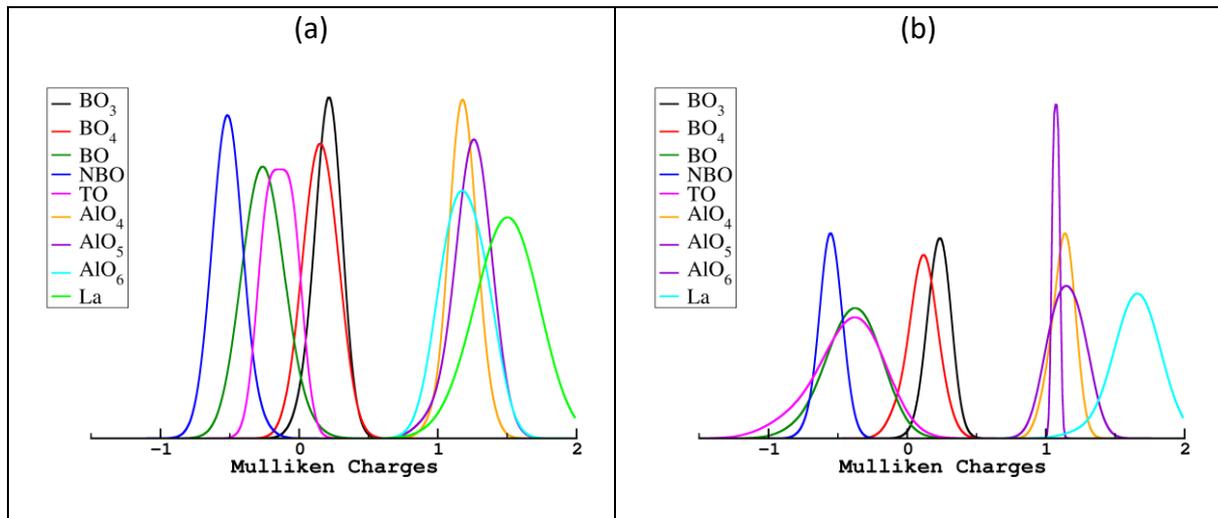


Figure IV-37 : Distribution de charges de Mulliken pour chaque coordination de chaque atome obtenu à partir des modèles CMD (a) et aiMD (b)

En étudiant la charge portée par les oxygènes en fonction de la connectivité de celui-ci (Figure IV-38), il est montré que la charge de l'oxygène est directement reliée à sa connectivité. En effet afin d'établir une compensation de charge, plus un oxygène sera connecté à des espèces fortement chargées, plus la charge de celui-ci sera négative. Cela est tout à fait logique mais met en évidence que la compensation de charge s'effectue à travers l'oxygène sur une très faible distance (i.e. une liaison).

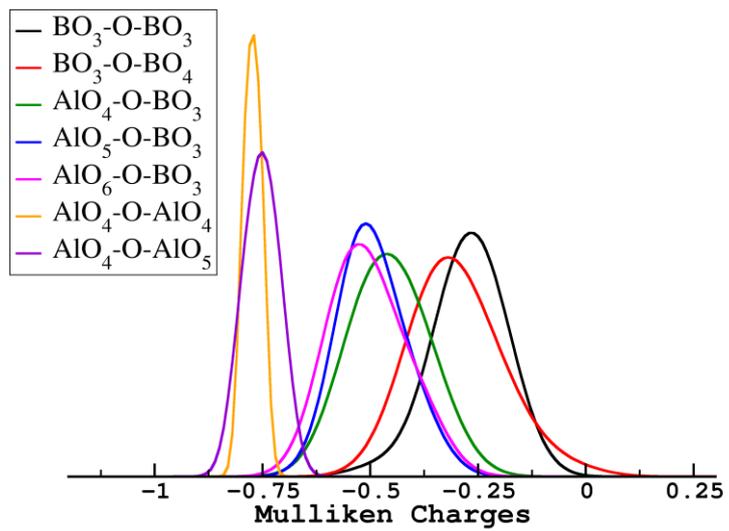


Figure IV-38 : distribution de la charge de Mulliken de l'oxygène en fonction de sa connectivité dans les modèles aiMD

IV.3.2. Calculs DFT-GIPAW des paramètres RMN

IV.3.2.a. RMN du bore-11

Les résultats GIPAW du bore-11 calculés à partir des structures obtenues par CMD et aiMD sont résumés sur la Figure IV-39 sous forme de distribution des principaux paramètres RMN : δ_{iso} , C_Q .et η_Q

Si les distributions de déplacements chimiques isotropes δ_{iso} de chaque spéciation du bore sont globalement similaires entre les deux méthodes de simulations, des différences sont à noter. Premièrement les valeurs de δ_{iso} des B[t3] (i.e. BO_3 sans NBO) sont beaucoup plus distribuées vers les faibles déplacements chimiques que ceux des structures aiMD où ce type de bore est davantage au sein d'unités superstructurales. De plus, la distribution CMD apparait comme étant clairement bimodale, ce qui sera discuté dans le prochain paragraphe. De même, les déplacements chimiques B[t2] sont plus distribués par CMD, à la différence de B[t1]. Cela peut conforter l'hypothèse de l'impact des unités superstructurales puisque les B[t1] ne peuvent pas appartenir à ces unités (une seule liaison BO). On remarque également que dans les modèles aiMD les B[t2] et les B[t1] ont sensiblement la même valeur moyenne de déplacement chimique, ce qui est contraire à ce qui a été montré expérimentalement par Stebbins *et al.* [143], à la différence des valeurs obtenues à partir des modèle CMD. Néanmoins, l'étude de Stebbins a été réalisée sur des borates de sodium. Le champ de force important du lanthane peut tout à fait modifier ces observations. Concernant les BO_4 , les distributions de δ_{iso} sont beaucoup plus distribuées que ce qui est observé expérimentalement. Comme très peu de NBO se trouve sur les BO_4 , on peut écarter un impact des NBO. Il est possible que cela soit causé par une connectivité variée des BO_4 avec l'aluminium (i.e., une dispersion trop grande des valeurs de m pour les motifs notés $BO_4(mAl)$), ce qui peut impacter de manière non négligeable le déplacement chimique isotrope.

Concernant la constante de couplage quadripolaire C_Q , les deux méthodes de modélisation donnent des résultats similaires en plutôt en bon accord avec les données expérimentales. Toutes les spéciations des BO_3 ont une valeur de C_Q très proche et centrée

sur de 2.5 MHz environ, ce qui est la valeur déterminée expérimentalement. Si la distribution de C_Q des BO_4 a une forme de distribution GIM, elle semble tout de même contenir deux contributions différentes (aspect bimodal) : une première centrée autour de 0.5 MHz et une seconde autour de 1MHz.

Les distributions de η_Q sont quant à elles plus complexes à analyser. Leurs distributions sont assez larges pour chaque méthode et chaque spéciation semble contenir plusieurs contributions. Cela peut être causé par la connectivité avec l'aluminium ($\text{BO}_{3,4}(\text{mAl})$) qui peut causer une modification non négligeable de la symétrie locale de l'EFG. On notera tout de même que la distribution des BO_4 des structures aiMD ne ressemble pas à une distribution GIM probablement à cause d'un manque de statistique.

Comme le montre la Figure IV-39 (d), une corrélation linéaire entre δ_{iso} et C_Q du bore est également présente dans ce système. Cette corrélation est plus faible que dans le cas des borates de sodium mais reste en très bon accord avec la valeur déduite à partir de la déconvolution des spectres ^{11}B MQMAS (un coefficient de corrélation de 20 a été utilisé pour simuler les spectres RMN ^{11}B contre une valeur d'environ 13 prédite par nos modèles). On notera que cette corrélation est identique pour les deux méthodes de simulations.

Bien que les distributions obtenues ne soient pas totalement en désaccord avec les données expérimentales, il est indéniable qu'aucune des deux méthodes ne permet de reproduire de manière correcte et satisfaisante l'environnement local du bore dans ce système vitreux.

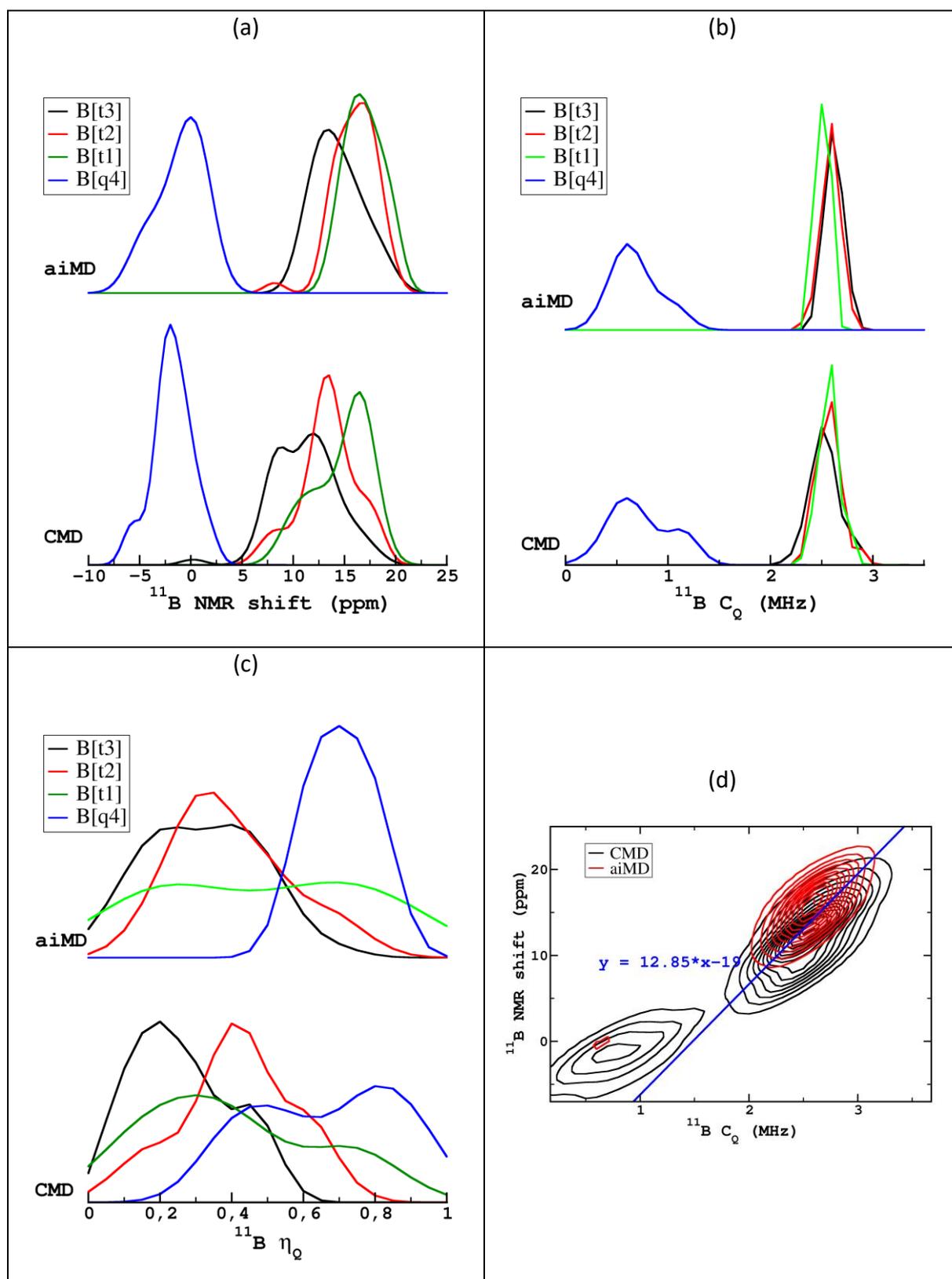


Figure IV-39 : Comparaison des distributions de déplacement chimique isotrope δ_{iso} (a), de la constante de couplage quadrupolaire C_Q (b), de paramètre d'asymétrie η_Q (c) du bore entre les modèles CMD et aiMD; (d) distribution obtenue par KDE $p(\delta_{iso}, C_Q)$ montrant la corrélation entre les deux paramètres. Les droites indiquent une régression linéaire obtenue à partir des points (δ_{iso}, C_Q) GIPAW. (d)

Puisque nous avons émis l'hypothèse que les différents sites BO_3 (et peut être BO_4) étaient des atomes au sein ou en dehors d'unités superstructurales, les distributions de paramètres RMN des BO_3 pour ces deux espèces sont représentées sur la Figure IV-40 (a). Dans le cas de nos verres, la distribution de δ_{iso} au sein d'anneaux semble plus large que celle de ceux à l'extérieur, ce qui est contre intuitif. Il s'avère que la grande majorité des aluminiums sont présents dans ces unités superstructurales, et que ces aluminiums sont porteurs de liaisons intermédiaires (en prenant comme critère la longueur de la liaison Al-O). La difficulté à définir clairement une première sphère de coordination pour ces atomes d'aluminium peut fausser l'identification des anneaux par le programme. Il serait donc intéressant de repenser la méthode d'identification des anneaux en modifiant par exemple le rayon de coupure pour l'analyse des liaisons chimiques (Al-O et B-O) pour la recherche d'anneaux ou en excluant systématiquement les 5^{ème} et 6^{ème} (peut être également la 4^{ème}) liaisons des aluminiums afin de caractériser avec certitude ces unités superstructurales. Toutefois, l'incorporation d'un aluminium dans un anneau doit laisser plus de degré de liberté aux angles intra-anneaux et donc conduire à une dispersion plus grande de δ_{iso} .

Au contraire des anneaux, la connectivité du bore avec l'aluminium influe de manière plus importante le déplacement chimique du bore-11. En effet, la Figure IV-40 (c) met en évidence que, plus que le nombre de NBO porté par les BO_3 (B[ti] signifie un BO_3 porteur de i liaisons BO), le nombre de liaisons B-O-Al influence davantage ce paramètre. En effet, le nombre de NBO porté par le BO_3 a tendance à augmenter légèrement le déplacement chimique, mais cette variation est faible devant la distribution de déplacement chimique. En revanche, plus le nombre de liaisons B-O-Al sera important, plus la distribution du déplacement chimique aura tendance à être faible. Cette hypothèse est privilégiée car expérimentalement les deux sites BO_3 ont des déplacements chimiques très proches mais des distributions légèrement différentes. En estimant le nombre de liaisons Al-O-T par la formule donnée dans l'équation (57) il est possible d'estimer que le rapport entre le nombre de liaisons Al-O-T et le nombre de BO_3 est égale à 0.11, 0.66 et 1.68 pour les verres LaBAI1, LaBAI7 et LaBAI15. Au vu des déconvolutions des spectres MAS ^{11}B , il est donc tout à fait probable que les deux sites BO_3 soient attribués à des $\text{BO}_3\text{-OAl}$ et $\text{BO}_3\text{-nAl}$. Cependant la proportion relative déterminée pour les verres contenant moins de 7% d' Al_2O_3 ne sont pas en adéquation avec cette hypothèse. Il est alors possible qu'à faible teneur en aluminium,

les spectres MAS sont sensibles à la connectivité des BO_3 avec un NBO. Une attribution différente peut être imaginée pour les verres dont la teneur en Al_2O_3 est comprise entre 0 et 7% et ceux dont le % d' Al_2O_3 est supérieur à 7%. Cela peut permettre d'expliquer la non linéarité observée dans cette zone sur l'évolution des proportions relatives des différents sites BO_3 .

$$n(\text{Al} - \text{O} - \text{T}) = 4n(\text{AlO}_4) + 5n(\text{AlO}_5) + 6n(\text{AlO}_6) \quad (57)$$

A la différence des BO_3 , la Figure IV-40 (b) montre que les BO_4 au sein d'unités superstructurales ont un déplacement chimique plus grand et moins distribué que les BO_4 libres. De plus la même observation concernant le nombre d'aluminium lié au BO_4 peut être faite. Cependant, expérimentalement un seul site BO_4 est résolu centré sur un déplacement chimique proche de 0. De ce fait, au vu des déplacements chimiques prédits par nos modèles, les BO_4 serait soit des BO_4 évoluant au sein d'unités superstructurales ou des BO_4 connectés à un aluminium. Compte tenu du commentaire précédent concernant les anneaux, il est compliqué de conclure avec certitude sur ce point. De plus il semble également physiquement peu probable que des tétraèdres AlO_4^- (majoritaires dans ce verre) soient fortement liés à des unités BO_4 elles aussi chargées négativement. Nos simulations ne sont donc pas en mesure d'aider à l'attribution du site BO_4 dans le verre avec certitude.

Concernant la distribution de η_Q des BO_3 , nos simulations montrent que ce paramètre est de manière générale très fortement distribué. Pour les BO_3 non liés à un aluminium, la distribution est large mais centrée sur une valeur d'environ 0,2. Le fait d'ajouter un aluminium va augmenter fortement cette valeur moyenne, ce qui est prévisible compte tenu de la perte de symétrie engendrée. Au contraire, l'ajout d'un deuxième aluminium va engendrer une distribution de η_Q proche de celle obtenue sans aluminium, ce qui est cette fois contre intuitif et non expliqué. Pour les B[t2], les variations de distributions observées sont probablement dues à des effets de statistique et donc la présence d'aluminium ne semble pas modifier la valeur de η_Q . Finalement, pour les B[t1], la distribution des unités sans aluminium est extrêmement large avec presque une équiprobabilité de toutes les valeurs. Cependant lorsque les B[t1] sont connectés à un aluminium, la distribution est beaucoup plus faible et centrée entre 0,1 et 0,2. Cela peut être expliqué par le fait que les liaisons Al-O sont plus longues et donc que ce type d'unité peut presque être comparé à des B[t0], ayant une symétrie similaire au B[t3]-OAl.

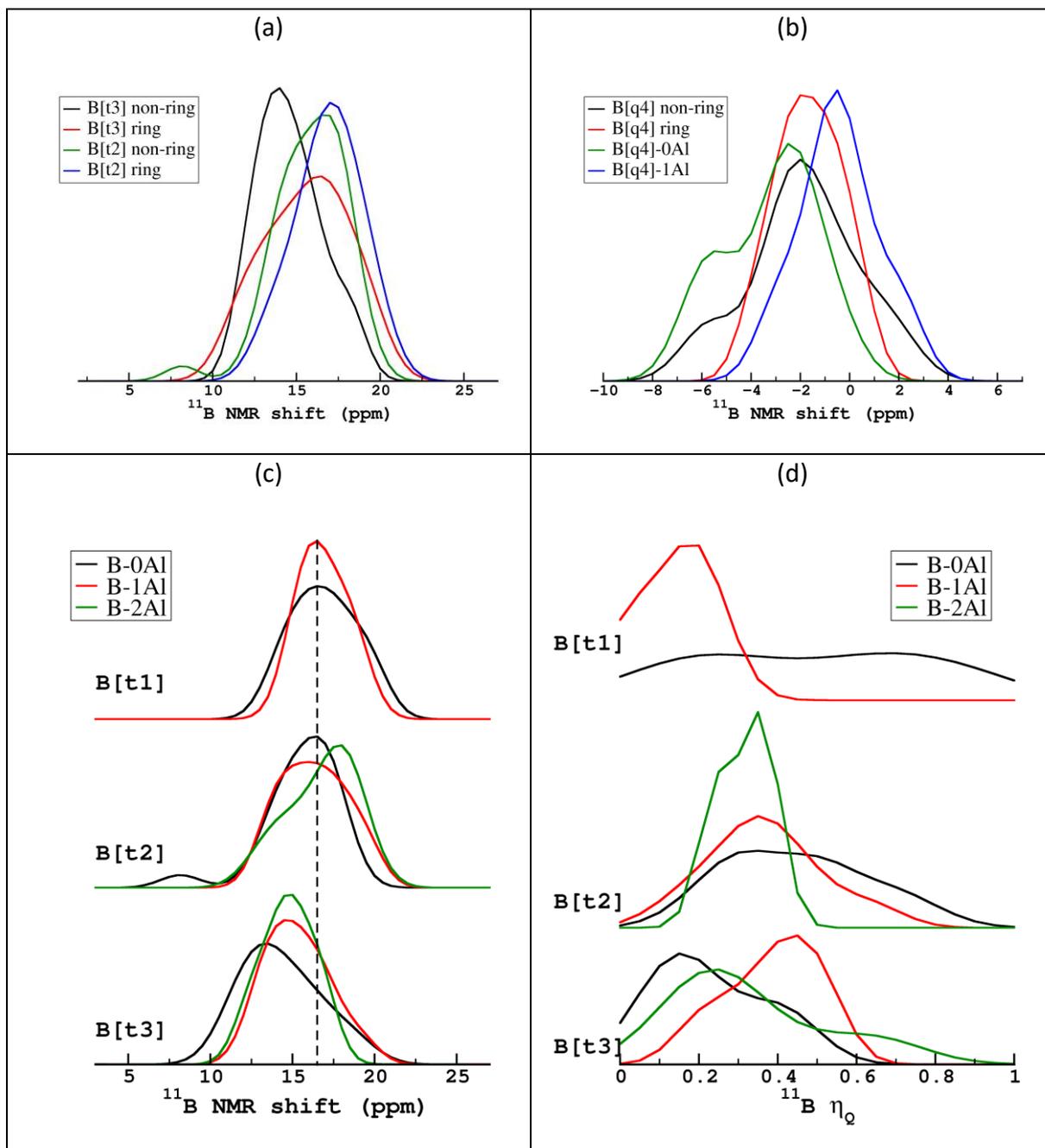


Figure IV-40 : (a) distribution de déplacement chimique ^{11}B des $\text{B}[\text{t}i]$ ($i=2,3$) en fonction de leur appartenance ou non à des unités superstructurales ; (b) distribution de déplacement chimique ^{11}B des $\text{B}[\text{q}4]$ en fonction de leur appartenance ou non à des unités superstructurales et en fonction du nombre d'aluminium lié au bore ; (c) distributions du déplacement chimique ^{11}B des $\text{B}[\text{t}i]$ en fonction du nombre d'aluminium lié au bore ; (d) distributions du η_Q ^{11}B des $\text{B}[\text{t}i]$ en fonction du nombre d'aluminium lié au bore. L'ensemble de ces distributions est calculé à partir des calculs GIPAW sur les structures aiMD, sauf pour le $\text{B}[\text{q}4]$ où les structures CMD ont été utilisées afin d'avoir une meilleure statistique.

Pour l'ensemble de ces distributions, on remarque que dans de nombreux cas on peut distinguer les BO_3 en fonction du nombre de NBO lié et du nombre d'aluminium ne permet pas d'obtenir des distributions à une seule contribution. Aucune raison n'est avancée, mais il semble qu'un paramètre supplémentaire influe les paramètres RMN. On

peut penser à la coordination de l'aluminium, mais la statistique ne permet pas un fractionnement aussi poussé des données.

Comme pour les borates de sodium, une corrélation linéaire importante existe entre le déplacement chimique du bore et la moyenne de l'angle de liaisons $\langle \text{B-O-T} \rangle$. Cela signifie que même s'il est difficile d'attribuer les différents sites BO_x à une unité en particulier, le déplacement chimique est toujours contrôlé par l'angle de liaisons. Cela signifie que les différents sites visibles peuvent être la superposition de plusieurs contributions de différentes unités ayant des distributions angulaires similaires. Cette corrélation semble identique pour les BO_3 et les BO_4 et se retrouve dans les modèles CMD et aiMD.

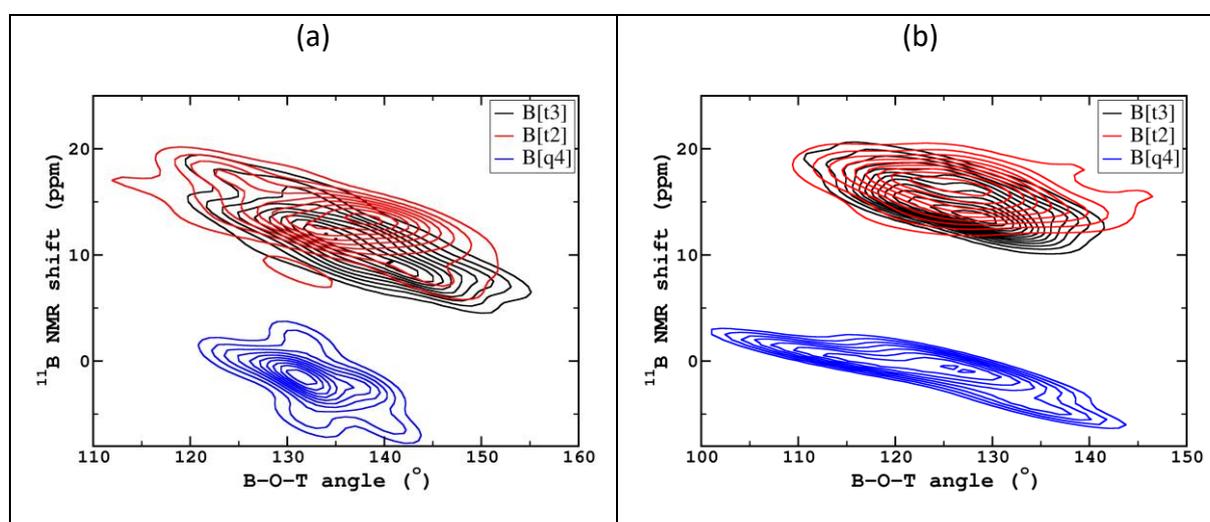


Figure IV-41 : corrélation entre l'angle de liaison B-O-T et le déplacement chimique du bore-11 pour les modèles CMD (a) et aiMD (b)

IV.3.2.b. RMN de l'aluminium-27

Comme pour le bore-11, les distributions des paramètres RMN calculés à partir de nos modèles CMD et aiMD par la méthode GIPAW sont représentées sur la Figure IV-42. Il est à noter que les AlO_6 ne sont pas toujours représentés compte tenu du fait que leur nombre dans la structure est faible, ne permettant pas toujours le calcul d'une distribution. Les déplacements chimiques de l'aluminium sont en bonne adéquation avec les valeurs obtenues expérimentalement. Ces résultats semblent mettre en évidence que les AlO_4 sont plus distribués que les AlO_5 et les AlO_6 mais il est impossible de conclure avec certitude sur ce point compte tenu dans la grande différence de statistiques entre chaque coordination de l'aluminium. Néanmoins, le déplacement chimique des AlO_4 et les AlO_5 semblent contenir au

moins deux contributions, pouvant soit être attribué à leur appartenance ou non à un anneau ou à différence de connectivité.

Les valeurs de constante de couplage quadripolaire C_Q des AlO_4 et des AlO_5 calculées à partir des modèles CMD semblent parfaitement identiques à la différence de celles calculées à partir des modèles aiMD. En effet ces derniers montrent que le C_Q des AlO_6 est supérieur à celui des AlO_4 , lui-même supérieur à celui des AlO_5 . Aucune des deux méthodes ne permet de reproduire la tendance expérimentale où le C_Q des AlO_4 est supérieur à celui des AlO_5 , lui-même supérieur à celui des AlO_6 .

Concernant les distributions de η_Q , les deux méthodes donnent des résultats similaires (à des effets statistiques près), et ces distributions ont dans les deux cas des formes GIM comme attendu.

La Figure IV-42 (d) représente C_Q de l'aluminium en fonction du δ_{iso} . Pour ce noyau aucune corrélation claire n'est prédite par les calculs GIPAW (peut-être une très faible sur les AlO_4). Cette observation est en accord avec les données expérimentales pour lesquels la déconvolution des spectres MQMAS ^{27}Al ne faisait pas intervenir cette corrélation. (Convergence du coefficient de corrélation vers une valeur proche de 0).

L'analyse détaillée des distributions des paramètres RMN de l'aluminium n'a pas pu être effectuée en distinguant les aluminiums au sein d'anneaux et de ceux à l'extérieur car uniquement quelques AlO_4 se trouvent à l'extérieur d'anneaux, l'ensemble des AlO_5 et des AlO_6 se trouvent au sein d'unités superstructurales selon l'analyse effectuée. La raison de cela a été donnée dans le paragraphe précédent. On notera également que ces analyses ont été effectuées sur les structures CMD et non aiMD comme pour le bore afin d'obtenir une statistique plus importante.

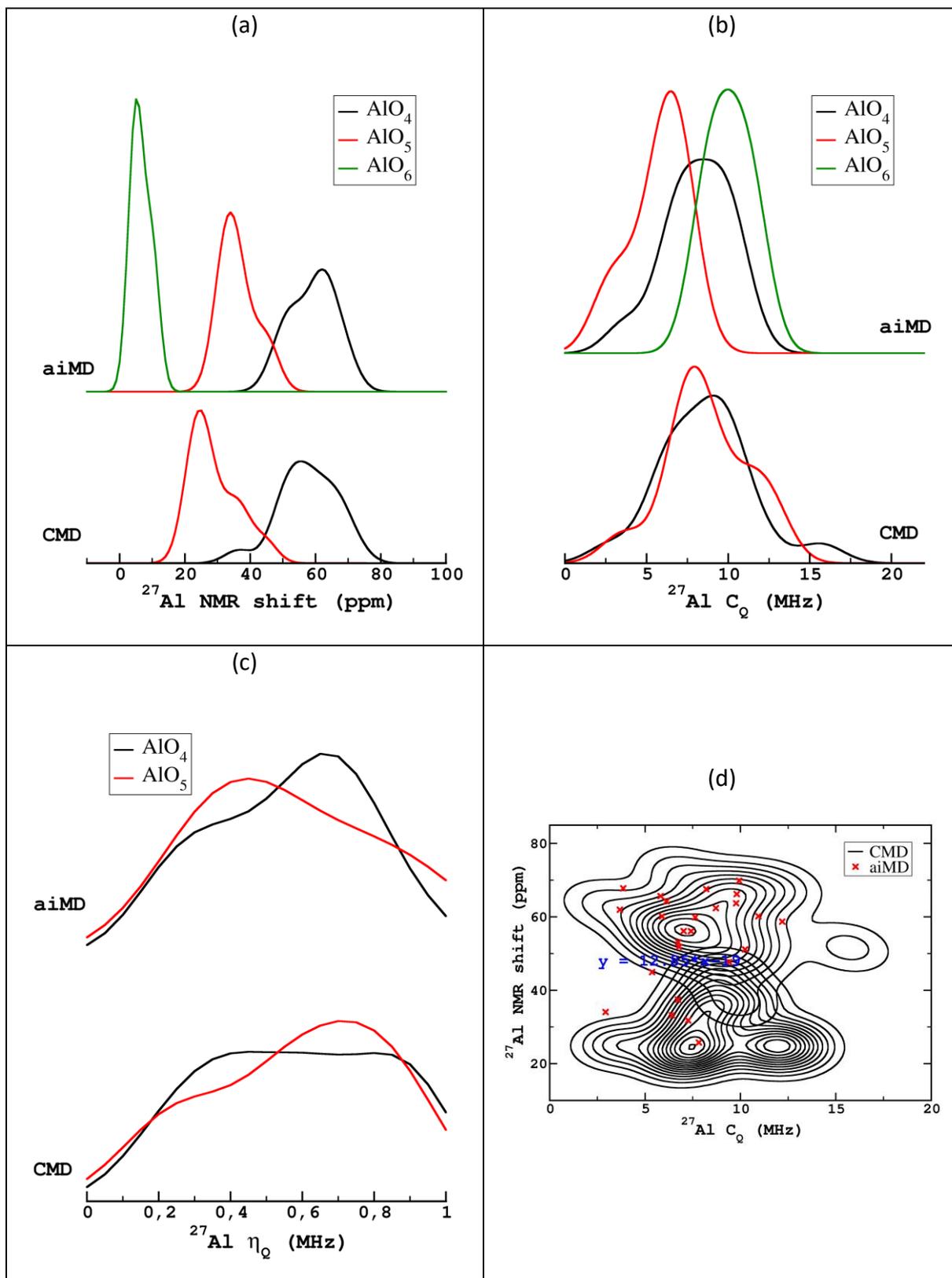


Figure IV-42: Comparaison du déplacement chimique (a), du C_Q (b), du η_Q (c) de l'aluminium-27 entre les modèles CMD et aiMD; corrélation entre le C_Q et le déplacement chimique (d)

En distinguant les aluminiums en fonction du nombre de liaisons Al-O-Al qu'ils portent (Figure IV-43 (a)), aucune différence n'est établie entre un aluminium lié

uniquement à des atomes de bores et un aluminium lié à 2 autres aluminiums. Cependant une forte différence est observée pour les Al-1Al. Cela est inexplicable et est peut-être causé par des défauts dans la structure.

Aucune différence notable n'est également observée, tout au moins ne pouvant être résolue expérimentalement compte tenu de la distribution de déplacement chimique importante, en distinguant les aluminiums en fonction du nombre d'oxygène tricluster qu'ils portent (Figure IV-43 (b)).

Cela confirme donc qu'expérimentalement il n'est pas nécessaire de déconvoluer la raie de chaque coordinance de l'aluminium par plusieurs raies.

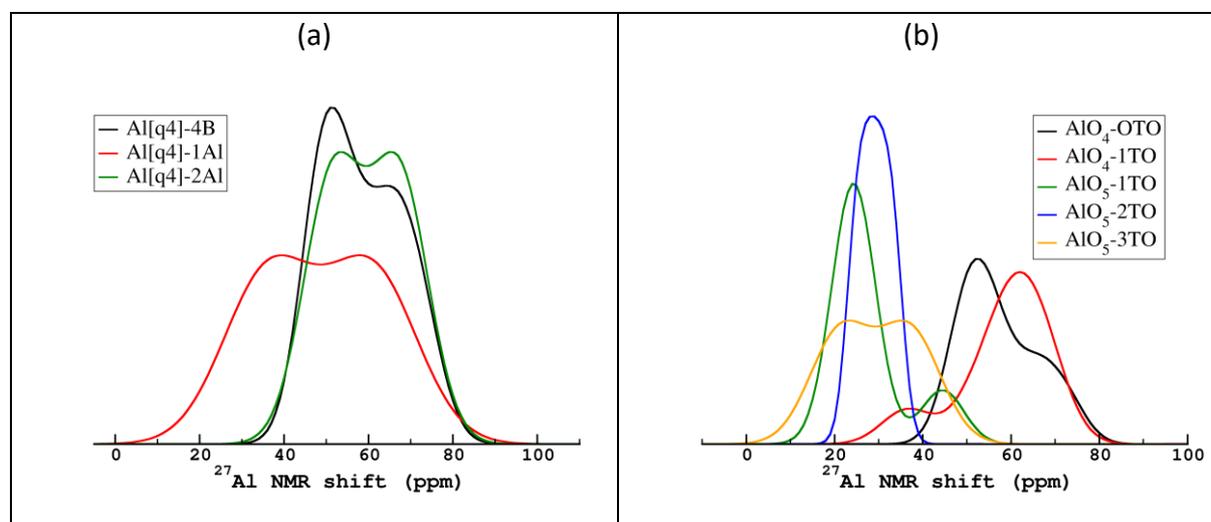


Figure IV-43 : (a) distributions du déplacement chimique ^{27}Al des Al(q4) en fonction du nombre de bore lié à l'aluminium ; (b) distributions du déplacement chimique ^{27}Al en fonction du nombre d'oxygène tricluster lié à l'aluminium. L'analyse a été effectuée sur les données CMD afin d'avoir une statistique suffisante pour calculer des distributions.

La Figure IV-44 représente la corrélation existante entre le déplacement chimique de l'aluminium et la distance moyenne $\langle\text{Al-O}\rangle$ ainsi qu'avec la valeur moyenne de l'angle de liaison $\langle\text{Al-O-T}\rangle$. A la différence du bore, le déplacement chimique de l'aluminium est contrôlé par la longueur de liaison et l'angle de liaisons. Les distributions $\langle\text{Al-O}\rangle=f(\delta_{\text{iso}})$ des AlO₄ et des AlO₅ étant presque parfaitement alignées signifie que la valeur de déplacement chimique des aluminiums n'est pas très dépendante de la coordinance de celui-ci mais plutôt de la longueur de la liaison Al-O (même si les deux paramètres sont étroitement liés).

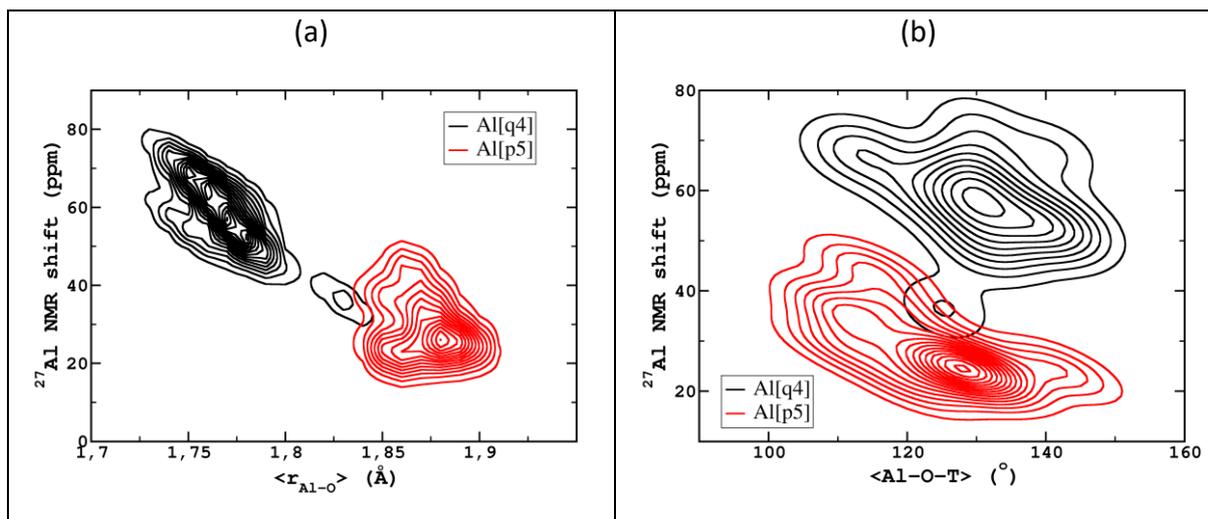


Figure IV-44 : corrélation entre le déplacement chimique ^{27}Al et la distance moyenne $\langle \text{Al-O} \rangle$ (a) et avec l'angle de liaison Al-O-T (b)

IV.3.2.c. RMN de l'oxygène-17

Afin de pouvoir être comparé à l'expérience, les résultats GIPAW de l'oxygène-17 sont issus de calculs réalisés avec la correction DFT+U qui permet une prise en compte de l'orbitale vide 4f du lanthane qui influence de manière non négligeable les paramètres RMN ^{17}O , comme dans le cas de terres rares comme le scandium ou l'yttrium [162]. Cette correction impacte surtout les paramètres RMN des NBO, qui sont à une distance plus faible du lanthane que les BO.

Les distributions de déplacements chimiques des deux méthodes de simulations (Figure IV-45 (a)) diffèrent uniquement par leur largeur. Bien que les deux séries prédisent un déplacement chimique centré sur une même valeur pour chaque site, les déplacements chimiques calculés à partir des boîtes CMD prédisent des distributions plus larges, caractéristique d'un désordre plus important autour de l'oxygène. Ces Calculs GIPAW mettent en évidence que les oxygènes tricluster ont un déplacement chimique en moyenne plus élevé, mais restant dans la gamme de BO, donc *a priori* non discernable par RMN.

Comme pour le cas ^{11}B et ^{27}Al , très peu de différences peuvent être notées concernant les distributions de C_Q (Figure IV-45 (b)), cela confirme que ce paramètre est beaucoup moins sensible aux faibles variations d'environnement. De même aucune différence notable n'est observée sur la distribution de η_Q , représentée sur la Figure IV-45

(c). On notera tout de même que ces distributions ont une forme GIM très marquée à la différence du C_Q pour lequel cette forme est moins prononcée.

La Figure IV-45 (d) représente le C_Q moyen en fonction du δ_{iso} moyen de l'oxygène-17. Cela permet de valider le fait que les TO ont un déplacement chimique légèrement plus élevé que les BO, mais que la différence est trop faible pour pouvoir être résolue sur un spectre expérimental. Néanmoins cela confirme que l'épaule observé sur les spectres J-HMQC $^{11}\text{B}\{^{17}\text{O}\}$ peut être attribué avec certitude à des liaisons B-TO. Il est tout de même surprenant de ne pas voir un tel effet sur les spectres J-HMQC $^{11}\text{B}\{^{17}\text{O}\}$ alors que les TO sont principalement connectés à des atomes d'aluminium.

Compte tenu du très bon accord apparent entre les données GIPAW et les données expérimentales, les spectres MAS et MQMAS ^{17}O ont été simulés à partir de ces données. Comme attendu, le spectre des modèles CMD est légèrement trop large par rapport au spectre expérimental (Figure IV-46). A l'inverse l'accord du spectre aiMD avec l'expérience est très bon. On notera uniquement une distribution un peu trop importante de la raie NBO. L'accord du spectre MQMAS avec celui obtenu expérimentalement est également très bon. Cela permet de confirmer les attributions faites dans la partie expérimentale, c'est à dire un site B-O-B large et un site B-O-Al plus fin.

Les calculs GIPAW permettent de mettre en évidence des corrélations entre la structure et les paramètres RMN. Sur la Figure IV-47 est représenté la corrélation entre la distance moyenne $\langle\text{O-T}\rangle$ et le déplacement chimique ^{17}O , en distinguant chaque site ^{17}O . Le déplacement chimique de chaque site est corrélé à la distance moyenne $\langle\text{O-T}\rangle$, lorsque la distance de liaisons augmente, le déplacement chimique augmente également. Cela signifie que lorsqu'une distance d'un BO augmente, $\langle\text{O-T}\rangle$ augmente, l'environnement de l'oxygène va se rapprocher de plus en plus d'un NBO et donc son déplacement chimique sera de plus en plus dans la zone des NBO.

De même, le déplacement chimique est dépendant de l'angle de liaisons B-O-T pour les BO. On notera que la largeur de cette distribution est plus importante que celle que l'on observe sur le bore, principalement à cause de la forte variation de distance.

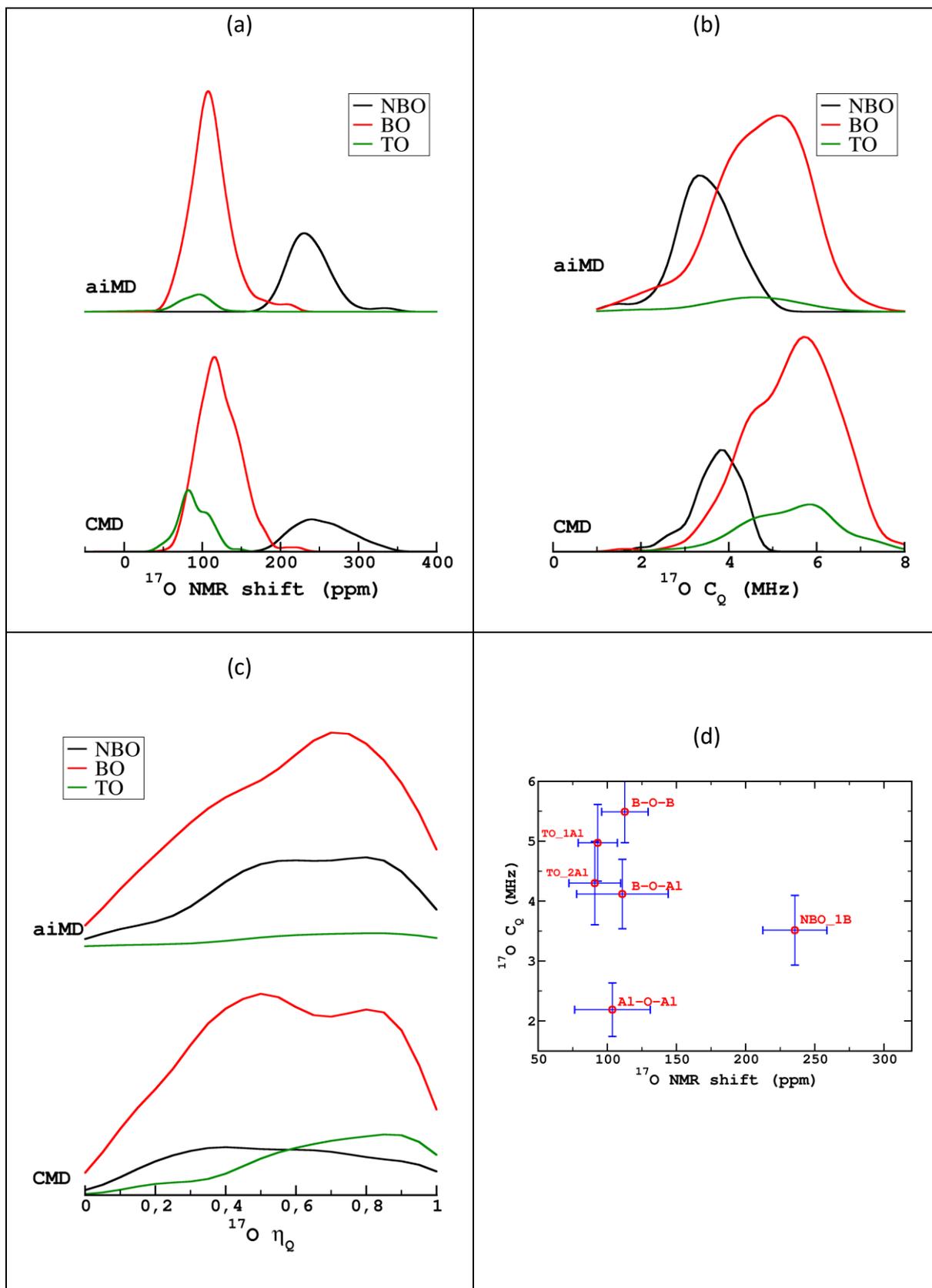


Figure IV-45 : Comparaison du déplacement chimique (a), du C_Q (b), du η_Q (c) de l'oxygène-17 entre les modèles CMD et aiMD; représentation des valeurs moyennes du C_Q en fonction du déplacement chimique pour chaque site (d).

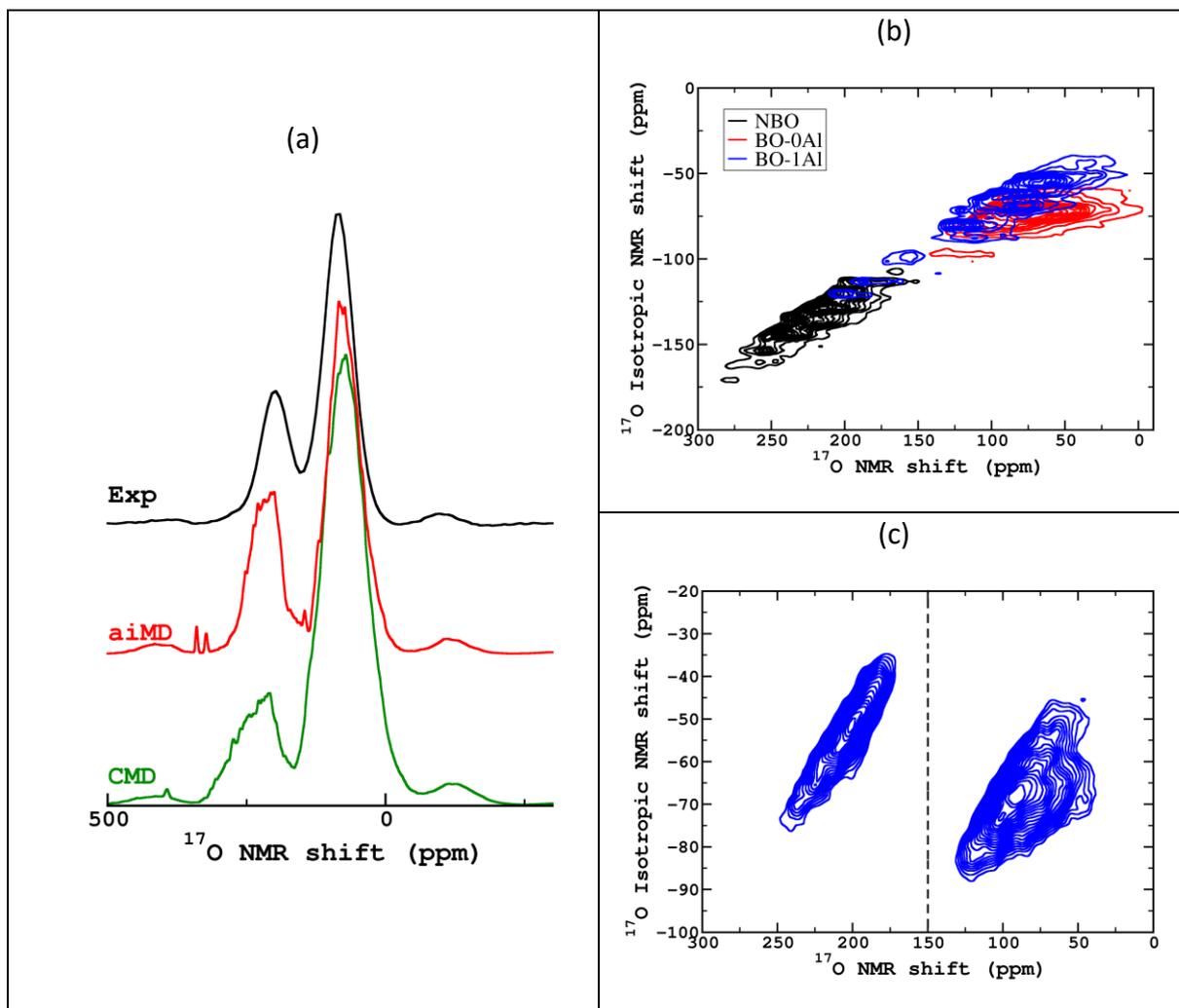


Figure IV-46 : comparaison des spectres MAS (a) et MQMAS (b) ^{17}O simulés à partir des données RMN des boîtes de simulations CMD et aiMD. Le spectre MQMAS ^{17}O expérimental (c) est donné pour comparaison

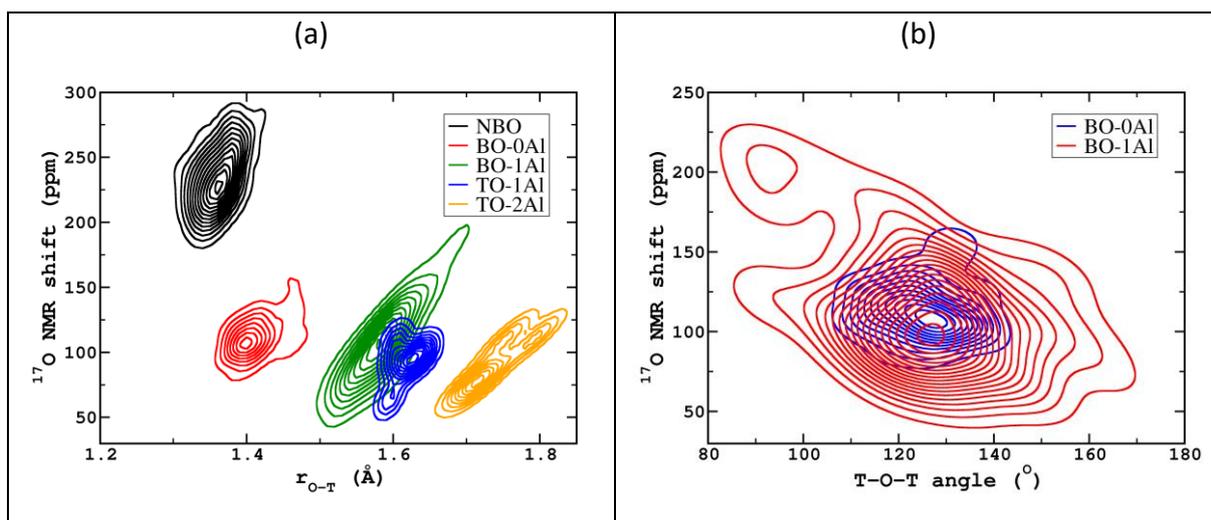


Figure IV-47 : (a) corrélation entre la distance moyenne $\langle \text{O-T} \rangle$ et le déplacement chimique ^{17}O ; (b) corrélation entre l'angle de liaison T-O-T et le déplacement chimique ^{17}O

IV.4. Relations structure propriétés

Des analyses thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées sur l'ensemble des verres de la série sur un appareil Netzsch STA 449 en appliquant une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre la température ambiante jusqu'à 1300°C sous atmosphère contrôlée (azote). Les températures de transition vitreuse ont été mesurées en utilisant la méthode de l'onset (intersection des deux tangentes au point d'inflexion). Ces mesures ont été faites par D. Caurant.

La Figure IV-48 représente l'évolution de la T_g en fonction de la proportion relative des sites BO_x et AlO_x . Aucune corrélation n'est visible entre l'évolution de la proportion des différentes coordinations de l'aluminium. Au contraire, la T_g semble plus fortement corrélée à l'évolution du site $\text{BO}_3\text{-Al}$ et BO_4 . En effet le minimum de T_g coïncide avec l'atteinte du plateau du N_4 et du $\text{BO}_3\text{-Al}$. Cela est facilement explicable pour le BO_4 puisqu'il est reconnu que plus le N_4 est élevé, plus la T_g sera haute compte tenu du degré de polymérisation plus important des BO_4 par rapport aux BO_3 . De ce fait la diminution de la T_g entre 0 et 15% Al_2O_3 est principalement causée par la diminution du N_4 . On notera que dans cette zone le pourcentage de NBO est décroissant, ce qui a normalement tendance à augmenter la T_g . Cela signifie donc que l'impact de la disparition des NBO est plus faible devant la disparition des BO_4 .

On peut émettre également l'hypothèse que lorsque la proportion du site $\text{BO}_3\text{-Al}$ a atteint son maximum (au minimum de T_g), des liaisons Al-O-Al vont se créer de manière beaucoup plus rapide au sein du réseau vitreux, pouvant engendrer des zones plus riches en aluminium que d'autres puisque la proportion du site $\text{BO}_3\text{-Al}$ ne tend pas vers 100%. Du fait du caractère réfractaire de l'alumine, on peut imaginer alors une augmentation importante de la température de transitions vitreuse.

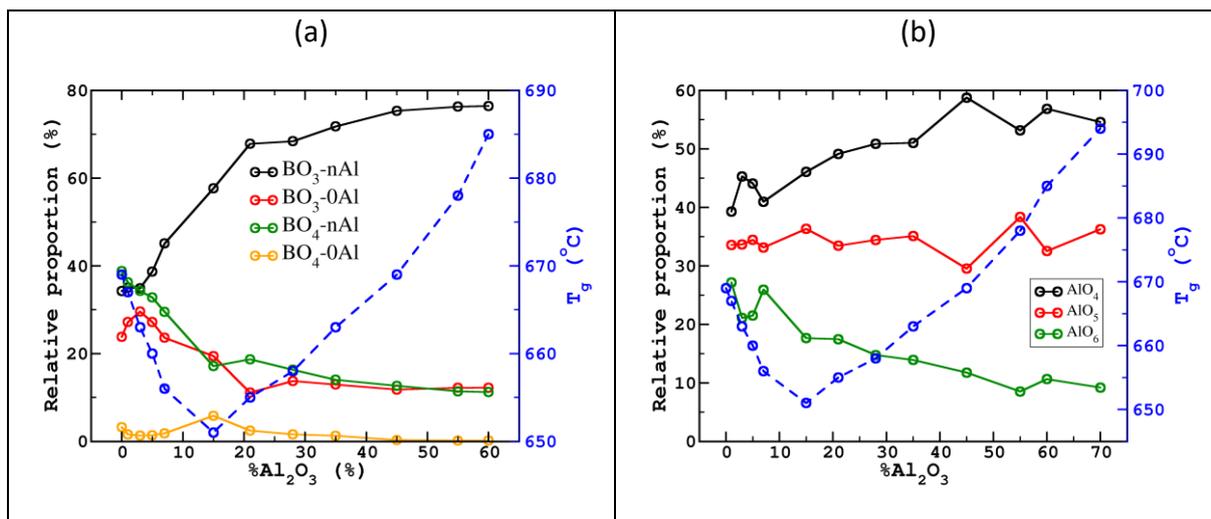


Figure IV-48 : évolution de la température de transition vitreuse en fonction de l'évolution de la proportion relative des sites BO_x (a) et AlO_x (b)

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre les verres de borates de lanthane ont été étudiées sur la ligne de substitutions $(1-x)\text{LaB}_3\text{O}_6-x\text{Al}_2\text{O}_3$. Dans un premier temps une étude RMN « classique » a été réalisée afin de déterminer le pourcentage de la proportion relative de chaque coordination du bore et de l'aluminium. Des expériences à 11.7T et 18.8T ont été réalisées afin d'obtenir une plus grande certitude sur les valeurs mesurées. Cela a permis de mettre en évidence que l'ajout d'aluminium au sein du verre métaborate va diminuer la proportion de bore en coordination 4. Les spectres MAS ^{27}Al confirme les études précédentes en montrant que l'aluminium se trouve dans les coordinances 4,5 et 6. De manière similaire aux BO_4 , la proportion des AlO_5 et AlO_6 diminue mais ne disparaît jamais. En effet à partir d'environ 45% Al_2O_3 , l'ensemble des proportions se stabilisent et n'évolue plus pour les plus fortes teneurs en aluminium alors que les verres peuvent toujours se former sans difficulté de cristallisation (mais la température de fusion est de plus en plus haute). De ce fait on émet l'hypothèse de l'apparition de liaisons Al-O-Al et donc de zones riches en aluminium qu'elles engendrent. Afin d'obtenir des informations complémentaires, quatre verres ont été enrichis en oxygène-17. Les spectres MAS acquis sur ces verres permettent de quantifier la proportion de NBO dans la structure vitreuse. Celle-ci est aussi décroissante avec l'ajout d'aluminium, signifiant que l'aluminium a besoin de compensateur de charge (La^{3+}) pour être stabiliser dans la structure. Les spectres MQMAS ^{17}O révèlent un seul environnement NBO mais au moins deux BO, qui seront attribués ensuite avec certitude à des B-O-B et B-O-Al. Néanmoins la limite de ces expériences est rapidement atteinte et ne permet pas d'obtenir toutes les informations que la RMN peut divulguer.

Cependant, l'enrichissement de certains verres enrichis en oxygène-17 a permis de réaliser des expériences RMN avancées, notamment des expériences J-HMQC $^{11}\text{B}\{^{17}\text{O}\}$ et $^{27}\text{Al}\{^{17}\text{O}\}$, permettant de conclure sur la localisation des NBO uniquement sur les unités BO_3 . De plus ces expériences permettent de visualiser des oxygènes tricluster sur les cartes de corrélations $^{11}\text{B}/^{17}\text{O}$. Cette observation est confirmée par les calculs GIPAW réalisés. De plus les expériences REDOR, même si elles sont complexes à analyser en détails et que les résultats sont à nuancer compte tenu du fait que ces expériences sont réalisées entre deux noyaux quadripolaires, semblent confirmer qu'à forte teneur en aluminium des zones riches en Al_2O_3 se forment dans le réseau vitreux. De plus il semble impossible d'observer des

unités superstructurales par RMN, mais leur présence a été confirmée grâce à des expériences Raman. Bien que les expériences RMN avancées apportent des informations précises, il reste impossible de conclure avec certitude sur l'attribution des pics, notamment celle des spectres ^{11}B .

De ce fait des modèles structuraux ont été créés grâce à des modélisations de dynamique moléculaire classique et ab-initio. Dans les deux cas les modèles obtenus reproduisent de manière assez précise la proportion relative de chaque coordination de chaque atome, bien que l'aiMD sous-estime le N_4 , comme dans le cas des borates de sodium. Les deux méthodes de simulations permettent de reproduire des unités superstructurales, même si l'aiMD en produit plus. Néanmoins l'analyse des paramètres RMN calculés par la méthode GIPAW indique qu'il n'est pas possible de différencier ces unités par RMN puisqu'ils ont des paramètres très proches. Bien que les paramètres RMN soient plus distribués que ce qui est observé expérimentalement (surtout pour les BO_4 des modèles CMD), ces calculs permettent d'attribuer les deux sites BO_3 observés expérimentalement à des BO_3 liés à des aluminiums et des BO_3 liées uniquement à des bores. Ils confirment également qu'un seul site de chaque coordination de l'aluminium ne peut être résolu expérimentalement.

Les paramètres RMN de l'oxygène-17 valident également que les oxygènes tricluster peuvent être observés, bien qu'ils ne sont pas résolus des BO, à des déplacements chimiques plus grands que les BO. De plus les distributions des paramètres RMN étant en bon accord avec l'expérience, le spectre MQMAS du modèle aiMD a été simulé. Celui-ci est très ressemblant au spectre expérimental et confirme l'attribution des deux contributions visibles dans la zone des BO comme étant des B-O-Al et B-O-B.

Les calculs GIPAW permettent de mettre en évidence des corrélations entre le déplacement chimique ^{27}Al avec la distance $\langle\text{Al-O}\rangle$ et l'angle Al-O-T. La même observation peut être faite pour l'oxygène. De même le déplacement chimique ^{11}B est corrélé à l'angle de liaisons B-O-T, comme cela a déjà été mis en évidence dans le chapitre précédent.

Les températures de transition vitreuse mesurées sur chaque verre ont également pu être corrélées à l'évolution de la proportion de chaque site du bore. La diminution de la T_g jusqu'à environ 15% Al_2O_3 est corrélée à la diminution du N_4 . Au contraire, l'augmentation de

T_g pour la forte teneur en aluminium est attribuée à l'apparition de liaisons Al-O-Al créant ainsi des zones riches en aluminium.

Aucune expérience RMN du lanthane- ^{139}La n'a été réalisée dans cette étude pour le moment. Des études précédentes [163], [164] ont montré que la RMN MAS ^{139}La pouvait être réalisée même si la raie s'étend sur plusieurs milliers de ppm, rendant l'acquisition du signal complexe. Ces études ont montré, qu'au moins sur des cristaux, il est possible d'obtenir des informations de l'arrangement en polyèdre des cations La^{3+} . Un projet TGIR RMN pourrait permettre de demander l'utilisation du spectromètre d'Orléans équipé d'une sonde permettant une vitesse de rotation très élevée facilitant l'acquisition de spectres aussi larges (en réduisant la largeur de raie introduite par le couplage quadripolaire).

De même dans le futur des simulations de verres contenant un pourcentage en aluminium plus important (LaBAI55) serait intéressant à étudier afin d'observer le comportement des modèles sur le plateau ($x > 45$) et vérifier l'apparition de zone riche en aluminium afin de valider nos hypothèses.

Bien que nos modèles CMD et aiMD permettent de valider des hypothèses faites à partir des données expérimentales, ils ne permettent pas de reproduire parfaitement les données RMN alors que les proportions relatives sont plutôt bien reproduites. De ce fait dans le chapitre suivant, des modèles seront produits en utilisant la méthode Reverse Monte Carlo afin d'essayer d'améliorer l'accord des paramètres RMN calculés avec les données expérimentales.

Chapitre V :

Simulation par Reverse Monte Carlo

V. Simulation par Reverse Monte Carlo

V.1. Introduction et étude bibliographique

Les chapitres précédents ont montré certaines limites des simulations par DM. En effet, bien que ces simulations permettent indéniablement d'améliorer la compréhension et l'analyse des données RMN expérimentales, il semble impossible de reproduire avec perfection les spectres expérimentaux, souvent à cause d'absence d'ordre à moyenne distance et d'un désordre structural trop important (i.e. angle de liaisons) engendré par une vitesse de trempe extrême. Afin de corriger ces imperfections, et donc de modéliser des structures plus réalistes, la méthode de Reverse Monte Carlo apparaît comme une méthode à explorer. En effet, grâce à un choix de contraintes pertinentes, il est possible de contrôler la proportion relative de chaque coordination et d'imposer un ordre à moyenne distance. De plus cette technique ne nécessitant pas de trempe à proprement parlé, on peut espérer obtenir des structures moins désordonnées.

Peu d'études récentes discutent de l'apport de la simulation par RMC des verres de borates, notamment sur sa capacité à reproduire l'ordre à moyenne distance. On peut citer l'étude de Fabian et al [165] qui a montré que les proportions relatives en BO_3 et BO_4 peuvent être reproduites par cette méthode et qu'uniquement 12% des atomes évolues dans des anneaux de types boroxols dans les borates de sodium. Swenson et al [166] ont étudié l'incorporation d'anion comme le chlore ou le brome dans des verres de borates d'alcalins et ont montré qu'il était également compliqué de reproduire un ordre à moyenne distance par RMC. Ces simulations sont le plus souvent utilisées pour étudier des verres complexes avec plusieurs oxydes formateurs [167], [168]. Dans ces études la RMN est utilisée afin de comparer les connectivités et les proportions des différentes espèces, conduisant à un bon accord. Cependant, les spectres RMN expérimentaux ne sont jamais comparés à des spectres simulés afin de vérifier l'accord des modèles avec les données expérimentales. Wicks et al [169] ont montré dans leur étude que le facteur de structure peut être reproduit sans difficulté par des simulations sans introduire d'ordre à moyenne distance tel que des anneaux dans les silicates d'alcalins. Cela confirme que dans le cas des verres de borates, qui contiennent un ordre à moyenne distance, la prise en compte

uniquement du facteur de structure n'est pas suffisamment contraignant pour engendrer la formation d'unités superstructurales.

Dans ce chapitre, uniquement les résultats obtenus sur le verre LaBaI15 seront présentés. Les généralités sur la méthode de modélisation seront présentées, notamment les déplacements maximums utilisés à chaque température effective et les valeurs des poids utilisées seront également discutées. Ensuite l'accord des structures avec les contraintes sera présenté, en distinguant la proportion relative de chaque coordination et ensuite le facteur de structure. Par la suite la stabilité des structures sera étudiée en étudiant l'impact d'une optimisation de géométrie sur la structure. Les paramètres RMN seront calculés par la méthode GIPAW afin de discuter de l'accord des paramètres RMN de ces structures avec les spectres expérimentaux. Pour finir, une approche simpliste de prédiction de déplacement chimique sera présentée afin, à terme, de pouvoir se passer de la recherche de contraintes structurelles pour obtenir des structures réalistes, en pouvant donner directement un spectre RMN comme cible de la simulation, au même titre que le facteur de structure.

V.2. Généralités sur les simulations RMC

L'ensemble des modèles présentés dans ce chapitre a été créé en utilisant la méthode de trempe à l'aide d'une température effective comme expliqué dans la partie II.3.4. Six températures effectives successives sont utilisées (128, 64, 16, 4, 1, 0.5) permettant de réorganiser suffisamment – et rapidement - la structure à haute température tout en convergeant vers un très bon accord avec les données expérimentales lors des derniers pas de la simulation. La différence principale entre ces six étapes est le déplacement maximum accepté. Celui-ci est de 0.4 Å lorsque la température est supérieure à 4, il est de 0.1 Å puis de 0.05 Å pour les températures 1 et 0.5 respectivement. Les rayons de sphères dures, c'est-à-dire la distance minimale d'approche entre deux atomes, sont définis à partir des fonctions de distributions radiales partielles obtenues par aiMD (considérées comme réalistes). On pose une distance de 1 Å entre les formateurs de réseaux et les oxygènes (Al-O et B-O), 2.2 Å entre les cations modificateurs et les oxygènes (La-O), mais également entre les oxygènes entre eux (O-O) et entre les formateurs entre eux (Al-Al, B-Al, B-B). Une distance minimale de 2.5 Å et 3.2 Å est définie entre les cations modificateurs et les formateurs de réseaux (La-B et La-Al) et entre les modificateurs La-La) entre eux respectivement.

Les incertitudes associées (σ_k) à l'erreur sur le facteur de structure et sur la fonction de distribution radiale (RDF) sont de 0.01 et 0.05 respectivement. Un poids ($w_k = 1/\sigma_k^2$) supérieur est appliqué sur le facteur de structure puisque c'est une donnée expérimentale directe alors que la RDF est élargie du fait de la troncature dans l'espace réciproque du facteur de structure ($q_{max} \approx 19\text{Å}^{-1}$). Trois types de contraintes sur les coordinations sont ajoutés. Le premier consiste à définir la coordination moyenne du bore, de l'aluminium et de l'oxygène auxquelles une incertitude de $\sigma_k = 0.01$ est attribuée. Le deuxième type de contrainte consiste à détailler les proportions relatives de chaque coordination de chaque atome avec $\sigma_k = 0.001$. Pour finir, des coordinations sont interdites par exemple les BO_2 ou les AlO_3 avec un poids $\sigma_k = 0.0001$. Le troisième type contient les contraintes sur la connectivité afin, par exemple, de localiser les NBO uniquement sur les BO_3 en interdisant les liaisons $\text{AlO}_x\text{-NBO}$ et $\text{BO}_4\text{-NBO}$ avec un poids de $\sigma_k = 0.0001$ également. Des contraintes sur les fractions des atomes d'oxygènes appartenant à des anneaux à 4 et 6 atomes peuvent être ajoutées avec un poids $\sigma_k = 0.0001$. Leur impact sur les structures sera discuté. On

note que ce poids est très grand pour obliger le système à former des anneaux. On notera également les triclusters peuvent être soit comptabilisés avec les BO (du fait qu'ils se superposent au BO dans les spectres RMN ^{17}O) soit interdits. Cela sera précisé lors de la présentation des résultats. Les poids pondérant chaque contrainte et la variation d'énergie sont constants $\sigma_k = 0.01$ pour toutes les températures.

Le nombre de pas maximum effectué à chaque température (correspondant au nombre de pas testés après validation des distances minimales d'approches) est de 4.000.000, 2.000.000, 1.000.000 pour les températures effectives de 128, 64 et 16 respectivement. Pour les températures suivantes 500.000 pas maximum seront réalisés. Un nombre de pas plus important est toléré à haute température afin de laisser le temps à la structure de se réorganiser pour respecter les contraintes de coordination alors qu'à faible température un nombre de pas inférieur est suffisant pour ajuster les données expérimentales (facteurs de structures, RDF et minimisation de l'énergie potentielle).

La Figure V-1 représente l'évolution de l'erreur χ_k^2 des contraintes sur les nombres de coordinations et sur le facteur de structure typiquement observée durant une simulation RMC. Il est mis en évidence que la correction de la coordination des atomes s'effectue en grande majorité à haute température, c'est-à-dire dès les premiers pas de la simulation, puisque le poids affecté à cette erreur est plus important. A basse température cette erreur n'évolue plus et converge sur une valeur très proche de zéro. Au contraire le facteur de structure ne converge que peu à haute température et la convergence de ce paramètre n'intervient qu'à partir du moment où la coordination des atomes est corrigée.

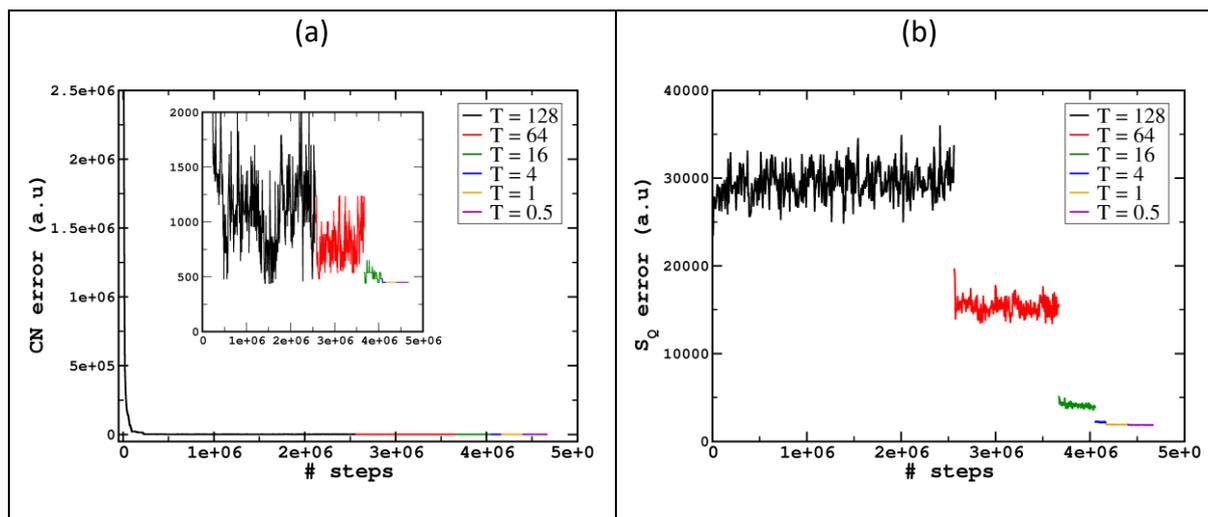


Figure V-1 : évolution de l'erreur des contraintes sur les coordinations (a) et sur le facteur de structure (b) au cours de la simulation RMC

Le point de départ des modélisations est dans chaque cas un modèle CMD à 690 atomes présentés dans le chapitre précédent.

V.3. Optimisation du poids du potentiel

La valeur du poids affecté à la coordination des atomes χ_{CN}^2 a été optimisée en effectuant des « trajectoires » avec différentes valeurs de σ_k comprises entre 0.1 et 0.00001. Les résultats sont illustrés sur la Figure V-2. Les valeurs des poids du facteur de structure et de la fonction de distribution radiale sont prises comme référence et sont donc gardées constantes (0.01 et 0.05 pour le facteur de structure et la fonction de distribution radiale respectivement). Lorsque le poids est supérieur à 0.001, l'erreur engendrée par la coordination des atomes augmente peu, ce qui signifie que l'accord est amélioré en augmentant le poids. Au contraire lorsque σ est inférieur à 0.001 l'erreur engendrée par la coordination augmente de manière exponentielle. Cela signifie que le maximum de convergence est atteint et la valeur du poids n'a plus d'influence. C'est pourquoi une valeur de 0.001 a été retenue dans nos simulations pour les contraintes sur les proportions de chaque coordination et qu'une valeur de 0.0001 est choisie pour les géométries interdites afin de réellement les défavoriser.

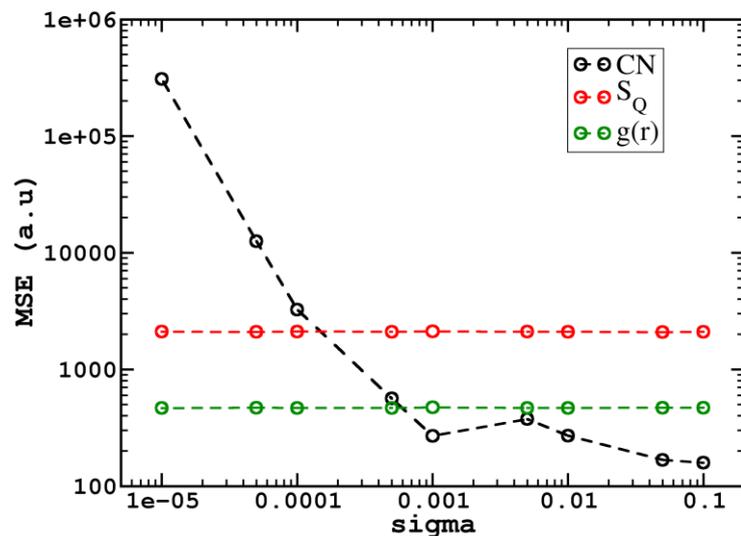


Figure V-2: évolution de la valeur de l'erreur moyenne au carré en fonction du poids attribué aux contraintes de coordinations. NB : le poids du S_Q et du $g(r)$ est fixe à des valeurs de 0.01 et 0.05 respectivement

Ces résultats mettent également en évidence que les erreurs sur le facteur de structure et la fonction de distribution radiale à la fin de la simulation ne sont pas impactées par le poids appliqué sur le nombre de coordination. Cela confirme que même si la valeur de l'erreur est grande, le système ne parvient plus à diminuer cette valeur et donc

l'amélioration de l'accord sur le S_Q et le $g(r)$ est la seule manière de continuer à diminuer l'erreur totale.

V.4. Accord avec les contraintes

Puisque le chapitre précédent a montré que les unités superstructurales ne sont *a priori* pas directement observables expérimentalement et que les modèles structuraux obtenus par CMD et aiMD ne contiennent qu'une proportion limitée d'anneaux, des modèles RMC ont été simulés en variant le pourcentage d'oxygène au sein d'anneaux à 6 atomes. Puisqu'il est impossible d'affirmer avec certitude que des oxygènes tricluster sont présents expérimentalement (et surtout d'en connaître leur proportion), des modèles acceptant ces unités (compté comme des BO) et des modèles les interdisant ont été créés.

V.4.1. Accord avec les contraintes géométriques

L'étude des structures RMC montrent que les contraintes sur la coordinance des atomes sont toujours reproduites parfaitement (Figure V-3). Il est possible de noter un petit écart (quelques pourcents) sur la coordination de l'aluminium simplement dû à un problème statistique (la taille de nos modèles est limitée du fait des calculs DFT-GIPAW qui suivent la simulation). En effet les structures ne contiennent que 36 atomes d'aluminiums. La méthode est également capable de créer des structures avec le pourcentage d'anneaux désiré jusqu'à 60% des atomes d'oxygènes en anneaux. On notera également que le pourcentage de NBO est systématiquement moins bien reproduit lorsque les oxygènes triclusters sont interdits. Cela peut signifier que cette espèce est indispensable pour créer des modèles respectant parfaitement les données expérimentales, sans doute indispensables lors de restructuration du réseau à haute température (effective).

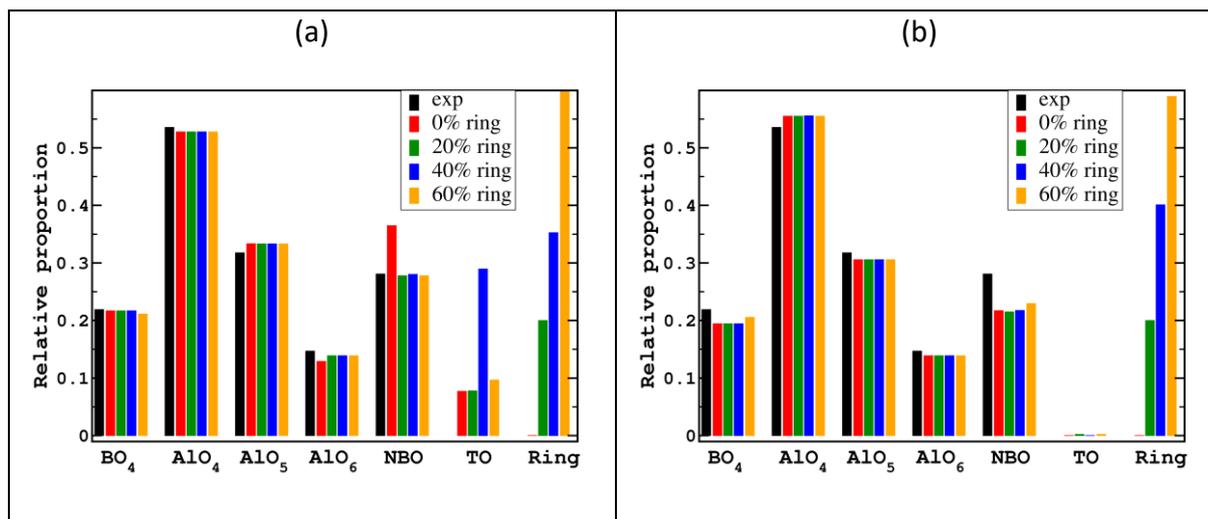


Figure V-3 : comparaison des proportions relatives de chaque espèce entre les données mesurées par RMN et des modèles RMC à teneur en anneaux variables sans interdire les oxygènes tricluster (a) et en les interdisant (b)

La Figure V-4 donne des exemples de boîtes de configuration initiale de la simulation RMC, du résultat de cette simulation et de la structure obtenue après relaxation afin d’observer les effets sur l’ensemble de la structure.

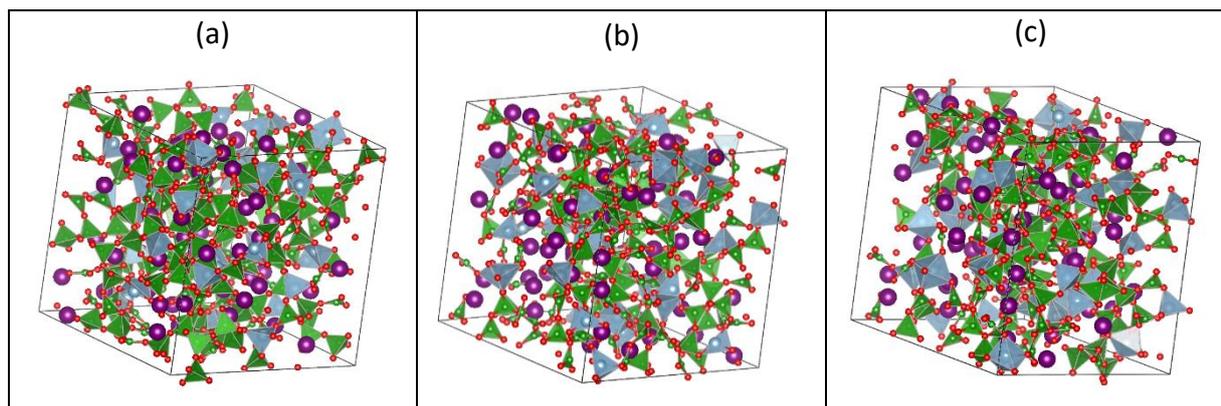


Figure V-4 : modèle initial de la simulation RMC (modèle MD) (a) ; modèle final de la simulation RMC (b) ; modèle final de la simulation RMC après optimisation de géométrie (c)

V.4.2. Facteurs de structure neutron

L’accord des modèles avec le facteur de structure et la fonction de distribution radiale est dans tous les cas parfait comme l’illustre la Figure V-5. Cela confirme le fait que ces données sont très peu sensibles à l’ordre à moyenne distance et qu’elles peuvent être facilement reproduites par des modèles n’étant pas forcément corrects. En effet, les deux pics aux petites valeurs de Q (autour de 2\AA^{-1}) caractérisent un ordre à moyenne distance, mais ils peuvent être reproduits par des modèles ne contenant aucun anneau et donc un ordre à longue distance limité.

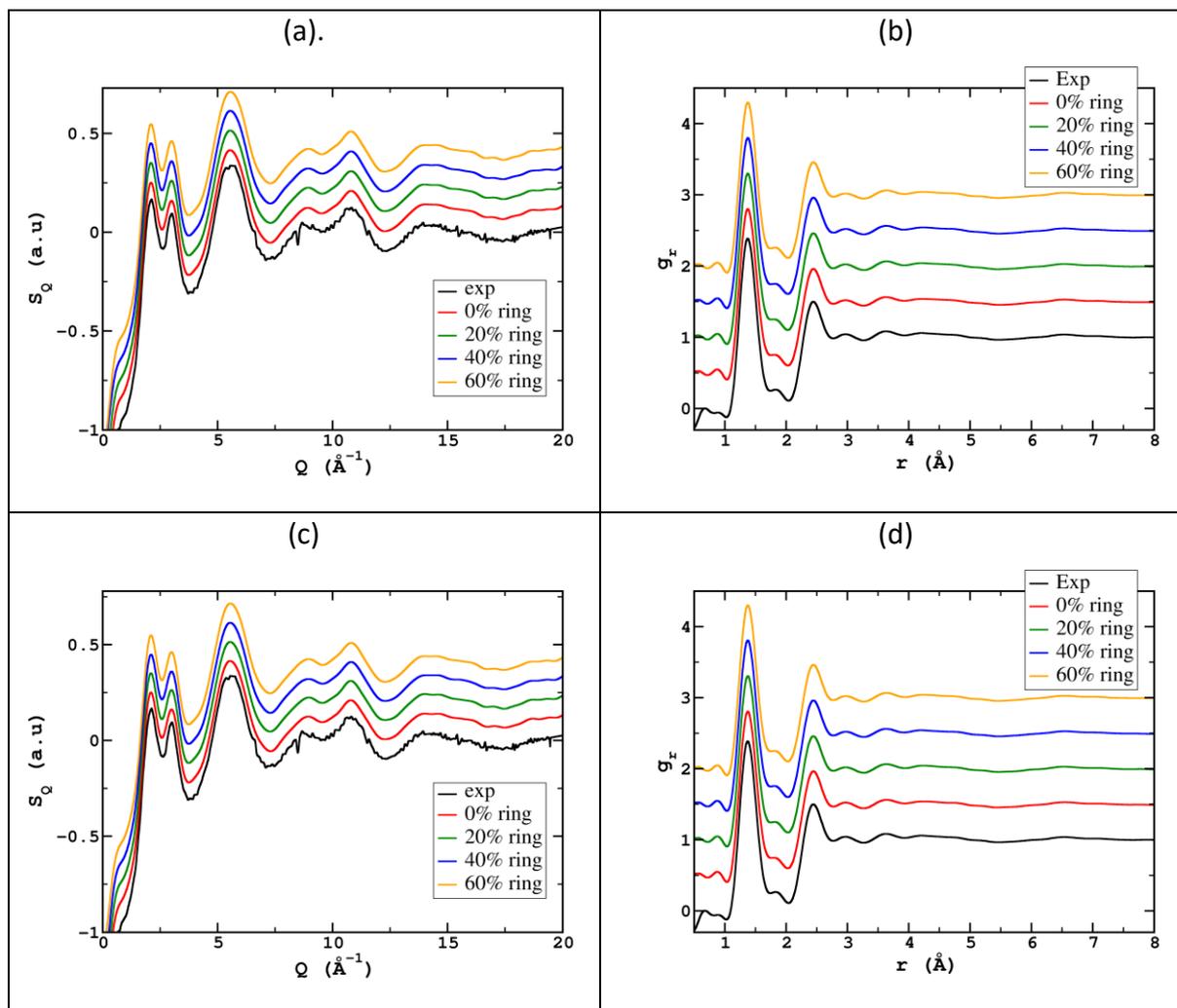


Figure V-5 : Accord des simulations RMC avec le facteur de structure (colonne de gauche) et la fonction de distribution radiale (colonne de droite) pour les modélisation autorisant les oxygènes tricluster (1ère ligne) et les interdisant (2ème ligne)

On notera que des essais de modélisation ont été effectués jusqu'à un pourcentage en anneaux de 100% mais ces simulations avec plus de 60% d'anneaux ne convergent pas et engendrent la création de nombreux défauts comme des bores et aluminiums en sur-coordination. Les résultats ne sont donc pas présentés ici.

Bien que cela ne soit pas observable sur les fonctions de distributions radiales totales, une accumulation apparaît autour de la valeur du rayon de coupure sur les fonctions de distributions de paires B-O. Bien que l'intensité soit négligeable, cela correspond à des distances B-O non probables et cela va impacter la proportion relative des BO_4 si l'analyse de structures est effectuée avec un rayon de coupure légèrement différent alors que cela ne devrait pas être le cas. Afin de corriger ce problème, le point affecté au potentiel permettant d'estimer l'énergie a été augmenté dans l'idée que cela défavorisera les distances B-O non probables. Les résultats de ces essais sont représentés sur la Figure V-6. L'augmentation du

le poids sur le potentiel permet effectivement de « nettoyer » la zone du $g(r)$ entre 1.8 et 2.1 Å mais en contrepartie l'accumulation observée au rayon de coupure augmente fortement. De ce fait cela ne permet pas de corriger de manière totalement satisfaisante le problème.

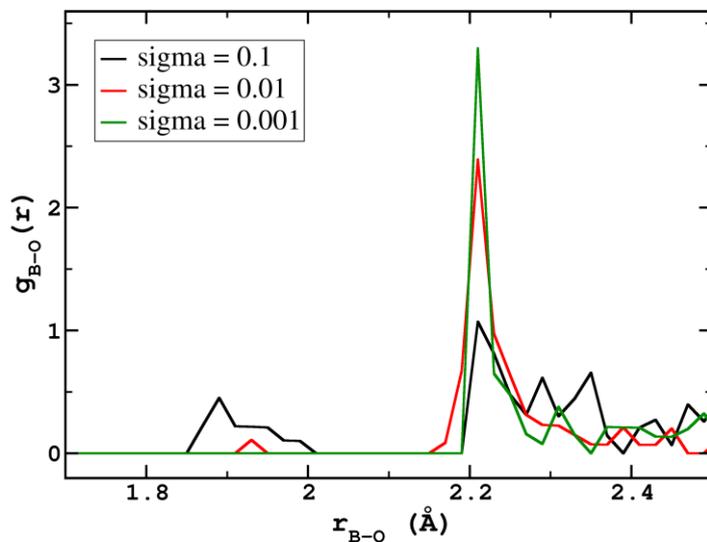


Figure V-6 : influence du poids appliqué sur l'énergie sur la fonction de distribution radiale B-O

Effectuer une trajectoire CMD après chaque température a été envisagé afin de corriger ces distances. Néanmoins les essais réalisés ne sont pas concluants puisque nous avons observé que la CMD détruit très rapidement ($<0.1\text{ps}$) l'apport du RMC sur le facteur de structure ou la proportion relatives des unités. De ce fait cette idée n'a pas été retenue.

Actuellement il est envisagé d'ajouter une nouvelle contrainte, en trouvant une solution adéquate pour interdire ces distances B-O. Une des solutions serait d'appliquer une pénalité importante à la fonction d'erreur lorsque des distances B-O se trouvent dans la zone concernée, mais uniquement pour les faibles températures afin de laisser le système se réorganiser à haute température. Ce travail est encore en cours et aucun résultat ne peut être présenté à ce stade.

V.5. Effet de la relaxation par DFT

Afin de contrôler la stabilité des structures obtenues (et pour pouvoir ensuite faire des calculs GIPAW), des optimisations de géométrie ont été effectuées sur tous les modèles RMC. Puisque les fonctions de distributions radiales montrent que la structure contient quelques liaisons dont les longueurs ne sont pas réalistes, il a été envisagé d'effectuer l'optimisation de géométrie en deux étapes. En effet, nous avons pensé que laisser le volume du système libre alors que des défauts sont potentiellement contenus dans la structure pouvait influencer la densité. De ce fait, nous avons comparé deux types d'optimisations. La première optimisation de géométrie a été réalisée de manière « classique », c'est-à-dire avec un volume variable (que l'on nommera *cellopt* dans la suite). La seconde procédure consiste à réaliser une première optimisation de géométrie à volume constant (*geoopt*), puis la contrainte sur le volume est relâchée. Figure V-7 représente l'évolution de la densité en fonction de la teneur en anneaux pour les modèles interdisant ou non les oxygènes triclusters. Dans tous les cas, l'utilisation du protocole de relaxation en deux étapes permet d'obtenir une densité plus élevée et plus proche de la valeur expérimentale (la densité expérimentale est de 3.9). De plus, il semblerait que la densité diminue avec l'augmentation de la teneur en anneau, mais un plus grand nombre de simulations doit être réalisé pour valider cette hypothèse. Pour les faibles teneurs en anneaux les structures contenant des oxygènes triclusters ont une densité plus élevée d'environ 0.05, ce qui les rapprochent de la valeur expérimentale. Cette étude semble donc indiquer que ces verres contiennent un faible pourcentage d'anneaux et confirment que des TO peuvent être présents.

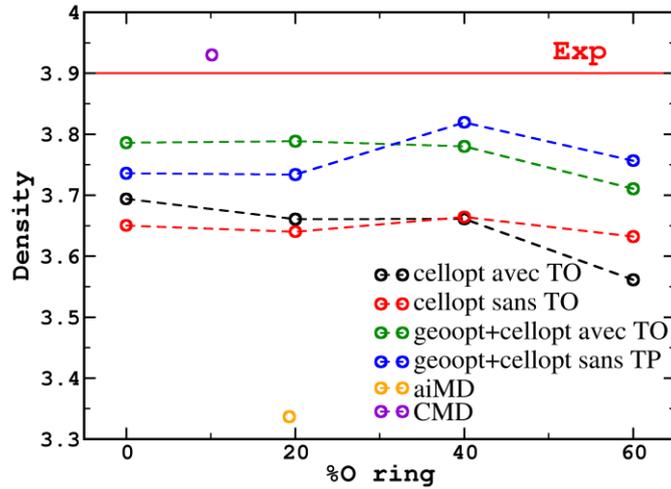


Figure V-7 : variation de la densité avec fonction de la teneur en anneaux des modèles en comparant les deux protocoles de relaxation.

Les analyses des proportions relatives de chaque coordination sont regroupées sur la Figure V-8, on remarque que celles-ci sont fortement modifiées par rapport à la consigne. Ces résultats montrent que plus la teneur en anneaux est importante, plus la relaxation va modifier les proportions de chaque coordination ce qui conforte l'idée que ces verres contiennent un faible nombre d'unités superstructurales. De plus, bien que l'optimisation de géométrie en deux étapes améliore la densité du verre, elle a tendance à modifier plus fortement la coordination des atomes. De plus on remarque que la proportion d'anneaux de la structure n'en contenant pas augmente fortement et que la teneur de celles qui en contenaient une grande proportion diminue fortement. Il semble qu'une majorité des structures convergent vers une valeur comprise entre 20 et 30% d'atomes d'oxygènes en anneaux.

Ces résultats mettent également en évidence que des oxygènes tricluster sont présents avec une proportion similaire dans toutes les simulations, même dans celles où ils ont été initialement interdits. Cela suggère fortement que la structure contient probablement entre 5 et 10% de ces unités.

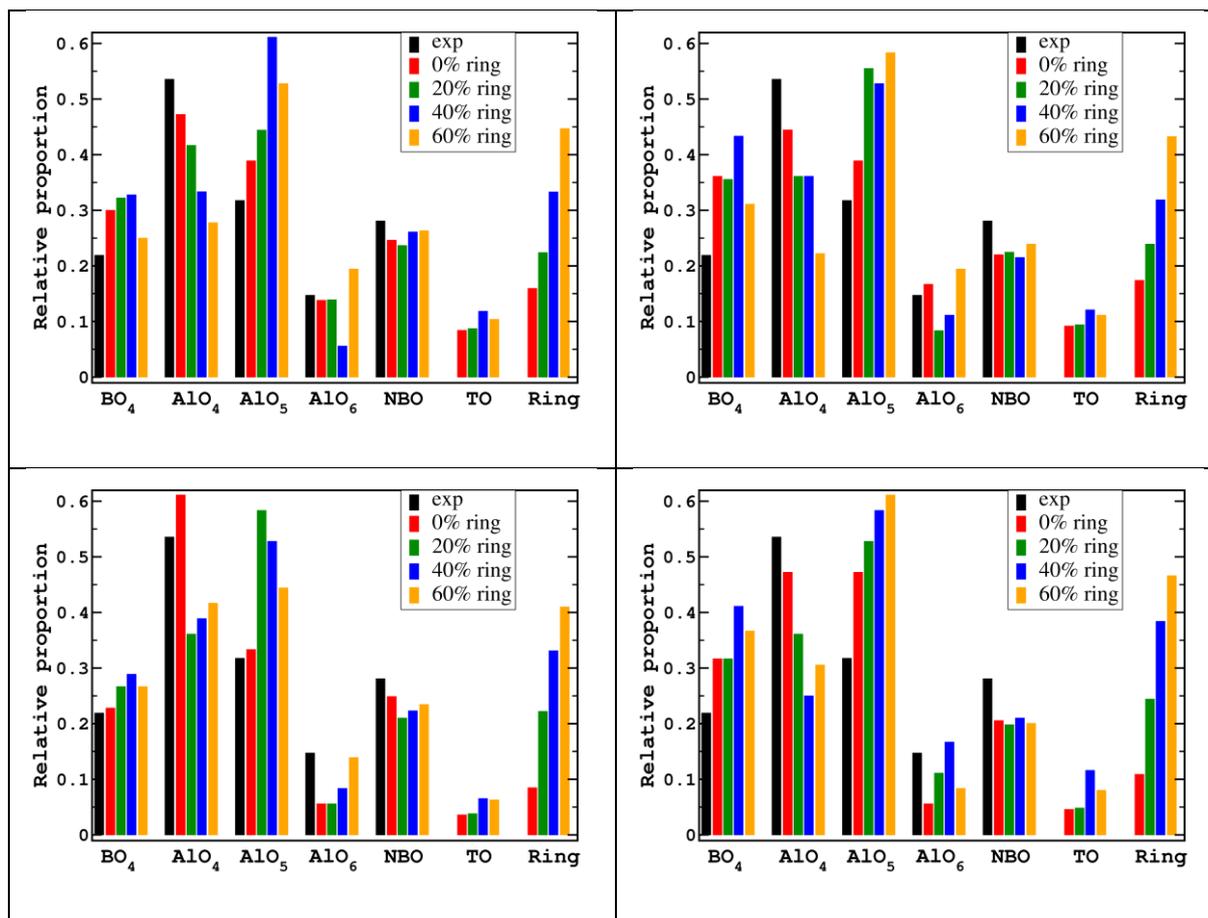


Figure V-8 : comparaison des proportions relatives de chaque espèce entre les données mesurées par RMN et des modèles RMC relaxés par DFT avec la méthode « cellopt » (colonne de gauche) ou « geoopt+cellopt » (colonne de droite) à teneur en anneaux variables sans interdire les oxygènes triclusters (1^{ère} ligne) et en les interdisant (2^{ème} ligne)

Concernant la différence de proportion de BO_4 , qui est non négligeable mais pas trop importante, on remarque que cette proportion est dans tous les cas surestimée par rapport à l'expérience. Il est possible d'expliquer ce point en prenant en compte les atomes d'oxygènes contribuant au pic observé dans la fonction de distribution radiale autour de rayon de coupure. Il est donc possible qu'une partie de ces oxygènes se rapprochent du bore afin de transformer un BO_3 en BO_4 et donc d'en augmenter la proportion.

Pour finir, la proportion de l'aluminium change quant à elle drastiquement, surtout pour les AlO_4 et des AlO_5 . Cela est d'autant plus vrai que la teneur en anneau est grande. Les AlO_5 semblent très souvent favorisés au détriment des AlO_4 . Cela est difficile à expliquer mais signifie probablement que le rôle de l'aluminium est complexe, traduisant un environnement complexe, est donc plus difficile à modéliser. Il se peut que le rayon de coupure utilisé dans la simulation (pour définir le nombre de coordination des atomes d'aluminiums) doit être optimisé. Il peut être envisagé à l'avenir d'augmenter cette distance afin de calculer la coordination de l'aluminium sur un plus grand volume et ainsi

peut être évité la transformation des AlO_4 en AlO_5 lors de la relaxation. Néanmoins, définir un rayon de coupure pour l'aluminium est compliqué par le caractère modificateur des AlO_6 , entraînant une large distribution de distances Al-O. On notera que l'intensité observée sur le $g(r)$ au rayon de coupure semble moins importante que pour le cas du bore.

L'impact de la relaxation sur les facteurs de structures est représenté sur la Figure V-9. Malgré des modifications surtout aux petites valeurs de Q , l'accord reste néanmoins très correct et, dans tous les cas, d'une qualité supérieure à ce que l'on obtient à partir des modèles CMD et aiMD. Cependant, plus la teneur en anneaux initialement présente est importante, plus le facteur de structure sera modifié par la relaxation. Cela suggère que ce verre ne semble pas contenir un grand nombre d'unités superstructurales. On remarque également que quel que soit le protocole de relaxation et le nombre de TO initialement présent, la modification de S_Q est faible et peu différente.

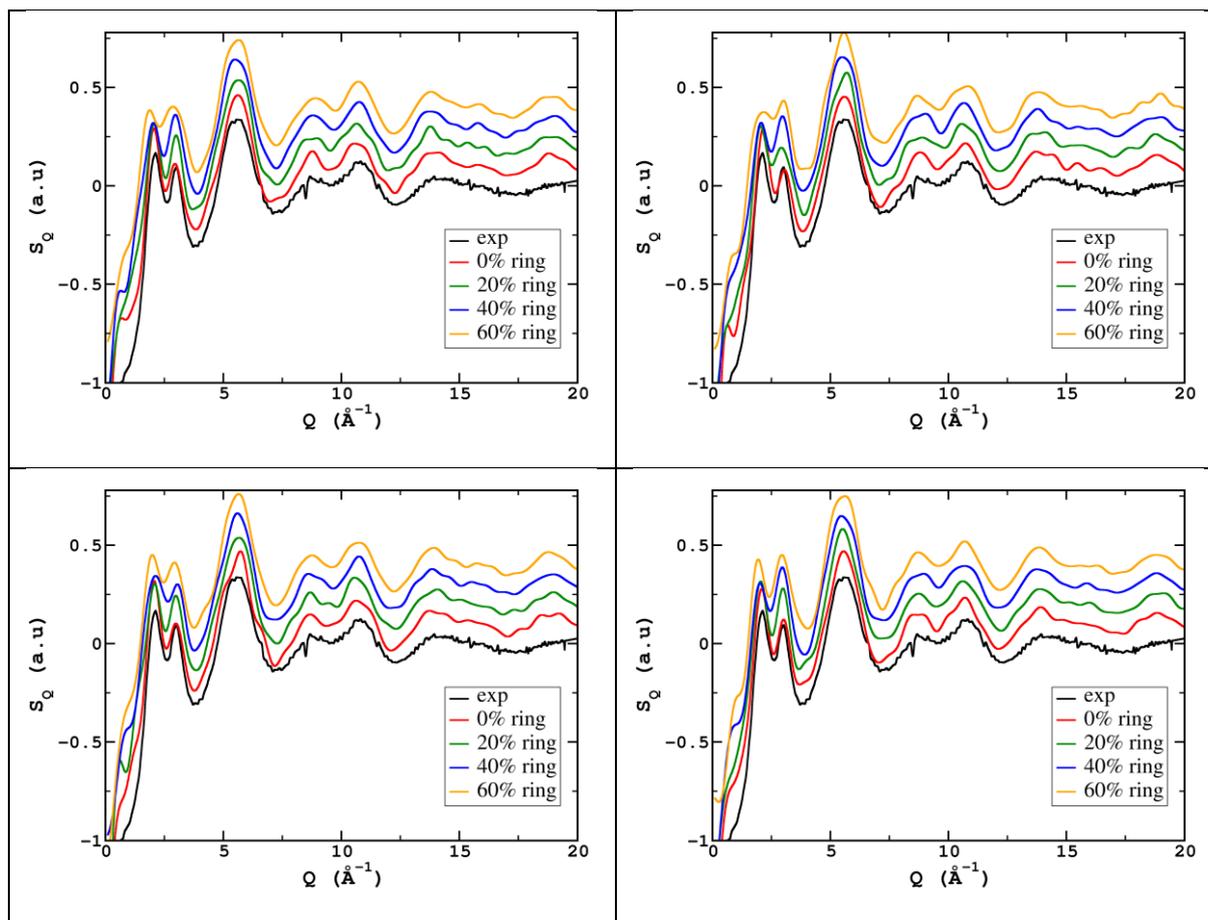


Figure V-9 : comparaison des facteurs de structures expérimentaux et calculés à partir des modèles RMC relaxés par DFT avec la méthode « cellopt » (colonne de gauche) ou « geopt+cellopt » (colonne de droite) à teneur en anneaux variable sans interdire les oxygènes triclusters (1^{ère} ligne) et en les interdisant (2^{ème} ligne)

Les fonctions de distributions radiales partielles, non représentées ici, présentent les mêmes tendances et conduisent aux mêmes interprétations.

V.6. Etude des paramètres RMN

Des calculs GIPAW ont été effectués sur les structures relaxées afin d'étudier l'accord des paramètres RMN calculés avec les données expérimentales. Puisque les premiers résultats indiquent que des oxygènes triclusters sont présents dans la structure, et que l'optimisation de géométrie forme ces entités dans les structures où elles étaient initialement interdites, uniquement les résultats des modèles créés en autorisant les TO sont discutés.

La Figure V-10 représente les spectres RMN ^{11}B simulés à partir des modèles RMC en comparaison avec le spectre expérimental pour les deux protocoles de relaxation. Premièrement, aucune différence ne peut être relevée entre les deux protocoles de relaxation et l'effet de la teneur en anneaux semble également limité. Dans tous les cas les spectres semblent déplacés vers les faibles déplacements chimiques. Cela est peut-être causé par un mauvais étalonnage du déplacement chimique des calculs GIPAW. Néanmoins un accord imparfait avec le spectre expérimental est observé, surtout pour la raie BO_3 . En effet les singularités de la forme de raie quadripolaire ne sont pas bien reproduites, indiquant que la distribution de déplacement chimique est trop large et/ou que le paramètre d'asymétrie est – en moyenne – trop élevé. Ce dernier point peut être causé par une mauvaise distribution des NBO sur les BO_3 .

Afin de vérifier si ce mauvais accord est induit par des BO_3 porteurs d'un trop grand nombre de NBO, une structure a été simulée en ajoutant comme contrainte la présence d'au maximum un NBO par BO_3 . Aucune différence notable n'a été observée grâce à cette nouvelle contrainte.

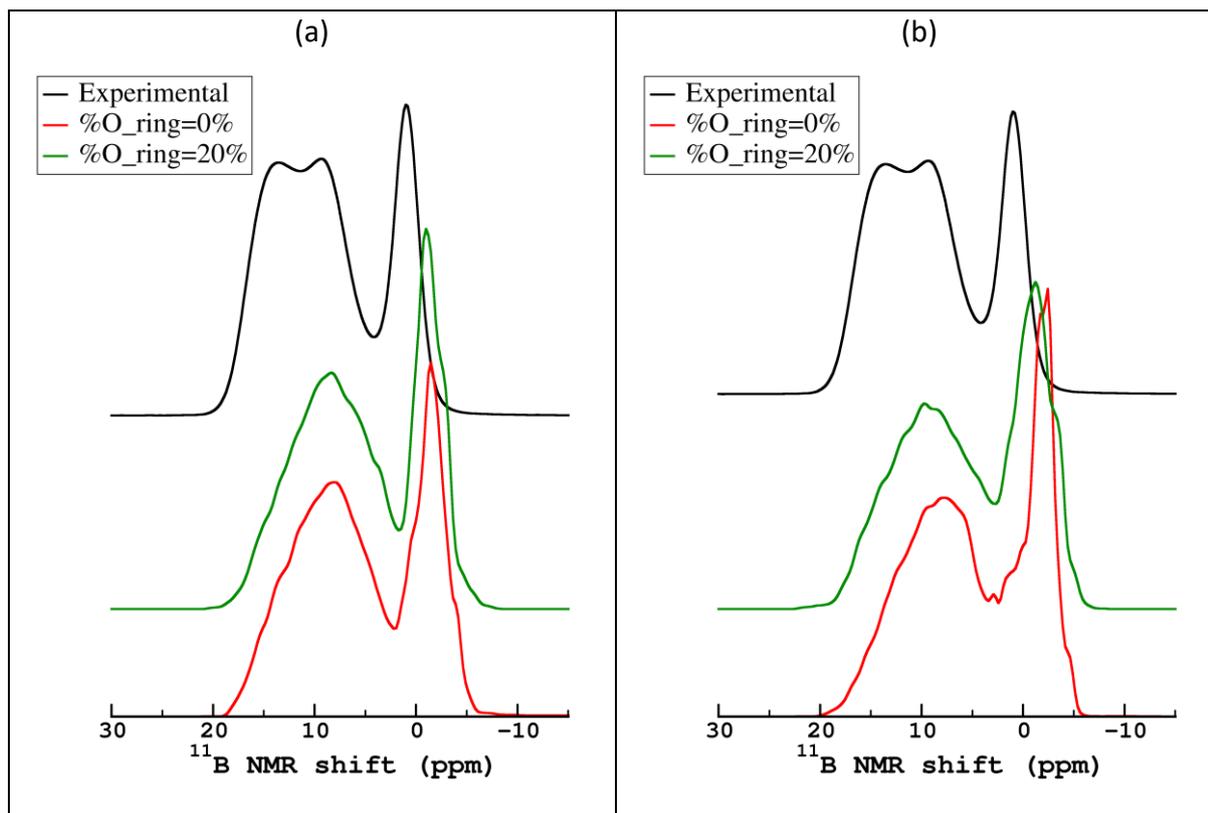


Figure V-10 : comparaison du spectre ^{11}B expérimental avec ceux simulés à partir des modèles RMC relaxés en une étape (a) et deux étapes (b)

L'accord des modèles avec les spectres RMN ^{17}O , illustré sur la Figure V-11, est de meilleure qualité. Les raies sont mieux positionnées et leurs largeurs sont comparables aux largeurs expérimentales. Néanmoins, on notera tout de même que la raie BO est légèrement trop large vers les faibles déplacements chimiques, pouvant traduire une proportion de TO supérieure à ce qui est observé expérimentalement. D'autre part, la raie NBO est elle centrée sur un déplacement chimique trop grand. Des raisons peuvent expliquer cela : premièrement, il a été montré précédemment que le déplacement chimique ^{17}O est corrélé à la longueur de liaison. De ce fait, un déplacement chimique trop élevé peut traduire une liaison trop longue, ce qui est probable puisque la fonctionnelle PBE a tendance à surestimer les longueurs de liaisons. Cela peut également être expliqué par une prise en compte imparfaite de l'interaction La-O, normalement corrigé par le DFT+U. En effet, la prise en compte de cette correction provoque un déplacement de la raie vers les bas déplacements chimiques, donc une prise en compte imparfaite peut engendrer le phénomène observé.

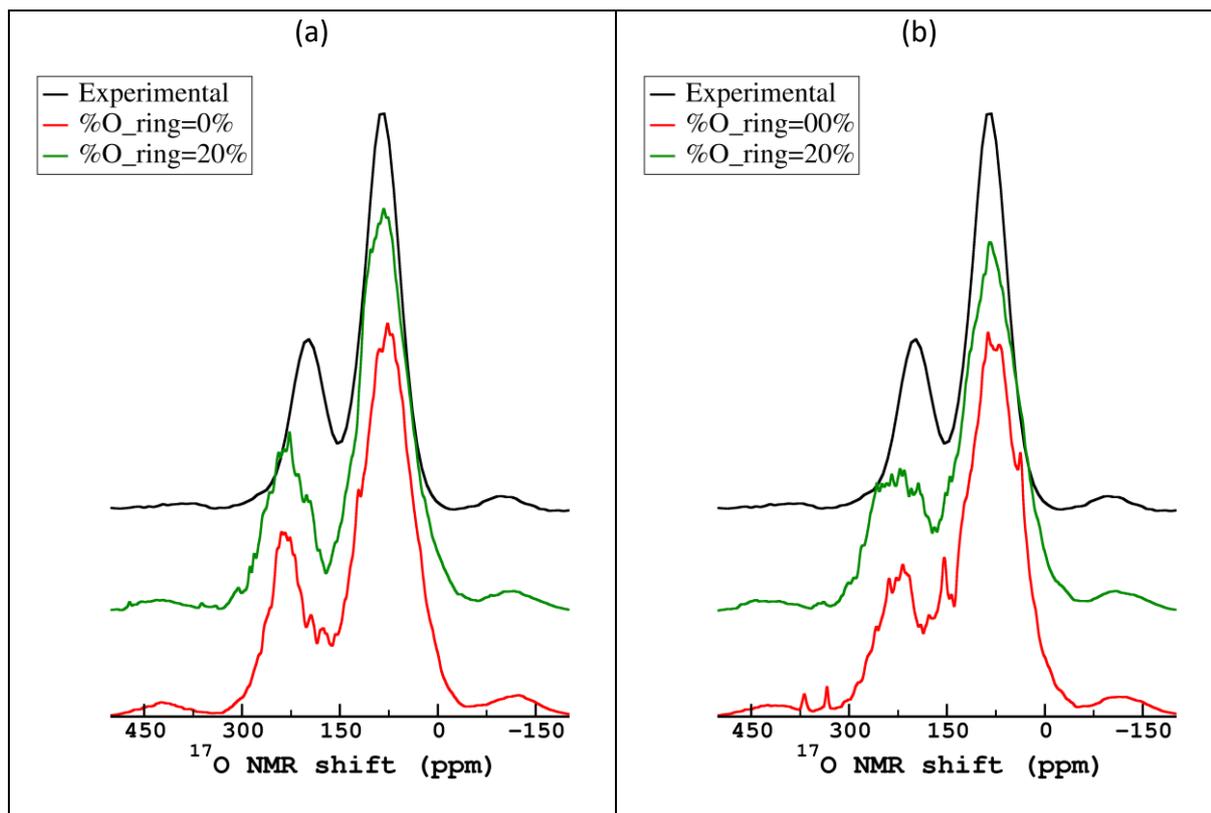


Figure V-11 : comparaison du spectre ^{17}O expérimental avec ceux simulés à partir des modèles RMC relaxés en une étape (a) et deux étapes (b)

V.7. Simulation des spectres MQMAS

Bien que les résultats précédents montrent que les modèles simulés par RMC ne permettent pas d'améliorer considérablement l'accord avec les spectres expérimentaux, ces simulations nous ont permis d'obtenir un nombre important des structures pour lesquelles les paramètres RMN sont calculés. Cela permet d'augmenter la statistique de distribution de ces paramètres RMN ainsi que d'obtenir un nombre important de sites différents. En traitant ces données par la méthode KDE (Kernel Density Estimation) précédemment présentée, nous pouvons interpoler les distributions des couples de paramètres (C_Q, η_Q) afin de les obtenir sur une grille fine permettant une simulation améliorée des spectres RMN MQMAS. En effet, en calculant le spectre à chaque point de la grille (calcul réalisé à l'avance), cela permet de reconstruire un spectre total en limitant les artefacts dus au manque de statistique des données originales.

V.7.1. Le bore-11

La distinction des B[ti]-nAl, comme illustré sur la Figure V-12, montre clairement l'impact de la connectivité du BO_3 sur la forme et position de la raie MQMAS dans la dimension isotrope. En effet, de manière générale, plus le BO_3 sera connecté à des AlO_x , plus la raie aura tendance à être fine et avec un déplacement chimique isotrope grand. Cela est d'autant plus visible sur les B[t2] pour une simple raison de statistique. En effet, nos modèles contiennent en majorité des B[t2], donc les raies simulées sont de meilleures qualités. En comparant les projections isotropes de ces spectres, on remarque que dans ces verres il est impossible de résoudre les B[ti]. Cela est très probablement causé par l'effet du lanthane. On observe également que pour reproduire le plus correctement le spectre expérimental il est nécessaire de diminuer au maximum la proportion de B[t3] et au contraire de maximiser celle de B[t2]-1Al.

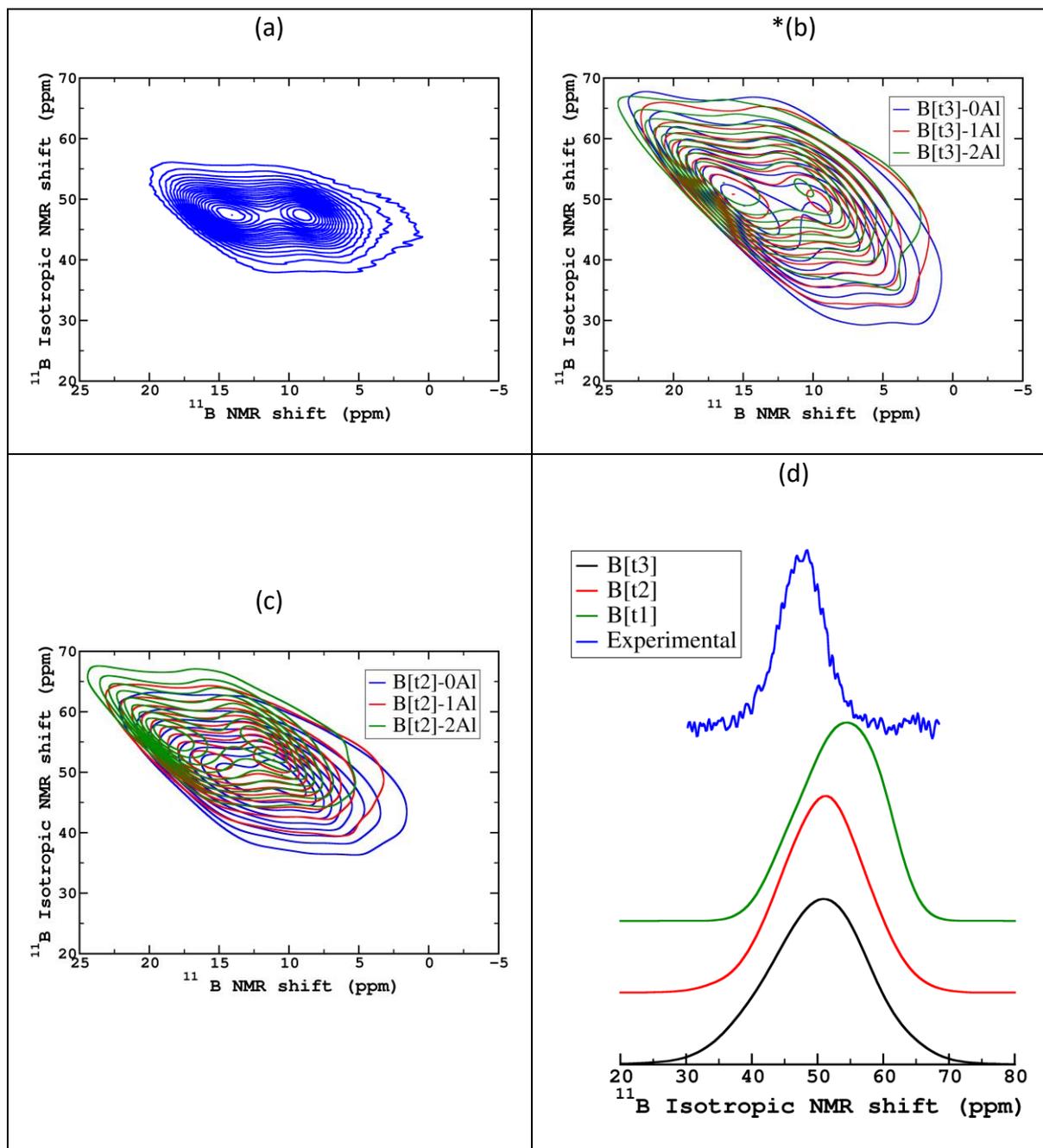


Figure V-12: spectre MQMAS ^{11}B expérimental dans la région des BO_3 (a) ; le même spectre simulé pour les B[t3] (b) ; et pour les B[t2] (c) ; projection isotrope de ces spectres MQMAS

La simulation du spectre MQMAS ^{11}B dans la région des BO_4 (Figure V-13) met clairement en évidence l'absence de NBO sur les BO_4 . En effet, la largeur et la dispersion de déplacement chimique isotrope du spectre expérimental sont en bien meilleur accord avec le spectre simulé des B[q4].

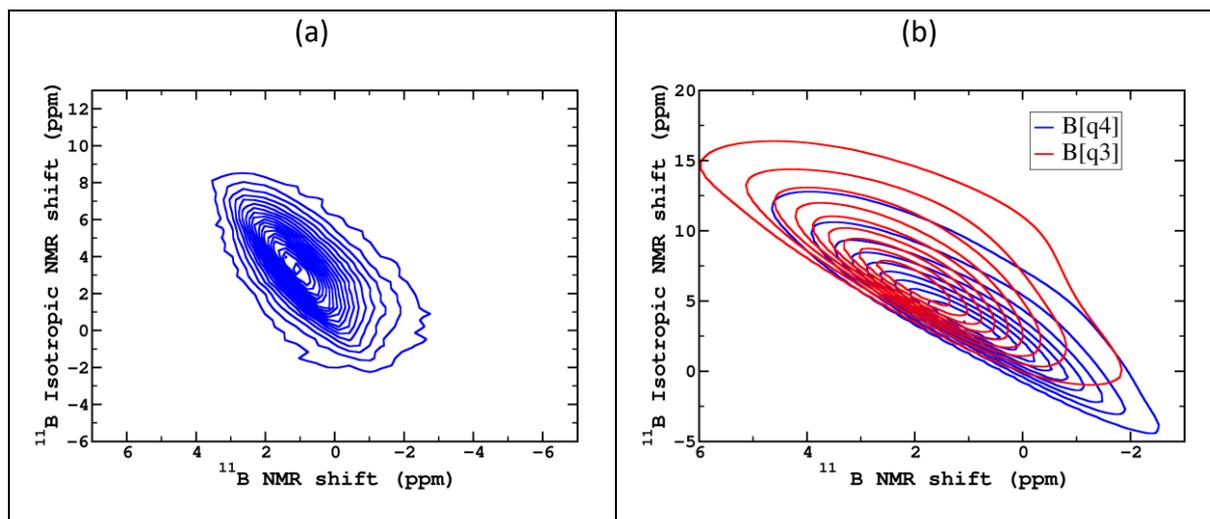


Figure V-13 : spectre MQMAS ^{11}B expérimental dans la région des BO_4 (a) ; le même spectre simulé et distinguant les B[q4] des B[q3] (b)

V.7.2.L'oxygène-17

La simulation du spectre MQMAS ^{17}O (Figure V-14) met en évidence que les trois connectivités différentes de l'oxygène engendrent des formes de raies MQMAS différentes. En comparant ce spectre simulé avec l'expérimental, on confirme l'attribution faite dans le chapitre précédent, c'est-à-dire un raie B-O-B et une Al-O-B. La raie Al-O-Al est très fine est très distribuée en déplacement chimique (et se superpose aux autres raies). Elle n'est pas observable sur ce verre, mais il est possible de la détecter sur les spectres des verres LaBA135 et 55.

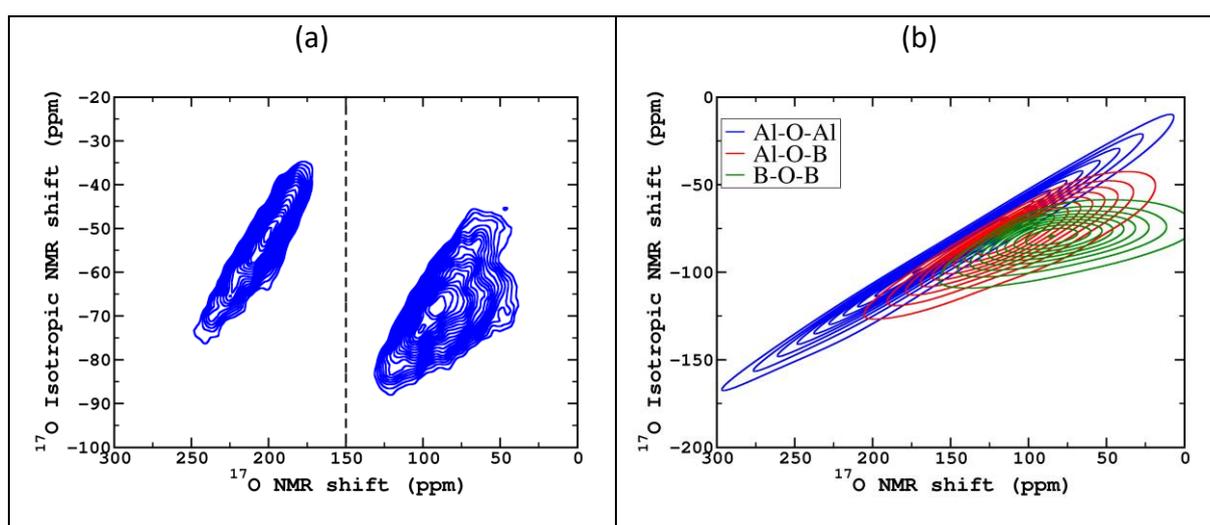


Figure V-14 : spectre MQMAS ^{17}O expérimental (a) ; ce même spectre simulé en distinguant les différents sites T-O-T (b)

V.7.3.L'aluminium-27

En suivant le même procédé pour l'aluminium-27, on observe un très bon accord entre le spectre simulé et expérimental. Ces spectres permettent de valider que la raie de l' AlO_6 est plus fine que celle des $\text{AlO}_{4,5}$ (en raison de la constante de couplage quadripolaire en moyenne plus petite pour AlO_6). On notera tout de même que les raies AlO_4 et AlO_5 sont plus larges que celle que l'on observe expérimentalement, ce qui peut être dû à l'effet de filtrage de la séquence MQMAS non pris en compte ici dans la simulation. De même, la contribution des AlO_4 entre -50 et -100 ppm dans la dimension MAS est la contribution de la bande de rotation, non visible expérimentalement.

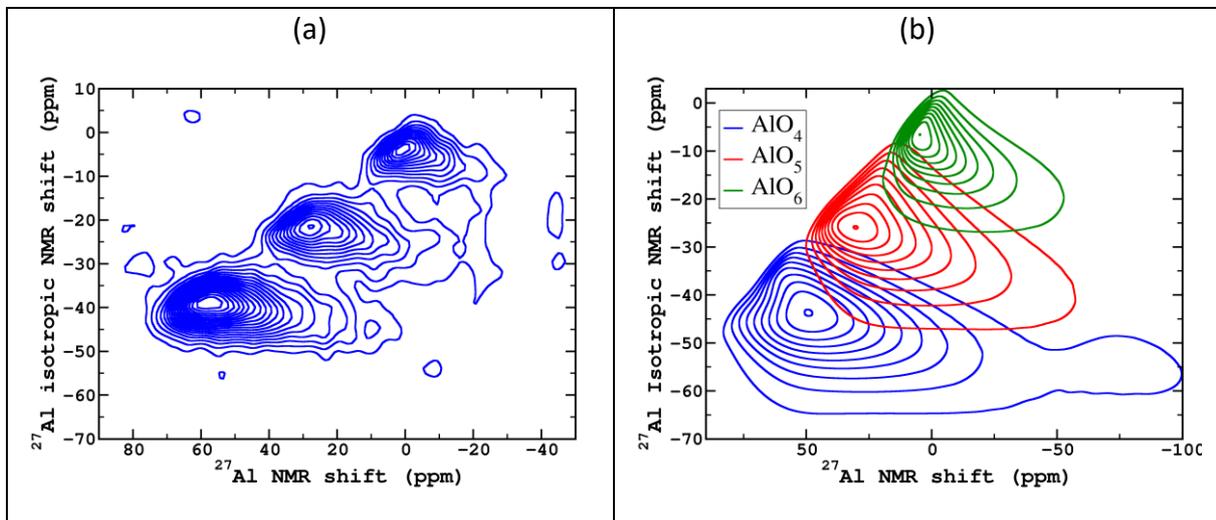


Figure V-15 : spectre MQMAS ^{27}Al expérimental (a) ; le même spectre simulé en distinguant les AlO_x

V.8. Prédiction du déplacement chimique

Bien que la prise en compte des résultats expérimentaux issus de la RMN afin de contraindre les simulations permette d'améliorer sensiblement la qualité des structures obtenues, ces modèles ne permettent pas de reproduire de manière parfaite les spectres RMN. Cela signifie que des informations complémentaires sont encodées dans les paramètres RMN dont nous n'avons pas connaissance. De plus cette méthode nécessite de réaliser au préalable des expériences avancées expérimentalement qui sont très souvent coûteuses en temps de calcul. Une manière de lever ces restrictions serait de donner comme cible de la simulation directement un spectre RMN (ou une distribution de paramètre RMN) afin de les reproduire directement, au même titre que les facteurs de structures. Cependant, à la différence de données neutrons, un spectre RMN ne peut pas se simuler de manière rapide puisque le calcul des paramètres RMN met en jeu des calculs DFT. Il est inenvisageable de procéder à un calcul GIPAW à chaque pas de la simulation et donc il est impossible de calculer de manière précise un spectre RMN à chaque pas de la simulation RMC. Néanmoins, nous avons vu dans ces travaux que le déplacement chimique est fortement corrélé à des observables géométriques telles que les longueurs de liaisons ou l'angle de liaisons. Il est donc envisageable de prédire le déplacement chimique d'un atome en connaissant son environnement. Cela a déjà été mis en évidence par Dawson et al [170], [171] dans des zéolites silicatées et dans des aluminophosphates cristallins.

Le bore a été pris pour exemple afin d'essayer d'exprimer le déplacement chimique ^{11}B par une formule mathématique dépendant uniquement de paramètres géométriques simples. Pour cela, une molécule $\text{H}_6\text{B}_4\text{O}_9$ (Figure V-16) a été créée en contrôlant l'ensemble de paramètres géométriques permettant de calculer l'ensemble des paramètres RMN de l'atome de bore central à l'aide du programme Orca [136].

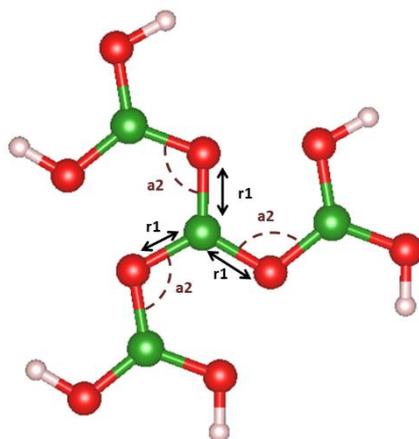


Figure V-16 : molécule $H_6B_4O_9$

Premièrement l'impact de la longueur de liaisons B-O sur le déplacement chimique ^{11}B a été étudié et est représenté avec la distribution de la distance B-O observée dans les modèles MD sur la Figure V-17. Cette étude montre que plus la distance B-O est longue, plus le déplacement chimique est faible. Une très large gamme de distances a été sondée afin de pouvoir prédire des déplacements chimiques éloignés d'une position d'équilibre. Cette évolution peut être modélisée avec une très bonne précision par l'équation (58).

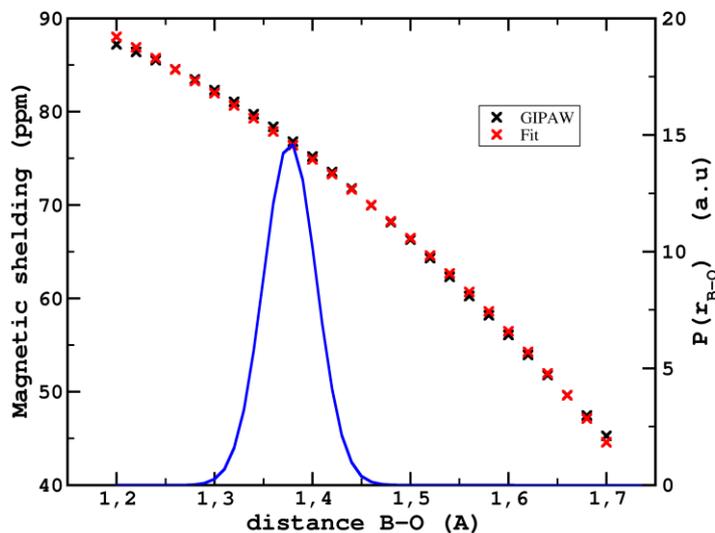


Figure V-17 : évolution du déplacement chimique ^{11}B en fonction de la distance moyenne B-O. La distribution de la distance B-O extraite des modèles DM est représentée en bleu

$$\delta_{iso} = \sum_j A \times \exp(-\alpha \times r_{ij}^2) \times (1 + \beta \times r_{ij}) \quad (58)$$

La même étude a été réalisée en modifiant l'angle de liaison B-O-B, pour différentes valeurs de distance B-O. Les résultats sont représentés sur la Figure V-18. L'évolution du déplacement chimique en fonction de l'angle de liaison a une forme sinusoidale. De plus on remarque que plus la distance B-O est grande, plus l'amplitude de variation est importante. Cela signifie que cette évolution ne peut pas être modélisée par une simple fonction cosinus mais celle-ci doit être pondérée par un terme dépendant de la longueur de liaison.

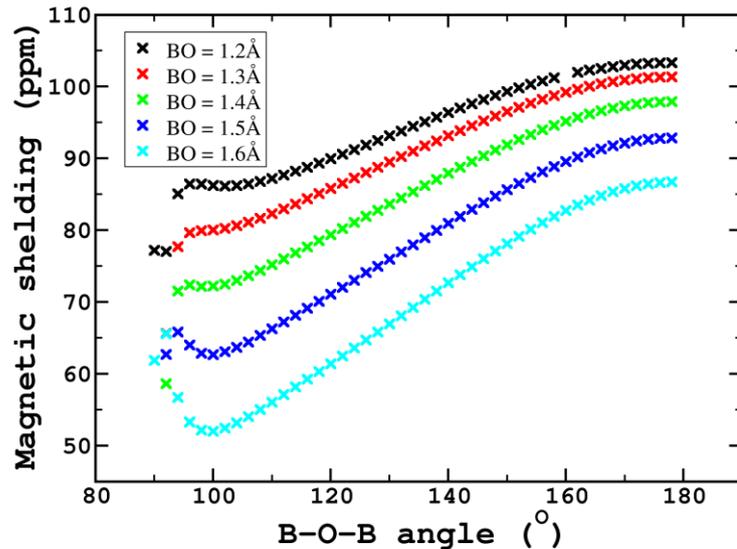


Figure V-18: évolution du déplacement chimique avec l'évolution de l'angle B-O-B pour différentes distances B-O

Pour modéliser cette évolution, l'équation (59) a été utilisée reprenant le terme de la variation de la distance déterminée précédemment et un terme dépend de l'angle et de la longueur de liaison.

$$\delta_{iso} = \sum_j A \times \exp(-\alpha \times r_{ij}^2) \times (1 + \beta \times r_{ij}) + \exp(C \times r_{ij}) \times [D \times \cos(\theta_{ijk}) + E \times \cos(2\theta_{ijk})] + B \quad (59)$$

Comme l'illustre la Figure V-19, l'erreur de prédiction sur le déplacement chimique effectuée sur ce système modèle est très faible et tout à fait acceptable pour pouvoir être utilisée et testée sur une structure vitreuse.

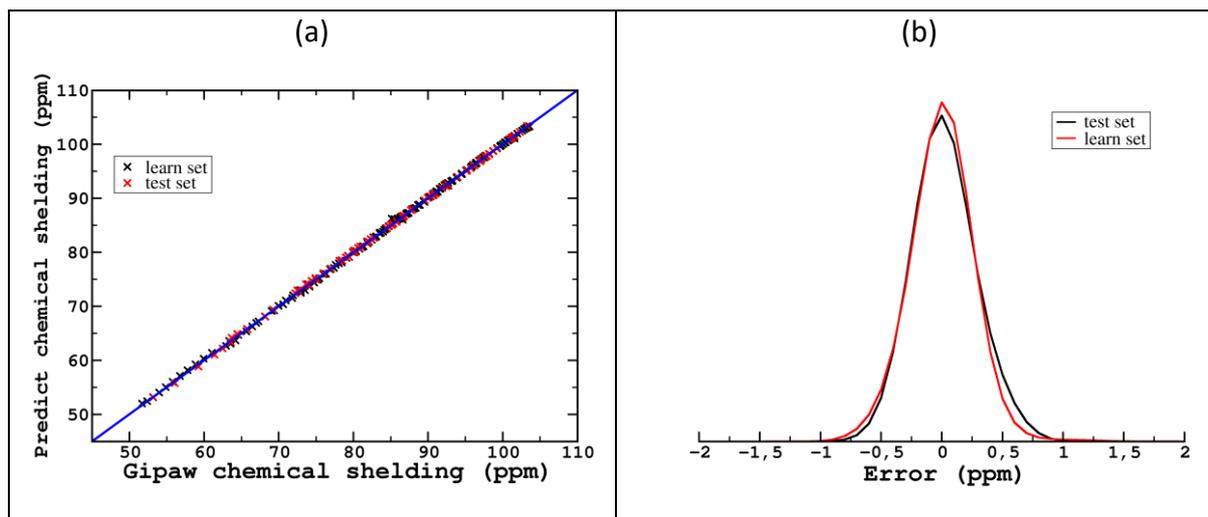


Figure V-19 : représentation du déplacement chimique prédit en fonction du déplacement chimique calculé par Orca (a); distribution de l'erreur de la prédiction du déplacement chimique sur le système modèle (b) sur le système modèle $H_6B_4O_9$

Cette formule mathématique a donc été utilisée afin de prédire le déplacement chimique ^{11}B sur des structures vitreuses de la série $Na_2O-B_2O_3$. Les erreurs de cette prédiction, représentées sur la Figure V-20, montrent une incertitude beaucoup plus importante quand dans le cas du modèle parfait $H_6B_6O_9$. Cela montre que ce modèle mathématique n'est pas suffisamment précis pour pouvoir être utilisé de manière fiable dans une simulation Reverse Monte Carlo puisque l'erreur sur la prédiction est proche de la moitié de la distribution de déplacement chimique expérimentale.

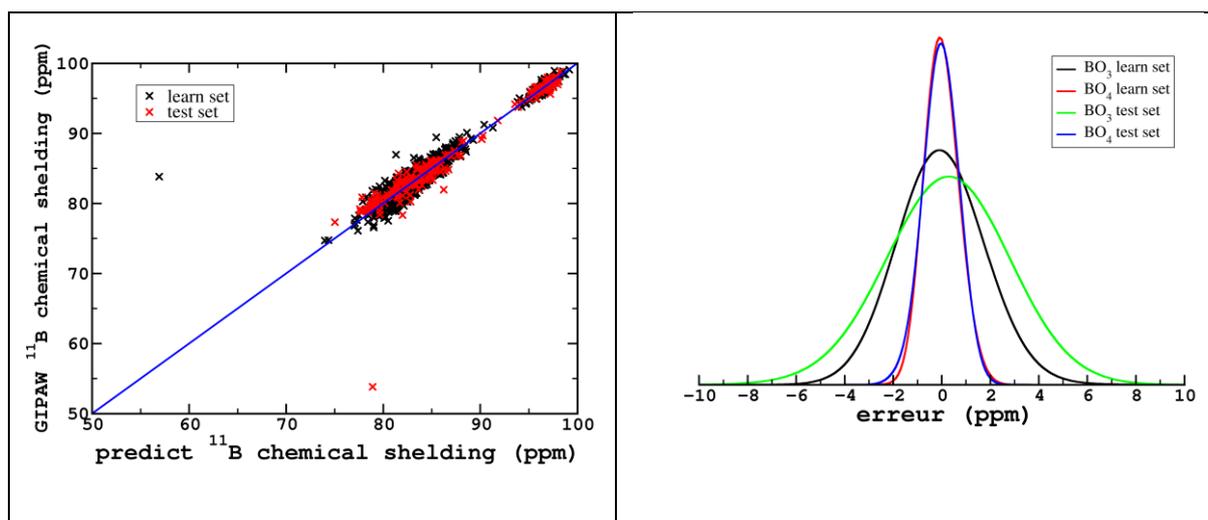


Figure V-20: représentation du déplacement chimique prédit en fonction du déplacement chimique calculé par Orca (a); distribution de l'erreur de la prédiction du déplacement chimique sur le système modèle (b) sur les verres de la série $Na_2O-B_2O_3$

Ce manque de précision signifie que très probablement un paramètre supplémentaire influence le déplacement chimique de manière non négligeable devant l'influence de la longueur de liaison et de l'angle de liaisons. Nous avons pensé que l'angle dièdre B-O-B-O pouvait être ce paramètre supplémentaire. Effectivement, comme le montre la Figure V-21, l'angle dièdre peut influencer de plusieurs ppm le déplacement chimique.

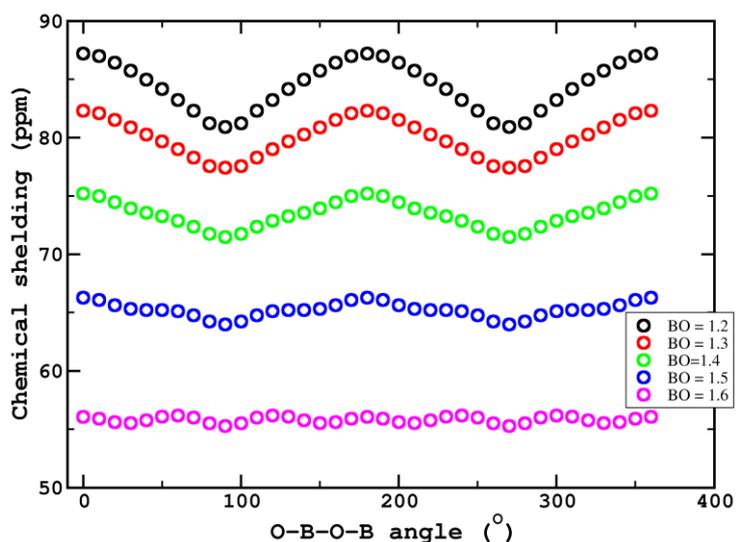


Figure V-21 : évolution du déplacement chimique en fonction de la valeur de l'angle dièdre O-B-O-B

Cependant le calcul de cet angle dans une structure vitreuse n'est pas une chose aisée puisque ces angles mettent en jeu 4 atomes connectés entre eux et qu'il faut calculer le minimum d'angle nécessaire afin de caractériser l'environnement au risque d'obtenir des angles complémentaires ayant donc une influence qui s'auto compense sur le déplacement chimique.

De ce fait, pour le moment, cette étude n'a pas abouti et aucune structure n'a été créée en utilisant une prédiction de déplacement chimique. Cependant, dans le même temps, un projet de prédiction par Machine Learning est mené au sein du laboratoire qui est prometteur et donc l'objectif de modéliser des structures en utilisant les spectres RMN comme cible des simulations RMC n'est pas abandonné.

V.9. Conclusion

Pour conclure, les modèles créés par RMC, bien que reproduisant parfaitement l'ensemble des contraintes imposées, ne sont pas stables vis-à-vis d'une optimisation de structure par DFT. En effet la relaxation va dans tous les cas modifier fortement les proportions relatives de chaque coordination. Nous avons actuellement l'idée d'essayer de reprendre ces structures dans une nouvelle simulation RMC avec une température effective faible afin de ne modifier que superficiellement la structure dans le but de corriger ces changements. La question est de savoir si les structures ainsi formées permettront de reproduire des données RMN plus proches que ce qui est obtenu actuellement. En effet, les structures pouvant être obtenues actuellement permettent de reproduire presque parfaitement les spectres ^{17}O mais sont toujours éloignées des spectres expérimentaux ^{11}B . Cela signifie qu'une marge de progression existe encore, nécessitant de trouver de nouvelles contraintes afin de produire des modèles en meilleurs accords avec les données RMN. A ce stade l'étude montre que des contraintes de coordination et un facteur de structure neutrons ne sont pas suffisants pour obtenir des structures permettant de reproduire des spectres RMN. Néanmoins la génération d'un grand nombre de structures a permis de simuler des spectres MQMAS pour chaque noyau. Cela permet de valider l'hypothèse que les différents B[ti] ne sont pas résolus dans cette famille de verre. Cela valide l'attribution des sites BO_3 réalisée (i.e. : $\text{BO}_3\text{-OAl}$ et $\text{BO}_3\text{-nAl}$). De même, les spectres MQMAS ^{17}O valident l'attribution faite pour ce verre et met également en évidence que des Al-O-Al peuvent être visible par MQMAS bien que cette raie soit fortement recouverte par la raie Al-O-B. Pour finir, ces simulations de spectres permettent d'émettre l'hypothèse que la majorité des BO_3 sont *a priori* des B[t2]-1Al.

Un moyen permettant d'améliorer sensiblement ces simulations serait de prendre *directement* en compte les spectres RMN (ou distribution de paramètres choisis) comme contrainte. Dans ce sens, une étude sur la possibilité de prédire le déplacement chimique par une formule analytique simple, dépendant uniquement de la géométrie a été menée. Cependant l'erreur sur la prédiction est pour le moment encore trop importante pour pouvoir être utilisée dans une simulation. De plus, le déplacement chimique de chaque noyau peut avoir une dépendance différente aux paramètres géométriques, signifiant qu'une forme analytique différente peut être nécessaire, complexifiant encore cette

approche. De ce fait, l'utilisation de Machine Learning pour la prédiction du déplacement chimique semble être une méthode plus appropriée à la problématique [172].

Conclusion générale

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'étude structurale des verres de borates en combinant la résonance magnétique nucléaire, des simulations par dynamique moléculaire et calculs de paramètres RMN par DFT. Les verres de borates sont une famille de verre connue pour contenir un ordre à moyenne distance caractérisés par l'existence de motifs structuraux de type anneaux à 6 atomes (aussi nommés *unités superstructurales*). Bien que ces unités soient observées expérimentalement, grâce à des expériences Raman par exemple, leurs effets sur les propriétés restent peu étudiés. De plus, les différentes techniques de modélisation ne permettent pas de produire des structures contenant une proportion aussi importante de ces anneaux que les expériences le suggèrent. Une grande partie du travail réalisé durant cette thèse a consisté à analyser expérimentalement la structure de verres de borates à l'aide d'expériences RMN simples et avancées, allant du spectre MAS 1D « classique » à des expériences de corrélation hétéronucléaire à travers la liaison chimique ou via la proximité spatiale. Afin de nous aider dans l'interprétation des spectres, complexifiés dû au désordre structural propre aux matériaux vitreux, des simulations par dynamique moléculaire classique et ab-initio ont été mises en œuvre. Du fait de l'accord imparfait entre les modèles numériques et les observations expérimentales, le développement d'une nouvelle approche de modélisation par Reverse Monte Carlo a été engagé. Cette méthode a pour but d'améliorer l'accord entre les données expérimentales et simulées à partir des modèles structuraux. Le principe est de contrôler la simulation par les informations expérimentales à disposition et non pas par champs de forces, comme c'est le cas en dynamique moléculaire.

La première étude a porté sur l'analyse structurale de verres de borates de sodium. Il est montré dans cette étude que seule la dynamique moléculaire ab-initio permet de reproduire des structures contenant des unités superstructurales de type boroxol. Bien que la proportion d'anneaux modélisée par cette technique reste inférieure à la proportion observée expérimentalement, cela a permis de confirmer, à l'aide de calculs DFT-GIPAW, que ces unités sont observables expérimentalement sur un spectre RMN du bore-11. En effet, les deux sites BO_3 sont résolus dans la dimension isotrope des spectres MQMAS ^{11}B grâce à des distributions de déplacements chimiques isotropes très différentes. Les données

simulées permettent de valider sans ambiguïté que le site avec la plus fine distribution de déplacements chimiques est attribué aux atomes de bore contenus dans des unités superstructurales. Cette finesse est la conséquence de la forte contrainte existante sur les angles de liaisons B-O-B. En effet, les calculs DFT-GIPAW mettent également en évidence que le déplacement chimique isotrope du bore-11 est fortement corrélé à l'angle de liaison B-O-B. Par conséquent, une plus faible distribution d'angles de liaisons entraîne une plus faible distribution de déplacement chimique isotrope. D'autre part, l'analyse de ces paramètres RMN simulés à partir des modèles a mis en évidence la corrélation entre le déplacement chimique et la constante de couplage quadripolaire aussi bien pour le bore-11 que pour le sodium-23. La prise en compte de cette corrélation dans la simulation des spectres RMN MAS et MQMAS permet d'améliorer considérablement ces simulations. Dans le cas du sodium-23 cela nous a permis, à notre connaissance pour la première fois dans ces verres, de reproduire les spectres MAS et MQMAS à différents champs magnétiques en n'utilisant qu'un seul jeu de paramètres RMN. Dans le cas du bore, cela a permis de déterminer avec une plus grande précision la proportion relative des différents sites. En comparant l'évolution de ces proportions à celle de la température de transition vitreuse, des corrélations entre les BO_3 *ring* (dans une unité superstructurale), les BO_4 *non-ring* et la température de transition vitreuse T_g sont mises en évidence. La combinaison de cette observation avec la proportion de BO_4 totale et de NBO permet d'expliquer de manière plus détaillée *l'anomalie du bore* dans ce système. Finalement, des expériences REDOR $^{11}\text{B}\{^{23}\text{Na}\}$ montrent le changement d'environnement des cations sodiums en fonction de la teneur en sodium. En effet, à faible teneur, les sodiums semblent être plus proche des BO_4 que des BO_3 , ce qui n'est plus vrai à forte teneur en sodium où ils se répartissent de manière beaucoup plus homogène.

Dans la seconde étude, des verres d'aluminoborates de lanthane ont été étudiés en suivant la même approche. Quatre verres de cette série ont été enrichis en oxygène-17 permettant d'obtenir des informations plus détaillées. Les spectres MAS ^{27}Al mettent en évidence la triple coordination de l'aluminium (4, 5 et 6), avec une proportion d' AlO_4 croissante avec l'augmentation de la teneur en aluminium ; et inversement, la proportion de BO_4 et d'oxygène non-pontant (NBO) est décroissante. Néanmoins, à partir de 45% d' Al_2O_3 , les proportions de chaque coordination stagnent. En accord avec les spectres REDOR

$^{11}\text{B}\{^{27}\text{Al}\}$, l'hypothèse de formation de liaisons Al-O-Al, et donc de zones riches en aluminium, est émise, bien qu'aucun site Al-O-Al ne semble distinguable sur les spectres MQMAS ^{17}O . En effet sur ces spectres MQMAS, uniquement deux sites d'oxygènes pontants (BO) sont observables. Ils sont attribués avec certitude à un site B-O-B (le plus distribué) et B-O-Al à l'aide des modèles obtenus par dynamique moléculaire et calculs DFT-GIPAW. L'enrichissement de certains verres en oxygène-17 a offert l'opportunité de réaliser des expériences RMN à deux dimensions JHMQC (corrélation via la liaison chimique) entre l'aluminium-27 et l'oxygène-17 et entre le bore-11 et l'oxygène-17. Celles-ci ont permis, sans doute pour la première fois, de confirmer la présence des oxygènes non pontants uniquement (ou presque) sur les BO_3 . Ces expériences révèlent aussi des liaisons covalentes Al-BO sur l'aluminium en coordinance 4, 5 et 6 signifiant que tous les aluminiums participent à la formation du réseau vitreux. Ce point est confirmé par l'analyse des longueurs de liaisons Al-O dans les modèles numériques. Pour finir, nous observons un faible pourcentage de BO_3 lié à des oxygènes ayant un faible déplacement chimique isotrope. Ces liaisons peuvent probablement être attribuées à des liaisons avec des oxygènes triclusters (TO), en accord avec les déplacements chimiques de ces unités prédits par DFT-GIPAW.

Dans le dernier chapitre, les premières simulations par RMC du verre LaBAI15 sont présentées. Bien que la méthode reste encore à améliorer, les simulations réalisées confortent notre hypothèse de la présence de tricluster dans ces verres. En effet, même lorsque ces unités sont interdites lors de la génération des modèles structuraux, au moins 5% de TO apparaissent dans tous les cas après une optimisation de géométrie par DFT. Il en est de même pour les unités superstructurales qui ont tendance à converger vers une proportion de 20% d'oxygènes au sein d'anneaux à 6 atomes. Bien que les structures respectent parfaitement les contraintes fixées à la fin de la simulation RMC, cet accord se dégrade fortement lorsque les structures sont relaxées par DFT, en impactant principalement la coordination de l'aluminium. Cela signifie donc que ces structures sont trop instables et que l'environnement de l'aluminium n'est pas correctement reproduit. De ce fait, pour le moment, aucun apport notable ne peut être observé quant à l'accord avec les données RMN de ces structures par rapport à celles simulées par DM. Une étude sur la possibilité de prédiction du déplacement chimique du bore par une formule analytique dépendant uniquement de paramètres géométriques a été effectuée dans le but d'insérer

les distributions RMN directement comme cible des simulations RMC, au même titre que le facteur de structure. Bien que les résultats soient à première vue encourageants, l'application de cette méthode sur des systèmes réels conduit à une erreur d'environ 2 ppm sur le BO_3 . Cette valeur est encore trop importante pour utiliser cette méthode dans le processus RMC.

A la suite de ces travaux, plusieurs perspectives peuvent être envisagées. Tout d'abord, concernant les borates de sodium, une étude en collaboration en G. Tricot devrait débiter afin de caractériser un deuxième site BO_4 observable, ayant un C_Q important (de l'ordre de 1 MHz) pour les faibles teneurs en sodium. Concernant ce système, L. Cormier a récemment acquis les facteurs de structures par diffusion de neutrons de plusieurs verres. Une étude par RMC de ces verres vient de démarrer en collaboration avec lui. En effet, ce système étant plus simple que les aluminoborates de sodium, cela peut permettre de prouver l'apport du RMC pour la modélisation des verres.

Concernant les verres d'aluminoborates de lanthane, il serait intéressant de réaliser des simulations numériques sur un verre à forte teneur en aluminium (préférentiellement le 55% Al_2O_3 puisque ce verre a été enrichi en ^{17}O). Cette étude permettrait d'étudier l'apparition de liaisons Al-O-Al et valider ou non l'apparition de zones riches en aluminium. D'autre part, aucune donnée expérimentale RMN n'est actuellement disponible permettant la discussion de l'environnement du lanthane. Dans ce sens, il est envisagé de déposer un projet TGIR RMN afin de réaliser des expériences RMN ^{139}La à très haut champ magnétique (20T) et avec une fréquence de rotation élevée dans le but d'obtenir des spectres RMN MAS résolus.

Finalement, concernant les simulations par RMC, plusieurs points restent à améliorer. Tout d'abord, un problème d'accumulation d'une faible proportion d'atomes aux rayons de coupure sur le $g_{\text{B-O}}(r)$ a été relevé. Il faut donc trouver un moyen d'éviter ce problème à l'origine de l'instabilité (par DFT) d'une partie des unités BO_4 que l'on a observée. Pour le moment il est envisagé de créer une « zone interdite » dans le $g(r)$ par l'ajout d'une fonction créneaux pénalisante par exemple. D'autre part, il est important de comprendre l'origine de l'instabilité des AlO_4 . D'un premier temps, il est peut être judicieux d'analyser la distribution de distance Al-O afin de déterminer une valeur de rayon de coupure la plus appropriée. Si cela ne solutionne pas le problème, il sera alors primordial de déterminer de nouvelles

contraintes afin d'orienter le système vers une solution plus stable. Puisque l'on a vu que pour le moment ces simulations ne permettent pas d'améliorer l'accord avec les données RMN, à terme le but est d'insérer directement un (ou plusieurs) spectre(s) RMN comme cible de la simulation. Pour cela il faut développer une méthode de prédiction efficace. Un projet portant sur la prédiction des paramètres RMN grâce à du Machine Learning est actuellement en cours au laboratoire. Les résultats très prometteurs vont permettre d'implémenter prochainement le déplacement chimique isotrope dans le code RMC. L'ajout du facteur de structure obtenu par diffusion des rayons X est en cours de finalisation et les premiers résultats vont bientôt être produits. Cela va permettre d'ajouter des informations sur l'environnement du lanthane, qui sont pour le moment absentes.

Références

- [1] R. W. Douglas, *History of Glass Making*. G T Foulis & Co Ltd, 1972.
- [2] B. A. Korgel, « Composite for smarter windows », *Nature*, vol. 500, p. 278, août 2013.
- [3] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, 114. Masson, Paris, 1982.
- [4] J. Barton et C. Guillemet, « Le verre », *Sci. Technol. EDP Sci.*, 2005.
- [5] W. H. Zachariasen, « THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, n° 10, p. 3841-3851, oct. 1932.
- [6] B. E. Warren, H. Krutter, et O. Morningstar, « FOURIER ANALYSIS OF X-RAY PATTERNS OF VITREOUS SiO₂ AND B₂O₃* », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 19, n° 1-12, p. 202-206, janv. 1936.
- [7] G. N. Greaves, « EXAFS and the structure of glass », *Eff. Modes Form. Struct. Glass*, vol. 71, n° 1, p. 203-217, mai 1985.
- [8] C. P. Royall, S. R. Williams, T. Ohtsuka, et H. Tanaka, « Direct observation of a local structural mechanism for dynamic arrest », *Nat. Mater.*, vol. 7, n° 7, p. 556, 2008.
- [9] D. R. Neuville, P. Florian, C. Le Losq, et D. Massiot, « Structure et propriété des verres et des liquides: le rôle de l'aluminium », *Matér. Tech.*, vol. 98, n° 6-7, p. 395-402, 2010.
- [10] J. F. Stebbins, P. Zhao, et S. Kroeker, « Non-bridging oxygens in borate glasses: characterization by ¹¹B and ¹⁷O MAS and ³QMAS NMR », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 16, n° 1, p. 9-19, 2000.
- [11] S. Peugot *et al.*, « Comparison of radiation and quenching rate effects on the structure of a sodium borosilicate glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 378, p. 201-212, oct. 2013.
- [12] K. Vignarooban, P. Boolchand, M. Micoulaut, M. Malki, et W. J. Bresser, « Rigidity transitions in glasses driven by changes in network dimensionality and structural groupings », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 108, n° 5, p. 56001, 2014.
- [13] H. L. Tuller, D. P. Button, et D. R. Uhlmann, « Fast ion transport in oxide glasses », *Proc. Fifth Univ. Conf. Glass Sci.*, vol. 40, n° 1, p. 93-118, juill. 1980.
- [14] S. Afyon, F. Krumeich, C. Mensing, A. Borgschulte, et R. Nesper, « New High Capacity Cathode Materials for Rechargeable Li-ion Batteries: Vanadate-Borate Glasses », *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 7113, nov. 2014.
- [15] L. L. Hench, « The story of Bioglass® », *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 17, n° 11, p. 967-978, nov. 2006.
- [16] H. Aguiar, J. Serra, P. González, et B. León, « Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 355, n° 8, p. 475-480, avr. 2009.
- [17] H. Tregouët, « Structure and crystallization of boron and rare-earth rich oxide glasses », Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- [18] F. Bloch, « Nuclear induction », *Phys. Rev.*, vol. 70, n° 7-8, p. 460, 1946.
- [19] E. M. Purcell, H. C. Torrey, et R. V. Pound, « Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid », *Phys Rev*, vol. 69, n° 1-2, p. 37-38, janv. 1946.
- [20] A. Abragam et A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*. Oxford university press, 1961.
- [21] M. Mehring, *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1976.
- [22] E. R. ANDREW, A. BRADBURY, et R. G. EADES, « Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation », *Nature*, vol. 183, n° 4678, p. 1802-1803, juin 1959.
- [23] M. J. Duer, *Introduction to solid-state NMR spectroscopy*. Blackwell Oxford, 2004.

- [24] M. H. Levitt, *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*. John Wiley & Sons, 2001.
- [25] K. J. MacKenzie et M. E. Smith, *Multinuclear solid-state nuclear magnetic resonance of inorganic materials*, vol. 6. Elsevier, 2002.
- [26] S. Kroeker, P. S. Neuhoff, et J. F. Stebbins, « Enhanced resolution and quantitation from 'ultrahigh' field NMR spectroscopy of glasses », *8th Int Conf Non-Cryst. Mater.*, vol. 293-295, p. 440-445, nov. 2001.
- [27] A. Stamboulis, R. G. Hill, et R. V. Law, « Characterization of the structure of calcium aluminosilicate and calcium fluoro-aluminosilicate glasses by magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR) », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 333, n° 1, p. 101-107, janv. 2004.
- [28] E. Gambuzzi, A. Pedone, M. C. Menziani, F. Angeli, D. Caurant, et T. Charpentier, « Probing silicon and aluminium chemical environments in silicate and aluminosilicate glasses by solid state NMR spectroscopy and accurate first-principles calculations », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 125, p. 170-185, janv. 2014.
- [29] D. S. Pytalev, D. Caurant, O. Majérus, H. Trégouët, T. Charpentier, et B. N. Mavrin, « Structure and crystallization behavior of La₂O₃·3B₂O₃ metaborate glasses doped with Nd³⁺ or Eu³⁺ ions », *J. Alloys Compd.*, vol. 641, p. 43-55, 2015.
- [30] I. Hung *et al.*, « Determination of the bond-angle distribution in vitreous B₂O₃ by 11B double rotation (DOR) NMR spectroscopy », *J. Solid State Chem.*, vol. 182, n° 9, p. 2402-2408, sept. 2009.
- [31] A. Soleilhavoup, J.-M. Delaye, F. Angeli, D. Caurant, et T. Charpentier, « Contribution of first-principles calculations to multinuclear NMR analysis of borosilicate glasses », *Magn. Reson. Chem.*, vol. 48, n° SUPPL. 1, p. S159-S170, 2010.
- [32] M. Deschamps, F. Fayon, V. Montouillout, et D. Massiot, « Through-bond homonuclear correlation experiments in solid-state NMR applied to quadrupolar nuclei in Al–O–P–O–Al chains », *Chem. Commun.*, n° 18, p. 1924-1925, 2006.
- [33] G. Czjzek *et al.*, « Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids », *Phys. Rev. B*, vol. 23, n° 6, p. 2513, 1981.
- [34] Filipe Vasconcelos and Sylvain Cristol and Jean-François Paul and Laurent Delevoye and Francesco Mauri and Thibault Charpentier and Gérard Le Caër, « Extended Czjzek model applied to NMR parameter distributions in sodium metaphosphate glass », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, n° 25, p. 255402, 2013.
- [35] J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, C. Fretigny, et D. Massiot, « MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: The Czjzek model », *J. Magn. Reson.*, vol. 192, n° 2, p. 244-251, 2008.
- [36] E. L. Hahn, « Spin Echoes », *Phys. Rev.*, vol. 80, n° 4, p. 580-594, nov. 1950.
- [37] A. Medek, J. S. Harwood, et L. Frydman, « Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning NMR: A New Method for the Study of Quadrupolar Nuclei in Solids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, n° 51, p. 12779-12787, déc. 1995.
- [38] G. Wu, D. Rovnyak, et R. G. Griffin, « Quantitative Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning NMR Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei in Solids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, n° 39, p. 9326-9332, janv. 1996.
- [39] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, et S. Steuernagel, *ZFiltering in MQMAS NMR*. Academic Press, 1996.
- [40] P. J. Grandinetti *et al.*, « Pure-absorption-mode lineshapes and sensitivity in two-dimensional dynamic-angle spinning NMR », *J. Magn. Reson. A*, vol. 103, n° 1, p. 72-81, 1993.
- [41] T. Gullion et J. Schaefer, « Rotational-echo double-resonance NMR », *J. Magn. Reson.* 1969, vol. 81, n° 1, p. 196-200, janv. 1989.

- [42] U. Voigt, H. Lammert, H. Eckert, et A. Heuer, « Cation clustering in lithium silicate glasses: quantitative description by solid-state NMR and molecular dynamics simulations », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 6, p. 064207, 2005.
- [43] H. J. Jakobsen, J. Skibsted, H. Bildsøe, et N. C. Nielsen, « Magic-angle spinning NMR spectra of satellite transitions for quadrupolar nuclei in solids », *J. Magn. Reson. 1969*, vol. 85, n° 1, p. 173-180, oct. 1989.
- [44] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. Bildsøe, et H. J. Jakobsen, « Satellite transitions in MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei », *J. Magn. Reson. 1969*, vol. 95, n° 1, p. 88-117, oct. 1991.
- [45] D. Massiot *et al.*, « Two-dimensional one pulse MAS of half-integer quadrupolar nuclei », *J. Magn. Reson.*, vol. 181, n° 2, p. 310-315, 2006.
- [46] T. Charpentier, C. Fermon, et J. Virlet, « Numerical and theoretical analysis of multiquantum magic-angle spinning experiments », *J. Chem. Phys.*, vol. 109, n° 8, p. 3116-3130, 1998.
- [47] K. H. Lim et C. P. Grey, « Analysis of the anisotropic dimension in the RIACT (II) Multiple Quantum MAS NMR experiment for $I=3/2$ nuclei », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 13, n° 1, p. 101-112, 1998.
- [48] M. P. Allen et D. J. Tildesley, « Computer simulation of liquids. 1987 », *N. Y. Oxf.*, vol. 385, 1989.
- [49] S. Tesson, « Un champ de force polarisable pour l'étude des argiles à l'échelle moléculaire », PhD Thesis, 2016.
- [50] M. P. Allen et D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 2017.
- [51] P. P. Ewald, « Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale », *Ann. Phys.*, vol. 369, n° 3, p. 253-287, 1921.
- [52] D. Fincham, « Optimisation of the Ewald sum for large systems », *Mol. Simul.*, vol. 13, n° 1, p. 1-9, 1994.
- [53] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous electron gas », *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, p. B864, 1964.
- [54] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-consistent equations including exchange and correlation effects », *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, p. A1133, 1965.
- [55] W. Kohn, « Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, n° 5, p. 1253, 1999.
- [56] S. Grimme, « Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction », *J. Comput. Chem.*, vol. 27, n° 15, p. 1787-1799, 2006.
- [57] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, et H. Krieg, « A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu », *J. Chem. Phys.*, vol. 132, n° 15, p. 154104, 2010.
- [58] R. M. Dreizler et E. K. Gross, *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [59] R. G. Parr, « Density functional theory of atoms and molecules », in *Horizons of Quantum Chemistry*, Springer, 1980, p. 5-15.
- [60] G. Kresse et D. Joubert, « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 3, p. 1758, 1999.
- [61] S. Goedecker, M. Teter, et J. Hutter, « Separable dual-space Gaussian pseudopotentials », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 3, p. 1703, 1996.
- [62] D. Marx et J. Hutter, *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, 2009.

- [63] T. D. Kühne, M. Krack, F. R. Mohamed, et M. Parrinello, « Efficient and Accurate Car-Parrinello-like Approach to Born-Oppenheimer Molecular Dynamics », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, n° 6, p. 066401, févr. 2007.
- [64] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, et J. R. Haak, « Molecular dynamics with coupling to an external bath », *J. Chem. Phys.*, vol. 81, n° 8, p. 3684, 1984.
- [65] C. G. BROYDEN, « The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations », *IMA J. Appl. Math.*, vol. 6, n° 1, p. 76-90, mars 1970.
- [66] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, et J. Hutter, « Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 167, n° 2, p. 103-128, 2005.
- [67] T. Charpentier, « The PAW/GIPAW approach for computing NMR parameters: A new dimension added to NMR study of solids », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 40, n° 1, p. 1-20, juill. 2011.
- [68] P. E. Blöchl, « Projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 24, p. 17953-17979, déc. 1994.
- [69] H. M. Petrilli, P. E. Blöchl, P. Blaha, et K. Schwarz, « Electric-field-gradient calculations using the projector augmented wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 23, p. 14690-14697, juin 1998.
- [70] C. J. Pickard et F. Mauri, « All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts », *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 63, n° 24, p. 2451011-2451013, 2001.
- [71] J. R. Yates, C. J. Pickard, et F. Mauri, « Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials », *Phys. Rev. B*, vol. 76, n° 2, p. 024401, juill. 2007.
- [72] M. Profeta, M. Benoit, F. Mauri, et C. J. Pickard, « First-Principles Calculation of the ¹⁷O NMR Parameters in Ca Oxide and Ca Aluminosilicates: the Partially Covalent Nature of the Ca–O Bond, a Challenge for Density Functional Theory », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n° 39, p. 12628-12635, oct. 2004.
- [73] P. Pyykkö, « Year-2017 nuclear quadrupole moments », *Mol. Phys.*, vol. 116, n° 10, p. 1328-1338, mai 2018.
- [74] I. T. Todorov, W. Smith, K. Trachenko, et M. T. Dove, « DL_POLY_3: new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism », *J. Mater. Chem.*, vol. 16, n° 20, p. 1911-1918, 2006.
- [75] Y. Yu, B. Stevansson, et M. Edén, « Direct Experimental Evidence for Abundant BO₄–BO₄ Motifs in Borosilicate Glasses From Double-Quantum ¹¹B NMR Spectroscopy », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, n° 21, p. 6372-6376, nov. 2018.
- [76] J.-M. Delaye et D. Ghaleb, « Molecular dynamics simulation of SiO₂ + B₂O₃ + Na₂O + ZrO₂ glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 195, n° 3, p. 239-248, mars 1996.
- [77] B. Park et A. N. Cormack, « Molecular Dynamics Simulation of Alkali Borate Glass Using Coordination Dependent Potential », *MRS Proc.*, vol. 455, 1996.
- [78] M. Wang, N. M. A. Krishnan, B. Wang, M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro, et M. Bauchy, « A new transferable interatomic potential for molecular dynamics simulations of borosilicate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 498, p. 294-304, 2018.
- [79] O. Majérus, L. Cormier, G. Calas, et B. Beuneu, « Temperature-induced boron coordination change in alkali borate glasses and melts », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 2, p. 024210, janv. 2003.

- [80] J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, et J. VandeVondele, « cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems », *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 4, n° 1, p. 15-25, janv. 2014.
- [81] J. Hafner, « Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond », *J. Comput. Chem.*, vol. 29, n° 13, p. 2044-2078, 2008.
- [82] R. L. McGreevy et L. Pusztai, « Mol. Simul. », 1988.
- [83] R. L. McGreevy, « Reverse monte carlo modelling », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, n° 46, p. R877, 2001.
- [84] C. H. Henderson, « Glass-making », *J. Frankl. Inst.*, vol. 124, n° 3, p. 199-224, 1887.
- [85] D. A. Keen, « Refining disordered structural models using reverse Monte Carlo methods: Application to vitreous silica », *Phase Transit.*, vol. 61, n° 1-4, p. 109-124, 1997.
- [86] G. Opletal, T. C. Petersen, et S. P. Russo, « HRMC_2.1: Hybrid Reverse Monte Carlo method with silicon, carbon, germanium and silicon carbide potentials », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 185, n° 6, p. 1854-1855, juin 2014.
- [87] A. Carré, L. Berthier, J. Horbach, S. Ispas, et W. Kob, « Amorphous silica modeled with truncated and screened Coulomb interactions: A molecular dynamics simulation study », *J. Chem. Phys.*, vol. 127, n° 11, p. 114512, 2007.
- [88] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, et J. Eggebrecht, « Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r⁻¹ summation », *J. Chem. Phys.*, vol. 110, n° 17, p. 8254-8282, 1999.
- [89] G. Opletal *et al.*, « Hybrid approach for generating realistic amorphous carbon structure using metropolis and reverse Monte Carlo », *Mol. Simul.*, vol. 28, n° 10-11, p. 927-938, 2002.
- [90] C. Bousige, A. Boğan, F.-J. Ulm, R. J.-M. Pellenq, et B. Coasne, « Optimized molecular reconstruction procedure combining hybrid reverse Monte Carlo and molecular dynamics », *J. Chem. Phys.*, vol. 142, n° 11, p. 114112, 2015.
- [91] R. Kaplow, T. A. Rowe, et B. L. Averbach, « Atomic arrangement in vitreous selenium », *Phys. Rev.*, vol. 168, n° 3, p. 1068, 1968.
- [92] C. G. Shull, « Early development of neutron scattering », *Rev Mod Phys*, vol. 67, n° 4, p. 753-757, oct. 1995.
- [93] E. Lorch, « Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 2, n° 2, p. 229-237, févr. 1969.
- [94] D. A. Keen, « A comparison of various commonly used correlation functions for describing total scattering », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 34, n° 2, p. 172-177, 2001.
- [95] G. Evrard et L. Pusztai, « Reverse Monte Carlo modelling of the structure of disordered materials with RMC++: a new implementation of the algorithm in C++ », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, n° 5, p. S1, 2005.
- [96] D. Ehrt, « Structure, properties and applications of borate glasses », *Glass Technol.*, vol. 41, n° 6, p. 182-185, 2000.
- [97] L. D. Pye, V. D. Fréchette, et N. J. Kreidl, *Borate glasses: structure, properties, applications*, vol. 12. Springer Science & Business Media, 2012.
- [98] I. Avramov, Ts. Vassilev, et I. Penkov, « The glass transition temperature of silicate and borate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, n° 6, p. 472-476, mars 2005.
- [99] J. Zhong et P. J. Bray, « Change in boron coordination in alkali borate glasses, and mixed alkali effects, as elucidated by NMR », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 111, n° 1, p. 67-76, sept. 1989.
- [100] Y. D. Yiannopoulos, G. D. Chryssikos, et E. I. Kamitsos, « Structure and properties of alkaline earth borate glasses », *Phys. Chem. Glas.*, vol. 42, n° 3, p. 164-172, juin 2001.

- [101] W. J. Clarida *et al.*, « Dependence of N-4 upon alkali modifier in binary borate glasses », juin 2003.
- [102] J. Krogh-Moe, « The structure of vitreous and liquid boron oxide », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 1, n° 4, p. 269-284, juin 1969.
- [103] W. L. Konijnendijk et J. M. Stevels, « The structure of borate glasses studied by Raman scattering », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 18, n° 3, p. 307-331, 1975.
- [104] R. E. Youngman et J. W. Zwanziger, « Multiple boron sites in borate glass detected with dynamic angle spinning nuclear magnetic resonance », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 168, n° 3, p. 293-297, mars 1994.
- [105] P. Umari et A. Pasquarello, « Fraction of Boroxol Rings in Vitreous Boron Oxide from a First-Principles Analysis of Raman and NMR Spectra », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 13, p. 137401, sept. 2005.
- [106] J. W. Zwanziger, « The NMR response of boroxol rings: a density functional theory study », *Appl. Solid-State NMR Glass Sci. Honor. Profess Werner Muller-Warmuth*, vol. 27, n° 1, p. 5-9, janv. 2005.
- [107] S. Prabakar, K. J. Rao, et N. R. Rao, « 11B NMR spectra and structure of boric oxide and alkali borate glasses », *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 429, n° 1876, p. 1-15, 1990.
- [108] G. E. Jellison et P. J. Bray, « A structural interpretation of B10 and B11 NMR spectra in sodium borate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 29, n° 2, p. 187-206, août 1978.
- [109] B. Chen, U. Werner-Zwanziger, M. L. F. Nascimento, L. Ghussn, E. D. Zanotto, et J. W. Zwanziger, « Structural Similarity on Multiple Length Scales and Its Relation to Devitrification Mechanism: A Solid-State NMR Study of Alkali Diborate Glasses and Crystals », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 48, p. 20725-20732, déc. 2009.
- [110] M. Janssen et H. Eckert, « 11B{23Na} Rotational echo double resonance NMR: a new approach for studying the spatial cation distribution in sodium borate glasses », *Solid State Ion.*, vol. 136-137, p. 1007-1014, nov. 2000.
- [111] E.-M. Ratai, M. Janssen, J. D. Epping, J. C. C. Chan, et H. Eckert, « Local and medium range order in alkali borate glasses: an overview of recent solid state NMR results », *Phys. Chem. Glas.*, vol. 44, n° 2, p. 45-53, avr. 2003.
- [112] A. M. George, S. Sen, et J. F. Stebbins, « 23Na chemical shifts and local structure in crystalline, glassy, and molten sodium borates and germanates », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 10, n° 1, p. 9-17, déc. 1997.
- [113] V. K. Michaelis, P. M. Aguiar, et S. Kroeker, « Probing alkali coordination environments in alkali borate glasses by multinuclear magnetic resonance », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 353, n° 26, p. 2582-2590, août 2007.
- [114] A. H. Verhoef et H. W. den Hartog, « Structure and dynamics of alkali borate glasses: a molecular dynamics study », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 182, n° 3, p. 235-247, mars 1995.
- [115] N. SAWAGUCHI, K. YAMAGUCHI, M. SASAKI, et K. KAWAMURA, « Interatomic Potential Model for Molecular Dynamics Simulation of Lithium Borate Melts/Glasses », *J. Comput. Chem. Jpn.*, vol. 14, n° 4, p. 139-146, 2015.
- [116] E. Kashchieva, B. Shivachev, et Y. Dimitriev, « Molecular dynamics studies of vitreous boron oxide », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, n° 12, p. 1158-1161, 2005.
- [117] A. H. Verhoef et H. W. den Hartog, « A molecular dynamics study of B2O3 glass using different interaction potentials », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 146, p. 267-278, 1992.
- [118] A Takada and C R A Catlow and G D Price, « Computer modelling of B 2 O 3 . II. Molecular dynamics simulations of vitreous structures », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 7, n° 46, p. 8693, 1995.

- [119] G. Ferlat *et al.*, « Boroxol Rings in Liquid and Vitreous B_2O_3 from First Principles », *Phys Rev Lett*, vol. 101, n° 6, p. 065504, août 2008.
- [120] F. Angeli, T. Charpentier, D. De Ligny, et C. Cailleteau, « Boron speciation in soda-lime borosilicate glasses containing zirconium », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, n° 9, p. 2693-2704, 2010.
- [121] S. Kroeker *et al.*, « Alkali dependence of tetrahedral boron in alkali borate glasses », *Phys. Chem. Glas. - Eur. J. Glass Sci. AndTechnology Part B*, vol. 47, n° 4, p. 393-396, août 2006.
- [122] W. J. Dell, P. J. Bray, et S. Z. Xiao, « ^{11}B NMR studies and structural modeling of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses of high soda content », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 58, n° 1, p. 1-16, 1983.
- [123] L.-S. Du et J. F. Stebbins, « Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 315, n° 3, p. 239-255, 2003.
- [124] B. Zhou *et al.*, « ^{11}B MAS NMR and First-Principles Study of the [OBO₃] Pyramids in Borates », *Inorg. Chem.*, vol. 55, n° 5, p. 1970-1977, 2016.
- [125] F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, S. Ispas, et T. Charpentier, « Insight into sodium silicate glass structural organization by multinuclear NMR combined with first-principles calculations », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 75, n° 9, p. 2453-2469, mai 2011.
- [126] F. Angeli, M. Gaillard, P. Jollivet, et T. Charpentier, « Contribution of ^{43}Ca MAS NMR for probing the structural configuration of calcium in glass », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 440, n° 4, p. 324-328, juin 2007.
- [127] E. Gambuzzi, T. Charpentier, M. C. Menziani, et A. Pedone, « Computational interpretation of ^{23}Na MQMAS NMR spectra: A comprehensive investigation of the Na environment in silicate glasses », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 612, p. 56-61, sept. 2014.
- [128] A. Quintas, T. Charpentier, O. Majérus, D. Caurant, J.-L. Dussossoy, et P. Vermaut, « NMR Study of a Rare-Earth Aluminoborosilicate Glass with Varying CaO-to- Na_2O Ratio », *Appl. Magn. Reson.*, vol. 32, n° 4, p. 613-634, déc. 2007.
- [129] P. Florian, K. E. Vermulion, P. J. Grandinetti, I. Farnan, et J. F. Stebbins, « Cation distribution in mixed alkali disilicate glasses », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, n° 14, p. 3493-3497, 1996.
- [130] L. SHARTSIS, W. CAPPS, et S. SPINNER, « Density and Expansivity of Alkali Borates and Density Characteristics of Some Other Binary Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 36, n° 2, p. 35-43, févr. 1953.
- [131] L. Pedesseau, S. Ispas, et W. Kob, « First-principles study of a sodium borosilicate glass-former. II. The glass state », *Phys. Rev. B*, vol. 91, n° 13, p. 134202, avr. 2015.
- [132] O. L. G. Alderman *et al.*, « Liquid B_2O_3 up to 1700 K: x-ray diffraction and boroxol ring dissolution », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, n° 45, p. 455104, 2015.
- [133] T. Charpentier, P. Kroll, et F. Mauri, « First-Principles Nuclear Magnetic Resonance Structural Analysis of Vitreous Silica », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 18, p. 7917-7929, mai 2009.
- [134] P. M. Aguiar et S. Kroeker, « Boron speciation and non-bridging oxygens in high-alkali borate glasses », *Struct. Non-Cryst. Mater.* 10, vol. 353, n° 18, p. 1834-1839, juin 2007.
- [135] J. W. Zwanziger, « The NMR response of boroxol rings: a density functional theory study », *Appl. Solid-State NMR Glass Sci. Honor. Profess Werner Muller-Warmuth*, vol. 27, n° 1, p. 5-9, janv. 2005.
- [136] F. Neese, « Software update: the ORCA program system, version 4.0 », *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 8, n° 1, p. e1327, janv. 2018.

- [137] S. V. Nemilov, « A structural investigation of glasses in the B₂O₃-Na₂O system by the viscosimetric method », *Neorg Mater*, vol. 2, p. 349-359, 1966.
- [138] S. V. Stolyar, V. P. Klyuev, et A. V. Bulaeva, « Viscosity and thermal expansion of Na borate glasses in the T sub/ g/ range », *Fiz. Khimiya Stekla*, vol. 10, n° 4, p. 447-54, 1984.
- [139] S. Suzuki, T. Kobayashi, M. Takahashi, et M. Imaoka, « Viscosity of some oxide glasses in the glass transition range », *J Ceram Soc Jpn*, vol. 89, p. 252-259, 1981.
- [140] H. Trégouët, « Structure and crystallization of boron and rare-earth rich oxide glasses », Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- [141] I. N. CHAKRABORTY, J. E. SHELBY, et R. A. CONDRATE, « Properties and Structure of Lanthanum Borate Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, n° 12, p. 782-785, 1984.
- [142] A. V. de Araujo *et al.*, « Spectroscopy and crystallization behavior of Eu³⁺-doped La₂O₃: B₂O₃ binary glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 219, p. 160-164, 1997.
- [143] S. Kroeker et J. F. Stebbins, « Three-Coordinated Boron-11 Chemical Shifts in Borates », *Inorg. Chem.*, vol. 40, n° 24, p. 6239-6246, nov. 2001.
- [144] A. E. Burns, D. W. Winslow, W. J. Clarida, M. Affatigato, S. A. Feller, et R. K. Brow, « Structure of binary neodymium borate glasses by infrared spectroscopy », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, n° 23-25, p. 2364-2366, 2006.
- [145] R. K. Brow, D. R. Tallant, et G. L. Turner, « Polyhedral arrangements in lanthanum aluminoborate glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 5, p. 1239-1244, 1997.
- [146] I. N. Chakraborty, D. E. DAY, J. C. Lapp, et J. E. Shelby, « Structure-property relations in lanthanide borate glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 68, n° 7, p. 368-371, 1985.
- [147] N. Mascaraque, K. Januchta, K. F. Frederiksen, R. E. Youngman, M. Bauchy, et M. M. Smedskjaer, « Structural dependence of chemical durability in modified aluminoborate glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, n° 3, p. 1157-1168, 2019.
- [148] L.-S. Du et J. F. Stebbins, « Site connectivities in sodium aluminoborate glasses: multinuclear and multiple quantum NMR results », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 27, n° 1, p. 37-49, 2005.
- [149] M. Bertmer, L. Züchner, J. C. Chan, et H. Eckert, « Short and medium range order in sodium aluminoborate glasses. 2. Site connectivities and cation distributions studied by rotational echo double resonance NMR spectroscopy », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 28, p. 6541-6553, 2000.
- [150] L. Züchner, J. C. Chan, W. Müller-Warmuth, et H. Eckert, « Short-range order and site connectivities in sodium aluminoborate glasses: I. Quantification of local environments by high-resolution ¹¹B, ²³Na, and ²⁷Al solid-state NMR », *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n° 23, p. 4495-4506, 1998.
- [151] N. Ohtori *et al.*, « MD study of sodium borate glasses containing Al₂O₃ », *Phys. Chem. Glas.-Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B*, vol. 47, n° 4, p. 323-327, 2006.
- [152] A. A. Osipov, V. E. Eremyashev, A. S. Mazur, P. M. Tolstoi, et L. M. Osipova, « Coordination state of aluminum and boron in barium aluminoborate glass », *Glass Phys. Chem.*, vol. 42, n° 3, p. 230-237, 2016.
- [153] S. Kaneko, Y. Tokuda, et H. Masai, « Additive effects of rare-earth ions in sodium aluminoborate glasses using ²³Na and ²⁷Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance », *New J. Glass Ceram.*, vol. 7, n° 03, p. 58, 2017.
- [154] G. Gao, J. Wei, Y. Shen, M. Peng, et L. Wondraczek, « Heavily Eu₂O₃-doped yttria-aluminoborate glasses for red photoconversion with a high quantum yield: luminescence quenching and statistics of cluster formation », *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, n° 41, p. 8678-8682, 2014.

- [155] E. Nimerovsky et A. Goldbourt, « Efficient rotational echo double resonance recoupling of a spin-1/2 and a quadrupolar spin at high spinning rates and weak irradiation fields », *J. Magn. Reson.*, vol. 206, n° 1, p. 52-58, 2010.
- [156] T. Gullion et A. Vega, « Measuring heteronuclear dipolar couplings for I=1/2, S>1/2 spin pairs by REDOR and REAPDOR NMR », *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. - PROG NUCL MAGN RESON SPECTROS*, vol. 47, p. 123-136, 2005.
- [157] M. Bak, J. T. Rasmussen, et N. C. Nielsen, « SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy », *J. Magn. Reson.*, vol. 147, n° 2, p. 296-330, 2000.
- [158] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, et M. Yamane, « Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy.: I. Quantitative evaluation of structural units », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 321, n° 3, p. 137-146, juill. 2003.
- [159] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, et M. Yamane, « Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. II. Conversion between BO₄ and BO₂O– units at high temperature », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 321, n° 3, p. 147-156, juill. 2003.
- [160] R. Car et M. Parrinello, « Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, n° 22, p. 2471-2474, nov. 1985.
- [161] D. Vanderbilt, « Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism », *Phys. Rev. B*, vol. 41, n° 11, p. 7892-7895, avr. 1990.
- [162] A. Jaworski, T. Charpentier, B. Stevansson, et M. Edén, « Scandium and Yttrium Environments in Aluminosilicate Glasses Unveiled by ⁴⁵Sc/⁸⁹Y NMR Spectroscopy and DFT Calculations: What Structural Factors Dictate the Chemical Shifts? », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 34, p. 18815-18829, août 2017.
- [163] A. L. Paterson, M. A. Hanson, U. Werner-Zwanziger, et J. W. Zwanziger, « Relating ¹³⁹La quadrupolar coupling constants to polyhedral distortion in crystalline structures », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 45, p. 25508-25517, 2015.
- [164] A. L. Paterson, U. Werner-Zwanziger, et J. W. Zwanziger, « Network Connectivity and Crystallization in the Transparent Ferroelectric Nanocomposite LaBGeO₅ », *J. Phys. Chem. C*, 2019.
- [165] M. Fábíán, E. Sváb, T. Proffen, et E. Veress, « Neutron diffraction and reverse Monte Carlo modelling of v-B₂O₃ and 75B₂O₃–25Na₂O glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 356, n° 9-10, p. 441-446, 2010.
- [166] J. Swenson, L. Börjesson, et W. S. Howells, « Structure of fast-ion-conducting lithium and sodium borate glasses by neutron diffraction and reverse Monte Carlo simulations », *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 21, p. 13514, 1998.
- [167] M. Fábíán et C. Araczkí, « Basic network structure of SiO₂–B₂O₃–Na₂O glasses from diffraction and reverse Monte Carlo simulation », *Phys. Scr.*, vol. 91, n° 5, p. 054004, mai 2016.
- [168] M. Schuch, R. Christensen, C. Trott, P. Maass, et S. W. Martin, « Investigation of the Structures of Sodium Borophosphate Glasses by Reverse Monte Carlo Modeling to Examine the Origins of the Mixed Glass Former Effect », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 1, p. 1503-1511, janv. 2012.
- [169] J. D. Wicks, R. L. McGreevy, et L. Börjesson, « A network problem: modelling alkali-silicate glasses with RMC », *Phase Transit.*, vol. 61, n° 1-4, p. 195-213, 1997.
- [170] D. M. Dawson, R. F. Moran, et S. E. Ashbrook, « An NMR crystallographic investigation of the relationships between the crystal structure and ²⁹Si isotropic chemical shift in silica zeolites », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 28, p. 15198-15210, 2017.

- [171] D. M. Dawson et S. E. Ashbrook, « Investigating relationships between the crystal structure and ^{31}P isotropic chemical shifts in calcined aluminophosphates », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 40, p. 23285-23296, 2014.
- [172] Z. Chaker, M. Salanne, J.-M. Delaye, et T. Charpentier, « NMR shifts in aluminosilicate glasses via Machine Learning », *Physical Chemistry Chemical Physics*, soumis.

Annexes

Annexe 1

Fichier d'entrée des dynamiques moléculaires ab-initio (CP2K)

```
@SET SAMPLE LaBAI15-n5-cp2k_18-md_new
@SET DATA_DIR /ccc/work/cont003/dsm/p556char/cp2k-3.0/data
#@SET DATA_DIR /ccc/work/cont003/dsm/p556char/cp2k-2.5.1/tests/QS
#@SET DATA_DIR __PUT_DIR_BASIS__HERE__
@SET MD_EACH 1
@SET RESTART TRUE
@SET VEL_FILE TRUE
@SET VDW TRUE
# =====
# ANNEALING WITH CP2K
# T=T0*exp(-t/l)
# 0.999 l = 544 fs^-1 2500K - 300K 1ps
# 0.9999 l = 5460 fs^-1 2500K - 300K 10ps
# 0.99999 l = 55250 fs^-1 2500K - 300K 100ps
# 0.999999 l = 552500 fs^-1 2500K - 300K 1000ps
# =====
# -----
# ENSEMBLE
# NVE
# NPT_I
# QUENCH
# NVT
# -----
@SET ENSEMBLE NPT_I
# -----
&GLOBAL
PROJECT_NAME ${SAMPLE}
PRINT_LEVEL LOW
RUN_TYPE MD
WALLTIME 86000
&END GLOBAL
# -----
@if ( ${RESTART} == TRUE )
&EXT_RESTART
EXTERNAL_FILE ${SAMPLE}-1.restart
```

```

# -----
# RESTART_COUNTERS F for reset time count
# RESTART_COUNTERS T to continue time count
# Use F when working in a new dir, otherwise F (run-cont)
# run-cont: modify the .in file in the $SCRATCHDIR
# If you don't know, use T
# -----
RESTART_COUNTERS F
RESTART_AVERAGES T
RESTART_POS T
RESTART_VEL T
RESTART_THERMOSTAT T
&END EXT_RESTART
@ENDIF
# -----
&MOTION
&MD
STEPS 5000
TIMESTEP 0.5
TEMPERATURE 2500
# =====
@IF ( ${ENSEMBLE} == NVE )
# =====
ENSEMBLE NVE
@ENDIF
# =====
@IF ( ${ENSEMBLE} == NVT )
# =====
ENSEMBLE NVT
&THERMOSTAT
#TYPE NOSE
TYPE CSV
&CSV
TIMECON [fs] 500
&END CSV
&NOSE
LENGTH 4
YOSHIDA 9
TIMECON [fs] 500
MULTIPLE_TIME_STEPS 2
&END NOSE

```

```

&END THERMOSTAT
@ENDIF
# =====
@IF ( ${ENSEMBLE} == NPT_I )
# =====
ENSEMBLE NPT_I
&THERMOSTAT
#TYPE NOSE
TYPE CSVR
&CSVR
  TIMECON [fs] 500
&END CSVR
&NOSE
  LENGTH 4
  YOSHIDA 9
  TIMECON [fs] 500
  MULTIPLE_TIME_STEPS 2
&END NOSE
&END THERMOSTAT
&BAROSTAT
  PRESSURE [bar] 1.0
  TIMECON [fs] 500
&END BAROSTAT
@ENDIF
# =====
@IF ( ${ENSEMBLE} == QUENCH )
# =====
ENSEMBLE NVE
ANNEALING 0.9995
@ENDIF
# =====
# -----
&END MD
# -----
&PRINT
&TRAJECTORY LOW
  FORMAT XMOL
  &EACH
    MD ${MD_EACH}
  &END EACH
&END TRAJECTORY

```

```
&VELOCITIES LOW
  FORMAT XMOL
  &EACH
    MD ${MD_EACH}
  &END EACH
&END VELOCITIES
&FORCES LOW
  FORMAT XMOL
  &EACH
    MD ${MD_EACH}
  &END EACH
&END FORCES
&CELL LOW
  &EACH
    MD ${MD_EACH}
  &END EACH
&END CELL
&STRESS LOW
  &EACH
    MD ${MD_EACH}
  &END EACH
&END STRESS
&RESTART
  &EACH
    MD 10
  &END EACH
&END RESTART
&RESTART_HISTORY
  &EACH
    MD 1000
  &END EACH
&END RESTART_HISTORY
&END PRINT
&END MOTION
&FORCE_EVAL
METHOD Quickstep
STRESS_TENSOR ANALYTICAL
&DFT
  BASIS_SET_FILE_NAME ${DATA_DIR}/BASIS_MOLOPT
  POTENTIAL_FILE_NAME ${DATA_DIR}/GTH_POTENTIALS
&MGRID
```

```

CUTOFF 720
NGRIDS 4
REL_CUTOFF 40
COMMENSURATE
&END MGRID
&QS
EPS_DEFAULT 1.0E-12
MAP_CONSISTENT TRUE
EXTRAPOLATION ASPC
EXTRAPOLATION_ORDER 4
&END QS
&SCF
MAX_SCF 20
SCF_GUESS RESTART
EPS_SCF 1.0E-6
&OUTER_SCF
EPS_SCF 1.0E-6
MAX_SCF 20
&END OUTER_SCF
&OT ON
PRECONDITIONER FULL_SINGLE_INVERSE
# ENERGY_GAP 0.2
MINIMIZER DIIS
N_DIIS 4
# SAFE_DIIS OFF
# MINIMIZER CG
# ALGORITHM IRAC
# LINESEARCH 3PNT
&END OT
&END SCF
&XC
&XC_FUNCTIONAL PBE
&END XC_FUNCTIONAL
@if ( ${VDW} == TRUE )
&vdW_POTENTIAL
DISPERSION_FUNCTIONAL PAIR_POTENTIAL
&PAIR_POTENTIAL
TYPE DFTD3
REFERENCE_FUNCTIONAL PBE
PARAMETER_FILE_NAME ${DATA_DIR}/dftd3.dat
#R_CUTOFF [angstrom] 20.0

```

```
&END PAIR_POTENTIAL
&END vdW_POTENTIAL
@ENDIF
&XC_GRID
XC_DERIV SPLINE2
XC_SMOOTH_RHO NN50
&END XC_GRID
&END XC
&END DFT
&SUBSYS
    @INCLUDE '${SAMPLE}.cell'
    @INCLUDE '${SAMPLE}.coord'
    @INCLUDE '${SAMPLE}.basis'
@if ( ${VEL_FILE} == TRUE )
    @INCLUDE '${SAMPLE}.velocity'
@endif
&END SUBSYS
&END FORCE_EVAL
```

Annexe 2

Exemple de fichier d'entrée des optimisations de géométrie (CP2K)

```
@SET SAMPLE LaBA15-n1-cp2k_19
@SET RESTART TRUE
@SET VDW TRUE
&GLOBAL
  PROJECT ${SAMPLE}
  RUN_TYPE CELL_OPT
  PRINT_LEVEL MEDIUM
&END GLOBAL
@if ( ${RESTART} == TRUE )
&EXT_RESTART
  EXTERNAL_FILE ${SAMPLE}-1.restart
&END EXT_RESTART
@endif
&MOTION
&GEO_OPT
  MAX_DR 0.003
  RMS_DR 0.001
  MAX_FORCE 0.001
  RMS_FORCE 0.0005
  OPTIMIZER BFGS
&END GEO_OPT
&CELL_OPT
  EXTERNAL_PRESSURE [bar] 1.0
  TYPE DIRECT_CELL_OPT
  OPTIMIZER BFGS
  MAX_ITER 600
&END CELL_OPT
&PRINT
  &TRAJECTORY LOW
  FORMAT XMOL
  &EACH
    GEO_OPT 1
  &END EACH
&END TRAJECTORY
&VELOCITIES LOW
```

```
FORMAT XMOL
&EACH
  GEO_OPT 1
&END EACH
&END VELOCITIES
&FORCES
FORMAT XMOL
&EACH
  GEO_OPT 1
&END EACH
&END FORCES
&STRESS LOW
&EACH
  GEO_OPT 1
&END EACH
&END STRESS
&CELL LOW
&EACH
  GEO_OPT 1
&END EACH
&END CELL
&RESTART_HISTORY
&EACH
  GEO_OPT 100
&END EACH
&END RESTART_HISTORY
&RESTART
&EACH
  GEO_OPT 1
&END EACH
&END RESTART
&END PRINT
&END MOTION
&FORCE_EVAL
METHOD Quickstep
STRESS_TENSOR ANALYTICAL
&PRINT
&FORCES
&END FORCES
&STRESS_TENSOR
&END STRESS_TENSOR
```

```

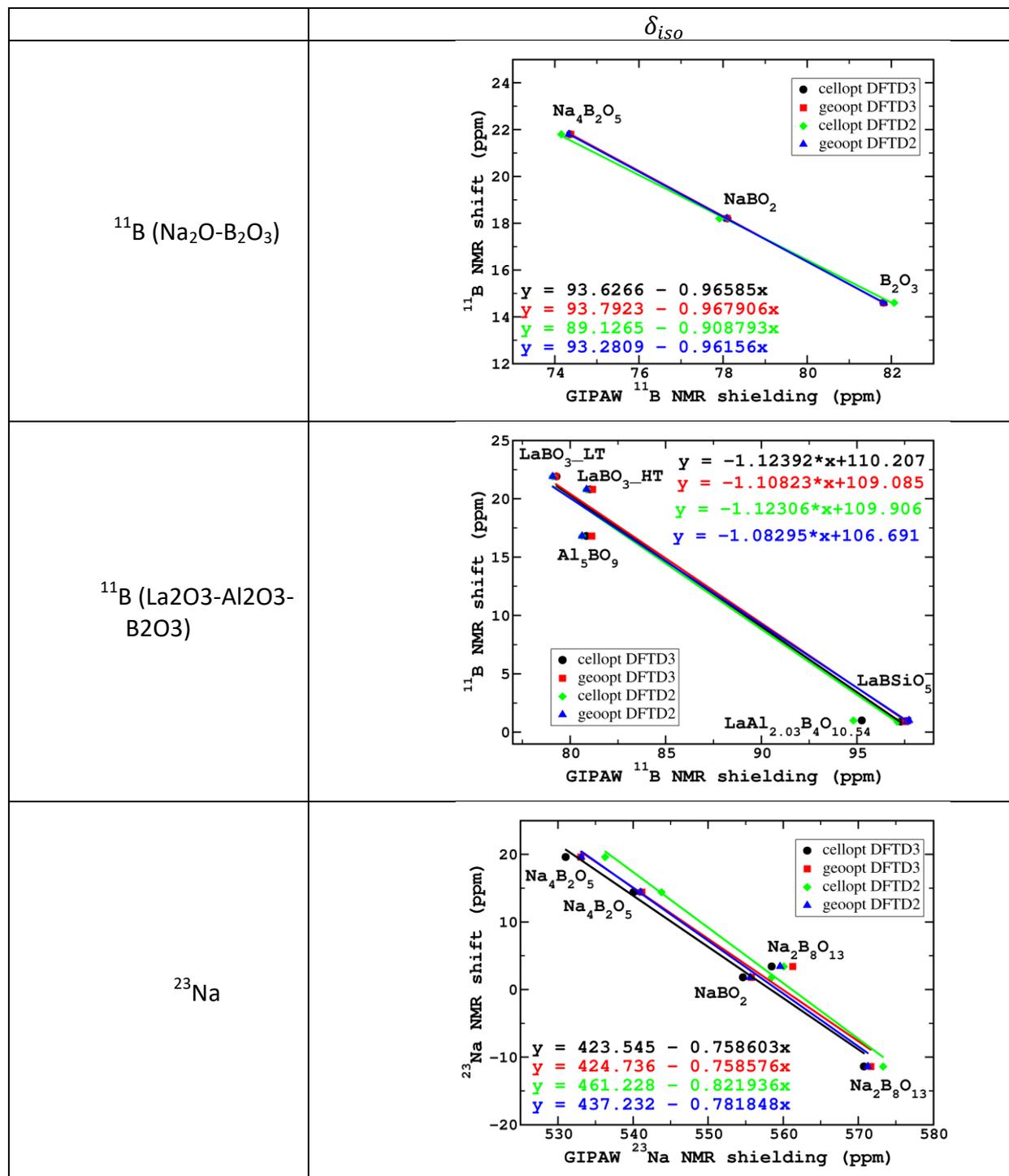
&END PRINT
&DFT
BASIS_SET_FILE_NAME BASIS_MOLOPT
POTENTIAL_FILE_NAME GTH_POTENTIALS
&MGRID
CUTOFF 720
NGRIDS 4
REL_CUTOFF 40
COMMENSURATE
&END MGRID
&QS
EPS_DEFAULT 1.0E-12
MAP_CONSISTENT TRUE
EXTRAPOLATION ASPC
EXTRAPOLATION_ORDER 4
&END QS
&SCF
MAX_SCF 20
SCF_GUESS RESTART
# SCF_GUESS ATOMIC
EPS_SCF 1.0E-6
&OUTER_SCF
EPS_SCF 1.0E-6
MAX_SCF 40
&END OUTER_SCF
&OT ON
PRECONDITIONER FULL_SINGLE_INVERSE
# PRECONDITIONER FULL_ALL
# ENERGY_GAP 0.001
MINIMIZER DIIS
N_DIIS 5
# SAFE_DIIS OFF
# MINIMIZER CG
# ALGORITHM IRAC
# LINESEARCH 3PNT
&END OT
&END SCF
&XC
&XC_FUNCTIONAL PBE
&END XC_FUNCTIONAL
@if ( ${VDW} == TRUE )

```

```
&vdW_POTENTIAL
  DISPERSION_FUNCTIONAL PAIR_POTENTIAL
  &PAIR_POTENTIAL
    TYPE DFTD3
    REFERENCE_FUNCTIONAL PBE
    PARAMETER_FILE_NAME dftd3.dat
    R_CUTOFF [angstrom] 20.0
  &END PAIR_POTENTIAL
&END vdW_POTENTIAL
@ENDIF
&XC_GRID
  XC_DERIV SPLINE2
  XC_SMOOTH_RHO NN50
&END XC_GRID
&END XC
&END DFT
&SUBSYS
  @INCLUDE '${SAMPLE}.cell'
  @INCLUDE '${SAMPLE}.coord'
  @INCLUDE '${SAMPLE}.basis'
&END SUBSYS
&END FORCE_EVAL
```

Annexe 3

Calibration des paramètres GIPAW RMN



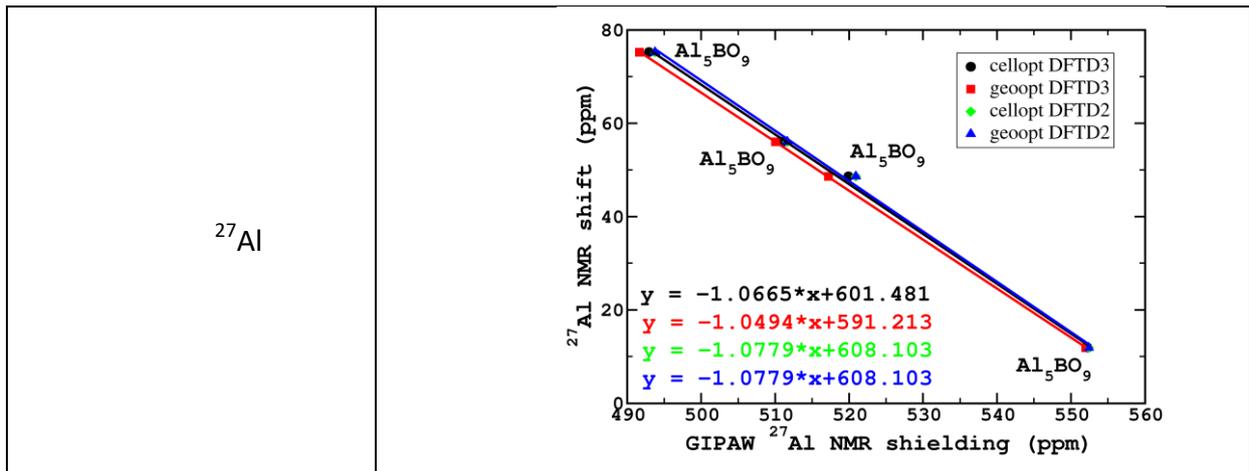
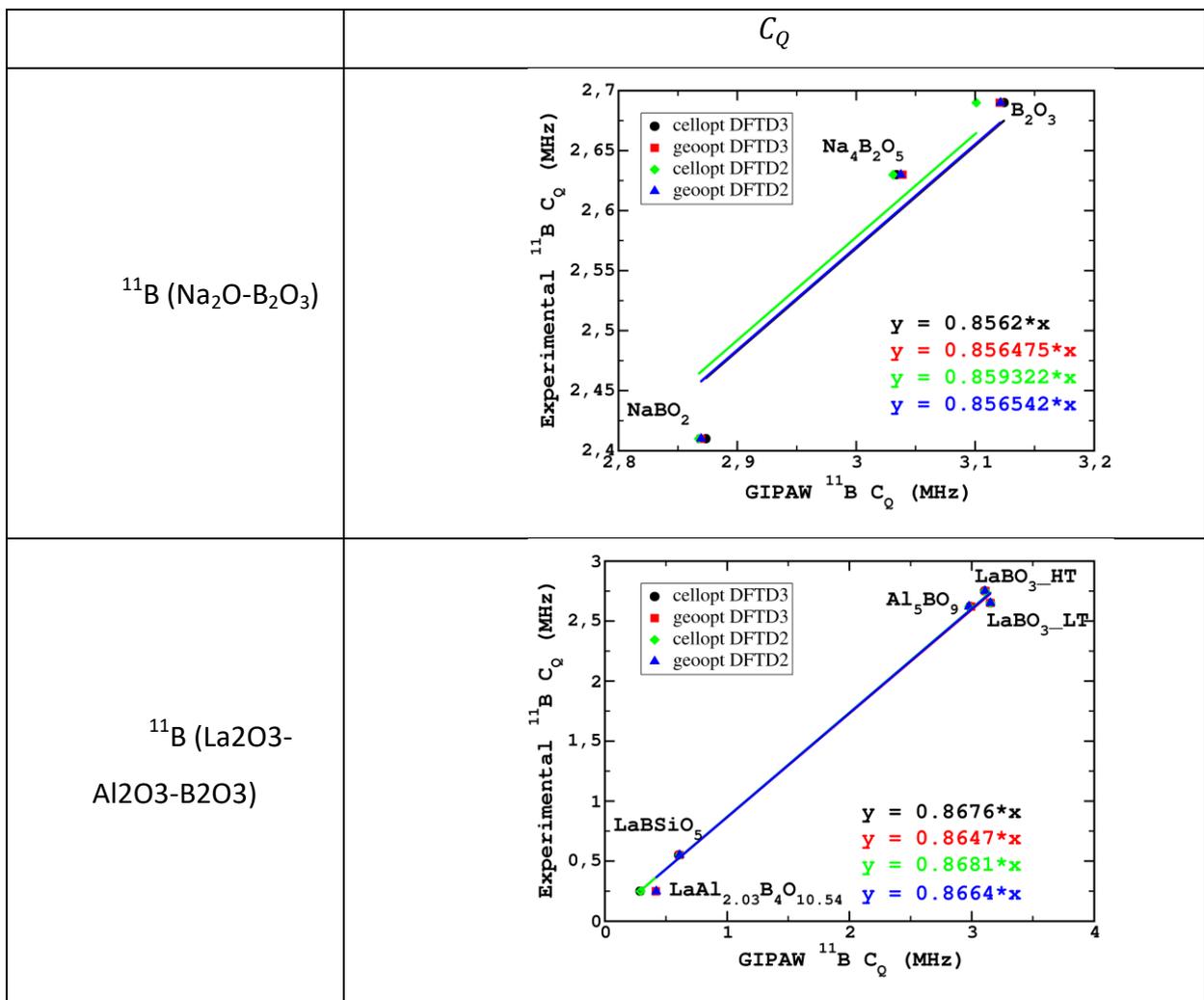


Figure 0.1: courbes d'étalonnage du δ_{iso} GIPAW RMN



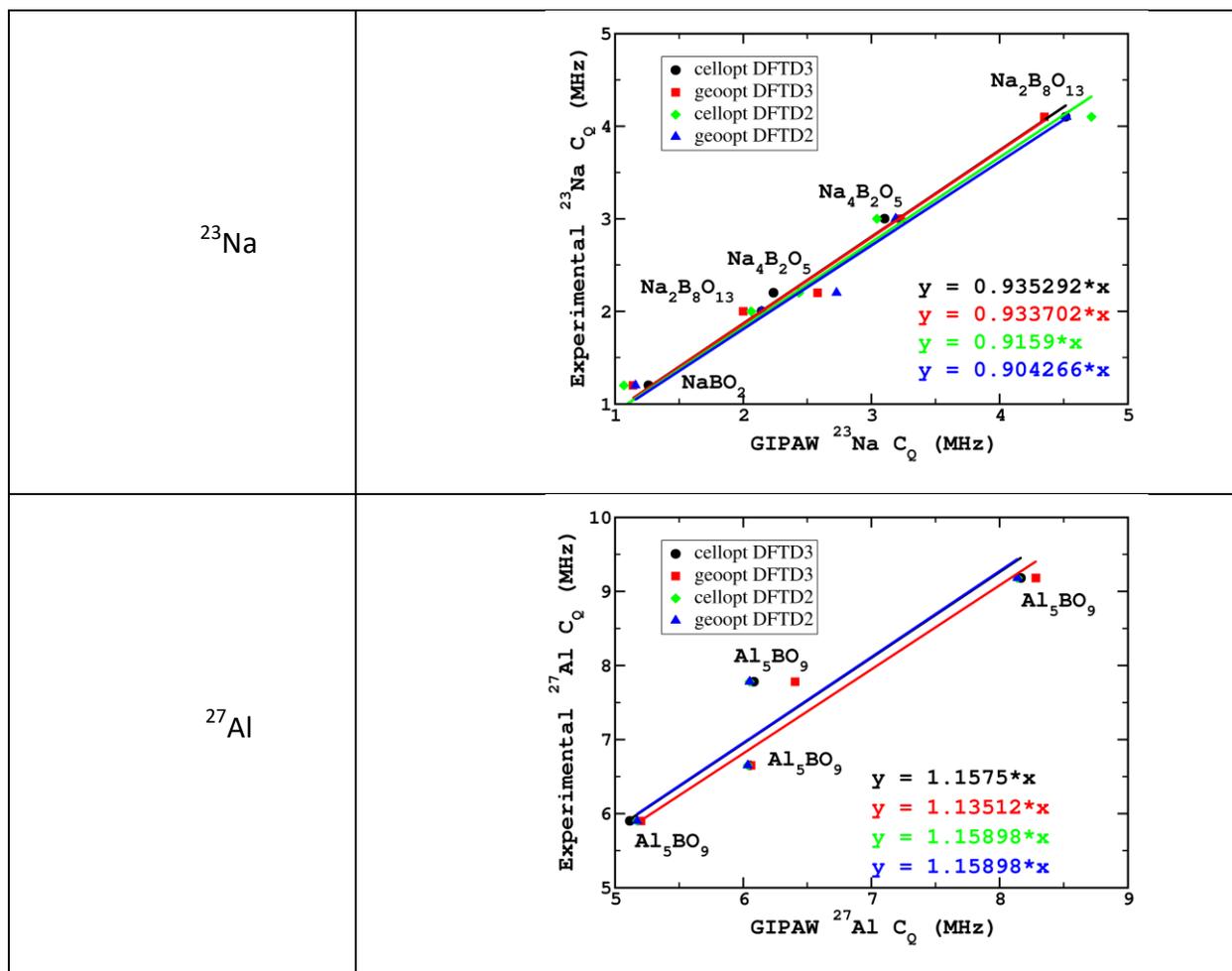


Figure 0.2: courbes d'étalonnage des C_Q GIPAW RMN

Annexe 4

Exemple de fichier d'entrée des calculs GIPAW (VASP)

```
ISTART=0;  
ISMEAR=0;SIGMA=0.1  
ENCUT=550  
PREC=N  
LREAL=A  
EDIFF=1e-7  
NBANDS=1920  
  
LCHIMAG=.TRUE.  
DQ = 0.003  
ICHIBARE = 1  
LEFG=.TRUE.  
QUAD_EFG = 40.59 -25.58 450.0 146.6
```

Annexe 5

Distribution du nombre de coordination du sodium dans les modèles CMD et aiMD

| CN | N10 | | N20 | | N30 | |
|----|-----|------|-----|------|-----|------|
| | CMD | aiMD | CMD | aiMD | CMD | aiMD |
| 4 | 0 | 8 | 0 | 4 | 1 | 2 |
| 5 | 3 | 17 | 0 | 18 | 2 | 18 |
| 6 | 27 | 33 | 17 | 25 | 7 | 41 |
| 7 | 27 | 33 | 26 | 36 | 25 | 27 |
| 8 | 23 | 8 | 37 | 14 | 42 | 11 |
| 9 | 20 | 0 | 14 | 4 | 15 | 0 |
| 10 | 0 | 0 | 6 | 0 | 5 | 0 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 |

Tableau 0-3 : distribution du nombre de coordination pour les modèles aiMD et CMD

Annexe 6

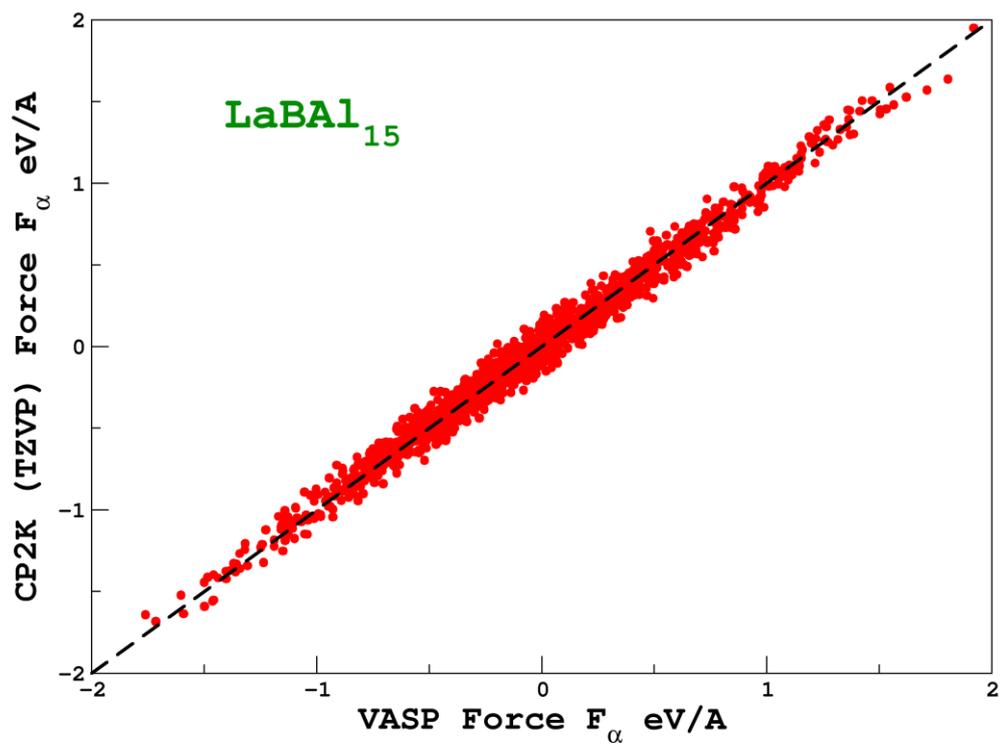
Distances moyennes $\langle \text{Na-O} \rangle$ mesurées dans les modèles CMD et aiMD

| CN | N10 | | N20 | | N30 | |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | CMD | aiMD | CMD | aiMD | CMD | aiMD |
| all | 2.562 (0.278) | 2.627 (0.266) | 2.571 (0.270) | 2.624 (0.279) | 2.258 (0.300) | 2.587 (0.267) |
| 4 | | 2.482 (0.117) | | 2.543 (0.364) | 2.391 (0.046) | 2.482 (0.081) |
| 5 | 2.410 (0.179) | 2.592 (0.263) | | 2.471 (0.179) | 2.447 (0.237) | 2.515 (0.207) |
| 6 | 2.479 (0.222) | 2.579 (0.251) | 2.471 (0.231) | 2.589 (0.267) | 2.529 (0.285) | 2.565 (0.243) |
| 7 | 2.512 (0.271) | 2.668 (0.281) | 2.539 (0.237) | 2.664 (0.284) | 2.571 (0.287) | 2.619 (0.298) |
| 8 | 2.618 (0.278) | 2.740 (0.296) | 2.585 (0.272) | 2.669 (0.284) | 2.575 (0.293) | 2.662 (0.306) |
| 9 | 2.646 (0.305) | | 2.610 (0.285) | 2.776 (0.329) | 2.612 (0.316) | |
| 10 | | | 2.691 (0.323) | | 2.627 (0.342) | |
| 11 | | | | | 2.717 (0.316) | |

Tableau 0-4: distances moyennes Na-O obtenues en sommant l'ensemble des modèles, avec les déviations standard entre parenthèses

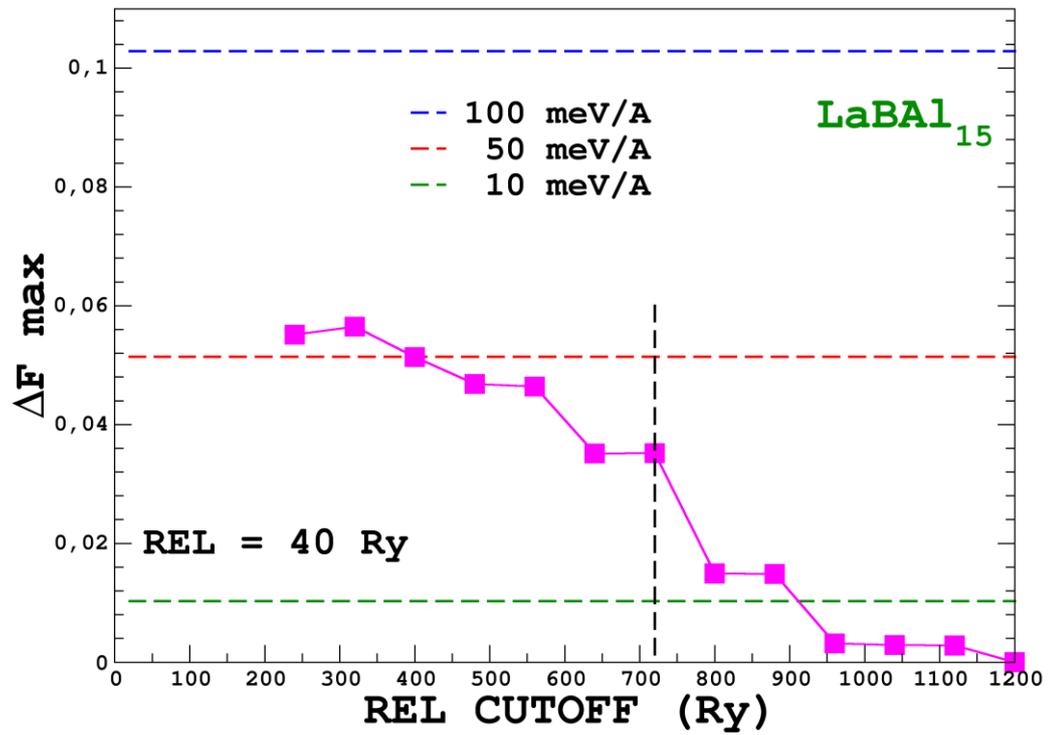
Annexe 7

Comparaison des forces calculées par CP2K et VASP



Annexe 8

Convergence de la force calculée en fonction du cutoff





Titre : Développement d'une nouvelle approche pour la modélisation structurale de verres boratés: combiner résonance magnétique nucléaire et dynamique moléculaire

Mots clés : RMN, Verre, Structure, Dynamique Moléculaire, DFT, RMC

Résumé : Les verres sont des matériaux utilisés dans de très nombreux domaines. Cependant leur structure reste à ce jour peu connue du fait de l'absence d'ordre à longue distance rendant difficile la résolution de la structure à l'échelle atomique. Il est admis que les verres sont constitués d'un enchaînement désordonné d'unités élémentaires comme par exemple des triangles et tétraèdres de bore dans le cas des verres de borate. La résonance magnétique nucléaire (RMN) a démontré être une technique de choix pour l'étude des verres, permettant de mesurer la proportion de chaque unité. Toutefois, la résolution structurale du verre reste aujourd'hui un enjeu scientifique majeur afin de mieux comprendre les relations propriétés-composition. Cette thèse a pour objectif de développer des méthodes combinant des expériences de RMN 1D et 2D avec des calculs DFT de paramètres RMN

effectués sur des modèles numériques afin de caractériser la signature spectrale de l'ordre à moyenne distance. Sur une première série de verres de borates de sodium, il a été mis en évidence que seule la dynamique moléculaire (DM) ab-initio permet de reproduire des unités superstructurales telle que des anneaux, qui ont pu être caractérisées expérimentalement notamment grâce à la prise en compte fine des effets de distributions des paramètres RMN. La deuxième série est constituée des verres d'aluminoborate de lanthane pour laquelle les simulations par DM ne permettent pas un accord satisfaisant avec l'expérience. De ce fait, nous avons exploré une méthode par Reverse Monte Carlo contrainte par les données expérimentales. Cette méthode permet d'améliorer significativement l'accord des modèles avec l'expérience et reste donc à poursuivre.

Title: Combined nuclear magnetic resonance and molecular dynamics Study of the structure of Borate glasses.

Keywords : NMR, Glass, Structure, Molecular Dynamics, DFT, RMC

Abstract: Glasses are materials used in many fields. However, their structures steel nowadays not well known because of the lack of long range order making difficult the structural resolution of these materials. It accepts than the glassy network is make of elementary unit chains, being boron triangles and tetrahedron in the case of borate glasses. Nuclear magnetic resonance (NMR) is proved to be a technic of choice for the glasses study, allowing the measurement of proportion of each unit. The structural resolution of this material remains today a major scientific challenge to increase the understanding of the relationship between properties and composition. This thesis aims to develop a new approach combining 1D, 2D and oxygen-17 NMR with DFT-GIPAW calculations on numerical models in order to characterize the

intermediate ranger order NMR fingerprint. The first set of glasses studied are sodium borate glasses, where it has been highlighted than only ab-initio molecular dynamics (MD) can reproduce some rings, which have been experientaly characterized, especially thanks to taking into account fine NMR parameters distributions effects. The second glassy family studied are aluminoborate glasses, where MD are not able obtained a nice agreement with experimental data. Thereby, a different structural models have been simulated thanks to a Reverse Monte Carlo method constraining the simulation by some experiential data extract from NMR experiment. This method allows to significantly improve the agreement between simulated models and the experiments and remain to be continued.

