

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Kasdi Merbah –Ouargla

Faculté des Mathématiques et des

Sciences de la Matière

Département de Chimie

Réf :.....



جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء

المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention

du diplôme de

**Doctorat en sciences**

**Spécialité : Chimie des Matériaux**

*Thème :*

**CALCULS QUANTIQUES DES PARAMETRES RMN  
DES METAUX DE TRANSITIONS DANS DES  
COMPOSES INORGANIQUE DE L'ETAT SOLIDE**

Présentée par M<sup>me</sup> IBTISSAM SAOULI

Soutenue publiquement le .....

**Devant le jury composé de :**

<b>SAIDI Mokhtar</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>	<b>Université de Ouargla</b>
<b>BOUTARFAIA Ahmed</b>	<b>Professeur</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>Université de Biskra</b>
<b>GAUTIER Régis</b>	<b>Professeur</b>	<b>Co-Rapporteur</b>	<b>Université de Rennes 1</b>
<b>ZOUCOUNE Bachir</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de Oum-Elbouagui</b>
<b>MEFTAH Mohamed Taib</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de Ouargla</b>

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"قل إن صلاتي و نسكي و محياي و مماتي  
للّٰه رب العالمين لا شريك له  
و بذلك أمرت و أنا أول المسلمين"

صدق الله العظيم

# *Dédicace*

*Je dédie cette thèse de **Doctorat***

*A mon très cher père **Yahia** et ma très chère mère **Sakina**,  
en témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les sacrifices et tous les efforts qu'ils  
ont fait pour mon éducation ainsi que ma formation.*

*A ma fille **Malak Errahmane**, A mon mari **Abdelhak**, A mes chers frères **Ahmed, Ismail**, et  
mes chères sœurs **Ilhem, wafa, fatma** pour leur affection, compréhension et patience.*

*A mes professeurs : **Saouli Yahia, Sehailia Hamza, Boudiba Louiza, Boulehlib Yasmina**,  
pour toute connaissance et une réponse à une question.*

*A mes amis **Sameh Boudiba, Louiza Zenkhri, Soraya, Houda, Atika, Rawda Elsamalouty,**  
**Hasina, Douaa, Esmma, Pedrito Lunguela, Madu Mpune, Pham thi Diep**, qu'ils puissent  
trouver le chemin de la réussite "**Incha Allah**" et que dieu les protège.*

*A tous ceux qui ont une relation de proche ou de loin avec la réalisation de la présente thèse.*

## *Remerciements*

Avant tous, je remercie **Dieu** le tout puissant qui m'a fournis la volonté de terminer ce travail de thèse de doctorat effectué dans l'équipe de Chimie Théorique Inorganique à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes au sein de l'unité Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226 CNRS-Université de Rennes 1-ENSC Rennes –INSA Rennes).

Je tiens à remercier vivement le groupe qui m'a aidée à accomplir mes études en particulier monsieur **Régis Gautier**, professeur à l'école nationale supérieure de chimie de rennes, pour l'accueil qu'il m'a réservée et du temps qu'il m'a consacré lors de mon stage; pour ses conseils et ses recommandations qui m'ont largement aidé a mieux métriser les méthodes de calculs de chimie théorique. Qu'il trouve ici mes sincères remerciements et gratitude pour son aide et ses encouragements continuels, il a su me transmettre sa passion pour la recherche scientifique, dont je lui suis redevable.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à monsieur **Ahmed Boutarfaia**, professeur et recteur à l'université de Biskra-Algérie. Je lui suis extrêmement redevable de m'avoir permis d'accomplir le travail présenté dans cette thèse à Rennes.

Je voudrais remercier les membres de jury d'avoir accepté de juger ma thèse:

Monsieur **Mokhtar Saidi**, professeur à l'Université de Kasdi Merbah à Oargla, qui m'a honoré en acceptant d'être président de jury. Je tiens à lui témoigner ici ma respectueuse reconnaissance et ma considération.

Monsieur **Bachir Zouchoune**, Professeur à l'Université de Oum El-bouagui, à qui j'exprime ma gratitude d'avoir accepté d'examiner ma thèse, et pour l'intérêt qu'il porte à notre travail.

Monsieur **Mohamed Taib Meftah**, professeur à l'Université de Kasdi Merbah à Oargla, à qui j'exprime ma gratitude d'avoir accepté d'examiner ma thèse, et pour l'intérêt qu'il porte à notre travail.

Je tiens également à adresser mes remerciements les plus profonds à mes professeurs monsieur **Jean Yves Saillard**, directeur du laboratoire CNRS à l'université de Rennes 1 et **Jean-François Hallet**, directeur de recherche au CNRS à l'université de Rennes 1, pour

m'avoir fait découvrir le monde de la recherche scientifique et m'enrichir de leurs expériences pendant toute ma formation avec une constante sollicitude. Je les remercie autant pour leurs soutiens continus, leurs disponibilités et leurs conseils avisés. Je tiens à leur témoigner ma profonde gratitude et de leur exprimer toute ma reconnaissance.

J'adresse aussi mes vains remerciements à mes collègues du laboratoire de l'école nationale supérieure de chimie de rennes, qui m'ont aidée à résoudre les petits soucis de fin de thèse et pour la magnifique ambiance. Je leur souhaite une bonne continuation pour la réalisation de leur thèse de doctorat.

## ملخص

الرنين المغناطيسي النووي (ر.م.ن) المطبق على المواد الصلبة هو تقنية قوية وذات أهمية متزايدة لتحديد خصائص مجموعة واسعة من المواد الهيكلية.

غالبًا ما يؤدي الجمع بين التفاعلات المتعددة إلى إنتاج أطياف معقدة للرنين المغناطيسي النووي في الحالة الصلبة مما يصعب استخلاص جميع المعلومات من هذه القياسات.

للتغلب على هذه الصعوبات ، غالبًا ما تُستخدم الحسابات النظرية لإستكمال الأبحاث التجريبية في الرنين المغناطيسي النووي والتي تتم وفقًا للمبادئ الأساسية.

تعد نظرية الكثافة الوظيفية (ن.ك.و) حاليًا واحدة من أكثر الطرق المستخدمة على نطاق واسع في الحسابات الكمية للتركيب الإلكتروني بالنسبة للجزيئات الصلبة. منذ أكثر من 30 عامًا ، طور "Blaha et al" طريقة لحساب تدرجات المجال الكهربائي (ت.م.ك) في المواد الصلبة باستخدام المنهجية الخطية للموجات المسطحة المتزايدة (م.خ.م.م).

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير الخصائص الهيكلية على حسابات التفاعل رباعي الأقطاب للمعادن الانتقالية وكذا دراسة ضوابط الإزاحات الكيميائية لمختلف النيوبات والمواد الموليبديية باستخدام منهجية تستعمل المبادئ الأساسية. لإجراء حسابات ضوابط الرنين المغناطيسي النووي ل  $^{93}\text{Nb}$  في اثني عشر نيوبات ، أثبتنا أن بعض الخصائص للرنين المغناطيسي النووي المحسوبة ، ولا سيما الإزاحة الكيميائية الخاضعة لتباين الخواص وثابت الاقتران رباعي الأقطاب، قد تختلف عن الهيكل البلوري للأشعة السينية أو الهيكل المتواجد في حالة الراحة المستخدم لحساب الخصائص الطيفية. بالنسبة لحسابات خصائص الرنين المغناطيسي النووي ل  $^{95}\text{Mo}$  ، تم ملاحظة تأثير تحسينات الهيكل الكلي وتحسينات المواضع على حساب خصائص الرنين المغناطيسي النووي ل  $^{95}\text{Mo}$  ، خاصةً للإنتقال الكيميائي (CS).

الكلمات المفتاحية: ر.م.ن، ن.ك.و، النيوبات، الإزاحة الكيميائية، التفاعل رباعي الأقطاب.

## *ABSTRACT*

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) applied to solid is a powerful and increasingly important technique for the characterization of a wide range of structural materials

The combination of several interactions often makes complex solid-state NMR spectra and it is frequently difficult to extract all the information from these measurements. First-principles calculations are often used to complement experimental investigations. Density functional theory (DFT) is currently one of the most used methods in quantum calculations of the electronic structure of molecules and solids. More than thirty years ago, Blaha et al. developed a method for calculating electric field gradients (EFG) in solids using the linearized augmented planar wave (LAPW) approach.

This work investigates the influence of structural parameters on quadrupolar interaction calculations for transition metals and the study of chemical shift parameters in various niobates and molibdates using principles-based approaches. For calculations of the NMR  $^{93}\text{Nb}$  parameters in twelve niobates, we demonstrate that some calculated NMR parameters, in particular the isotropic chemical shift and the quadrupolar coupling constant, may differ from the X-ray crystalline structure or relaxed structure used for the calculation of the spectroscopic properties. For the calculations of the NMR  $^{95}\text{Mo}$  parameters, the influence of the total structure optimizations and the optimizations of the positions on the calculation of the NMR parameters of  $^{95}\text{Mo}$ , in particular for the chemical shift (CS), was found.

**Keywords:** NMR, DFT, niobates, chemical shift, quadrupolar interaction

## *RÉSUMÉ*

La résonance magnétique nucléaire (RMN) appliquée aux solides est une technique puissante et de plus en plus importante pour la caractérisation d'un large éventail de matériaux de structure.

La combinaison de plusieurs interactions crée souvent des spectres complexes de RMN à l'état solide et il est souvent difficile d'extraire toutes les informations de ces mesures. Les calculs RMN effectués selon les principes de base sont souvent utilisés pour compléter les recherches expérimentales. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique des molécules solides. Il y a plus de trente ans, Blaha et al ont développé une méthode de calcul des gradients de champ électrique (EFG) dans les solides en utilisant l'approche linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).

Ce travail vise l'étude de l'influence des paramètres structuraux sur les calculs de l'interaction quadripolaire pour des métaux de transition et l'étude des paramètres de déplacement chimique dans divers niobates et molybdates à l'aide d'approches utilisant des principes de base. Pour les calculs des paramètres RMN  $^{93}\text{Nb}$  dans douze niobates, nous démontrons que certains paramètres de RMN calculés, en particulier le décalage chimique isotrope et la constante de couplage quadripolaire, peuvent différer de la structure cristalline aux rayons X ou d'une structure relaxée utilisées pour le calcul des propriétés spectroscopiques. Pour les calculs des paramètres RMN  $^{95}\text{Mo}$  on a constaté l'influence des optimisations de structure totale et des optimisations des positions sur le calcul des paramètres RMN de  $^{95}\text{Mo}$  notamment pour le déplacement chimique (CS).

**Mots-clés:** RMN, DFT, niobates, transfert chimique, interaction quadripolaire.

## Table des matières

Remerciements	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1

### *PREMIÈRE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

#### **Premier chapitre :**

##### La résonance magnétique nucléaire de l'état solide

I-1 Phénomène de la RMN	7
I-1-1 Modèle vectoriel	7
I-1-2 Modèle quantique	9
I-1-3 Transformée de Fourier	10
I-2 Interactions externes de la RMN	11
I-3 Interactions internes	12
I-3-1 Interaction de déplacement chimique	14
I-3-2 Interaction dipolaire	16
I-3-3 Interaction de couplage quadripolaire	17
I-4 Considérations expérimentales : RMN de l'état solide haute résolution	18
I-4-1 Rotation à l'angle magique (MAS)	18
I-4-2 Haute résolution pour les noyaux quadripolaires	21
I-5 La RMN des métaux de transition en phase solide	22
I-5-1 RMN de Niobium 93 en phase solide	22
I-5-2 RMN de Molybdène 95 en phase solide	24
Références bibliographiques	26

#### **Deuxième chapitre :**

##### L'étude de méthodes de mesure RMN

II-1 La théorie fonctionnelle de la densité	30
II-1-1 L'équation de Schrödinger pour un système à N particules	30
II-1-2 Approximation de Born-Oppenheimer	32
II-1-3 Approximation de Pauli	33

II-1-4	Approximation de Hartree	34
II-1-5	Approximation locale	35
II-1-6	Déterminant de Slater - Fonction de Base	38
II-1-7	Énergie totale et équations de Kohn-Sham	39
II-1-8	Expansion de l'ensemble de base, approximation du noyau gelé	41
II-2	Relativité	44
II-3	Méthodes adaptées aux systèmes étendus	47
II-3-1	Introduction	47
II-3-2	Méthode PAW	47
II-3-3	Application au gradient de champ électrique	49
II-3-4	Opérateur GIPAW ou comment résoudre l'invariance de jauge dans les systèmes périodiques	50
II-3-5	Densité de courant induite GIPAW	51
II-3-6	Densité de courant induite développée au premier ordre GIPAW	52
II-3-7	Application au calcul du tenseur d'écran électronique	54
	Références bibliographiques	55

## *DEUXIEME PARTIE*

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### Troisième chapitre :

Calcul des paramètres RMN  $^{93}\text{Nb}$  dans des niobates de l'état solide

III-1	Introduction	58
III-2	Le but des calculs RMN	60
III-3	Logiciels utilisés	61
III-3-1	WIEN2k	61
III-3-2	RMN-CASTEP 4.3 et 16	61
III-4	NIOBIUM $^{93}\text{Nb}$	63
III-4-1	Description générale des niobates	63
III-4-2	Optimisation géométrique	66
III-4-2-1	L'optimisation géométrique de positions	67
III-4-2-2	Optimisation totale	67
III-5	Conventions et méthodes	67
III-6	Calcul des tenseurs EFG $^{93}\text{Nb}$ à partir de structures Expérimentale	69
III-6-1	Distances de liaison Nb-O.	71
III-6-2	Paramètres quadripolaires	72

III-6-3 Paramètres de déplacement chimique	73
III-7 CONCLUSIONS	76
Références bibliographiques	77
<b>Quatrième chapitre :</b>	
Calculs RMN $^{95}\text{Mo}$ d'oxydes à cluster de molybdène	
III.1 $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	83
III-2 $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$	86
III.3 $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$	89
IV.4 $\text{Li}_2\text{SnMo}_3\text{O}_8$	90
IV-5 Discussion et conclusion	93
Discussion et conclusion	94
Conclusion générale	95
Annexe	

## Liste des abréviations

Abréviation	Signification
BO	Born-Oppenheimer
CS	Corner-Sharing
DFT	Density Functional Theory
EFG	Electric Field Gradient
GGA	Generalized Gradient Approximation
GIPAW	Gauge-Including Projector Augmented-Wave
HF	Hartree-Fock
LAPW+lo	Linear Augmented Plane Wave + local orbital
MAS	Magic Angle Spinning
PAW	Projector Augmented-Wave
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PP	Pseudo-potentiel
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SO	Spin-orbite
CS	Chemical shift
TF	Transformée de Fourier
CP	Cross polarisation
HJ	Interaction de couplage scalaire
HQ	Interaction quadripolaire
DAS	Dynamic angle spinning
DOR	Double rotation
EM	Energie moléculaire
CPU	facteurs cruciaux pour l'économie de temps
RF	Radio fréquence

FID	Transformé de Fourier d'un système complexe
CP	Cross polarization
PAS	Principal Axis System
TS	Transition satellite
TC	Transition central
MQMAS	Multi quatummagic angle spinning
SCF	self-consistent-field
NR	Non relativiste
XC	Corrélation-échange
LCAO	Combinaison linéaire des orbitales atomiques
MO	Orbitales moléculaires
AO	Orbitales atomiques
FOPT	Théorie des perturbations de premier ordre
QR	Quasi-relativiste
MPL	Mauri, Pfrommer et Louie
DFPT	Density functional perturbation theory

## Liste des figures

Figure	Titre de figure	Pages
1-1	Représentation schématique de l'application d'une radiofréquence $\vec{B}_1$ sur la magnétisation macroscopique.	8
1-2	Transformée de Fourier.	10
1-3	FID d'un système complexe a) et sa transformée de Fourier b).	11
1-4	Présentation des différentes interactions internes et leurs ordres de grandeurs.	12
1-5	Forme des raies RMN obtenues pour différents couples $\sigma_{\text{aniso}}$ , $\eta\sigma$ .	15
1-6	Levée de dégénérescence dans le cas de l'interaction Zeeman et de l'effet quadripolaire du premier ordre et second ordre pour un spin nucléaire $I=3/2$ (TC : transition centrale, TS : transition satellite).	18
1-7	Changements de coordonnées de la partie spatiale $R^\lambda$ de l'hamiltonien d'interaction $H_\lambda$	20
1-8	Formes de raie de la transition centrale obtenues pour différentes valeurs de $\eta Q$ (CQ étant fixé à 10 MHz) dans le cas d'un noyau de spin 3/2 en condition MAS (haut) et statique (bas). L'influence des interactions de couplage quadripolaire au premier et au second ordre sont prises en compte pour tous les spectres. Une vitesse de rotation de 40000 Hz a été utilisée pour les spectres MAS.	21
1-9	Gamme de déplacement chimique/déplacement métallique du molybdène. Les composés isolants et métalliques sont respectivement représentés dans des cadres claires et foncés. Le degré d'oxydation du molybdène dans les composés isolants est précisé.	25
2-1	Orbitale liante $p - \sigma$ de la molécule $\text{Cl}_2$ et décomposition de la fonction d'onde tous-électron sur la base des pseudo-fonctions et fonction d'onde partielles .En haut à gauche : $ \psi\rangle$ et $ \tilde{\psi}\rangle$ ; en haut à droite $ \tilde{\psi}\rangle$ et $ \tilde{\psi}^1\rangle$ ; en bas à gauche : $ \psi^1\rangle$ et $ \tilde{\psi}^1\rangle$ ; en bas a droite : $ \psi\rangle$ et $ \psi^1\rangle$	43
3-1	Simulation du $\text{YNbO}_4$ et $\text{LaNbO}_4$ d'après John Hanna et al	64
3-2	Simulation du $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ , $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , $\text{SnNb}_2\text{O}_6$	66
3-3	Corrélation entre les valeurs isotropes calculées par tenseur de blindage chimique $^{93}\text{Nb}, \sigma_{\text{iso}}$ , calculées par RMN-CASTEP, et les déplacements chimiques expérimentaux isotropes $^{93}\text{Nb}, \delta_{\text{iso}}$ , pour une série de composés de niobium. Les	68

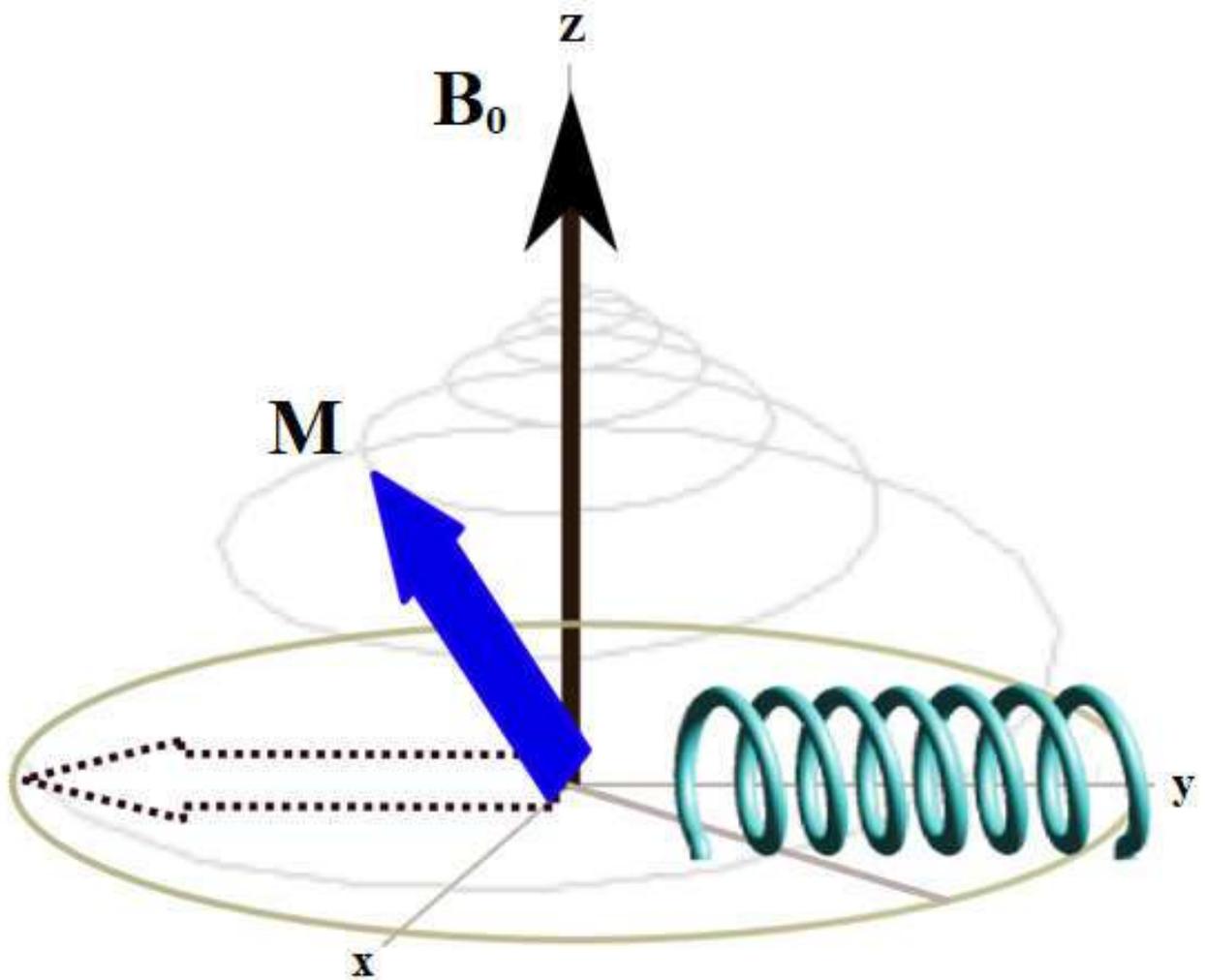
	valeurs $\sigma_{iso}$ calculées montrent une plus grande dispersion pour les niobates ayant une $C_Q$ plus grande ( $^{93}\text{Nb}$ ).	
<b>3-4</b>	Distances rayons X et Nb-O optimisées de douze structures: moyenne (a) et écart-type (b).	72
<b>3-5</b>	$^{93}\text{Nb}$ Paramètres d'interaction quadripolaire calculés pour les structures radiologiques et optimisées de douze structures: constante de couplage quadripolaire, $C_Q$ , en MHz (a) et paramètre asymétrique, $C_Q(b)$ .	73
<b>3-6</b>	$^{93}\text{Nb}$ Paramètres de déplacement chimique calculés pour les rayons X et les structures optimisées de douze structures: déplacement chimique isotrope, $\sigma_{iso}$ , en ppm (a), blindage chimique anisotrope, $\sigma_{aniso}$ ppm (b) et paramètre d'asymétrie, $\eta_\sigma(c)$ .	75
<b>4-1</b>	(a) Représentation du cluster $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ . (b) Représentation d'un feuillet de clusters $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ dans le plan ab. (c) Vue de la structure cristallographique de $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ selon la direction [110] ; les atomes de zinc sont intercalés entre les feuillets de cluster. Les atomes de molybdène, d'oxygène et de zinc sont représentés respectivement par des sphères noires, grises et blanches.	84
<b>4-2</b>	Vue de la structure cristallographique expérimentale de $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$ selon la direction [110]. Les atomes de molybdène, d'oxygène et de zinc sont représentés respectivement par des sphères noires, grises et blanches.	87
<b>4-3</b>	(a) Spectre RMN $^{95}\text{Mo}$ expérimental de $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$ obtenu en conditions MAS (20 kHz), (b) spectre simulé dans l'hypothèse d'un modèle à un site molybdène à partir des paramètres RMN suivant : $C_Q = 4,00$ MHz, $\eta_Q = 0,55$ , $\delta_{iso} = 2366$ ppm, $-\sigma_{iso} = 500$ ppm et $\eta_\sigma = 0,0$ . 382 scans ont été enregistrés pour obtenir le spectre expérimental	88
<b>4-4</b>	Vue de la structure cristallographique de $\text{In}_2\text{Na}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ selon la direction [110].	89
<b>4-5</b>	Vue de la structure cristallographique de $\text{Li}_2\text{SnMo}_3\text{O}_8$ selon la direction [110]	91
<b>4-6</b>	(a) Spectre RMN $^{95}\text{Mo}$ du composé $\text{Li}_2\text{SnMo}_3\text{O}_8$ obtenu en conditions statiques. (b) Spectre simulé à partir des paramètres $^{95}\text{Mo}$ calculés sur la structure partiellement optimisée de $\text{Li}_2\text{SnMo}_3\text{O}_8$ .	92

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1-1</b>	Nature des différentes interactions internes en RMN du solide	14
<b>Tableau 3-1</b>	Groupe d'espace et paramètres des niobates	70
<b>Tableau 3-2</b>	$^{93}\text{Nb}$ $\delta_{iso}$ (ppm) $\sigma_{aniso}$ (ppm), $\eta_{\sigma}$ , $C_Q$ (MHz), $\eta_Q$ , valeur moyenne et écart type des distances Nb-O (Å) calculées à l'aide du code CASTEP de rayon X (roman) et structures optimisées (italiques). Les paramètres de RMN $^{93}\text{Nb}$ calculés à l'aide du code WIEN2k sont indiqués entre parenthèses	79
<b>Tableau 3-3</b>	Distances Nb-O optimisées pour rayons X et DFT. Pour chaque composé	81
<b>Tableau 3-4</b>	$R^2$ Valeurs de paramètres RMN à $^{93}\text{Nb}$ : données expérimentales par rapport à celles calculées (rayons X et structures optimisées).	85
<b>Tableau 4-1</b>	Données cristallographiques de $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	91
<b>Tableau 4-2</b>	Distances interatomiques expérimentales et optimisées par DFT du composé $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ .	93
<b>Tableau 4-3</b>	Calcul des paramètres RMN $^{95}\text{Mo}$ dans $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	93
<b>Tableau 4-4</b>	Distances interatomiques expérimentales et optimisées par DFT du composé $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$ .	95
<b>Tableau 4-5</b>	Calcul des paramètres RMN $^{95}\text{Mo}$ dans $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$	96
<b>Tableau 4-6</b>	Distances interatomiques expérimentales et optimisées par DFT du composé $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ .	98
<b>Tableau 4-7</b>	Calcul des paramètres RMN $^{95}\text{Mo}$ dans $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ après optimisation des positions	99
<b>Tableau 4-8</b>	Distances interatomiques expérimentales et optimisées par DFT du composé $\text{Li}_2\text{SnMo}_3\text{O}_8$ .	100
<b>Tableau 4-9</b>	Calcul des paramètres RMN $^{95}\text{Mo}$ dans $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ après optimisation des positions	101

# *INTRODUCTION*

## *GÉNÉRALE*



Grâce au développement de nouvelles techniques permettant d'obtenir une haute résolution, la résonance magnétique nucléaire RMN est, de nos jours, un outil de caractérisation très utilisé dans des domaines variés, en particulier en chimie des matériaux.

Le nombre croissant de problèmes chimiques pour lesquels la RMN à semi-conducteurs promettait une grande utilité si une résolution plus élevée pouvait être obtenue et qui ne pouvait être résolue par d'autres techniques a contribué à ce développement en grande partie. Les problèmes chimiques auxquels la RMN à l'état solide a été appliquée depuis lors sont très divers. Il existe un grand intérêt pour l'étude des matériaux utilisant la spectroscopie RMN à semi-conducteurs en raison des informations qu'ils peuvent nous fournir. Les noyaux des métaux de transition, comme ceux d'autres éléments lourds, présentent des intervalles de déplacement chimique très importants qui peuvent s'étendre à plus de mille parties par million (ppm). Ce paramètre devient donc extrêmement sensible à de petits changements dans le champ du ligand, c'est-à-dire l'environnement électronique et stéréochimique.

Le moment quadripolaire nucléaire est un caractère fondamental associé au noyau. Ce moment est lié à la répartition non purement sphérique au sein du noyau, en effet sa mesure nous permet de sonder la déformation géométrique du noyau de sa forme sphérique. Les méthodes de mesure du moment quadripolaire consiste à étudier l'énergie d'interaction hyperfine électrique entre le moment quadripolaire et le gradient du champ électrique dû aux électrons atomiques. Le calcul de la structure électronique de premier principe permet de prédire le champ électrique du noyau et donc ses gradients. Les approches *Ab initio* consacrées aux systèmes moléculaires ont été utilisées pour étudier les systèmes étendus et pour extraire des informations à partir de valeurs observées expérimentalement en le comparant avec les valeurs calculées. Dans ces cas, des grappes d'atomes ont été construites de telle sorte que l'atome central connaisse un environnement similaire à celui d'un véritable solide étendu, c'est-à-dire d'imiter les structures périodiques cristallines [1-4].

Il y a plus de vingt ans, Blaha et ces collaborateurs ont développé une méthode pour calculer l'EFG dans les solides en utilisant la méthode linéaire de structure de bande des ondes planes augmentées (FP-LAPW) [5, 6].

Cette méthode est l'une des méthodes les plus populaires et les plus précises pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Il a été appliqué à une grande variété de systèmes, des isolateurs aux métaux jusqu'aux

supraconducteurs. Tout de même, la précision de la méthode FP-LAPW se produit au prix du coût de calcul.

En 1994, P. E. Blöch a développé une nouvelle approche appelée méthode projecteur à ondes augmentées (PAW) qui combine la polyvalence de la méthode LAPW avec la simplicité formelle de l'approche pseudo potentielle plane-onde traditionnelle [7]. La capacité de la méthode PAW à calculer EFG dans les solides et les molécules a été démontrée [8]. Cette méthode permet l'utilisation de pseudos potentiels ultra-souples qui sont l'un des facteurs cruciaux pour l'économie de temps CPU.

Jusqu'en 2000, aucune méthode de premier principe utilisant une approche périodique n'était disponible pour calculer les paramètres de changement chimique dans les solides. Cependant, le spectre des déplacements chimiques représente une empreinte digitale pour tous les spins du système et peut être utilisé pour obtenir un aperçu précieux de la structure microscopique. Une autre méthode, appelée approche cluster, rapproche la structure périodique d'un composé en tant que «molécule». Puisque la RMN traite des interactions à courte portée, la description d'une structure périodique par une grappe moléculaire des atomes entourant le noyau sondé a quelques justifications. Plusieurs études ont montré que le calcul précis des blindages RMN dépendait de façon critique de la taille des modèles de grappe et de la base établie.

En 2001, C. Pickard et F. Mauri ont développé une méthode pour calculer les déplacements chimiques dans les conditions périodiques des limites et l'approximation pseudo-potentielle [9]. Dans cette méthode, la méthode PAW de Blöch a été étendue au calcul de la réponse magnétique à tous les électrons en utilisant la méthode d'onde augmentée par projecteur (GIPAW). Grâce à cette méthode, il est désormais possible de calculer des déplacements chimiques entièrement convergents dans les solides sans recourir à l'approximation en grappes.

Cette méthode a été utilisée avec succès pour calculer les blindages RMN dans différents types de composés de métaux de transition [10, 11].

Parmi les développements prometteurs dans la science des matériaux, les composés de grappes métalliques ont fait l'objet d'un intérêt croissant depuis 10 ans. Comme défini par Cotton, ces grappes sont des agrégats métalliques qui présentent des relations nucléiques différentes, où les atomes métalliques sont directement reliés par des liaisons métal-métal

[12]. Le nombre d'électrons impliqués dans ces liaisons, souvent appelé le nombre d'électrons de valence, influe sur les propriétés générales des agrégats. En particulier, leur délocalisation sur l'ensemble de la grappe conduit à une large gamme de propriétés physiques spécifiques telles que la luminescence et le magnétisme moléculaire pour différentes zones d'application [13].

Généralement le noyau métallique est lié de manière covalente à des ligands coiffés ou à des ponts bordés (Li, où je représente l'intérieur) et stabilisés par des ligands terminaux (Li, où un repère), produisant une unité dite grappes. Ces espèces, qui peuvent être discrètes ou condensées soit par des ligands coiffants, ou par des métaux, constituent les éléments constitutifs basiques d'une large gamme de matériaux et de nanomatériaux inorganiques, hybrides organiques-inorganiques et soutenus qui peuvent être préparés par chimie à l'état solide ou en solution [14]. Parmi les différentes familles de grappes métalliques qui englobent les éléments 3d, 4d et 5d, les composés de graines inorganiques de molybdène présentent l'un des cristaux les plus intéressants et les plus riches en termes de diversité et de complexité des édifices structurels [15, 16].

Dans le cadre de collaborations avec des membre de l'UMR 6226 Sciences chimiques de rennes, L.Le Pollés, spectroscopiste dans l'équipe matériaux inorganiques : Chimie Douce et Réactivité et plusieurs expérimentateurs de l'équipe de chimie du solide et Matériaux, le calcul de paramètre RMN du solide est envisagé afin d'aider à l'interprétation de spectres RMN de nouveaux composés de l'état solide. Des composés clusters de métaux de transition seront notamment étudiés.

En plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale comportant des perspectives, ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique, des généralités sur la résonance magnétique nucléaires (RMN) des solides, ainsi que le phénomène des différentes interactions et précisément la RMN des métaux de transition.
- Le deuxième chapitre décrit l'importance de la théorie de densité fonctionnelle, les différentes approximations de résolution de l'équation de Schrödinger et finalement la méthode GIPAW basée sur la DFT qui est la base de calcul RMN des métaux de transition.

- Dans le troisième chapitre, nous avons effectué des calculs DFT de paramètres  $^{93}\text{Nb}$  pour douze structures de niobates. Une attention particulière a été portée à l'influence de la relaxation de la structure sur les propriétés spectroscopiques calculées.

Nous avons également montré que, d'un point de vue qualitatif, la plupart des paramètres d'interaction et de déplacement chimique quadripolaires sont calculés de manière similaire, quel que soit le code de la DFT.

Nous avons démontré que les paramètres structuraux peuvent jouer un rôle dans les calculs des paramètres d'interaction quadripolaire et de déplacement chimique de  $^{93}\text{Nb}$  dans divers niobates.

- Le quatrième chapitre Est dédié aux résultats obtenus pour le  $^{95}\text{Mo}$  et l'effet de l'optimisation sur les calculs.

## Références bibliographiques

- [1] T. M. Alam, J. S. Clawson, F. Bonhomme, S. G. Thoma, M. A. Rodriguez, S. Zheng, *et al.*, "A solid-state NMR, X-ray diffraction, and ab initio investigation into the structures of novel tantalum oxyfluoride clusters," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 2205-2217, 2008.
- [2] G. Silly, C. Legein, J. Buzare, and F. Calvayrac, "Electric field gradients in fluoride crystalline powders: correlation of NMR measurements with ab initio calculations," *Solid state nuclear magnetic resonance*, vol. 25, pp. 241-251, 2004.
- [3] M. Mortimer, E. A. Moore, and N. F. Peirson, "Ab initio calculation and NMR spin-echo measurement of  $^{19}\text{F}$  chemical shielding in the alkali-metal fluorides," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 92, pp. 1117-1120, 1996.
- [4] M. Gerken, P. Hazendonk, A. Iuga, J. Nieboer, M. Tramšek, E. Goreshnik, *et al.*, "Solid-state NMR spectroscopic study of coordination compounds of  $\text{XeF}_2$  with metal cations and the crystal structure of  $[\text{Ba}(\text{XeF}_2)_5][\text{AsF}_6]_2$ ," *Inorganic chemistry*, vol. 46, pp. 6069-6077, 2007.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, "First-principles calculation of the electric field gradient of  $\text{Li}_3\text{N}$ ," *Physical Review Letters*, vol. 54, p. 1192, 1985.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. Trickey, "Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems," *Computer Physics Communications*, vol. 59, pp. 399-415, 1990.
- [7] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Physical review B*, vol. 50, p. 17953, 1994.
- [8] H. M. Petrilli, P. E. Blöchl, P. Blaha, and K. Schwarz, "Electric-field-gradient calculations using the projector augmented wave method," *Physical Review B*, vol. 57, p. 14690, 1998.
- [9] C. J. Pickard and F. Mauri, "All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts," *Physical Review B*, vol. 63, p. 245101, 2001.
- [10] T. Charpentier, "The PAW/GIPAW approach for computing NMR parameters: A new dimension added to NMR study of solids," *Solid state nuclear magnetic resonance*, vol. 40, pp. 1-20, 2011.
- [11] C. Bonhomme, C. Gervais, N. Folliet, F. Pourpoint, C. Coelho Diogo, J. Lao, *et al.*, " $^{87}\text{Sr}$  solid-state NMR as a structurally sensitive tool for the investigation of materials: Antiosteoporotic pharmaceuticals and bioactive glasses," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 12611-12628, 2012.
- [12] T. Aubert, A. Y. Ledneva, F. Grasset, K. Kimoto, N. G. Naumov, Y. Molard, *et al.*, "Synthesis and characterization of  $\text{A}_4[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]@\text{SiO}_2$  red-emitting silica nanoparticles based on  $\text{Re}_6$  metal atom clusters ( $\text{A} = \text{Cs}$  or  $\text{K}$ ,  $\text{Q} = \text{S}$  or  $\text{Se}$ , and  $\text{L} = \text{OH}$  or  $\text{CN}$ )," *Langmuir*, vol. 26, pp. 18512-18518, 2010.
- [13] A. S. Mocanu, M. Amela-Cortes, Y. Molard, V. Cîrcu, and S. Cordier, "Liquid crystal properties resulting from synergetic effects between non-mesogenic organic molecules and a one nanometre sized octahedral transition metal cluster," *Chemical Communications*, vol. 47, pp. 2056-2058, 2011.
- [14] J. Bäcker, S. Mihm, B. Mallick, M. Yang, G. Meyer, and A. V. Mudring, "Crystalline and Liquid Crystalline Organic-Inorganic Hybrid Salts with Cation-Sensitized Hexanuclear Molybdenum Cluster Complex Anion Luminescence," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2011, pp. 4089-4095, 2011.
- [15] Y. Molard, A. Ledneva, M. Amela-Cortes, V. Cîrcu, N. G. Naumov, C. Mériadec, *et al.*, "Ionically Self-Assembled Clustomesogen with Switchable

- Magnetic/Luminescence Properties Containing  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$  ( $n=3, 4$ ) Anionic Clusters," *Chemistry of Materials*, vol. 23, pp. 5122-5130, 2011.
- [16] T. Aubert, N. Nerambourg, N. Saito, H. Haneda, N. Ohashi, M. Mortier, *et al.*, "Tunable visible emission of luminescent hybrid nanoparticles incorporating two complementary luminophores: ZnO nanocrystals and  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$  nanosized cluster units," *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 30, pp. 90-95, 2013.

*Première Partie*

*RAPPEL*

*BIBLIOGRAPHIQUE*

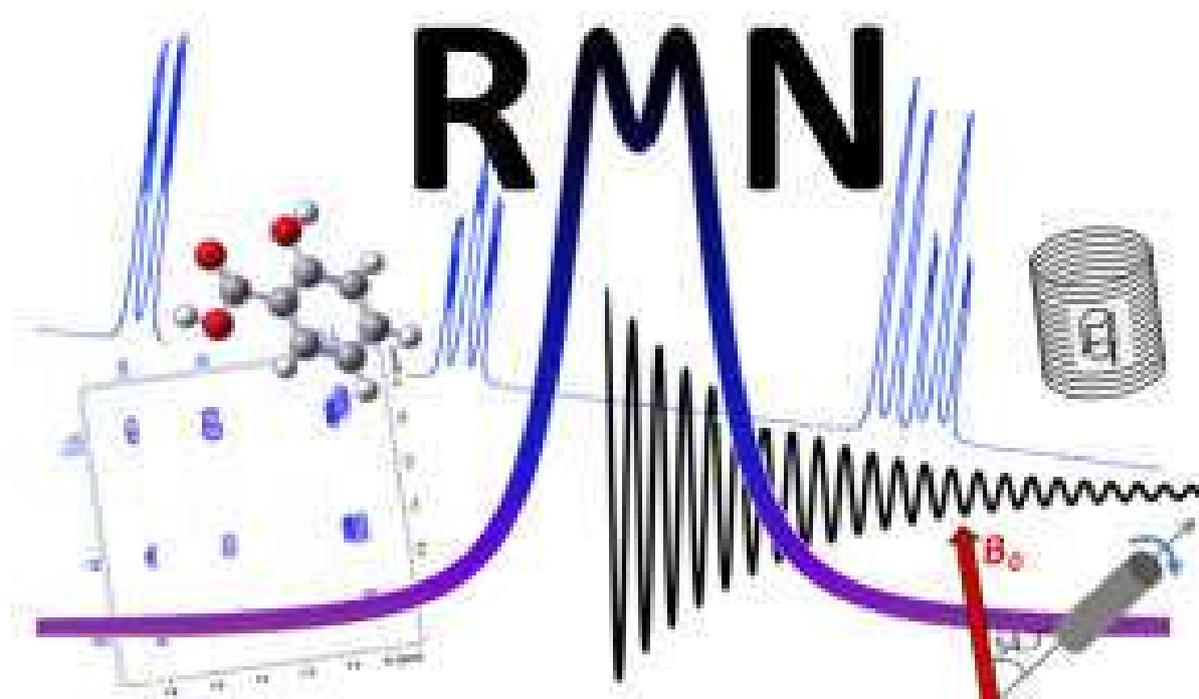


*Premier chapitre*

*La Résonance*

*Magnétique Nucléaire*

*de l'État Solide*



### I-1 Phénomène de la résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire appliquée au solide est une technique spectroscopique étudiant les transitions induites des niveaux d'énergie du magnétisme nucléaire par absorption ou émission d'ondes électromagnétique [17]. Elle est extrêmement riche, puissante et d'importance croissante pour la caractérisation structurale d'une large gamme des matériaux, de leurs propriétés et de leurs voies de synthèse. Cette méthode d'analyse de la matière est fondée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. C'est une méthode de choix pour étudier la structure ou le magnétisme des composés solides ou liquides.

En pratique, une expérience RMN consiste à placer un matériau dans un champ magnétique intense et à mesurer son aimantation macroscopique sous l'influence d'un champ RF. La mise en évidence du phénomène de résonance magnétique nucléaire a été octroyée en 1946, à deux groupes : d'un côté E. M. Purcell, H. C. Torrey et R. V. Pound [18], et de l'autre côté F. Bloch, W. W. Hansen et M. Packard [19]; ces deux groupes ont exposés à l'époque le même phénomène avec deux approches qui paraissait contraires. Le groupe de Purcell considérait l'absorption résonnante d'énergie comme due à la transition entre niveaux quantifiés d'énergie Zeeman des noyaux. Le groupe de Bloch parlait de la composante tournante de l'aimantation nucléaire macroscopique [20].

Le traitement classique de Bloch est possible en RMN du fait que les rayonnements utilisés sont cohérents, mais se heurte cependant à des difficultés d'interprétation dans les cas des interactions. Certains noyaux sont comparables à de petits aimants, qui soumis à un champ magnétique intense peuvent sous l'action d'un champ de radiofréquence convenable, absorber une certaine quantité d'énergie : c'est le phénomène de résonance qui se traduit par le passage des noyaux d'un état énergétique favorable à un état énergétique défavorable.

#### I-1-1 Model vectoriel

Le noyau d'un atome peut se présenter par un vecteur de moment magnétique  $\vec{\mu}$  avec une direction et une intensité. Ce moment est relié à leur moment angulaire de spin nucléaire  $\vec{I}$  (le spin de noyau), suivant la relation (1.1):

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

L'équation (1.1) permet d'obtenir le module du moment magnétique selon l'équation ci-dessous:

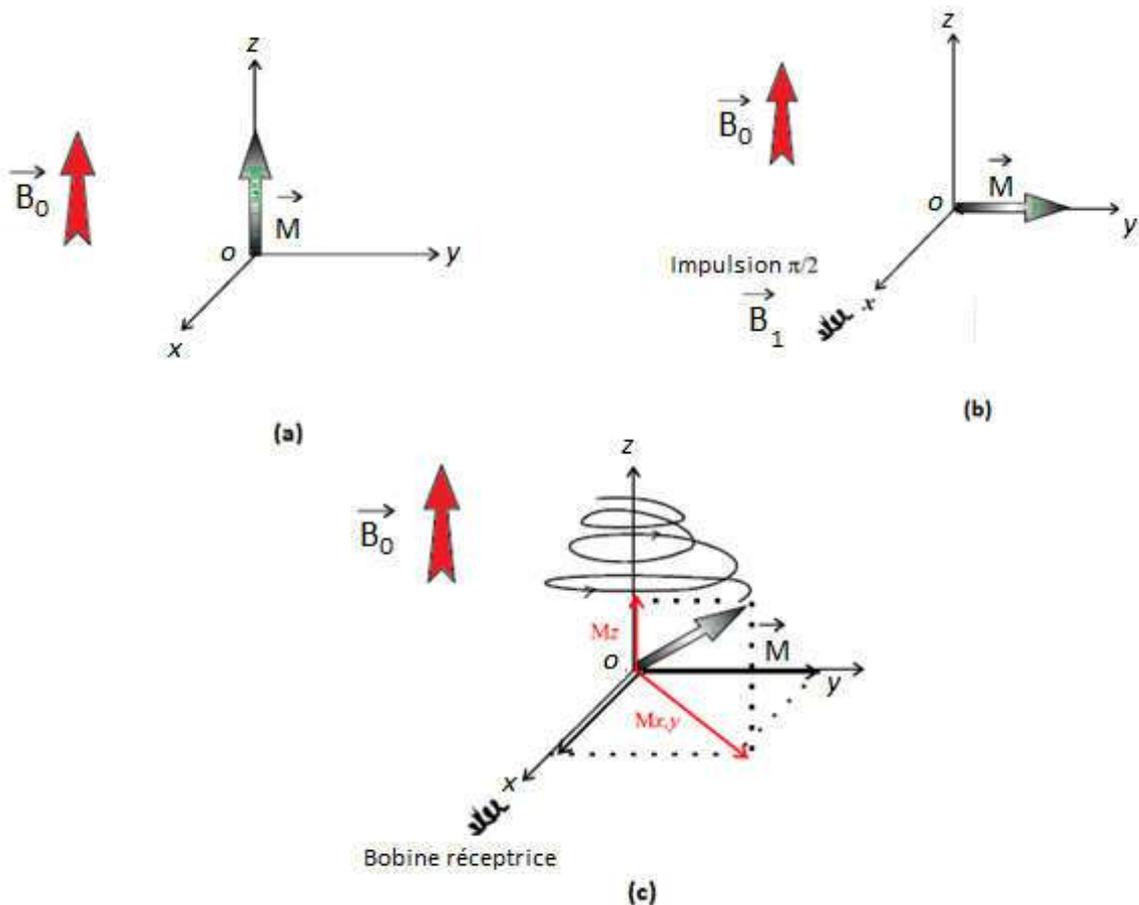
$$|\mu| = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (1.2)$$

tel que  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau, et il peut être positif ou négatif.

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire, basé sur les transitions entre les niveaux d'énergie des moments de spin nucléaire, ne peut être observé que pour des noyaux ayant un nombre quantique de spin nucléaire "I" non nul. Le moment magnétique de spin nucléaire tourne autour d'un axe suivant la direction du champ magnétique  $\vec{B}_0$  appliquée avec une fréquence de précession  $\omega_0$ , appelée fréquence de Larmor reliée à l'intensité du champ magnétique (Équation (1.3)).

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad (1.3)$$

Cette application donne naissance à une aimantation macroscopique  $\vec{M}_0$  parallèle à  $\vec{B}_0$ , et appelée magnétisation longitudinale (Figure 1.1a).



**Figure 1.1** : Représentation schématique de l'application d'une radiofréquence  $\vec{B}_1$  sur la magnétisation macroscopique.

Cette aimantation à une intensité très faible, ne peut être détectée directement par une mesure de susceptibilité car elle est cachée par le diamagnétisme des électrons. Pour éviter ce problème, l'application d'un champ magnétique radiofréquence  $\vec{B}_{rf}$  dont la composante magnétique externe  $\vec{B}_1$  perpendiculaire à  $\vec{B}_0$  excite le renversement de cette magnétisation sur un plan xoy pour octroyer la magnétisation transversale, c'est le principe de l'impulsion RMN ou pulse (figure 1.1b).

L'application de cette radiofréquence destinée sera de courte durée (quelques microsecondes). Les noyaux dans une position énergétique défavorable, tendent à revenir dans leur position initiale à l'équilibre en oscillant autour de l'axe à la fréquence précession des noyaux (figure 1.1c). Cette fréquence est caractéristique de chaque espèce de noyaux et appartient à l'environnement électronique (densité électronique) de ces derniers.

### I-1-2 Model quantique

Des postulats de Pauli joignent les principes de quantification du moment angulaire aux variables de spin, le moment cinétique de spin nucléaire d'un noyau est une observable décrite par l'opérateur adimensionnel  $I$ , dans l'espace des états de spin  $\varepsilon_1$  à  $(2I + 1)$  dimensions.  $I = 1/2$ , quantifié le long de l'axe ( $O_z$ ).

Les états  $m_{Iz} = -\frac{1}{2}$  et  $m_{Iz} = +\frac{1}{2}$  sont des états propres de  $\varepsilon_1$ ; les vecteurs propres associés sont  $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  et  $|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ . Le moment cinétique  $I$  défini par ses trois composantes  $\{I_x, I_y, I_z\}$ , possède toutes les propriétés décrites par la théorie quantique [21], dont les principaux fondements sont illustrés dans les équations suivantes:

$$I^2|I, m_I\rangle = I(I + 1)\hbar^2|I, m_I\rangle \quad (1.4)$$

$$I_z|I, m_I\rangle = m_I\hbar|I, m_I\rangle \quad (1.5)$$

$$[I^2, I_z] = 0 \quad (1.6)$$

Le moment de spin nucléaire, ne peut être observé que pour des noyaux ayants un nombre quantique de spin nucléaire  $I$  non nul. L'état quantique d'un système est déterminé par la connaissance de sa fonction d'onde  $|\psi(t)\rangle$  qui regroupe les informations liées aux positions, aux impulsions et aux états de spin. Son évolution au cours du temps est régie par l'équation de Schrödinger [22] :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(t)|\psi(t)\rangle \quad (1.7)$$

où  $H_{\text{spin}}(t)$  est l'hamiltonien de spin nucléaire effectif ne décrivant que la direction des spins nucléaires. Dans cette description, les électrons ne sont pas traités de façon quantique mais leur influence est prise en compte à travers des quantités moyennées appelées tenseurs d'interaction. Cette dernière fournit une représentation simple de l'état d'un système de spin. Une description détaillée de la manière dont est construite la matrice densité peut être trouvée dans l'ouvrage de M. H. Lewitt [23].

### I-1-3 Transformé de Fourier

La transformée de Fourier [24] (TF) est une opération mathématique qui permet de déterminer le spectre de fréquence d'un signal temporel  $f(t)$  [24-26]. La figure (1.2) donne la TF de signaux périodiques simples : les fonctions  $\cos(t)$ ,  $\cos(2t)$  et leur somme. On constate que la TF de  $\cos(t)$  est un pic centré sur 1 et celle de  $\cos(2t)$  un pic centré sur 2. La TF de la somme  $\cos(t) + \cos(2t)$  fait apparaître deux pics bien séparés centrés sur 1 et 2, on a donc immédiatement les informations sur les fréquences qui composent ce signal. Dans ce cas élémentaire on peut encore trouver cette information en étudiant directement le signal, mais dans le cas d'un signal compliqué comme le FID de la figure 4b, la TF devient indispensable.

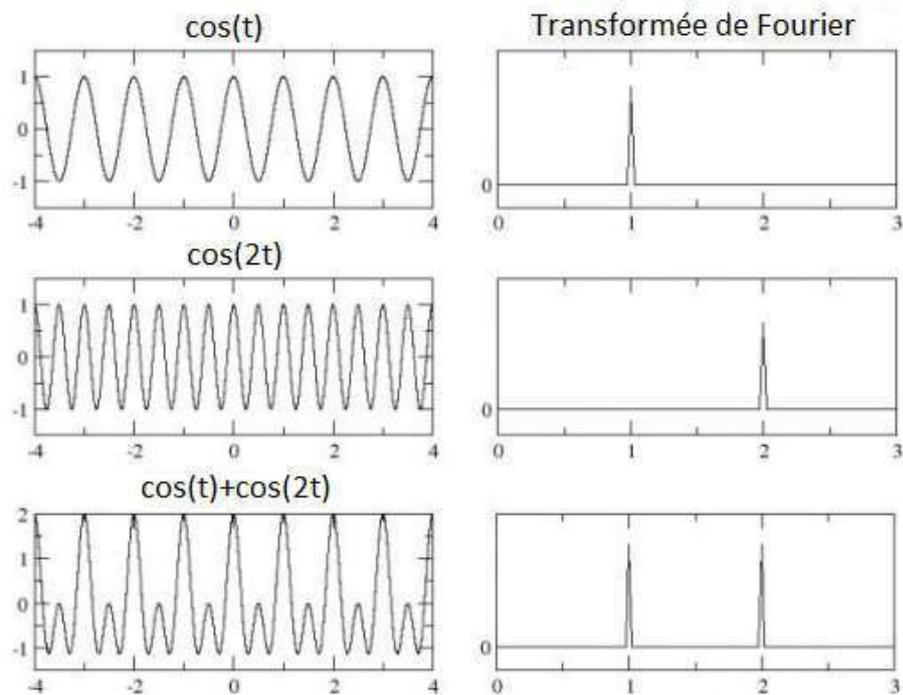
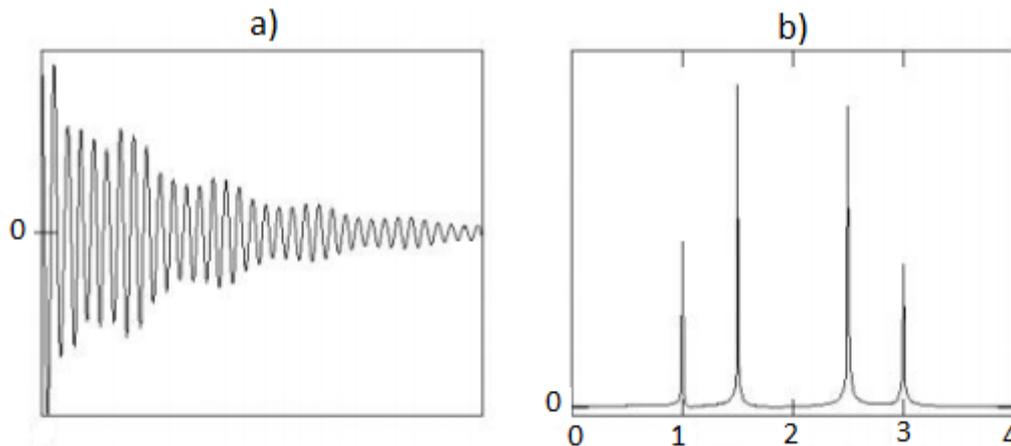


Figure 1.2 : Transformée de Fourier

La transformée de Fourier du FID d'un système complexe donne des informations sur les différentes contributions au signal : chaque pic est centré sur la fréquence d'une contribution et sa surface est proportionnelle à l'amplitude de la contribution [26] (figure 1.2) :



**Figure 1.3 :** FID d'un système complexe a) et sa transformée de Fourier b).

## I-2 Interactions externes de la RMN

L'hamiltonien externe est décrit par l'équation ci-dessous :

$$H_{\text{ext}} = H_{\text{ze}} + H_{\text{rf}} \quad (1.8)$$

A chaque spin  $I$  est associé un moment magnétique  $\mu$ . En l'absence d'un champ magnétique, l'orientation des moments magnétiques est aléatoire (figure 1.3.a), et aucune aimantation n'est observable. Par contre, dans la présence d'un champ magnétique statique  $B_0$ , une aimantation notée  $M$  apparaît dans la même direction de ce champ magnétique (figure 1.3. b).

La réalisation d'une irradiation pulsée du système (génération des transitions entre les niveaux Zeeman) se fait à l'aide d'un champ magnétique  $B_{\text{rf}}$  d'un oscillant à la fréquence correspondante à la différence d'énergie entre les niveaux. Le phénomène RMN se produit lorsque le champ radiofréquence polarisé est appliqué perpendiculairement à  $B_0$ . L'hamiltonien décrivant les interactions externes d'un unique spin  $I$  est composé d'un terme associé à l'effet Zeeman dépendant de  $I_z$  et d'un terme d'interaction transverse entre le spin nucléaire et le champ  $B_{\text{rf}}$  dépendant de  $\{I_x, I_y\}$  [27] (équation 1.9).

$$H_{\text{ext}} = -\gamma \hbar B_0 I_z - \frac{1}{2} \gamma \hbar B_1 \{ \cos(\omega_{\text{rf}} t + \phi) + \sin(\omega_{\text{rf}} t + \phi) I_y \} \quad (1.9)$$

Pour des procédures particulières d'excitation  $B_{rf}$  peut être modulé en amplitude ( $B_1$ ), en fréquence  $\omega_{rf}$  et /ou en phase  $\phi$ . Ces deux interactions contrôlent le comportement du système de spin mais ne nous renseignent pas sur la dynamique ou la structure de l'édifice atomique. Les informations décrivant l'environnement local du noyau sondé sont portées par les interactions internes.

### I-3 Interactions internes

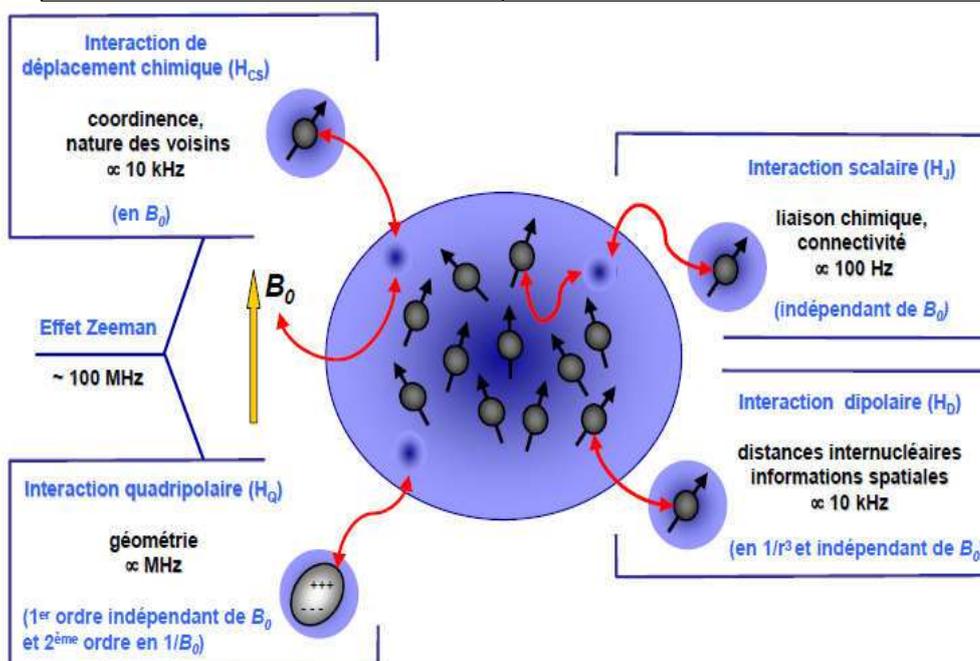
L'hamiltonien effectif décrivant les interactions internes peut donc être décrit comme une somme d'hamiltoniens correspondant à chaque interaction comme suite:

$$H_{int} = H_{CS} + H_D + H_J + H_Q \quad (1.10)$$

L'hamiltonien interne contenant la nature des interactions est représenté dans le tableau 1.1. L'ordre de grandeur de ces interactions est également différent comme l'illustre la figure 1.4.

**Tableau 1.1 :** Nature des différentes interactions internes en RMN du solide

Interactions	Nature
Déplacement chimique (CS)	Ecrantage électronique
Dipolaire (D)	Couplage entre spins voisins
Quadripolaire ( $I > 1/2$ )(Q)	Gradient de champ électrique
Couplage indirect ou scalaire (J)	Couplage spin-spin via les liaisons chimiques



**Figure 1.4 :** Présentation des différentes interactions internes et leurs ordres de grandeurs.

**♦ Interaction de déplacement chimique ou «chemical shift » ( $H_{CS}$ )**

Lorsqu'un atome isolé est plongé dans un champ externe  $B_0$ , le champ magnétique perçu par le noyau est écranté par son nuage électronique de symétrie sphérique [28]. La fréquence de résonance  $\nu_0$  est déplacée d'une quantité dépendante de la structure électronique liée à l'élément chimique considéré.

L'interprétation physique de ce phénomène est reliée au mouvement diamagnétique circulaire électronique provoqué par  $B_0$  qui induit un champ magnétique local. Un terme paramagnétique provenant de la circulation des électrons dans tout l'édifice doit être additionné au terme diamagnétique [29]. La résultante est un champ magnétique inhomogène induit  $B_{ind}$ . Le noyau perçoit un champ effectif égal à  $B_0 + B_{ind}$  qui déplace la fréquence de résonance.

**♦ Interaction dipolaire (HD)**

C'est une interaction de nature magnétostatique décrivant la résolution spectrale en RMN du solide statique (élargissement des raies). Elle peut être une source d'informations sur l'environnement atomique proche, en permettant d'accéder aux distances interatomiques. Son intensité dépend de l'inverse du cube de la distance internucléaire et du produit des rapports gyromagnétiques. L'interaction dipolaire peut exister entre des noyaux de même nature (interaction homonucléaire), ou de nature différente (interaction hétéronucléaire). L'interaction dipolaire hétéronucléaire est à la base des expériences de polarisation croisée (cross polarisation, CP) basées sur le transfert d'aimantation entre un noyau naturellement abondant (comme  $^1H$ ) et un noyau naturellement déficient (comme  $^{13}C$ ), augmentant l'amplitude du signal d'un facteur  $\gamma(^1H)/\gamma(^{13}C)$ .

**♦ Interaction de couplage scalaire (HJ)**

Le couplage  $J$  est une interaction dipolaire qualifiée d'indirecte pour signifier la participation des électrons de liaison dans le phénomène de couplage. Sa partie isotrope est responsable de l'éclatement en multiplets des résonances observées en RMN du liquide. Ces multiplets peuvent nous renseigner sur les connectivités atomiques au delà du troisième voisin du noyau considéré. Les derniers travaux dans ce domaine ont démontré qu'il était possible d'obtenir une résolution suffisante permettant leurs interprétations [30].

**♦ Interaction quadripolaire (HQ)**

Les noyaux possédant un spin nucléaire  $I > 1/2$  présentent un moment quadripolaire  $Q$  proportionnel à la dissymétrie des charges nucléaires. Cette interaction est responsable de

l'élargissement du spectre RMN. Elles peuvent influencer sur la position des raies de résonance isotropes. En RMN à champ fort, l'interaction Zeeman étant dominante ( $\alpha 10^2$  MHz), les interactions de déplacement chimique ( $\alpha 10^3 - 10^4$  Hz), de couplage dipolaire  $\alpha$  ( $10^3 - 10^4$  Hz) ou de couplage J ( $< 10^2$  Hz) peuvent s'apparenter à des perturbations des niveaux Zeeman. Seul le premier ordre du développement perturbé de l'hamiltonien suffit à décrire correctement les résultats expérimentaux. Néanmoins, lorsque l'interaction quadripolaire (MHz) n'est plus négligeable devant l'effet Zeeman, des corrections au second ordre des perturbations doivent être considérées [31].

### I-3-1 L'interaction de déplacement chimique

La perturbation liée au déplacement chimique décrite par  $H_{CS}$  est expliquée par la modification du champ magnétique  $B_0$  par le cortège électronique environnant un noyau. L'environnement chimique d'un noyau modifie donc le nuage électronique ce qui influence la fréquence de résonance du noyau. Le champ effectif perçu par le noyau est égal à :

$$\vec{B} = \vec{B}_0(1 - \bar{\sigma}) \quad (1.11)$$

avec  $\bar{\sigma}$ , le coefficient d'écran électronique, exprimé par un tenseur d'ordre 2 diagonal dans son système d'axes propres (PAS Principal Axis System) (1.12):

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

avec  $|\sigma_{xx} - \sigma_{iso}| \leq |\sigma_{yy} - \sigma_{iso}| \leq |\sigma_{zz} - \sigma_{iso}|$

la constante d'écran isotrope  $\sigma_{iso}$ , anisotrope  $\sigma_{aniso}$  et le paramètre d'asymétrie  $\eta_\sigma$  sont définis comme suit :

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (1.13)$$

$$\sigma_{aniso} = \sigma_{zz} - \sigma_{iso} \quad (1.14)$$

$$\eta_\sigma = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\sigma_{iso}} \quad (1.15)$$

l'hamiltonien de cette interaction s'écrit :

$$H_{CS} = \gamma \bar{\sigma} I_z B_0 \quad (1.16)$$

Dans le système d'axe principal, le développement au premier ordre en  $B_0$  de cette équation conduit à l'équation ci-dessous :

$$H_{CS} = \hbar\omega_0 \left( \sigma_{iso} + \frac{\sigma_{aniso}}{2} [3 \cos(\beta) - 1 + \eta_\sigma \sin^2(\beta) \cos(2\alpha)] \right) \hat{I}_z \quad (1.17)$$

pour faciliter la comparaison des spectres RMN, la notion de déplacement chimique a été introduite (figure 1-6 thèse Jérôme) tel que :

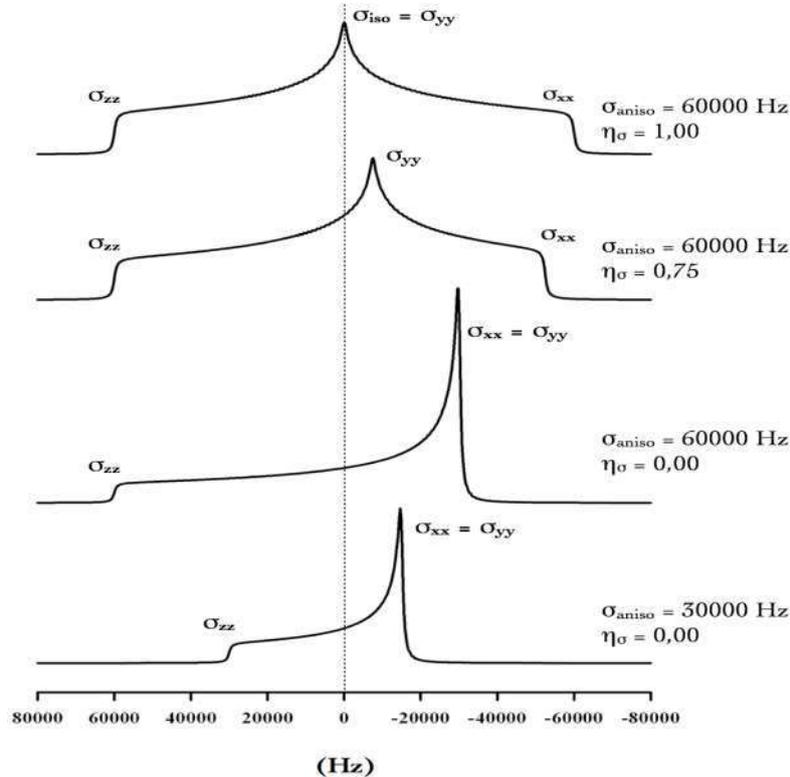
$$\bar{\delta} = \bar{\sigma}_{ref} - \bar{\sigma} \quad (1.18)$$

où les trois angles  $(\alpha, \beta, \gamma)$  décrivent l'orientation du SAP du tenseur d'écrantage par rapport au champ magnétique  $\vec{B}_0$ ; tel que  $H_{CS}$  est indépendant de  $\gamma$ .

La fréquence de résonance absolue  $\omega$  d'un spin d'orientation  $(\alpha, \beta, \gamma)$  quelconque par rapport à  $\vec{B}_0$  sera donc la somme de la fréquence de Larmor et du terme correctif  $\omega_{CS}$  dû à l'interaction de déplacement chimique (équation 1.19).

$$\omega = \omega_0 + \omega_{CS}(\alpha, \beta) = \omega_0 \left( 1 - \sigma_{iso} - \frac{\sigma_{aniso}}{2} [3 \cos^2(\beta) - 1 + \eta_\sigma \sin^2(\beta) \cos(2\alpha)] \right) \quad (1.19)$$

$\omega$  se compose d'un terme isotrope, indépendant de l'orientation du tenseur, et d'un terme anisotrope.



**Figure 1.5 :** Forme des raies RMN obtenues pour différents couples  $\sigma_{aniso}$ ,  $\eta_\sigma$ .  $\sigma_{iso}$  est arbitrairement fixé à zéro.

La correspondance entre les valeurs propres du tenseur et les discontinuités du spectre est décrite. Ces spectres ont été obtenus par des simulations numériques réalisées à l'aide du programme Simpson1.1.0 [32].

Le déplacement chimique isotrope  $\delta_{\text{iso}}$ , l'anisotropie de déplacement chimique  $\delta_{\text{aniso}}$  et le paramètre d'asymétrie sont définis comme suite:

$$\delta_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (\delta_{\text{xx}} + \delta_{\text{yy}} + \delta_{\text{zz}}) \quad (1.20)$$

$$\delta_{\text{aniso}} = \delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{iso}} \quad (1.21)$$

$$\eta_{\delta} = \left| \frac{\delta_{\text{xx}} - \delta_{\text{yy}}}{\delta_{\text{aniso}}} \right| \quad (1.22)$$

avec  $|\delta_{\text{xx}} - \delta_{\text{iso}}| \leq |\delta_{\text{yy}} - \delta_{\text{iso}}| \leq |\delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{iso}}|$

### I-3-2- Interaction dipolaire

Le couplage dipolaire décrit par  $H_D$  est l'interaction à travers l'espace entre les moments magnétiques de deux noyaux. Il dépend des constantes physiques et évolue en fonction de l'inverse de la distance internucléaire au cube, ce qui permet dans certains cas, une estimation de la distance interatomique, comme il conduit notamment à l'élargissement des raies. Pour une interaction dipolaire hétéronucléaire, la partie séculaire de l'hamiltonien s'écrit comme suite:

$$H_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar}{4\pi d_{12}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) I_{1z} I_{2z} \quad (1.23)$$

avec  $\mu_0$ , la perméabilité du vide,  $d_{12}$ , la distance internucléaire et  $\theta$  l'angle entre le vecteur internucléaire et le champ  $\vec{B}_0$ .

Deux mécanismes peuvent se produire :

- ❖ Un mécanisme direct où le champ magnétique local se propage à travers l'espace entre les deux spins en interaction. Dans ce cas, on parle de couplage dipôle-dipôle ou de couplage dipolaire direct.
- ❖ Un mécanisme indirect où le champ entre les deux spins nucléaires est propagé par l'intermédiaire des électrons de liaison. On parle alors de couplage dipolaire indirect ou de couplage J.

Dans le cadre de cette thèse les deux mécanismes sont nécessairement étudiés. Le niobium et le molybdène, sont des noyaux quadripolaires à bas rapport gyromagnétique. Par conséquent, ces deux interactions sont totalement négligeables devant les interactions de déplacement chimique et de couplage quadripolaire et n'ont donc pas été prises en compte.

### I-3-3 Interaction de couplage quadripolaire

L'interaction quadripolaire décrite par  $H_Q$  est spécifique des noyaux de spin nucléaire supérieur à  $\frac{1}{2}$ . En effet, ces noyaux présentent un moment quadripolaire électrique noté  $Q$  du à la dissymétrie des charges électriques nucléaires. Ce moment interagit avec le gradient de champ électrique  $V$  du nuage électronique environnant le noyau. Cette interaction dépend donc de l'environnement local du noyau. Comme dans le cas du déplacement chimique, le gradient de champ électrique  $V$  est exprimé par un tenseur d'ordre 2 diagonal dans son système d'axes propres. L'hamiltonien quadripolaire dans son système d'axes propres peut être décrit selon l'équation suivante :

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)\hbar} \left[ 3I_z^2 - I(I+1) + \eta_Q (I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (1.24)$$

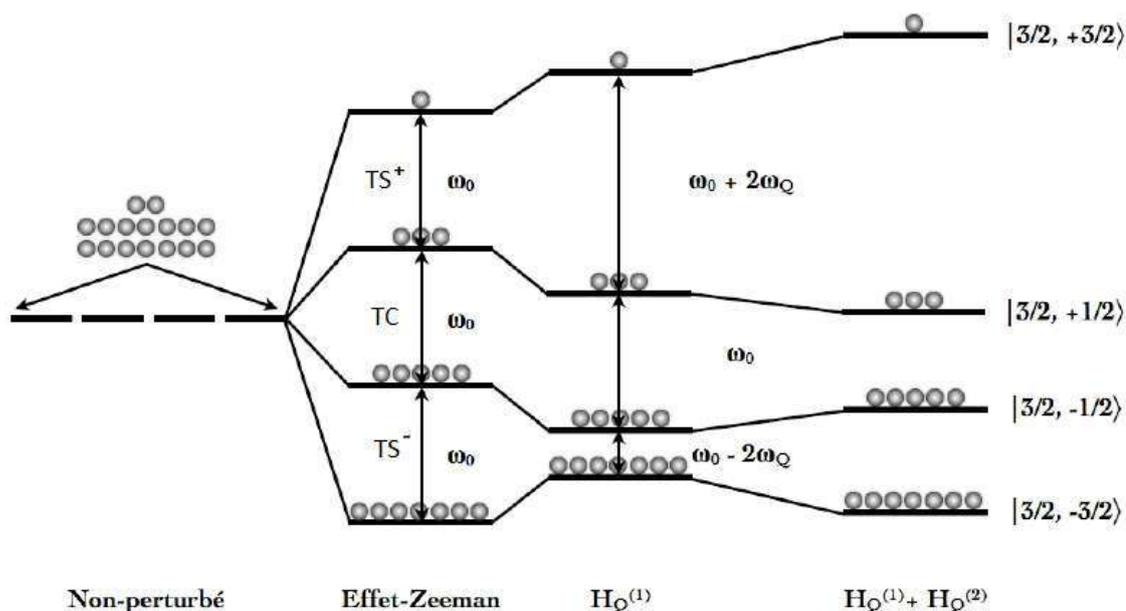
la constante quadripolaire  $C_Q$  et le paramètre d'asymétrie quadripolaire  $\eta_Q$  sont définis par :

$$C_Q = \frac{eV_{zz}Q}{h} \quad (1.25)$$

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (1.26)$$

avec  $|V_{zz}| > |V_{xx}| > |V_{yy}|$

L'amplitude de l'interaction quadripolaire est liée à la valeur de  $Q$  (intrinsèque au noyau de  $V_{zz}$  dépendant de la symétrie locale au niveau du noyau sondé). En fonction de cette amplitude, il sera nécessaire ou pas de développer l'interaction quadripolaire au second ordre. L'interaction au premier ordre n'affecte pas la transition centrale alors que les transitions satellite présentent une anisotropie liée à cet effet. Au second ordre, lorsque l'interaction quadripolaire devient importante, les transitions satellites ne sont plus observables directement et la transition centrale présente alors une anisotropie liée aux valeurs de  $C_Q$  et  $\eta_Q$ .



**Figure 1.6:** Levée de dégénérescence dans le cas de l'interaction Zeeman et de l'effet quadripolaire du premier ordre et second ordre pour un spin nucléaire  $I=3/2$  (TC : transition centrale, TS : transition satellite).

Cette interaction étant dépendante de l'environnement local, elle s'annule si le noyau considéré est dans un environnement octaédrique, cubique ou tétraédrique [33].

#### I-4 Considérations expérimentales : RMN de l'état solide haute résolution

Dans les solides poly cristallins, le couplage dipolaire, l'anisotropie de déplacement chimique et l'interaction quadripolaire sont les principaux facteurs d'élargissement des raies du signal. Le spectre étalé présente de forts recouvrements entre les raies, le rendant inexploitable. C'est pourquoi l'acquisition est souvent réalisée sous rotation à l'angle magique (magic angle spinning, MAS) de l'échantillon [34-36].

##### I-4-1 Rotation à l'angle magique

La technique MAS est l'approche la plus généralement employée pour progresser la résolution des spectres de poudre des noyaux quadripolaires [37]. C'est sa découverte en 1959 par E. R. Andrew et al. et I. J. Lowe qui a permis un développement rapide de la RMN en phase solide et la plupart des séquences d'impulsion actuelles sont couplées au MAS. Cette technique admet de réduire l'interaction dipolaire hétéronucléaire et homonucléaire, la partie anisotrope du déplacement chimique ainsi que l'interaction quadripolaire au premier ordre. L'expression générale (1.10) décrivant les hamiltoniens d'interactions internes peut être ré-exprimée comme suit :

$$H_\lambda = c_\lambda R^\lambda T^\lambda \quad (1.27)$$

avec 
$$T^\lambda = K \cdot I^\dagger \quad (1.28)$$

La rotation de l'échantillon proposée dans la technique MAS implique une rotation des hamiltoniens d'interaction. Les hamiltoniens internes exprimés dans l'espace cartésien doivent être représentés dans un système de coordonnées sphériques en utilisant les matrices de rotation de Wigner [38]. L'expression (1.27) devient alors :

$$H_\lambda = c_\lambda \sum_l \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l,-m}^\lambda \cdot T_{l,m}^\lambda \quad (1.29)$$

où  $R_{l,m}^\lambda$  et  $T_{l,m}^\lambda$  sont les valeurs des composantes des opérateurs irréductibles sphériques associées respectivement aux dimensions d'espace et de spin. Les éléments de  $T^\lambda$  sont décrits dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor. Par conséquent le triplet d'angle d'Euler est donné par  $(-\omega_0 t, 0, 0)$ . La dépendance temporelle suivant  $\omega_0 t$  disparaît grâce au formalisme de l'hamiltonien moyen. Au premier ordre des perturbations, où seule la partie de l'hamiltonien commutant avec l'hamiltonien Zeeman (premier terme de l'équation (1.8)) est considérée, l'équation (1.29) peut être ré-exprimée par l'équation ci-dessous :

$$H_\lambda = c_\lambda (R_{0,0}^\lambda T_{0,0}^\lambda + R_{2,0}^\lambda T_{2,0}^\lambda) \quad (1.30)$$

où  $T_{0,0}^\lambda$  et  $T_{2,0}^\lambda$ , sont les composantes réduites du tenseur  $T_{l,m}^\lambda$  dépendantes de l'interaction considérée  $\lambda$  (couplage dipolaire, anisotropie de déplacement chimique, interaction quadripolaire). Les éléments de  $R^\lambda$  doivent subir deux changements de coordonnées :

\*Le premier consiste en une transformation intermédiaire de  $R^\lambda$  dans le système de coordonnées fixes du rotor (figure 1.7). L'hamiltonien  $H_\lambda$  étant invariant par rapport à une rotation autour de  $B_0$ , l'un des angles d'Euler reliant les deux repères peut être égal à 0; les deux autres angles sont, l'angle entre le rotor et le champ magnétique statique, et  $t$  la phase instantanée de l'échantillon pendant la rotation autour de l'axe  $z$  du rotor à la fréquence  $\omega_r$  (Figure 1.7).

\*Le deuxième est relié à la diagonalisation du tenseur intermédiaire  $\hat{R}^\lambda$  par une rotation de Wigner  $\{\alpha, \beta, \gamma\}$  qui permet de déterminer son PAS



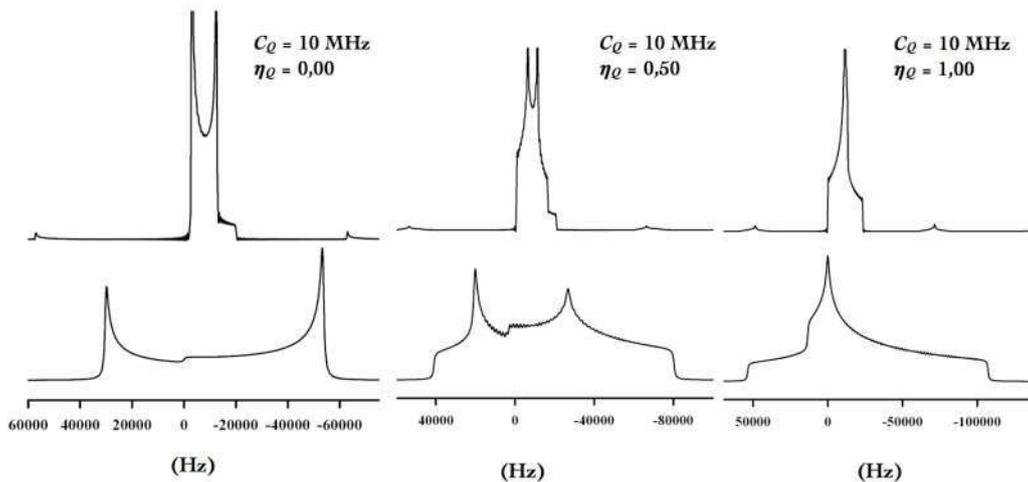
où

$$\bar{\omega} = \omega_0 \left( 1 - \sigma_{iso} - \frac{\sigma_{aniso}}{2} [3 \cos^2(\beta) - 1 + \eta_\sigma \sin^2(\beta) \cos(2\alpha)] (3 \cos^2 \theta_{rt} - 1) \right) \quad (1.33)$$

et

$$\omega(t) = C_2 \cos(2\gamma + 4\pi w_{rt} t) + S_2 \sin(2\gamma + 4\pi w_{rt} t) + C_1 \cos(\gamma + 2\pi w_{rt} t) + S_1 \sin(\gamma + 2\pi w_{rt} t) \quad (1.34)$$

le terme  $\omega(t)$  qui dépend de la vitesse de rotation du rotor est exprimé en fonction des coefficients  $C_1, C_2, S_1$  et  $S_2$  qui ne dépendent que des angles  $(\alpha, \beta, \gamma)$ . Dans un échantillon de poudre, la moyenne des termes  $\omega(t)$  sur l'ensemble des orientations du tenseur donne lieu à des successions de signaux espacés de  $\omega_{rt}$  et appelés bandes de rotation.



**Figure 1.8 :** Formes de raie de la transition centrale obtenues pour différentes valeurs de  $\eta_Q$  ( $C_Q$  étant fixé à 10 MHz) dans le cas d'un noyau de spin 3/2 en condition MAS (haut) et statique (bas). L'influence des interactions de couplage quadrupolaire au premier et au second ordre sont prises en compte pour tous les spectres. Une vitesse de rotation de 40000 Hz a été utilisée pour les spectres MAS. Ces spectres ont été obtenus par des simulations numériques réalisées à l'aide du programme, Simpson 1.1.0. [40].

En effet, la fonction dépendante de  $w_{rt}$  est nulle si et seulement si la fréquence de rotation du rotor est supérieure à la largeur de raie provenant de l'anisotropie de l'interaction considérée. Dans le cas contraire des échos rotationnels sont enregistrés durant la relaxation du système.

#### I-4-2- Haute résolution pour les noyaux quadripolaires

Dans certains cas, l'approximation consistant à ne considérer que l'hamiltonien perturbé

au premier ordre et le moment quadripolaire ne permette pas de rendre compte totalement des effets anisotropes. Les contributions quadripolaires au deuxième ordre, décrites par un tenseur d'ordre 4, doivent alors être considérées; l'expression (1.34) est définie par un polynôme de Legendre d'ordre 4. Les racines de ce dernier étant  $30,56^\circ$  et  $70,12^\circ$ , la rotation à l'angle magique ne permet pas d'annuler complètement ces contributions anisotropes.

Dans un premier temps, deux méthodes proposées dans le but de réduire l'influence de l'interaction quadripolaire au second ordre. Le principe des approches DAS (dynamic angle spinning) [41] et DOR (double rotation) [42] est de combiner deux rotations de l'échantillon selon deux axes différents définis par les racines respectives des polynômes de Legendre d'ordre 2 et 4. Alors que la méthode DOR propose la simultanéité des deux rotations, la méthode DAS les alterne. Les difficultés matérielles n'ont pas permis leur large diffusion. C'est seulement quelques années plus tard que la solution est apparue grâce à la méthode multi-quanta en rotation à l'angle magique (multi quatummagic angle spinning, MQMAS) [43]. L'idée est de travailler sur les variables de l'espace des spins  $T_K$  grâce aux transitions multi-quanta  $m \leftrightarrow -m$  (c.f. section §1.1) pour reproduire les effets de la deuxième rotation, tout en conservant la rotation à l'angle magique. L'efficacité avérée a récolté un succès auprès des expérimentateurs [44].

## I-5 RMN des métaux de transition en phase solide

L'amélioration des techniques et la mise au point de nouvelles séquences d'impulsion ont en grande partie permis de surmonter les difficultés rencontrées lors de l'étude par RMN en phase solide des isotopes quadripolaires bas- $\gamma$ . Ainsi, de nombreux noyaux caractérisés par des propriétés RMN défavorables, voire très défavorables, ont pu être étudiés dans différents environnements chimiques et à différents champs magnétiques permettant souvent une caractérisation complète des tenseurs de couplage quadripolaire et de déplacement chimique. Parmi eux, on notera par exemple le  $^{99}\text{Ru}$  [45], le  $^{45}\text{Sc}$  [46], le  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$  [47], et le  $^{139}\text{La}$  [47-49]. Parmi ces noyaux défavorables, le molybdène reste encore très peu étudié par RMN en phase solide malgré le nombre important de ses applications.

### I-5-1 RMN de Niobium 93 en phase solide

La RMN à  $^{93}\text{Nb}$  à l'état solide est l'une des techniques les plus prometteuses pour étudier l'environnement local du niobium dans les solides, en particulier lorsque les méthodes de diffraction peuvent échouer en raison d'un désordre ou de phases amorphes. D'une part,  $^{93}\text{Nb}$ , est le seul isotope magnétiquement actif du niobium, a plusieurs propriétés RMN bénéfiques, y compris le rapport magnétogyrique et l'abondance 100% naturelle, ce qui rend

$^{93}\text{Nb}$  l'un des plus réceptifs à la RMN. D'autre part, son spin nucléaire élevé,  $I = 9/2$  et le grand moment quadripolaire, 0.32 grille, entravent souvent la recherche RMN  $^{93}\text{Nb}$ , à la fois en solutions et à l'état solide. Depuis ses débuts, la RMN  $^{93}\text{Nb}$  à l'état solide a été utilisée le plus souvent dans l'étude de matériaux importants pour l'électronique.

La première tentative dans ce domaine a été rapportée en 2005 [50]. Avec l'utilisation de deux forces de champ magnétique, 9.4 et 21 T, et utilisant une gamme de techniques de RMN modernes, y compris des expériences statiques, des analyses MAS, MQMAS, SATRAS et spinning side bands ? très rapides. Des transitions sélectionnées (SSTMAS) [51], les décalages chimiques isotropes  $^{93}\text{Nb}$  RMN et les paramètres tenseurs quadripolaires ont été obtenus pour quinze niobates individuels.

Les auteurs suggèrent une corrélation possible entre le changement chimique NMR isotrope  $^{93}\text{Nb}$  et le nombre de coordination de l'oxygène des sites niobium. Pour les composés avec des sites  $\text{NbO}_6$  octaédriques dans leur structure, il a été conclu que le changement de RMN  $^{93}\text{Nb}$  isotrope peut également dépendre du caractère anionique / cationique de la sous-couche de niobium [50].

En 2007, Flambard et ses coauteurs [52], tout en étudiant les composés de phosphate de niobium ayant une grande variété d'environnements de niobium et d'oxygène, ont trouvé un soutien expérimental supplémentaire pour les observations antérieures selon lesquelles la valeur de changement chimique NMN  $^{93}\text{Nb}$  pour les sites de niobium octaédrique était sensible aux variations de la charge locale aux atomes Nb. Un changement systématique du champ  $^{93}\text{Nb}$  a été signalé dans  $\text{NbO}_{6-x}(\text{OP})_x$ ,  $1 \leq x \leq 6$ , bien qu'il n'y ait pas de corrélation apparente entre les paramètres RMN  $^{93}\text{Nb}$  et la Géométrie des liens locaux des sites Nb. La gamme des composés oxygénés de niobium caractérisés par la RMN  $^{93}\text{Nb}$  a été étendue plus loin dans la littérature [51], avec une addition de plusieurs nouveaux niobates. Pour certains de ces composés, l'anisotropie chimique à changement de NMN  $^{93}\text{Nb}$  et les angles d'Euler (a, b, g) décrivant l'orientation relative des cadres tensio-actifs quadripolaires et chimiques ont été signalés pour la première fois.

Avec un avènement et une plus grande disponibilité des calculs chimiques quantiques de haut niveau des paramètres RMN, il est maintenant possible d'établir des relations directes entre les paramètres RMN et la structure locale des sites niobium. Plus récemment, une série de niobates a été analysée par des calculs ab-initio DFT utilisant les codes WIEN2k et NMR-CASTEP, et un bon accord a été trouvé avec les paramètres expérimentaux NMN  $^{93}\text{Nb}$  [53]. Les auteurs ont enregistré des spectres de RMN  $^{93}\text{Nb}$  statiques de haute qualité à quatre champs magnétiques à différents points forts, de 7.1 T à 18.8 T, pour obtenir les ensembles

complets de paramètres RMN  $^{93}\text{Nb}$ , y compris les angles d'Euler pour treize niobates différents. Ils ont signalé certaines divergences avec les résultats expérimentaux rapportés plus tôt pour certains des niobates et ils étaient incertains si la corrélation claire existait effectivement entre les valeurs isotropes du changement chimique NMR  $^{93}\text{Nb}$  et la coordination du niobium comme cela a été suggéré dans la littérature [50, 51]. En 2013 ; E. Papulovskiy, A. A. Shubin et al, ont examiné les résultats expérimentaux de RMN  $^{93}\text{Nb}$  pour un grand nombre de niobates, y compris ceux rapportés plus haut dans littérature [51, 53].

De nouvelles données expérimentales et des calculs chimiques quantiques sont présentés pour établir les raisons possibles des divergences. En outre, plusieurs nouveaux composés de niobium,  $\text{AlNbO}_4$ ,  $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ ,  $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$  et un composé avec des groupes peroxy,  $\text{Cs}_3\text{NbO}_8$ , qui présentent un intérêt particulier pour la catalyse ont été analysés.

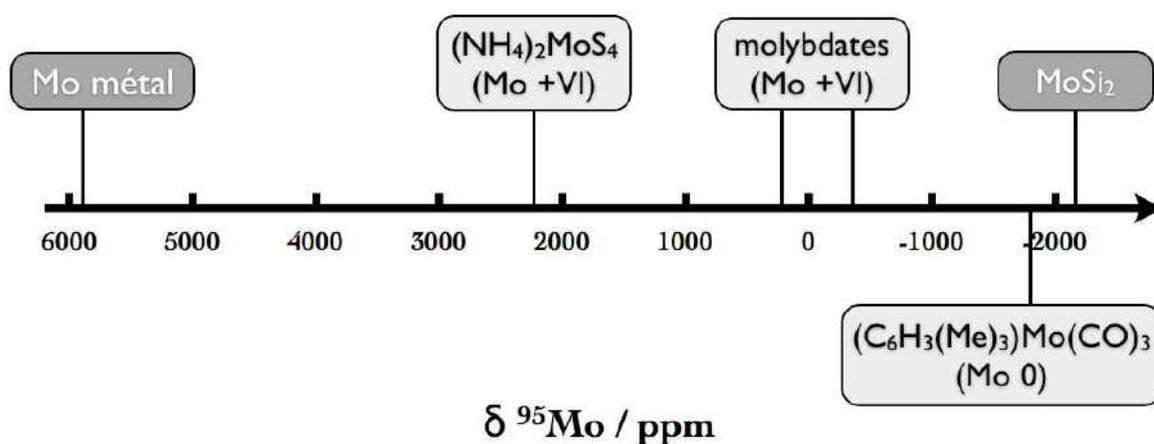
### I-5-2 RMN de Molybdène 95 en phase solide

Le molybdène est représenté par deux isotopes actifs en RMN,  $^{95}\text{Mo}$  et  $^{97}\text{Mo}$ . Ces deux noyaux de spin 5/2 présentent des moments quadripolaires  $Q(^{95}\text{Mo}) = -22 \text{ mB}$  et  $Q(^{97}\text{Mo}) = -255 \text{ mB}$ . Malgré l'existence de ces deux isotopes, la difficulté de la RMN du molybdène en phase solide s'explique à la fois par leur faible abondance naturelle ( $\text{AN}(^{95}\text{Mo}) = 15,72\%$  et  $\text{AN}(^{97}\text{Mo}) = 9,46\%$ ) et par leurs faibles rapports gyromagnétiques ( $\gamma(^{95}\text{Mo}) = -1,751.107 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$  et  $\gamma(^{97}\text{Mo}) = -1,788.107 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ ). Du fait de son moment quadripolaire relativement faible et pour les raisons développées précédemment, le noyau  $^{95}\text{Mo}$  est préféré à l'isotope  $^{97}\text{Mo}$  [54]. Les difficultés expérimentales liées aux propriétés du  $^{95}\text{Mo}$  expliquent le peu de résultats expérimentaux disponibles en phase solide.

Depuis les premiers travaux de G. F. Lynch and S. L. Segel en 1972 sur le composé  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [55], seulement trente et une publications, à notre connaissance, traitent de la RMN du  $^{95}\text{Mo}$  en phase amorphe ou cristalline [56, 57]. Si l'on exclut de cette liste les composés amorphes et les structures supportées pour la catalyse [57-63] cela représente un ensemble de cinquante cinq composés de structure chimique bien définie, parmi lesquels quarante neuf sont des isolants diamagnétiques. Parmi eux, trente neuf sont des molybdates et des polyoxometallates dans lesquels les atomes de molybdène, présents dans des environnements octaédriques ou tétraédriques, sont entièrement oxydés. Les autres composés présentent des atomes de molybdène au degré d'oxydation 0 (quatre composés) et +IV (cinq composés). Les autres études ont porté sur des matériaux métalliques parmi lesquels trois composés à clusters de molybdène :  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$ ,  $\text{Mo}_6\text{Te}_8$  et  $\text{LaMo}_6\text{Se}_8$  [64-67]. Il faut noter qu'à notre connaissance,

aucune étude sur des composés à clusters de molybdène isolants diamagnétiques en phase solide n'a été publiée jusqu'à présent.

La gamme de déplacements chimiques/déplacements métalliques du  $^{95}\text{Mo}$  en phase solide s'étend sur plus de 7000 ppm (cf figure 1.16). Elle est délimitée par deux composés métalliques, à +5885 ppm par le molybdène métal et à -2100 ppm par  $\text{MoSi}_2$ . Si l'on prend seulement en compte les composés diamagnétiques isolants, cette fenêtre est beaucoup plus restreinte, et s'étend de -1885 ppm pour  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$  à +2181 ppm pour  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  [54, 64]. Les résultats obtenus en phase liquide suggèrent cependant que la gamme de déplacements chimiques du molybdène est d'environ 7000 ppm. Ainsi, bien que large, elle a été relativement peu explorée en phase solide. A notre connaissance, seules huit publications traitent de la détermination des paramètres d'anisotropie de l'interaction de déplacement chimique pour le  $^{95}\text{Mo}$  en phase solide [56, 57, 62, 68-71], et seulement une de l'orientation absolue des tenseurs de déplacement chimique et de couplage quadrupolaire [72]. Une valeur maximale de  $+1350 \pm 30$  ppm a été mesurée pour le paramètre d'anisotropie dans le composé  $\text{Tl}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$  [73]. La forme et la largeur des transitions centrales en  $^{95}\text{Mo}$  sont généralement dominées par l'interaction de couplage quadrupolaire. La valeur maximale observée pour la constante de couplage  $C_Q$  est d'environ 7,8 MHz dans le composé  $\text{MoO}_2$ .



**Figure 1.9:** Gamme de déplacement chimique/déplacement métallique du molybdène. Les composés isolants et métalliques sont respectivement représentés dans des cadres claires et foncés. Le degré d'oxydation du molybdène dans les composés isolants est précisé.

## Références bibliographiques

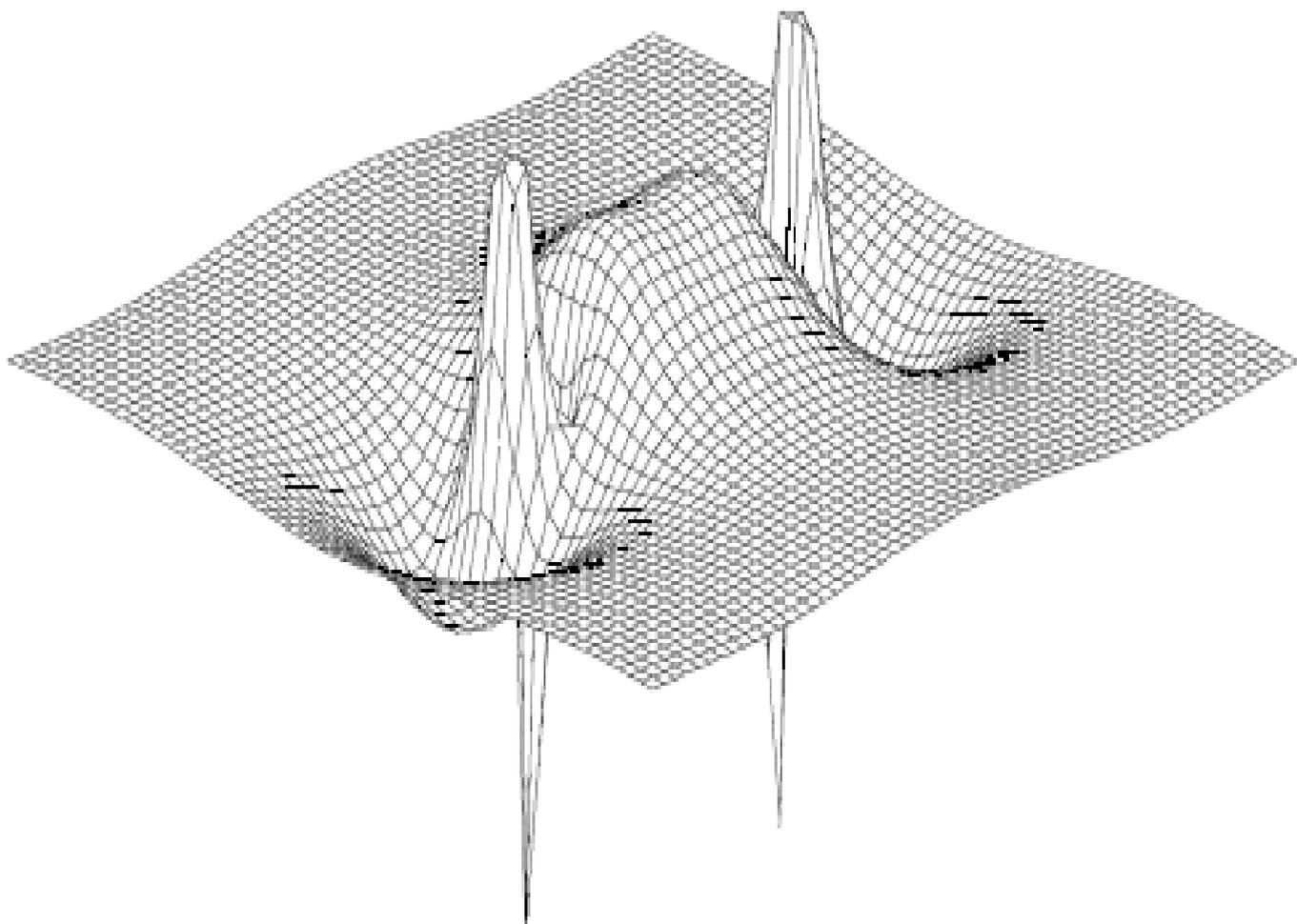
- [17] A. Abragam, "Les principes du magnétisme nucléaire," 1961.
- [18] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound, "Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid," *Physical review*, vol. 69, p. 37, 1946.
- [19] F. Bloch, "Nuclear induction," *Physical review*, vol. 70, p. 460, 1946.
- [20] M. Goldman, "Histoire de la RMN," *L'actualité chimique*, vol. 273, pp. 57-60, 2004.
- [21] C. Cohen, B. D. Tannoudji, and F. Laloë, "Mécanique quantique," *Hermann, Paris*, 1973.
- [22] E. Schrödinger, "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules," *Physical review*, vol. 28, p. 1049, 1926.
- [23] M. H. Levitt, M. Carravetta, O. G. Johannessen, and W. Köckenberger, "NMR spectroscopy using spin states with long lifetimes," ed: Google Patents, 2009.
- [24] D. Canet, J.-C. Boubel, and E. Canet-Soulas, *La RMN: concepts, méthodes et applications*: Dunod Paris, 2002.
- [25] P. J. Hore, *Nuclear magnetic resonance*: Oxford University Press, USA, 2015.
- [26] P. Atkins and J. De Paula, "Chimie Physique, de Boeck," ed: Bruxelles, 2004.
- [27] M. H. Levitt, *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*: John Wiley & Sons, 2001.
- [28] W. Lamb Jr, "Internal diamagnetic fields," *Physical Review*, vol. 60, p. 817, 1941.
- [29] N. F. Ramsey, "Magnetic shielding of nuclei in molecules," *Physical Review*, vol. 78, p. 699, 1950.
- [30] D. Massiot, F. Fayon, B. Alonso, J. Trebosc, and J.-P. Amoureux, "Chemical bonding differences evidenced from J-coupling in solid state NMR experiments involving quadrupolar nuclei," *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 164, pp. 160-164, 2003.
- [31] M. Goldman, P. Grandinetti, A. Llor, Z. Olejniczak, J. Sachleben, and J. Zwanziger, "Theoretical aspects of higher-order truncations in solid-state nuclear magnetic resonance," *The Journal of chemical physics*, vol. 97, pp. 8947-8960, 1992.
- [32] M. Bak, J. T. Rasmussen, and N. C. Nielsen, "SIMPSON: a general simulation program for solid-state NMR spectroscopy," *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 213, pp. 366-400, 2011.
- [33] O. H. Han and E. Oldfield, "High-resolution aluminum-27 solid-state magic-angle sample-spinning nuclear magnetic resonance spectroscopic study of aluminum trichloride-tetrahydrofuran complexes," *Inorganic Chemistry*, vol. 29, pp. 3666-3669, 1990.
- [34] E. Andrew, A. Bradbury, R. Eades, and G. Jenks, "Fine structure of the nuclear magnetic resonance spectra of solids: chemical shift structure of the spectrum of phosphorus pentachloride," *Nature*, vol. 188, p. 1096, 1960.
- [35] I. Lowe, "Free induction decays of rotating solids," *Physical Review Letters*, vol. 2, p. 285, 1959.
- [36] E. Andrew and R. Eades, "Possibilities for high-resolution nuclear magnetic resonance spectra of crystals," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 34, pp. 38-42, 1962.
- [37] E. R. Andrew, "The narrowing of NMR spectra of solids by high-speed specimen rotation and the resolution of chemical shift and spin multiplet structures for solids," *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, vol. 8, pp. 1-39, 1971.
- [38] U. Haeberlin, *Die Phantasie in Erziehung und Heilerziehung*: Huber, 1968.
- [39] M. M. Maricq and J. Waugh, "NMR in rotating solids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 70, pp. 3300-3316, 1979.

- [40] M. Bak, J. T. Rasmussen, and N. C. Nielsen, "SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy," *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 2, pp. 296-330, 2000.
- [41] A. Llor and J. Virlet, "Towards high-resolution NMR of more nuclei in solids: Sample spinning with time-dependent spinner axis angle," *Chemical Physics Letters*, vol. 152, pp. 248-253, 1988.
- [42] A. Samoson, E. Lippmaa, and A. Pines, "High resolution solid-state NMR: Averaging of second-order effects by means of a double-rotor," *Molecular Physics*, vol. 65, pp. 1013-1018, 1988.
- [43] L. Frydman and J. S. Harwood, "Isotropic spectra of half-integer quadrupolar spins from bidimensional magic-angle spinning NMR," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, pp. 5367-5368, 1995.
- [44] T. Charpentier, "Résonance magnétique nucléaire haute-résolution sur les noyaux quadrupolaires dans les solides," Université Paris Sud-Paris XI, 1998.
- [45] K. J. Ooms and R. E. Wasylshen, "Solid-state Ru-99 NMR spectroscopy: A useful tool for characterizing prototypal diamagnetic ruthenium compounds," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 10972-10980, 2004.
- [46] A. J. Rossini and R. W. Schurko, "Experimental and theoretical studies of <sup>45</sup>Sc NMR interactions in solids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 10391-10402, 2006.
- [47] J. A. Tang, B. D. Ellis, T. H. Warren, J. V. Hanna, C. L. Macdonald, and R. W. Schurko, "Solid-state <sup>63</sup>Cu and <sup>65</sup>Cu NMR spectroscopy of inorganic and organometallic copper (I) complexes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 13049-13065, 2007.
- [48] K. J. Ooms, K. W. Feindel, M. J. Willans, R. E. Wasylshen, J. V. Hanna, K. J. Pike, *et al.*, "Multiple-magnetic field <sup>139</sup>La NMR and density functional theory investigation of the solid lanthanum (III) halides," *Solid state nuclear magnetic resonance*, vol. 28, pp. 125-134, 2005.
- [49] M. J. Willans, K. W. Feindel, K. J. Ooms, and R. E. Wasylshen, "An Investigation of Lanthanum Coordination Compounds by Using Solid-State <sup>139</sup>La NMR Spectroscopy and Relativistic Density Functional Theory," *Chemistry—A European Journal*, vol. 12, pp. 159-168, 2006.
- [50] O. B. Lapina, D. F. Khabibulin, K. V. Romanenko, Z. Gan, M. G. Zuev, V. N. Krasil'nikov, *et al.*, "<sup>93</sup>Nb NMR chemical shift scale for niobia systems," *Solid state nuclear magnetic resonance*, vol. 28, pp. 204-224, 2005.
- [51] O. Lapina, D. Khabibulin, A. Shubin, and V. Terskikh, "Practical aspects of <sup>51</sup>V and <sup>93</sup>Nb solid-state NMR spectroscopy and applications to oxide materials," *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, vol. 3, pp. 128-191, 2008.
- [52] A. Flambard, L. Montagne, L. Delevoye, and S. Steuernagel, "<sup>93</sup>Nb and <sup>17</sup>O NMR chemical shifts of niobophosphate compounds," *Solid state nuclear magnetic resonance*, vol. 32, pp. 34-43, 2007.
- [53] J. V. Hanna, K. J. Pike, T. Charpentier, T. F. Kemp, M. E. Smith, B. E. Lucier, *et al.*, "A <sup>93</sup>Nb Solid-State NMR and Density Functional Theory Study of Four- and Six-Coordinate Niobate Systems," *Chemistry—A European Journal*, vol. 16, pp. 3222-3239, 2010.
- [54] K. J. MacKenzie and M. E. Smith, *Multinuclear solid-state nuclear magnetic resonance of inorganic materials* vol. 6: Elsevier, 2002.
- [55] G. Lynch and S. Segel, "Nuclear Magnetic Resonance and Quadrupole Coupling in Hydrated and Anhydrous Sodium Molybdate and Sodium Tungstate Spinel," *Canadian Journal of Physics*, vol. 50, pp. 567-572, 1972.

- [56] J. C. Edwards, J. Zubieta, S. N. Shaikh, Q. Chen, S. Bank, and P. D. Ellis, "Solid-state molybdenum-95 NMR study of (aryldiazenido)- and (organohydrazido) polyoxomolybdates. Investigation of model compounds of catalytic molybdenum environments," *Inorganic Chemistry*, vol. 29, pp. 3381-3393, 1990.
- [57] J. C. Edwards, R. D. Adams, and P. D. Ellis, "A 95Mo Solid-state NMR Study of Hydrodesulfurization Catalysts. Adsorption of Polyoxomolybdates onto  $\gamma$ -Alumina," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, pp. 8349-8364, 1990.
- [58] J. C. Edwards and P. D. Ellis, "Solid-state molybdenum-95 NMR study of hydrodesulfurization catalysts. 2. Investigation of reduced/sulfided molybdena-alumina catalysts and the effect of promoter ions on "fresh" and reduced/sulfided molybdena-alumina," *Langmuir*, vol. 7, pp. 2117-2134, 1991.
- [59] N. Machida and H. Eckert, "FT-IR, FT-Raman and 95Mo MAS-NMR studies on the structure of ionically conducting glasses in the system AgI-Ag<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>," *Solid State Ionics*, vol. 107, pp. 255-268, 1998.
- [60] S. H. Santagneli, C. C. de Araujo, W. Strojek, H. Eckert, G. Poirier, S. J. Ribeiro, *et al.*, "Structural Studies of NaPO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> Glasses by Solid-State Nuclear Magnetic Resonance and Raman Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, pp. 10109-10117, 2007.
- [61] H. Zheng, D. Ma, X. Bao, J. Z. Hu, J. H. Kwak, Y. Wang, *et al.*, "Direct observation of the active center for methane dehydroaromatization using an ultrahigh field 95Mo NMR spectroscopy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 3722-3723, 2008.
- [62] J. Z. Hu, J. H. Kwak, Y. Wang, C. H. Peden, H. Zheng, D. Ma, *et al.*, "Studies of the active sites for methane dehydroaromatization using ultrahigh-field solid-state 95Mo NMR spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 2936-2942, 2009.
- [63] S. F. Kroeker and I. Schuller, "S. and Advocat, T," in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2009, pp. Q03-06.
- [64] T. Bastow, "95Mo NMR: hyperfine interactions in MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, Mo<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, MoSi<sub>2</sub> and Mo<sub>2</sub>C," *Solid state nuclear magnetic resonance*, vol. 12, pp. 191-199, 1998.
- [65] C. Hamard, O. Peña, and M. Le Floch, "Solid state 95Mo NMR studies of the Chevrel-phase solid solution Mo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>Tex," *Solid state communications*, vol. 113, pp. 489-494, 2000.
- [66] T. Bastow, "95Mo NMR in Mo<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> [Addendum to Solid State Nucl. Magn. Reson. 12 (1998) 191]," *Solid state nuclear magnetic resonance*, vol. 1, pp. 116-118, 2003.
- [67] L. Le Polles, R. Gautier, J. Ameline, M. Le Floch, and O. Peña, "95Mo NMR studies of LaMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> in the superconducting state: vortex lattice and penetration depth," *Solid state communications*, vol. 125, pp. 597-600, 2003.
- [68] K. Eichele, R. E. Wasylshen, and J. H. Nelson, "Solid-State 95Mo NMR studies of some prototypical molybdenum compounds: Sodium molybdate dihydrate, hexacarbonylmolybdenum, and pentacarbonyl phosphine molybdenum (0) complexes," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, pp. 5463-5468, 1997.
- [69] D. L. Bryce and R. E. Wasylshen, "A 95 Mo and 13C solid-state NMR and relativistic DFT investigation of mesitylenetricarbonylmolybdenum (0)—a typical transition metal piano-stool complex," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, pp. 3591-3600, 2002.
- [70] A. R. Hove, H. Bildsøe, J. Skibsted, M. Brorson, and H. J. Jakobsen, "Probing crystal structures and transformation reactions of ammonium molybdates by 14N MAS NMR spectroscopy," *Inorganic chemistry*, vol. 45, pp. 10873-10881, 2006.

- [71] M. A. Forgeron and R. E. Wasylishen, "Molybdenum magnetic shielding and quadrupolar tensors for a series of molybdate salts: a solid-state  $^{95}\text{Mo}$  NMR study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, pp. 574-581, 2008.
- [72] T. Vosegaard, J. Skibsted, and H. J. Jakobsen, "Characterization of  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  by  $^{95}\text{Mo}$  single-crystal NMR spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, pp. 9144-9149, 1999.
- [73] M. A. Forgeron and R. E. Wasylishen, "A solid-state  $^{95}\text{Mo}$  NMR and computational investigation of dodecahedral and square antiprismatic octacyanomolybdate (IV) anions: is the point-charge approximation an accurate probe of local symmetry?," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 7817-7827, 2006.

*Deuxième chapitre*  
*L'Étude des Méthodes de*  
*Mesure RMN*



## II-1 La théorie fonctionnelle de la densité

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est une théorie de l'état fondamental et excité. Ses fondements ont été exposés dans deux articles parus en 1964 et 1965 que l'on doit à P. Hohenberg, W. Kohn et L. J. Sham [1, 2].

Cette méthode représente un outil puissant et flexible pour plusieurs disciplines telles que la chimie et la physique. Elle forme la base de notre thèse. Sa puissance est due à la combinaison de la précision et l'efficacité, particulièrement importantes pour les grands systèmes des métaux de transition, sans oublier que les résultats qu'elle fournit concordent généralement avec ceux obtenus expérimentalement.

Pour établir les notations et faciliter la compréhension ainsi que la discussion dans les chapitres qui suit, nous allons commencer par exposer les principes fondamentaux de la DFT. Le système d'unités atomiques (u.a), particulièrement adapté pour les atomes et les molécules sera employé dans tous le manuscrit. Ces unités atomiques sont définies suivant l'équation ci-dessous :

$$\hbar = m_e = |e| = 4\pi\epsilon_0 = 1 \quad (2.1)$$

ici,  $\hbar$  est la constante de Planck  $h$  est divisée par  $2\pi$ ,  $m_e$  est la masse d'un électron au repos,  $e$  est la charge d'électron, et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

### II-1-1 Équation de Schrödinger pour un système à N particules

La mécanique quantique s'est développée en plusieurs étapes distinctes, au début des années 1920, impliquant des interprétations différentes, voire même parfois opposées pour chacune d'entre elles. Elle a donné un cadre mathématique au problème de la description d'un système de quoi ?.

Le but de nombreuses méthodes de calcul en chimie quantique est de tenter de résoudre l'équation de Schrödinger qui s'écrit :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.2)$$

$\hat{H}$  étant l'opérateur hamiltonien,  $E$  et  $\psi$  l'énergie et la fonction d'onde successivement.

#### ♦ Équation de Schrödinger indépendante du temps

Selon les théories quantiques, on peut décrire les états fondamentaux et excités d'un système à un moment  $t$  et à un point  $\vec{r}$  de l'espace, par des fonctions appelées fonctions d'ondes  $\psi_i(\vec{r}, t)$ .

Dans ces fonctions,  $i$  décrit les états énergétiques d'un système. Le changement temporel et spatial du système est décrit par l'équation dépendante du temps proposée par Schrödinger en 1926 (Équ. 2.3) [3]:

$$\hat{H}\psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.3)$$

Plusieurs approches chimiques quantiques tentent de trouver une solution "approximative" de l'équation de Schrödinger, qui soit indépendante du temps et non relativiste.

$$\hat{H}\Psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_M) = E_i\Psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_M)$$

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien pour un système moléculaire constitué de  $M$  noyaux et  $N$  électrons en absence de champs magnétiques ou électriques.  $\hat{H}$  est un opérateur différentiel représentant l'énergie totale selon l'équation suivante :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_A^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.4)$$

ici,  $A$  et  $B$  désignent les noyaux  $M$ , tandis que  $i$  et  $j$  désignent les électrons  $N$  dans le système, ou plus succinctement, en faisant correspondre termes à termes comme dans l'équation (2.5):

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (2.5)$$

Les deux premiers termes décrivent respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, où l'opérateur laplacien  $\nabla_q^2$  est défini comme une somme d'opérateurs différentiels (en coordonnées cartésiennes, équ. 2.6) :

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2} \quad (2.6)$$

$\hat{V}_{e-n}$ ,  $\hat{V}_{e-e}$ ,  $\hat{V}_{n-n}$  représentent respectivement l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux.

L'hamiltonien est formulé tel que les  $\psi_i(\vec{r})$  contiennent  $3(N+M)$  degrés de liberté (3 coordonnées par particule). Sachant que les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que

les électrons, nous pouvons au moins à une bonne approximation, prendre le point de vue extrême et considérer les électrons comme mobiles dans le domaine des noyaux fixes.

### II-1-2 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette équation est généralement résolue en se plaçant dans le cadre de l'approximation dite de 'Born-Oppenheimer' qui permet la séparation des mouvements des électrons et des noyaux. Pour un système moléculaire constitué de N noyaux et de n électrons [4]. Bien sûr, si les noyaux sont fixés dans l'espace et ne bougent pas, leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle due à la répulsion noyau-noyau n'est qu'une constante. Ainsi, l'hamiltonien complet donné dans l'équation (2.4) se réduit au hamiltonien dit électronique comme suite:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.7)$$

Le premier terme de l'équation (2.7) est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons; le deuxième est relié à l'opérateur de répulsion électronique et le dernier représente l'attraction coulombienne entre les électrons et les noyaux.

La solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps impliquant l'hamiltonien électronique est donnée par l'équation ci-dessous:

$$H_{elec}|\Psi_{elec}\rangle = E_{elec}|\Psi_{elec}\rangle \quad (2.8)$$

Cette dernière fait intervenir la fonction d'onde poly électronique du système décrivant le mouvement des électrons comme illustré dans l'équ. (9.2):

$$\psi_{elec} = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n \{R_A\}) \quad (2.9)$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec  $\hat{H}_{elec}$  est la fonction d'onde électronique  $\Psi_{elec}$  et de l'énergie électronique  $E_{elec}$ .  $\Psi_{elec}$  dépend des coordonnées électroniques, alors que les coordonnées nucléaires ne sont entrées que para-métriquement et n'apparaissent pas explicitement dans  $\Psi_{elec}$  (équ. (9.2)):

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.10)$$

L'énergie totale du système s'obtient alors en ajoutant une constante provenant de la répulsion nucléaire selon l'équation (2.11):

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.11)$$

L'énergie totale est alors la somme d'  $E_{elec}$  et du terme de répulsion nucléaire constante comme le montre l'équation ci-dessous:

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \quad (2.12)$$

Dans la DFT, même si le potentiel externe  $V_{Ne}$  n'est pas nécessairement limité au champ nucléaire, on peut inclure un champ magnétique ou électrique externe. Alors nous considérerons seulement le problème électronique de l'équation (2.7) à (2.12) et l'indice "elec" sera donc supprimé.

La fonction d'onde  $\Psi$  n'est pas observable en elle-même. On peut en avoir une interprétation physique associée au carré de la fonction d'onde.

$|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N$  représente la probabilité des électrons 1, 2, ..., N se retrouvant simultanément dans les éléments de volume  $dx_1 dx_2 \dots dx_N$ . Puisque les électrons sont indiscernables, cette probabilité ne doit pas changer si les coordonnées de deux électrons quelconques (ici i et j) sont commutées, c'est-à-dire :

$$|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N)|^2 = |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, x_N)|^2 \quad (2.13)$$

Ainsi, les deux fonctions d'onde peuvent par un nombre complexe uni-modulaire  $e^{i\phi}$ . On peut montrer que les seules possibilités dans la nature soit que les deux fonctions sont identiques ou que l'échange conduit à un changement de signe. Les électrons sont des fermions avec un spin = 1/2 et une  $\Psi$  doit donc être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées spatiales selon l'équation suivante:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, x_N) \quad (2.14)$$

### II-1-3 Approximation de Pauli

Le principe de Pauli, donné par Wolfgang Pauli en 1925, permet de connaître la structure en couche de la répartition électronique dans les atomes et encore la structure en bandes des niveaux d'énergie dans les solides. Il explique que certaines particules ne peuvent occuper le même état quantique en même temps. Il a émis l'hypothèse suivante:  $|\varepsilon - V^N| < 2mc^2$ .

$$|\psi\rangle = (\sqrt{1 + B^\dagger B})|\phi^L\rangle \quad (2.15)$$

Ce qui a conduit à l'expression de l'hamiltonien monoélectronique (dite de Pauli, équ.(2.16)) :

$$h^{\text{Pauli}} = eV^N + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar}{2m} \sigma_B - \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \sigma \cdot [\nabla V^N \cdot p] - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V^N \quad (2.16)$$

alors on peut écrire cette équation en fonction des termes comme suit :

$$h^{\text{Pauli}} = h + W_{\text{mv}} + W_s + W_{\text{SO}} - W_D \quad (2.17)$$

Cette équation est composée de deux parties : la première contient le terme  $h$  correspondant à l'hamiltonien monoélectronique non-relativiste de l'équation (2.7) et la deuxième regroupe les différentes corrections relativistes  $W_i$ .

L'approximation de Pauli utilisée pour l'expansion de  $B(\epsilon)$  n'est en réalité valide que pour des potentiels réguliers, où l'on peut considérer que la vitesse classique de l'électron est en tout point faible devant celle de la lumière, i.e.  $\epsilon < mc$ . Les conséquences immédiates de ce problème sont portées par les opérateurs associés aux termes de spin-orbite et de Darwin. Même si l'hamiltonien de Pauli présente de fortes singularités au voisinage du noyau, il a inspiré de nombreuses familles de méthodes [5].

Nous allons bientôt rencontrer les énormes conséquences de ce principe antisymétrique, qui représente la généralisation quantique-mécanique du principe d'exclusion de Pauli ('deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique'). Une conséquence logique de l'interprétation probabiliste de la fonction d'onde est que l'intégrale de l'équation (2.18) sur l'ensemble de toutes les variables est égale à un (équ.(2.18)). En d'autres termes, la probabilité de trouver les électrons  $N$  n'importe où dans l'espace doit être exactement l'unité

$$\int dx_N \dots \int dx_1 |\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 = 1 \quad (2.18)$$

On note bien qu'une fonction d'onde qui satisfait l'équation (2.18) est dite normalisée et dans la suite nous traiterons exclusivement des fonctions d'onde normalisées.

#### II-1-4 Approximation de Hartree

Une approximation sur la conformation de la fonction d'onde proposée par D. R. Hartree en 1928, a été considérée comme un produit de fonctions d'onde mono-électroniques [6]. Elle a supposé que chaque électron  $i$  du système peut être représenté par une fonction d'onde mono-électronique  $\psi_i(x_i)$  ne dépendant que des coordonnées  $r$  de cet électron. C'est l'approximation des électrons indépendants. Elle a approché la fonction d'onde à plusieurs électrons en tant que produit de fonctions à une seule particule (équ.(2.19)):

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \psi(x_1) \dots \psi(x_N) \quad (2.19)$$

chacune des fonctions  $\psi_i(x_i)$  vérifie une équation de Schrödinger à un électron avec un terme potentiel provenant du champ moyen de l'autre électron, c.-à-d.:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i \right] \psi_i(x_i) = \epsilon_i \psi_i(x_i) \quad (2.20)$$

où le potentiel de Coulomb  $\Phi_i$  est donné par l'équation de ci-dessous:

$$\nabla^2 \Phi_i = 4\pi \sum_{j=1, i \neq j}^N |\psi_j|^2 \quad (2.21)$$

$V_{ext}$  est l'interaction électron-noyau.

Les statistiques de Fermi peuvent être incorporées dans cette image en remplaçant la fonction d'onde de produit par une seule fonction déterminante [7, 8].

Les calculs de Hartree-Fock (ou "self-consistent-field" (SCF)) dite méthode du champ auto-cohérent, consiste à donner une première estimation de la forme des  $\psi_i(\vec{r})$ , en respectant leur orthonormalité. Cette méthode, a été annonciatrice de nombreuses autres méthodes basées sur la fonction d'onde. En utilisant le principe du champ auto-cohérent, elle impose le calcul d'une fonction d'onde déterminante et ne fait pas intervenir de corrélation électronique entre les noyaux (considérés comme indépendants).

### II-1-5 Approximation locale

Comme le représente l'équation (2.22), une approche différente a été adoptée par Thomas et Fermi, qui ont proposé un schéma basé sur la densité des électrons dans le système,  $\rho(r)$  [9, 10].

$$\rho(r) = N \int dx_N \dots \int dx_2 \int ds_1 \Psi^*(x_1, \dots, x_N) \times \Psi(x_1, \dots, x_N) \quad (2.22)$$

La probabilité de trouver l'un des  $N$  électrons dans l'élément de volume  $dr$  est déterminé par  $\rho(r)$ . Le schéma de Thomas-Fermi supposait que les mouvements des électrons n'étaient pas corrélés et que l'énergie cinétique correspondante pouvait être décrite par une approximation locale basée sur les résultats de l'électron libre,  $[\rho(r)]^{\frac{5}{3}}$ . Bien que cette approche n'ait qu'un succès limité dans la description des systèmes réels, elle constitue un prototype pour les théories fonctionnelles de densité plus tardives sur la densité, c'est-à-dire la quantité intégrée est plus facile à décrire que les détails précis de la fonction d'onde.

Cependant, Dirac a proposé que les effets d'échange puissent être inclus en incorporant un terme dérivé de la densité d'énergie d'échange dans un système homogène [11]. L'utilisation d'un potentiel d'échange approximatif en plus du terme de Hartree dans l'équation (2.20) a été suggérée par Slater [12] et par Gaspar [13]. Gaspar a trouvé que la solution des équations résultantes pour l'ion  $Cu^+$  reproduisait très bien les fonctions propres et les valeurs propres de Hartree-Fock. Ce fut une démonstration intéressante qu'une approximation basée sur les résultats d'un système homogène pourrait donner une description satisfaisante même si la densité est très loin d'être uniforme.

Généralement, les systèmes étendus sont représentés comme des réseaux cristallins parfaits. Puisque les atomes du cristal sont distribués de manière régulière et périodique dans l'espace, le potentiel  $U(r)^*$  associé doit respecter la périodicité du réseau de translation sous-jacent (appelé réseau de Bravais), selon la relation suivante:

$$U(r + R) = U(r) \quad (2.23)$$

Ce dernier est décrit sur les vecteurs de base du réseau primitif  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  par l'équation suivante:

$$R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (2.24)$$

D'après le théorème de Bloch [14], les fonctions d'onde monoélectroniques  $\psi$  peuvent alors être écrites comme le produit d'une onde plane et d'une fonction  $u_g$  présentant la périodicité du réseau. Par conséquent, on aura:

$$\psi_g(r) = u_g(r) \exp(i \cdot g \cdot r) \quad (2.25)$$

en imposant les conditions aux limites périodiques de Born-von Karman, alors,

$$\psi(r + N_i a_i) = \psi(r) \quad (2.25)$$

où  $N_i$  est un entier représentant le nombre de maille primitives du système par  $N = N_1 N_2 N_3$ . Il est possible de démontrer que  $g$  est réel et qu'il ne peut prendre que des valeurs discrètes conditionnées par la relation (2.26). La forme générale des vecteurs d'onde de Bloch est donnée par l'équ. (2.27):

$$g = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} b_i \quad (2.27)$$

avec  $m_i \in N$

A partir de cette transformation, nous pouvons affirmer que pour chaque vecteur  $\vec{k}$ , il existe une infinité  $n$  de solutions à l'équation de Schrödinger monoélectronique (Le paramètre  $n$  est appelé indice de bande). La reformulation de l'équation de Bloch (2.25) en utilisant  $g \rightarrow (\vec{k}, n)$  donnera l'équation ci-dessous:

$$\psi(\mathbf{r}) = u_{\vec{k}}^n(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.28)$$

cette expression peut être construite sur une base d'ondes planes du réseau réciproque comme le montre l'équation (2.29):

$$u_{\vec{k}}^n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}}^{n,\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.29)$$

cette expression de  $\psi_{\vec{k}}^n(\mathbf{r})$  dans cette même base devient alors:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}}^{n,\mathbf{k}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}}^{n,\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{K}}^k(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

Le théorème de Bloch substitue le nombre infini d'électrons présents dans le solide par le nombre infini de vecteurs  $\vec{k}$  présentant chacun un nombre fini d'états électroniques occupés. Plusieurs méthodes ont été développées dans le but de réaliser un échantillonnage efficace de points  $\mathbf{k}$  dans la première zone de Brillouin, la plus utilisée étant celle de Monkhorst et Pack [15]. Dans une base d'onde plane, seuls les vecteurs d'onde construits dans une sphère de rayon  $K_{\max}$  centrée à l'origine du réseau réciproque seront présents dans l'expression (2.30).  $K_{\max}$ , appelé plus communément énergie cinétique de coupure et est défini par l'équation suivante:

$$E_c = \frac{\hbar^2 K_{\max}^2}{2m_e} \quad (2.31)$$

Les ondes planes possèdent plusieurs qualités remarquables :

- Elles sont orthogonales, i.e.  $\langle \phi_{\mathbf{K}_1}^k | \phi_{\mathbf{K}_2}^k \rangle = \delta_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}$ ;
- Elles ne dépendent pas des positions nucléaires, impliquant que le calcul des forces ioniques est affranchi par des contributions de Pulay. Cette simplification est importante lorsque la relaxation des positions atomiques et/ou des paramètres de maille est réalisée [16];

► Elles sont totalement délocalisées, décrivant uniformément l'espace. Cette propriété induit une convergence monotone et rapide de l'énergie électronique en fonction de  $E_c$ , et respectant le principe variationnel.

Parallèlement à l'approche ondes planes, Les fonctions d'onde électroniques sont cette fois-ci exprimées dans l'espace réel par les fonctions de Bloch.

### II-1-6 Déterminant de Slater - Fonction de Base

Slater a utilisé un simple argument dimensionnel pour montrer que le potentiel d'échange dans un système de densité variable pouvait être approché par un terme avec une dépendance locale  $\sim[\rho(r)]^{\frac{1}{3}}$  sur la densité. On oublie souvent que cette dépendance à la densité est une conséquence du concept du trou "d'échange" ou "Fermi", c'est-à-dire la région proche d'un électron qui est évitée par les électrons du même spin, et non sur le potentiel d'échange dans un système homogène.

L'hypothèse d'un hamiltonien électronique ne contenant pas d'opérateur de répulsion biélectronique (deuxième terme de l'équation (2.7)) revient à considérer que les électrons évoluent indépendamment les uns des autres. Dans cette approximation, énoncée par Hartree [6], la fonction d'onde à  $n$  électrons peut être développée comme un produit d'une orbitale spatiale et d'une fonction de spin, (appelé produit de Hartree) de  $n$  fonctions d'onde mono-électroniques  $\chi_i(x)$  orthonormales.

$$\chi_i(x) = \psi_i(r)w(s) \quad (2.32)$$

ou  $x = \{r, s\}$

Une fonction d'onde à plusieurs électrons doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons (équ. (2.33)):

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_n) \quad (2.33)$$

Pour respecter cette propriété, Fock proposa de corriger le produit de Hartree [7], puis Slater a généralisé la formulation de  $\psi$  à l'aide d'un déterminant [17, 18], appelé déterminant de Slater comme le décrit la matrice ci-dessous:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.34)$$

cette détermination peut être développée à l'aide d'une combinaison linéaire de fonctions de base  $\{\phi_i\}$  pour donner l'équation (2.35):

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{A=1}^M c_{i,A} \Phi_A(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

L'expansion présentée dans l'équation (2.35) doit vérifier  $m \rightarrow \infty$ .

Théoriquement, la fonction d'onde entraîne une probabilité de trouver un électron dans tout l'espace étant égale à 1 (équ. (2.36)):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d^3 |\Psi(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad (2.36)$$

Décrivons maintenant les deux grandes familles de fonctions utilisées lors de notre étude.

### II-1-7 Énergie totale et équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham ont proposé une méthode basée sur un traitement exact à une particule d'un système à  $n$  électrons en interaction, en considérant un système à  $n$  particules sans interaction, construit sur une fonction d'onde mono-déterminante  $\psi_s$  à  $n$  orbitales, appelées orbitales Kohn-Sham  $\psi_i^{KS}$  [19]. L'équation de Schrödinger d'un électron soumis à un potentiel extérieur  $v_s$ , est donnée par:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

La DFT moderne est souvent discutée en relation avec le modèle Hartree-Fock et les extensions correspondantes. En utilisant la fonction d'onde, Thomas et Fermi ainsi que Slater ont utilisé la densité électronique comme variable de base. Ils se sont basés sur une expression exacte de l'énergie électronique totale du système d'électrons  $N$  (équ. (2.38)) [1, 20].

$$E^{NR}[\rho] = \sum_i^N \int d\mathbf{r} \Psi_i^* \hat{H}_0^{NR} \Psi_i + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{XC}[\rho] \quad (2.38)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.39)$$

avec

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i^N \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}') \quad (2.40)$$

Dans les équ. (2.39) et (2.40), nous avons introduit la matrice de densité d'un électron du système; la densité électronique proprement dite est donnée par les éléments diagonaux de la matrice de densité, équ. (2.39). Le premier terme de l'équation (2.38) contient l'opérateur  $\hat{H}^{NR}$ , tel que:

$$\hat{H}_0^{NR} = \frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{V}_N(r) \quad (2.41)$$

$\hat{P}$  est l'opérateur de moment électronique (NR signifie non-relativiste). Ainsi,  $\hat{H}_0^{NR}$  décrit l'interaction de la densité électronique avec le potentiel nucléaire externe  $\hat{V}_N(r)$ . Le prochain terme de l'équation (2.38) décrit l'interaction de la densité électronique avec elle-même. Enfin,  $E_{XC}[\rho]$  est la fonction d'énergie de corrélation-échange (XC). Elle contient les difficultés du problème des électrons multiples et sa forme exacte est inconnue [20-24]. La fonction d'énergie XC peut être exprimée en termes de densité d'énergie XC selon l'équation ci-dessous [25-29]:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (2.42)$$

L'expression de l'énergie dans l'équation (2.38) permet la dérivation des équations à un électron efficaces pour les orbitales KS. Ceci est réalisé en exigeant l'expression d'énergie totale de l'équ. (2.38) pour être stable vis-à-vis de toute variation de la densité totale [20, 21, 30]. Les équations de KS résultantes sont:

$$\hat{H}^{NR}\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i \quad (2.43)$$

tel que

$$\hat{H}^{NR}(r) = \hat{H}_0^{NR}(r) + \hat{V}_H(\rho, r) + \hat{V}_{XC}(\rho, r) \quad (2.44)$$

et

$$\hat{V}_{XC}(\rho, r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.45)$$

$$V_{XC}(\rho, r) = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.46)$$

La substitution du potentiel d'échange par  $V_{XC}$  est la seule différence qu'on trouve avec des équations de HF. On peut donc résoudre les équations KS par un processus auto-cohérent utilisant les  $\psi_i(r)$  et  $\rho(r)$ . Cette méthode est lourde pour de grands systèmes. C'est pourquoi les

approches itératives basées sur les travaux pionniers de R. Car et M. Parrinello sont actuellement préférées [31].

### II-1-8 Expansion de l'ensemble de base, approximation du noyau gelé

Les équations de Kohn-Sham, Equ (2.43), sont souvent résolues en développant les bits binaires de Kohn-Sham dans un ensemble de base (fini) selon la relation suivante:

$$\Psi_i = \sum_{\mu}^{2M} d_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.47)$$

L'ensemble de fonctions de base  $2M$  est exprimé par  $\{\chi_{\mu}\}$ . Ces fonctions de base sont dans la plupart des cas des "orbitales atomiques" (OA) et chaque OA est centré sur un noyau particulier. On appelle l'expansion Equ. (2.47) l'expansion "combinaison linéaire des orbitales atomiques" (LCAO). La résolution des équations KS, (2.43), est maintenant approché en trouvant les coefficients d'expansion LCAO ( $d_{\mu i}$ ).

Un très grand nombre d'électrons, comme on peut trouver dans les composés solides, présente un problème majeur pour la description théorique des systèmes à plusieurs particules. D'autre part, il est bien établi que seuls les électrons de valence participent aux liaisons chimiques. On préconise de traiter uniquement les électrons de valence explicitement, cela réduirait l'effort de calcul. Probablement l'approche la plus commune pour y parvenir est l'utilisation de pseudo-potentiels [25-29, 32]. Dans une autre approximation, dite du noyau gelé [33, 34], il est supposé que les orbitales moléculaires (MO) décrivant les électrons de la couche interne restent non perturbées en passant d'un atome libre à une molécule. Par conséquent, ces "électrons de base" peuvent être exclus de la procédure variationnelle. Au lieu de cela, ils sont pré-calculés dans un calcul atomique, et conservés "gelés" par la suite [35, 36].

Cependant, en utilisant cette approximation, nous devons assurer l'orthonormalité de tous les MO. Les valences MO, en particulier, doivent être orthogonales à toutes les orbitales de base dans la molécule. Pour y parvenir nous devons faire en sorte que la base de valence soit orthogonale aux noyaux. Ainsi, nous modifions l'expansion AO de l'équ. (2.47) pour arriver à l'équ. (2.48).

$$\Psi_i = \sum_{\mu}^{2M_{val}} c_{\mu i} \lambda_{\mu} \quad (2.48)$$

Où  $\{\lambda_{\mu}\}$  est l'ensemble des fonctions de base de valence modifiées  $2M_{val}$  et  $\Psi_i$  est l'un des  $N_{val}$  valence MOs. Ces fonctions de base sont données selon la littérature [35-38]:

$$\lambda_\mu = \chi_\mu^{val} + \sum_\mu^{2M_{val}} b_{\mu\tau} \chi_\tau^{core} \quad (2.49)$$

ici,  $\chi_\mu^{val}$  est l'un des AOs de valence qui ont été introduits auparavant dans l'équation. (2.47).  $\{\chi_\tau^{core}\}$  forment un ensemble auxiliaire d'AOs de base  $2M_{core}$ . Nous utilisons exactement un tel noyau AO (un noyau fonction de base de type noyau) par cœur gelé MO. Il est ainsi possible de diviser la matrice de densité totale  $\rho(r, r')$  de l'équ. (2.40) dans un noyau et une partie de valence pour donner l'équ. (2.50):

$$\rho(r, r') = \rho_C(r, r') + \rho_V(r, r') \quad (2.50)$$

Les coefficients de cœur-orthogonalisation  $b_{\mu\tau}$ , équ. (2.49), se trouvent à partir de ce qui précède l'exigence d'orthogonalité comme suite:

$$\langle \lambda_\alpha | \omega_\beta^{core} \rangle = 0 \quad (2.51)$$

la condition dans l'équation (2.51) doit être satisfaite pour toutes les fonctions  $2M_{val}$  de base de valence  $\lambda_\mu$  et pour toutes les orbitales de base  $2M_{core}$  gelées  $\omega_\beta^{core}$  (core MOs). On obtient les équations suivantes pour le  $b_{\mu\tau}$  :

$$B^* = -R(S_{core})^{-1} \quad (2.52)$$

$$(B^*)_{\mu\tau} = b_{\mu\tau}^* \quad (2.53)$$

$$(R)_{\alpha\beta} = \langle \chi_\alpha^{val} | \omega_\beta^{core} \rangle \quad (2.54)$$

$$(S_{core})_{\gamma\delta} = \langle \chi_\gamma^{core} | \omega_\delta^{core} \rangle \quad (2.55)$$

ainsi,  $R$  et  $S_{core}$  représentent les chevauchements entre le véritable noyau MO,  $\omega_\beta^{core}$ , et le primitif AOs,  $\chi_\mu^{val}$  et  $\chi_\tau^{core}$  respectivement. Notez l'étoile dans les équ. (2.52) et (2.53), désignant le conjugué complexe des coefficients d'orthogonalisation du noyau [28].

Notons que l'ensemble  $\{\chi_\gamma^{core}\}$  de l'équ. (2.49) est choisi pour être vraiment auxiliaire dans l'approximation du noyau gelé; il ne constitue aucun degré de liberté dans l'espace variationnel des valences MOs [33, 34, 39-41]. L'espace variationnel est engendré par les valences MOs de l'équ. (2.49). Il est utile de réécrire l'expansion MO de l'équ. (2.48) pour lui donner la même forme que dans le cas de tous les électrons, cf. équ. (2.47).

Ainsi, nous écrivons:

$$\Psi_i = \sum_{\mu}^{2M} c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.56)$$

tel que

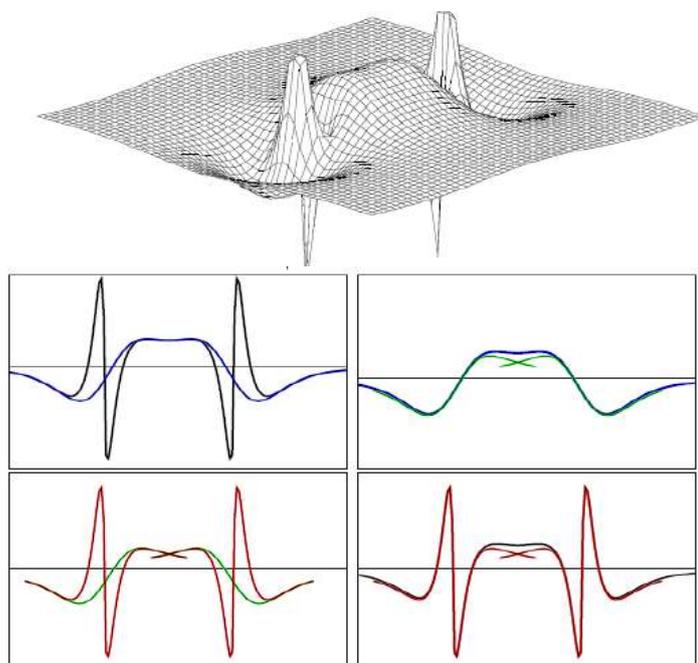
$$2M = 2M_{val} + 2M_{core} \quad (2.57)$$

L'expansion MO de l'équ. (2.56) passe maintenant sur toutes les AOs primitives  $2M$ , plutôt que sur les fonctions  $2M_{val}$  de base modifiées  $\lambda_{\mu}$  de l'équ. (2.49). Le nouvel ensemble de coefficients ( $c'_{\mu i}$ ) est facilement obtenu à partir de la définition de  $\lambda_{\mu}$  dans l'équ. (2.49) comme suite:

$$c'_{\mu i} = c_{\mu i} \quad (2.58)$$

$$c'_{\mu i} = \sum_{\alpha}^{2M_{val}} b_{\mu\alpha} c_{\alpha i} \quad (2.59)$$

La figure ci-dessous présente un exemple de décomposition appliquée à l'interaction liante de type  $p - \sigma$  dans la molécule  $Cl_2$  [42], où un seul projecteur est utilisé pour décrire la fonction  $3p$ . L'évaluation d'une observable représentée par un opérateur local ou semi-local tous-électrons  $O$ , dans l'approximation du cœur gelé, peut alors être obtenue à partir des pseudo-fonctions de valence.



**Figure 2-1:** Orbitale liante  $p - \sigma$  de la molécule  $Cl_2$  et décomposition de la fonction d'onde tous-électron sur la base des pseudo-fonctions et fonction d'onde partielles. En haut à gauche :  $|\psi\rangle$  et  $|\tilde{\psi}\rangle$  ; en haut à droite  $|\tilde{\psi}\rangle$  et  $|\tilde{\psi}^1\rangle$  ; en bas à gauche :  $|\psi^1\rangle$  et  $|\tilde{\psi}^1\rangle$ ; en bas à droite :  $|\psi\rangle$  et  $|\psi^1\rangle$ .

Dans cette thèse, nous utiliserons l'une ou l'autre forme de l'expansion pour la valence MO  $\Psi_i$ , équ. (2.48) ou égal (2.56).

Si l'approximation du noyau gelé était complètement correcte, c'est-à-dire si la polarisation du noyau était en effet négligeable, alors les deux ensembles de coefficients  $(c'_{\mu i})$  ( $c_{\mu i}$ ) de l'approximation du noyau gelé, équ. (2.56), et  $(d_{\mu i})$  de tous les électrons, équ. (2.47), serait identique.

## II-2 Relativité

Après avoir établi les expressions non relativistes, nous continuons avec la théorie relativiste approximative. L'expression énergétique totale de l'équation (2.37) est modifiée de la façon suivante [28, 35, 43-45] :

$$E^{QR}[\rho^{QR}] = \sum_i^{n_{val}} \int dr \psi_i^{QR*} (\hat{H}^{NR} + \hat{H}^{QR}) \psi_i^{QR} + \frac{1}{2} \int dr \rho^{QR}(r) \hat{V}_H(\rho^{QR}, r) + E_{XC}[\rho^{QR}] \quad (2.60)$$

où les termes de base constants ont été omis. L'énergie quasi-relativiste  $E^{QR}$  de l'équ. (2.60) est une fonctionnelle de  $\rho^{QR}$ , (la densité électronique sous l'influence de la relativité). L'approximation du noyau gelé mentionnée ci-dessus est la base du schéma quasi-relativiste [33, 34, 39, 40]. On obtient donc la densité du noyau en résolvant l'équation atomique de Dirac complète dans ce cas [36].

Le premier terme de l'équation (2.60) dépend uniquement de la densité de valence. Les deux autres termes contiennent le total, le noyau et la valence, la densité moléculaire.. L'opérateur  $\hat{H}^{QR}$  contient des effets relativistes jusqu'au premier ordre dans  $\alpha^2$ , c'est-à-dire dans le carré de la constante de structure fine. Cet opérateur a trois termes est illustré comme suite:

$$\hat{H}^{QR} = \hat{H}^{MV} + \hat{H}^{Dar} + \hat{H}^{SO} \quad (2.61)$$

les termes sont exprimés dans cet ordre, le soi-disant opérateur de masse-vitesse:

$$\hat{H}^{MV} = -\frac{\alpha^2}{8} p^4 \quad (2.62)$$

l'opérateur Darwin :

$$\hat{H}^{Dar} = \frac{\alpha^2}{8} \nabla^2 (\hat{V}_N + \hat{V}_{el}) \quad (2.63)$$

et l'opérateur de spin-orbite :

$$\hat{H}^{SO} = \frac{\alpha^2}{4} \sigma_s [\nabla(\hat{V}_N + \hat{V}_{el}) \times p] \quad (2.64)$$

L'opérateur d'orbite de spin  $\hat{H}^{SO}$  contient l'opérateur de spin électronique. Nous l'avons appelé  $\sigma_s$  dans l'équ. (2.64) pour éviter toute confusion avec le tenseur de blindage RMN. Les différents termes à l'opérateur  $\hat{H}^{QR}$  ont une interprétation physique bien connue. Ainsi,  $\hat{H}^{MV}$  et  $\hat{H}^{Dar}$  sont respectivement des corrections des opérateurs cinétiques et des énergies potentielles non relativistes. Enfin,  $\hat{H}^{SO}$  décrit le couplage spin-orbite. Le potentiel électronique  $\hat{V}_{el}$  de la densité électronique est donné selon l'équ. (2.65):

$$\hat{V}_{el}(r) = \hat{V}_H(\rho, r) + \hat{V}_{XC}(\rho, r) \quad (2.65)$$

cela dépend du total, du noyau et de la valence, de la densité électronique  $\rho$ . Ziegler et al. ont cependant montré qu'il suffit d'utiliser la densité de coeur,  $\rho_C$ ; les valeurs de la densité de valence  $\rho_V$  au potentiel  $\hat{V}_{el}$  peuvent être négligées dans les deux termes,  $\hat{H}^{Dar}$  et  $\hat{H}^{SO}$ . Cette approximation a l'avantage de conduire à des économies considérables dans la solution auto-cohérente des équations relativistes de Kohn-Sham. Les deux opérateurs  $\hat{H}^{Dar}$  et  $\hat{H}^{SO}$  sont maintenant comme suite:

$$\hat{H}^{Dar} = \frac{\alpha^2}{8} \nabla^2 \hat{V} \quad (2.66)$$

et

$$\hat{H}^{SO} = \frac{\alpha^2}{4} \sigma_s [\nabla \hat{V} \times p] \quad (2.67)$$

avec

$$\hat{V}(r) = \hat{V}_H(\rho_C^{QR}, r) + \hat{V}_{XC}(\rho_C^{QR}, r) \quad (2.68)$$

L'opérateur  $\hat{H}^{QR}$  de l'Eq. (2.62) contient tous les termes de correction à  $\hat{H}^{NR}$  jusqu'à l'ordre  $\alpha^2$  (carré de la constante de structure fine, voir ci-dessus). Par conséquent, il est utile d'exprimer l'énergie totale et la densité comme une série de puissance dans  $\alpha^2$ ,

$$E^{QR} = E_0[\rho_0] + E_1 + O(\alpha^4) \quad (2.69)$$

et

$$\rho^{QR} = \rho_0 + \rho_1 + O(\alpha^4) \quad (2.70)$$

$E_0$  est l'énergie non-relativiste  $E^{NR}$  de l'équ. (2.38);  $\rho_0$  est la densité non-relativiste minimisée  $E^{NR}$ .

Maintenant, nous avons besoin d' $E^{QR}$  de l'équ. (2.60) qu'il soit stable par rapport aux variations (séparées) de la densité de valence non-relativiste  $\rho_0$  et de la correction du premier

ordre  $\rho_1$ . Cette méthode est connue sous le nom de théorie des perturbations de premier ordre (FOPT). Nous trouvons à partir de cette variation que la correction d'énergie totale du premier ordre  $E_1$ , soit:

$$E_1 = \int_1^{1'} \hat{H}^{QR} \rho_0(1, 1') dr_1 \quad (2.71)$$

On ne tiendra compte que de la densité de valence non-relativiste (ordre zéro). Notons que nous utilisons dans l'équation (2.71) la matrice de densité plutôt que la densité. Dans la méthode quasi-relativiste (QR) de Snijders et al. [35, 45], il est nécessaire que  $E^{QR}$  soit stable vis-à-vis de toute variation de la densité de valence  $\rho_V^{QR}$ . Cette densité est exprimée à nouveau en termes de fonctions à un électron, cf. équs. (2.39) et (2.40):

$$\rho_V^{QR}(r, r') = \sum_i^{n_{val}} \psi_i^{QR*}(r) \psi_i^{QR}(r') \quad (2.72)$$

La somme en équ. (2.72) passe à nouveau sur les orbitales de valence occupées. La variation de densité entraîne des équations de Kohn-Sham modifiées pour les MOs relativistes ( $\psi_i^{QR}$ ) [35, 45]. Ces équations KS quasi-relativistes sont exprimées ci-dessous:

$$\hat{F}^{QR} \psi_i^{QR} = \epsilon_i \psi_i^{QR} \quad (2.73)$$

avec

$$\hat{F}^{QR}(r) \equiv \hat{H}^{NR}(r) + \hat{H}^{QR}(r) + \hat{V}_H(\rho^{QR}, r) + \hat{V}_{XC}(\rho^{QR}, r) \quad (2.74)$$

L'opérateur  $\hat{F}^{QR}(r)$  dans l'équation. (2.74) est connu sous le nom de Pauli-Hamiltonien [26, 37, 38].

L'ensemble des équations de Kohn-Sham quasi-relativistes équ. (2.73) doit être résolu de manière auto-cohérente à nouveau. A partir de cela, la densité de valence QR est obtenue. Nous utilisons la méthode QR comme approximation relativiste, sauf indication contraire.

Le traitement autocohérent des hamiltoniens de type Pauli a été critiqué dans la littérature car cet opérateur a été dérivé de la théorie des perturbations [46]. Ainsi, il est connu que la correction de masse-vitesse à l'opérateur d'énergie cinétique équ. (2.62) n'est valable que pour les petites vitesses d'électrons [47]. Il est faux que les vitesses électroniques instantanées se rapprochent de la vitesse de la lumière. En particulier, les électrons de noyau ont une forte probabilité d'être proche du noyau. Par conséquent, ils obtiennent des vitesses instantanées élevées et la correction de la vitesse de masse de l'équation. (2.62) devient invalide pour les noyaux lourds.

De plus, un hamiltonien contenant ce même opérateur de masse-vitesse a des valeurs propres négatives [47]. Cela peut conduire à un effondrement variationnel. Les deux problèmes sont contournés à la fois dans la méthode quasi-relativiste en utilisant l'approximation du noyau gelé [33-35, 45]. De cette manière, les électrons de noyau fortement relativistes sont traités avec l'équation complète de Dirac à quatre composantes [36]. La densité électronique du noyau et son potentiel sont extraits de ces calculs entièrement relativistes. Ils sont utilisés dans les calculs moléculaires ultérieurs. Les électrons de valence restants sont d'autre part éloignés du noyau et ont de petites vitesses moyennes de sorte que l'expression de l'énergie quasi-relativiste devrait être applicable. L'effondrement variationnel est évité par un choix approprié des fonctions de base de valence. Les exigences respectives ont été discutées plus en détail par van Lenthe [48]. Les ensembles de base utilisés dans cette thèse pour les calculs relativistes satisfont aux exigences et aucun effondrement variationnel ne s'est produit. La méthode quasi-relativiste a été employée dans les calculs pratiques, avec un succès remarquable [35, 45, 49-53].

## II-3 Méthodes adaptées aux systèmes étendus

### II-3-1 Introduction

La méthode MPL (Mauri, Pfrommer et Louie) repose sur une notion fondamentale : la contribution des électrons de cœur peut être considérée comme rigide dans le calcul du déplacement chimique. A partir d'une étude comparative entre les méthodes MPL, GIAO et IGAIM, les résultats ont démontré que l'utilisation de pseudo-potentiels pouvait être envisagée pour le calcul de paramètres de déplacement chimique. Même si la méthode MPL a su trouver des applications pour des systèmes cristallisés, son utilisation fut vite limitée aux atomes des deux premières périodes.

La méthode PAW (projector augmented wave) permet de reconstruire les fonctions d'ondes vraies à partir d'une méthode pseudo-potential sans calculs supplémentaires. Son efficacité a été démontrée dans la prédiction de paramètres hyperfins et de gradient de champ électrique.

### II-3-2 Méthode PAW

La méthode PAW est développée dans le cadre de l'approximation du coeur gelé et de l'approche pseudo-potential ultra-doux. Elle est basée sur l'introduction d'un opérateur de transformation linéaire  $T$  dont l'action sur la pseudo-fonction d'onde  $|\tilde{\psi}\rangle$  permet de reconstruire la fonction d'onde tous-électrons  $|\psi\rangle$  comme suite :

$$|\psi\rangle = T|\tilde{\psi}\rangle \quad (2.75)$$

T est construit sur la base de fonctions et pseudo-fonctions d'onde atomiques et  $|\tilde{\phi}_{R,n}\rangle$ , appelées aussi fonctions et pseudo-fonctions d'onde partielles. L'opérateur PAW T est donné par la relation suivante :

$$T = 1 + \sum_{R,n} [|\phi_{R,n}\rangle - |\tilde{\phi}_{R,n}\rangle] \langle \beta_{R,n} | \quad (2.76)$$

Les fonctions de projections locales  $|\beta_{R,n}\rangle$ , ni ainsi que les fonctions d'ondes partielles sont centrées sur chaque noyau défini par sa position R. Pour chaque atome défini par sa région d'augmentation  $\Omega_R$ , la méthode PAW impose les contraintes suivantes :

1. les projecteurs et les pseudo-fonctions d'onde doivent être orthogonaux,  $\langle \beta_{R,n} | \tilde{\phi}_{R',m}\rangle = \delta_{RR'} \delta_{nm}$  ;
2. à l'extérieur de  $\Omega_R$ ,  $|\phi_{R,n}\rangle = |\tilde{\phi}_{R,n}\rangle$  alors que  $|\beta_{R,n}\rangle = 0$ ;
3. à l'intérieur de  $\Omega_R$ , les fonctions d'onde partielles tous-électrons forment une base complète pour les fonctions d'onde de valence ; il n'y a pas de recouvrement entre les différentes régions d'augmentation :  $\Omega_R \cap \Omega_{R'} = 0$

Par conséquent, si  $|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i\rangle$  alors l'expression dans  $\Omega_R$  de la fonction d'onde tous électrons donnée dans la relation 3.33 devient :

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i [|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle] \langle \beta_i | \tilde{\psi}\rangle \quad (2.77)$$

$$= |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i c_i [|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle] \quad (2.78)$$

$$= |\psi_R\rangle + \sum_R [|\psi_R^1\rangle - |\tilde{\psi}_R^1\rangle] \quad (2.79)$$

les coefficients  $c_i$  étant obtenus en projetant la pseudo-fonction d'onde sur le sous-espace défini par les projecteurs, i.e.  $c_i = \langle \beta_i | \tilde{\psi}\rangle$

$$\langle \psi | O | \psi \rangle = \langle \tilde{\psi} | T^\dagger O T | \tilde{\psi} \rangle = \langle \tilde{\psi} | \tilde{O} | \tilde{\psi} \rangle \quad (2.80)$$

où le pseudo-opérateur  $\tilde{O}$  est donné par :

$$\tilde{O} = O + \sum_{R,n,m} |\beta_{R,n}\rangle [ \langle \phi_{R,n} | O | \phi_{R,m} \rangle - \langle \tilde{\phi}_{R,n} | O | \tilde{\phi}_{R,m} \rangle ] \langle \beta_{R,m} | \quad (2.81)$$

La méthode PAW possède deux critères de convergence : le premier dépend de l'énergie de coupure utilisée ; le deuxième est lié au nombre de fonction partielles  $n$  utilisées pour décrire un état de valence. D'un point de vue pratique, la condition de complétude (3) ne peut être vérifiée. Blöchl a démontré que la troncature de l'expansion des fonctions d'onde partielles  $n$  n'affectait pas le critère de complétude de la base [54], invoquant le caractère complémentaire d' $E_c$  ; Généralement, il est admis que deux projecteurs par état de valence suffisent pour obtenir une bonne convergence. La densité électronique de valence en un point  $r$  est associée à l'opérateur projection.

A partir de l'équation (2.81), en posant  $\rho_v(r) = |\tilde{\Psi}_0\rangle\langle\tilde{\Psi}_0|$ , la densité de charge est donnée par :

$$\rho_v(r) = \tilde{\rho}_v(r) + \rho^1(r) - \tilde{\rho}^1(r) \quad (2.82)$$

$$\tilde{\rho}^1(r) = 2 \sum_0 \langle\tilde{\Psi}_0|r\rangle\langle r|\tilde{\Psi}_0\rangle \quad (2.83)$$

$$\rho^1(r) = 2 \sum_{R,n,n'} \langle\tilde{\Psi}_0|\beta_{R,n}\rangle\langle\Phi_{R,n}|r\rangle\langle r|\Phi_{R,n'}\rangle\langle\beta_{R,n'}|\tilde{\Psi}_0\rangle \quad (2.84)$$

$$\tilde{\rho}^1(r) = 2 \sum_{R,0,n,n'} \langle\tilde{\Psi}_0|\beta_{R,n}\rangle\langle\tilde{\Phi}_{R,n}|r\rangle\langle r|\tilde{\Phi}_{R,n'}\rangle\langle\beta_{R,n'}|\tilde{\Psi}_0\rangle \quad (2.85)$$

Dans l'équation (2.95), la sommation sur les états occupés  $o$  met en jeu les pseudo-fonctions d'onde  $\tilde{\Psi}$ . La densité de charge totale  $\rho$  peut s'exprimer suivant :

$$\rho(r) = \rho_c(r) + \tilde{\rho}_v(r) + \rho_\Omega(r) \quad (2.86)$$

Elle regroupe la densité de charge de cœur  $\rho_c$ , la pseudo-densité électronique de valence  $\tilde{\rho}_v$  et les corrections provenant de la reconstruction des fonctions d'onde de valence dans la région de cœur  $\rho_\Omega$ .

### II-3-3 Application au gradient de champ électrique

La méthode proposée par Blöchl pour le calcul du gradient de champ électrique se base sur l'utilisation du potentiel électronique tous-électrons obtenu par la méthode PAW. Profeta et al, faisant apparaître le champ électrique local  $E(r)$  :

$$G_{ij}(r) = \frac{\partial E_i(r)}{\partial r_j} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_k \frac{\partial E_k(r)}{\partial r_k} \quad (2.87)$$

Ce dernier peut être calculé à partir de la densité électronique  $\rho(r)$ , suivant :

$$E_i(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|^3} (r_i - r'_i) d^3r' \quad (2.88)$$

Le gradient champ électrique est alors donné par :

$$G_{ij}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|^3} \left[ \delta_{ij} - 3 \frac{(r_i - r'_i)(r_j - r'_j)}{|r - r'|^2} \right] d^3r' \quad (3.89)$$

$G_{ij}(r)$  peut être décomposé linéairement en trois termes :

$$G_{ij}(r) = G_{ij}^c(r) + \tilde{G}_{ij}^v(r) + G_{ij}^o(r) \quad (2.90)$$

Dans le cadre des pseudo-potentiels à normes conservées [54], cette approche a démontré l'efficacité dans le calcul des paramètres de gradient de champ électrique pour les noyaux des trois premières périodes.

### II-3-4 Opérateur GIPAW ou comment résoudre l'invariance de jauge dans les systèmes périodiques

Pour calculer les observables associées à l'opérateur densité de courant  $J$  par la méthode PAW, il faut s'assurer que le pseudo-opérateur PAW  $\tilde{J}$  est invariant par rapport à une translation. La solution proposée par Pickard et Mauri, qui présente des similitudes avec la méthode GIAO, repose sur l'introduction d'un facteur de phase appliquée à l'opérateur PAW  $T$  dépendant du champ magnétique. L'opérateur GIPAW (gauge including projector augmented wave)  $T_B$  s'exprime par :

$$T_B = 1 + \sum_{R,n} \zeta [|\Phi_{R,n} - |\tilde{\Phi}_{R,n}\rangle\rangle] \langle \beta_{R,n} | \zeta_R^\dagger \quad (2.91)$$

avec

$$\zeta_R = \exp\left(\frac{i}{c} A_R \cdot r\right) \quad (2.92)$$

exprimé en u.a

$T_B$  permet, à partir de la pseudo-fonction d'onde GIPAW  $|\tilde{\Psi}\rangle$  de retrouver les fonctions d'onde tous électrons  $|\Psi\rangle$  par :  $|\Psi\rangle = T_B |\tilde{\Psi}\rangle$ .

Le pseudo opérateur GIPAW  $\tilde{O} = T_B^\dagger O T_B$  est donné par la relation suivante :

$$\tilde{O} = O + \sum_{R,n,m} \zeta_R |\beta_{R,n}\rangle \left[ \langle \Phi_{R,n} | \zeta_R^\dagger O \zeta_R | \tilde{\Phi}_{R,m}\rangle - \langle \tilde{\Phi}_{R,n} | \zeta_R^\dagger O \zeta_R | \beta_{R,m}\rangle \right] \langle \zeta_R^\dagger | \quad (2.93)$$

A partir de cet opérateur, il est possible de dériver l'hamiltonien GIPAW du système ainsi que son analogue dépendant du champ magnétique. Pour ce dernier, le résultat est le suivant :

$$\begin{aligned} \bar{h}_B = & \frac{1}{2}\rho^2 + V^{loc}(r) + \sum_R \zeta_R V_R^{NL} \zeta_R^\dagger + \frac{1}{2c} L \cdot B + \frac{1}{8c^2} (B \cdot R)^2 \\ & + \sum_{R,n,m} \zeta_R (\beta_{n,m}^1 + \beta_{n,m}^2) \zeta_R^\dagger \end{aligned} \quad (3.94)$$

avec

$$\beta_{n,m}^1 = \frac{1}{2c} B |\beta_{R,n}\rangle [\langle \Phi_{R,n} | L_R | \Phi_{R,n} \rangle - \langle \tilde{\Phi}_{R,n} | L_R | \tilde{\Phi}_{R,m} \rangle] \langle \beta_{R,m} | \quad (3.95)$$

$$\beta_{n,m}^2 = \frac{1}{2c} B |\beta_{R,n}\rangle [\langle \Phi_{R,n} | B \cdot (r - R)^2 | \Phi_{R,m} \rangle - \langle \tilde{\Phi}_{R,n} | B \cdot (r - R)^2 | \tilde{\Phi}_{R,m} \rangle] \langle \beta_{R,m} | \quad (2.96)$$

L'hamiltonien PAW peut être retrouvé à partir de l'hamiltonien GIPAW  $\bar{h}_B$ , en posant  $B = 0$  [55]. Le couplage entre le moment orbitalaire  $L = r \times p$  et le champ magnétique  $B$ , au même titre que le vecteur potentiel du champ magnétique  $A$ , est représenté par deux opérateurs. Dans le cadre de l'approche pseudo-potential à norme conservée où  $\langle \Phi_{R,n} | \Phi_{R,m} \rangle - \langle \tilde{\Phi}_{R,n} | \tilde{\Phi}_{R,m} \rangle$ .

L'équation (2.94) peut être simplifiée en remarquant que  $\beta^1$  et  $\beta^2$  tendent vers 0. Cette simplification n'est plus valable. Ceci implique une complexification du formalisme présenté dans la référence. Les travaux de Yates et al ont permis d'adapter et d'implémenter l'approche de Vanderbilt dans la théorie GIPAW

### II-3-5 Densité de courant induite GIPAW

L'opérateur de densité de courant GIPAW  $\bar{J}$  peut s'écrire :

$$\bar{J}(r') = -\frac{1}{2} \{p, |r'\rangle\langle r'|\} - \frac{1}{c} A(r') |r'\rangle\langle r'| + \sum_R \zeta_R(r) (\Delta J_R^p(r') + \Delta J_R^d(r')) \zeta_R^\dagger(r) \quad (2.97)$$

avec

$$\Delta J_R^p(r') = \frac{1}{2} \sum_{n,m} \sum_{R,n,m} |\beta_{R,n}\rangle [\langle \Phi_{R,n} | \{p, |r'\rangle\langle r'|\} | \Phi_{R,m} \rangle - \langle \tilde{\Phi}_{R,n} | r' \rangle \langle r' | \tilde{\Phi}_{R,m} \rangle] \langle \beta_{R,m} | \quad (2.98)$$

$$\Delta J_R^d(r') = \frac{B \cdot (r' - R)}{2c} \sum_{n,m} \sum_{R,n,m} |\beta_{R,n}\rangle [\langle \Phi_{R,n} | r' \rangle \langle r' | \Phi_{R,m} \rangle - \langle \tilde{\Phi}_{R,n} | r' \rangle \langle r' | \tilde{\Phi}_{R,m} \rangle] \langle \beta_{R,m} | \quad (2.99)$$

L'utilisation d'une approche pseudo-potentielle conventionnelle conduirait à supprimer ces deux opérateurs associés aux corrections de l'expression de  $\bar{J}$  dans  $\Omega_R$ . A partir de la théorie des perturbations appliquée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional perturbation theory, DFPT) [55], l'expression de la densité de courant induite, au premier ordre des perturbations GIPAW, est donnée par :

$$j^{(1)} = 2 \sum_0 \left[ \langle \bar{\Psi}_0^{(1)} | \bar{J}^{(0)} | \bar{\Psi}_0^{(0)} \rangle + \langle \bar{\Psi}_0^{(0)} | \bar{J}^{(0)} | \bar{\Psi}_0^{(1)} \rangle + \langle \bar{\Psi}_0^{(0)} | \bar{J}^{(1)} | \bar{\Psi}_0^{(0)} \rangle \right] \quad (2.100)$$

### II-3-6 Densité de courant induite développée au premier ordre GIPAW

Dans le cadre de la méthode GIPAW construite sur l'approximation pseudo-potentiel ultra-doux développée par Yates et al, l'équation aux valeurs propres généralisée est ré-exprimée suivant :

$$\bar{h} | \bar{\Psi}_n^{(0)} \rangle = \epsilon_n \bar{S} | \bar{\Psi}_n^{(0)} \rangle \quad (2.101)$$

Où  $S = 1 + \sum_R S_R$

L'équation de Sternheimer s'écrit alors :

$$(\bar{h} - \epsilon_n \bar{S}) | \bar{\Psi}_n^{(1)} \rangle = -(\bar{h} - \epsilon_n \bar{S})^{(1)} | \bar{\Psi}_n^{(0)} \rangle \quad (2.103)$$

où l'hamiltonien perturbé au premier ordre  $\bar{h}^{(1)}$  est donné par

$$\bar{h}^{(1)} = \frac{1}{2c} \left( L + \frac{1}{i} \sum_R R. [r, V_R^{NL}] + \sum_R L_R S_R \right). B \quad (2.104)$$

$[r, V_R^{NL}]$  représente le commutateur associé à l'opérateur position  $r$  et la partie non-locale du potentiel  $V_R^{NL}$ ;  $S_R$  traduit l'action de l'opérateur de recouvrement dans  $\Omega_R$ .  $\bar{S}^{(1)}$  est relié à la variation au premier ordre de  $\bar{S}$  par rapport à  $B$  [56], et s'écrit :

$$\bar{S}^{(1)} = \frac{1}{2c} \sum_R R. \frac{1}{i} [r, S_R]. B \quad (2.105)$$

Formellement, la fonction d'onde perturbée au premier ordre est donnée par :

$$| \bar{\Psi}_n^{(1)} \rangle = g(\epsilon_n) (\bar{h}^{(1)} - \epsilon_n) \bar{S}^{(1)} | \bar{\Psi}_n^{(0)} \rangle \quad (2.106)$$

Où  $g(\epsilon_n)$  décrit l'opérateur de Green :

$$g(\epsilon_n) = \sum_e \frac{|\bar{\Psi}_e^{(0)} \rangle \langle \bar{\Psi}_e^{(0)}|}{\epsilon_n - \epsilon_e} \quad (2.107)$$

A partir des expressions de et données dans la référence, la densité de courant induite au premier ordre décrite dans l'équation 2.110 peut être décomposée sur la somme de trois contributions, selon :

$$j^{(1)}(r') = j_{bare}^{(1)}(r') + j_{\Delta p}^{(1)} + j_{\Delta d}^{(1)}(r') \quad (2.108)$$

Dans le formalisme ultra-doux, les contributions sont données par :

$$j_{bare}^{(1)} = 2 \sum_0 R \left[ \langle \bar{\Psi}_0^{(0)} | \{p, |r \rangle \langle r| \} | \bar{\Psi}_0^{(1)} \rangle \right] - \frac{1}{2c} \rho^{ps}(r') B \cdot r' - 2 \sum_{\infty'} \langle \bar{\Psi}_0^{(0)} | \{p, |r \rangle \langle r| \} | \bar{\Psi}_{0'}^{(1)} \rangle \langle \bar{\Psi}_{0'}^{(0)} | \bar{S}^{(1)} | \bar{\Psi}_0^{(0)} \rangle \quad (2.109)$$

La correction paramagnétique faisant intervenir l'opérateur défini dans la relation 3.99, est donnée par :

$$j_{\Delta p}^{(1)}(r') = \sum_{R',0} 4R \left[ \langle \bar{\Psi}_0^{(0)} | \Delta J_{R'}^p(r') | \bar{\Psi}_0^{(1)} \rangle \right] + 2 \langle \bar{\Psi}_0^{(0)} | \frac{1}{i2c} [B \cdot R' \cdot r, \Delta J_{R'}^p(r')] | \bar{\Psi}_0^{(0)} \rangle - 2 \sum_{\infty'} \langle \bar{\Psi}_0^{(0)} | \Delta J_{R'}^p(r') | \bar{\Psi}_{0'}^{(1)} \rangle \langle \bar{\Psi}_{0'}^{(0)} | \bar{S}^{(1)} | \bar{\Psi}_0^{(0)} \rangle \quad (2.110)$$

La correction diamagnétique quant à elle s'écrit :

$$j_{\Delta d}^{(1)}(r') = 2 \sum_{R,0} \langle \bar{\Psi}_0^{(0)} | \Delta J_R^d(r') | \bar{\Psi}_0^{(0)} \rangle \quad (2.111)$$

Le calcul de la densité de courant induite à partir des équations présentées précédemment peut faire l'objet de plusieurs remarques :

- ◆ Il faut s'assurer que les trois termes constituant  $j^{(1)}$  soient bien invariants un à un par rapport à une translation du système.
- ◆ L'origine de jauge est placée sur le site atomique ( $r_0 = 0$ ) de manière à simplifier le calcul et surtout à diminuer l'influence de l'interaction entre les états de valence et les états de cœur.
- ◆ Il existe deux possibilités pour calculer la densité de courant induite, l'approche moléculaire étant moins coûteuse en temps de calcul. Durant notre étude, nous avons néanmoins noté que les résultats obtenus par les deux approches présentaient des différences notables.

### II-3-7 Application au calcul du tenseur d'écran électronique

Pour un noyau K situé en  $R_K$ ,  $B_{in}^{(1)}(R_K)$  s'écrit :

$$B_{in}^{(1)}(R_K) = B_{core}(R_K) + B_{bare}^{(1)}(R_K) + B_{\Delta p}^{(1)}(R_K) + B_{\Delta d}^{(1)}(R_K) \quad (2.112)$$

Dans le formalisme PAW et a fortiori GIPAW, l'interaction entre les états de cœur et de valence est négligée. Dans l'équation (2.112),  $B_{core}$  représente la contribution purement diamagnétique associée aux états de cœur considérés comme étant de symétrie sphérique. Dans cette approximation la formulation de Lamb peut être employée pour le calcul de  $B_{core}$ . Les contributions  $B_{bare}^{(1)}$ ,  $B_{\Delta p}^{(1)}$  et  $B_{\Delta d}^{(1)}$  sont reliées aux termes de la densité de courant induite donnée dans la relation (2.108).

Dans cette approximation la formulation de Lamb peut être employée pour le calcul de . L'application de la méthode GIPAW pour le calcul de tenseur d'écran électronique est pour l'instant réalisée moyennant certaines approximations. Finalement, le tenseur d'écran électronique peut être décomposé selon

$$\vec{\sigma}(R_K) = \vec{\sigma}_{core} + \vec{\sigma}_{bare}^{G \neq 0} + \vec{\sigma}_{bare}^{G=0} + \vec{\sigma}_{\Delta p} + \vec{\sigma}_{\Delta d} \quad (2.113)$$

où  $\vec{\sigma}_{core}$  est un tenseur diagonal relié à la contribution rigide de cœur ;  $\vec{\sigma}_{bare}^{G \neq 0}$  et  $\vec{\sigma}_{bare}^{G=0}$  décrivent les composantes de  $\vec{\sigma}_{bare}$  calculées respectivement à partir de et de la susceptibilité macroscopique X, sont associées aux corrections paramagnétiques et diamagnétique GIPAW dans R.

L'introduction du pseudo-potential ultra-doux dans le formalisme GIPAW (USPP-GIPAW) a permis de réduire considérablement l'énergie de coupure utilisée, tout en conservant une précision identique à celle obtenue avec l'approche NCPP-GIPAW.

Finalement, le calcul par une approche DFT-GIPAW des paramètres de déplacement chimique RMN des éléments 4d doit être réalisé avec précaution. L'objectif est de conjuguer au mieux la précision des résultats avec les ressources de calcul utilisées. Il faut s'intéresser plus particulièrement :

- ◆ Au type de pseudo-potential,
- ◆ Au choix des états de valence,
- ◆ À l'influence de la multi-projection

## Références bibliographiques

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [3] E. Schrödinger, "SCHRÖDINGER 1926E," *Annalen der Physik*, vol. 81, p. 109, 1926.
- [4] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [5] M. Pepper and B. E. Bursten, "The electronic structure of actinide-containing molecules: a challenge to applied quantum chemistry," *Chemical Reviews*, vol. 91, pp. 719-741, 1991.
- [6] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [7] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [8] J. C. Slater, "Note on Hartree's method," *Physical Review*, vol. 35, p. 210, 1930.
- [9] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, pp. 542-548.
- [10] E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente," *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, pp. 73-79, 1928.
- [11] P. A. M. Dirac, "A theory of electrons and protons," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character*, vol. 126, pp. 360-365, 1930.
- [12] J. C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," *Physical review*, vol. 81, p. 385, 1951.
- [13] R. Gaspar, "Über eine approximation des Hartree-Fockschen potentials durch eine universelle potentialfunktion," *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*, vol. 3, pp. 263-286, 1954.
- [14] N. Ashcroft and N. Mermin, "Solid State Physics (Saunders College, Philadelphia)," *Google Scholar*, p. 404, 1976.
- [15] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical review B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [16] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and a. J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of modern physics*, vol. 64, p. 1045, 1992.
- [17] J. C. Slater, "The theory of complex spectra," *Physical Review*, vol. 34, p. 1293, 1929.
- [18] J. C. Slater, "Molecular energy levels and valence bonds," *Physical Review*, vol. 38, p. 1109, 1931.
- [19] W. Kohn and L. Sham, "H0 r (OH) 0.958 0.969 0011 0976 00118 0007 Phys," *Rev*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [20] R. Parr and W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules Clarendon," ed: Oxford, 1989.
- [21] T. Ziegler, "Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics," *Chemical Reviews*, vol. 91, pp. 651-667, 1991.
- [22] T. Ziegler, "Density functional theory as a practical tool in studies of organometallic energetics and kinetics. Beating the heavy metal blues with DFT," *Can. J. Chem*, vol. 73, pp. 743-761, 1995.

- [23] J. K. Labanowski and J. Andzelm, "Density functional methods in chemistry," in *Ohio Supercomputer Center Workshop on Theory and Applications of Density Functional Theory in Chemistry (1990: Columbus, Ohio)*, 1991.
- [24] B. B. Laird, R. B. Ross, and T. Ziegler, *Chemical applications of density-functional theory* vol. 629: ACS Publications, 1996.
- [25] M. Kaupp, V. G. Malkin, O. L. Malkina, and D. R. Salahub, "Calculation of ligand NMR chemical shifts in transition-metal complexes using ab initio effective-core potentials and density functional theory," *Chemical physics letters*, vol. 235, pp. 382-388, 1995.
- [26] P. Pyykko, "Relativistic effects in structural chemistry," *Chemical Reviews*, vol. 88, pp. 563-594, 1988.
- [27] S. Wilson, I. Grant, and B. Gyorffy, *The effects of relativity in atoms, molecules, and the solid state*: Springer, 1991.
- [28] J. Snijders, E. Baerends, and P. Ros, "A perturbation theory approach to relativistic calculations: II. Molecules," *Molecular Physics*, vol. 38, pp. 1909-1929, 1979.
- [29] K. S. Pitzer, "Relativistic calculations of dissociation energies and related properties," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 25, pp. 131-148, 1984.
- [30] W. Kohn and L. Sham, "doi: 10.1103/PhysRev. 140. A1133," *Phys. Rev. A*, vol. 140, p. 113, 1965.
- [31] R. Car and M. Parrinello, "Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory," *Physical review letters*, vol. 55, p. 2471, 1985.
- [32] W. C. Ermler, R. B. Ross, and P. A. Christiansen, "Spin-orbit coupling and other relativistic effects in atoms and molecules," in *Advances in quantum chemistry*. vol. 19, ed: Elsevier, 1988, pp. 139-182.
- [33] E. Baerends, D. Ellis, and P. Ros, "Self-consistent molecular Hartree—Fock—Slater calculations I. The computational procedure," *Chemical Physics*, vol. 2, pp. 41-51, 1973.
- [34] E. J. Baerends and P. Ros, "Self-consistent molecular Hartree—Fock—Slater calculations II. The effect of exchange scaling in some small molecules," *Chemical Physics*, vol. 2, pp. 52-59, 1973.
- [35] T. Ziegler, E. J. Baerends, J. G. Snijders, W. Ravenek, and V. Tschinke, "Calculation of bond energies in compounds of heavy elements by a quasi-relativistic approach," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, pp. 3050-3056, 1989.
- [36] P. A. M. Dirac, "The quantum theory of the electron," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 117, pp. 610-624, 1928.
- [37] W. Pauli, "Über Gasentartung und Paramagnetismus," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, vol. 41, pp. 81-102, 1927.
- [38] L. L. Foldy and S. A. Wouthuysen, "On the Dirac theory of spin 1/2 particles and its non-relativistic limit," *Physical Review*, vol. 78, p. 29, 1950.
- [39] A. Bérces and T. Ziegler, "Effect of the reference geometry and the exchange correlation functional on the vibrational frequencies calculated by density functional methods. the examples of benzene and nickel, chromium, and iron carbonyls," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, pp. 11417-11423, 1995.
- [40] A. Bérces, R. M. Dickson, L. Fan, H. Jacobsen, D. Swerhone, and T. Ziegler, "An implementation of the coupled perturbed Kohn-Sham equations: perturbation due to nuclear displacements," *Computer Physics Communications*, vol. 100, pp. 247-262, 1997.
- [41] G. Schreckenbach and T. Ziegler, "Calculation of NMR shielding tensors based on density functional theory and a scalar relativistic Pauli-type Hamiltonian. The

- application to transition metal complexes," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 61, pp. 899-918, 1997.
- [42] P. E. Blöchl, J. Kästner, and C. J. Först, "Electronic structure methods: Augmented waves, pseudopotentials and the projector augmented wave method," in *Handbook of Materials Modeling*, ed: Springer, 2005, pp. 93-119.
- [43] J. Snijders and E. Baerends, "A perturbation theory approach to relativistic calculations: I. Atoms," *Molecular Physics*, vol. 36, pp. 1789-1804, 1978.
- [44] T. Ziegler, J. Snijders, and E. Baerends, "Relativistic effects on bonding," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 74, pp. 1271-1284, 1981.
- [45] W. T. Klooster, L. Brammer, C. J. Schaverien, and P. H. Budzelaar, "C–H Bonds Are Not Elongated by Coordination to Lanthanide Metals: Single-Crystal Neutron Diffraction Structures of (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) Y (OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>tBu<sub>2</sub>) CH (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> at 20 K and (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) La {CH (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> at 15 K," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, pp. 1381-1382, 1999.
- [46] W. Kutzelnigg, "Perturbation theory of relativistic corrections," *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 15, pp. 27-50, 1990.
- [47] A. Farazdel and V. H. Smith Jr, "Invalidity of the ubiquitous mass-velocity operator in quasirelativistic theories," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 29, pp. 311-314, 1986.
- [48] J. Li, G. Schreckenbach, and T. Ziegler, "First bond dissociation energy of M (CO)<sub>6</sub> (M= Cr, Mo, W) revisited: the performance of density functional theory and the influence of relativistic effects," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, pp. 4838-4841, 1994.
- [49] J. Li, G. Schreckenbach, and T. Ziegler, "A reassessment of the first metal-carbonyl dissociation energy in M (CO)<sub>4</sub> (M= Ni, Pd, Pt), M (CO)<sub>5</sub> (M= Fe, Ru, Os), and M (CO)<sub>6</sub> (M= Cr, Mo, W) by a quasirelativistic density functional method," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, pp. 486-494, 1995.
- [50] J. Li, G. Schreckenbach, and T. Ziegler, "Relativistic Effects on Metal-Ligand Bond Strengths in π-Complexes: Quasi-Relativistic Density Functional Study of M (PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (M= Ni, Pd, Pt; X<sub>2</sub>= O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) and M (CO)<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(M= Fe, Ru, Os)," *Inorganic Chemistry*, vol. 34, pp. 3245-3252, 1995.
- [51] G. Schreckenbach, T. Ziegler, and J. Li, "The implementation of analytical energy gradients based on a quasi-relativistic density functional method: The application to metal carbonyls," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 56, pp. 477-488, 1995.
- [52] F. M. Bickelhaupt, N. M. Nibbering, E. M. Van Wezenbeek, and E. J. Baerends, "Central bond in the three CN. cntdot. dimers NC-CN, CN-CN and CN-NC: electron pair bonding and Pauli repulsion effects," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, pp. 4864-4873, 1992.
- [53] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 49, p. 16223, 1994.
- [54] M. Profeta, "Prédictions des paramètres RMN 17O dans les solides cristallins et amorphes par la théorie de la fonctionnelle de la densité," Paris 6, 2003.
- [55] X. Gonze, "Adiabatic density-functional perturbation theory," *Physical Review A*, vol. 52, p. 1096, 1995.
- [56] J. R. Yates, C. J. Pickard, M. C. Payne, and F. Mauri, "Relativistic nuclear magnetic resonance chemical shifts of heavy nuclei with pseudopotentials and the zeroth-order regular approximation," *The Journal of chemical physics*, vol. 118, pp. 5746-5753, 2003.

*Deuxième Partie*

*RÉSULTATS*

*§*

*DISCUSSIONS*

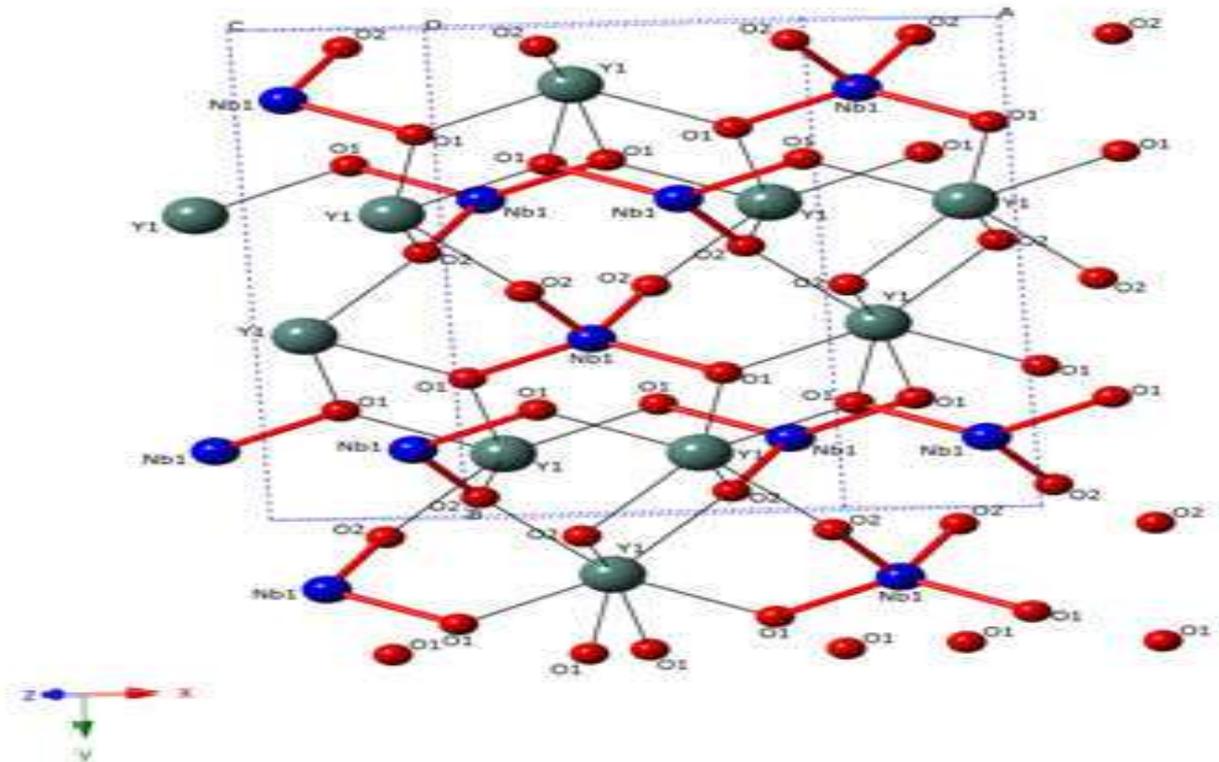


*Troisième chapitre*

*Calcul des Paramètres*

*$\text{RMN}^{93}\text{Nb}$  dans des*

*Niobates de l'État Solide*



### III-1 INTRODUCTION

Les éléments chimiques du groupe V du tableau périodique avaient attiré une attention croissante en raison des attributs uniques et flexibles exposés par les propriétés de coordination du niobium iono-covalentes, qui sont plus prononcées que ses homologues de même groupe comme le vanadium et le tantale [1-7].

La littérature mentionne que l'introduction du  $\text{Nb}^{\text{V}}$  seulement au niveau dopant contribue de manière significative à l'activité catalytique, la stabilité et la sélectivité des matériaux fonctionnels tels que: catalyseurs (et leur supports), microporeux et mésoporeux, systèmes d'échange d'ions [3, 4, 8, 9] et des propriétés favorables, surtout dans les régimes à faible pH qui ont été exposés par les oxydes de niobium hydraté ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) et les phosphates de niobium, des oxydes du niobium (V) et les oxydes mixtes [2, 4, 10, 11].

En outre, la progression de la fabrication de verre par exemple a été associée avec la constitution de réseaux  $\text{Nb}^{\text{V}}$  en oxyde. Le niobium est un élément chimique important qui trouve de nombreuses applications pratiques en électronique et en catalyse.

Au cours des deux dernières décennies, les relaxeurs ferroélectriques des dispositifs à base d'oxydes de plomb / niobium ont été soumis à des développements intensifs en raison de leur comportement physique inhabituel et propriétés électromécaniques extraordinaires. Dans le domaine de catalyse hétérogène, le niobium a été utilisé dans les catalyseurs de formulations depuis le début des années 1970. A ce jour de nombreux catalyseurs à base de matériaux de niobium ont été identifiés et adaptés dans l'industrie chimique.

Des systèmes de verre ternaire comme  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaPO}_3/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ont été étudiés [12, 13] et théoriquement modélisés [14, 15] pour comprendre la raison pour laquelle les graphes optiques qui sont non linéaires sont obtenus à partir de ces matériaux transparents. D'autre part, des verres de niobiophosphate qui ont des propriétés améliorées de façon plus classiques analogues à celle du phosphate, en particulier pour la présence des éléments des terres rares ciblant les applications optiques [16, 17], les lanthanides et les actinides dans des scénarios nucléaires dans l'immobilisation des déchets [18].

Malgré que des  $\text{Nb}^{\text{V}}$  manifeste dans la spécialisation et la fonction de ce large éventail de matériaux, la spectroscopie RMN  $^{93}\text{Nb}$  à l'état solide n'a pas été une méthode de caractérisation de premier plan, avec seulement un nombre limité d'études ayant signalé l'utilisation de  $^{93}\text{Nb}$  statique (échantillons fixes) et l'angle magique de filage (MAS) pour que la méthode RMN complète d'autres techniques de caractérisation [18-32].

Des efforts sont en cours pour améliorer les propriétés catalytiques de nombreux systèmes à base de niobium, qu'il s'agisse de composés ou de complexes de niobium

individuels, d'oxydes en vrac mixtes, de supports d'oxydes ou de phases d'oxydes de niobium à support de surface. Dans certaines applications, le niobium est le principal composant catalytiquement actif, tandis que dans d'autres, le niobium joue un rôle de promoteur. Le niobium est connu pour sa chimie riche et variée, il peut former des composés chimiques avec de nombreux éléments dans le système périodique une variété de phases d'oxydes, il peut souvent se former avec des structures complexes.

En 2010 John Hanaet Al a démontré que les données d'interaction RMN du  $^{93}\text{Nb}$  de haute précision peuvent être élucidées sous forme de spectres en ligne statique acquise d'une grande suite de niobates. Contrairement aux affirmations antérieures au sujet de l'incapacité à détecter les contributions CSA  $\text{Nb}^{\text{V}}$  dans presque tous les environnements oxo [27, 33], cette étude a souligné qu'une approche approfondie de  $B_0$  variable mesure sans ambiguïté la présence de quadripolaire et de contributions de la CSA de données généraux de  $^{93}\text{Nb}$ . Ces données révèlent que le tenseur de dégradé du champ électrique  $^{93}\text{Nb}$  est une mesure particulièrement sensible des environnements immédiates et étendues des positions  $\text{Nb}^{\text{V}}$ , avec des valeurs de  $C_Q$  0 à  $>80$  MHz mesuré. De même, les valeurs de  $\delta_{iso}$  ( $\sim 250$  ppm) et les valeurs  $\Omega$  (de 0 à  $\sim 800$  ppm) caractéristique de ces systèmes de niobate sont sensibles à disposition structurelle. Toutefois, leur rationalisation systématique de la Nb-O bond angles et distances définissant la  $\text{Nb}^{\text{V}}$  immédiate environnement oxo est compliquée par les influences longer-range généralement impliquant des autres éléments lourds comprenant la structure. Il a également été établi dans cette étude que les meilleures méthodes globales d'analyse pour les paramètres d'interaction RMN du  $^{93}\text{Nb}$  générés ici sont les approches informatiques WIEN2k et NMR-CASTEP DFT, qui compte pour les symétries - gamme court et long, les périodicités et les caractéristiques de l'interaction-potential pour tous les éléments et en particulier, les éléments lourds. Même s'il existe des différences fondamentales entre l'implémentation des méthodologies WIEN2k et NMR-CASTEP, ils montrent une cohérence remarquable dans le calcul des paramètres quadripolaire  $C_Q$  et  $\eta_Q$ , et ils montrent très bonnes corrélations avec les données de  $C_Q$  expérimentalement déduites. En comparaison, la qualité de cette corrélation est réduite lorsque les valeurs expérimentales et calculées de  $\eta_Q$  sont évalués. Malgré l'absence de calculs de déplacement chimique du RMN-CASTEP entièrement relativistes, excellentes corrélations avec des entités telles que le produit chimique  $\Omega$  ou déplacement chimiques anisotropique  $\Delta\delta$  sont facilitées par leur dépendance les différences entre les éléments tensorial de déplacement chimique.

En 2013 Lapina et al. , a été possible de confirmer la tendance générale entre la valeur du décalage isotrope de RMN à  $^{93}\text{Nb}$  et le nombre de coordination du niobium dans les polyèdres à  $\text{NbO}_x$  suggérés pour la première fois [33]. Il semble exister une corrélation supplémentaire entre l'anisotropie de décalage chimique de la RMN à  $^{93}\text{Nb}$  et l'environnement de coordination du niobium; ainsi, la durée de protection chimique a tendance à augmenter avec la coordination. Il est utile de connaître ces tendances générales lors de l'étude de systèmes catalytiques à oxyde de niobium à plusieurs composants et souvent amorphes.

Au cours de ce travail, il est apparu clairement que les résultats informatiques de GIPAW sont souvent bénéfiques pour une interprétation et une analyse correctes des sites complexes de spectres RMN du niobium  $^{93}\text{Nb}$  dans la structure cristalline. Ces résultats de calcul peuvent être pris comme paramètres de départ pour l'analyse des spectres expérimentaux.

À l'exception de certaines structures, les deux investigations informatiques ont été effectuées à l'aide de structures cristallographiques à rayons X. Certains d'entre nous ayant démontré que l'optimisation géométrique des structures cristallines était une condition préalable à la précision des paramètres RMN calculés [34, 35], nous avons étudié l'effet de l'optimisation géométrique sur les paramètres RMN calculés à  $^{93}\text{Nb}$  de douze niobates. L'absence d'une suite adéquate des  $\text{Nb}^V$  composés contenant le modèle et les difficultés à caractériser les systèmes de niobate (soit avec déplacement chimique ou des paramètres quadripolaires) par des calculs *ab-initio* DFT ont rendu la mise en place systématique de  $^{93}\text{Nb}$  techniques de RMN à l'état solide problématique.

### III-2 BUT DES CALCULS RMN

Une étude visait à établir une base précise pour la mesure des paramètres d'interaction RMN du  $^{93}\text{Nb}$  en caractérisant le gradient du champ électrique (EFG) et le déplacement chimique (CS) dans les tenseurs fondamentaux du système de niobate. La façon de limiter et d'élucider chaque interaction RMN tenseur est d'obtenir des données variables sur le champ  $B_0$ . Les logiciels DFT classiques tels que WIEN2k et RMN-CASTEP sont bien adaptés pour la manipulation des structures périodiques présentés par niobates, qui sont utilisés pour le calcul et la prévision des  $^{93}\text{Nb}$  quadripolaire RMN ( $C_Q, \eta_Q$ ) et le déplacement chimique ( $\delta_{iso}, \Omega$  et  $k$ ); des corrélations entre l'expérience et le calcul sera établi [36].

### III-3 LOGICIELS UTILISES

#### III-3-1 WIEN2k

Le progiciel WIEN2k permet d'effectuer des calculs de structure électronique de solides en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Il est basé sur la méthode des ondes planes augmentées ((L) APW) à potentiel plein (linéarisé) + orbitales locales (lo), l'un des schémas les plus précis pour les calculs de structure de bande. WIEN2k est un schéma de tout électron comportant des effets relativistes et présentant de nombreuses caractéristiques

#### III-3-2 RMN-CASTEP 4.3 et 16

CASTEP est un code de premier plan pour calculer les propriétés des matériaux à partir des principes premiers. En utilisant la théorie de la densité fonctionnelle, il peut simuler un large éventail de propriétés de matériaux, notamment l'énergétique, la structure au niveau atomique, les propriétés de vibration, les propriétés de réponse électronique, etc. En particulier, il possède un large éventail de caractéristiques spectroscopiques se liant directement à l'expérience, telles que spectroscopies infrarouges et Raman, spectres de RMN et de niveaux de base. Dans notre travail en a réalisé les calcul avec CASTEP 4.3 et CASTEP 16.

À partir de la fonction d'onde à plusieurs corps, une approximation adiabatique est établie par rapport aux coordonnées nucléaire et électronique (approximation de Born-Oppenheimer). Le code utilise également le théorème de Bloch, qui signifie qu'une fonction d'onde d'un système périodique a un facteur cellule-périodique et un facteur de phase. Le facteur de phase est représenté par une onde plane. D'après l'utilisation du théorème de Bloch, il est idéal d'écrire la fonction d'onde en ondes planes pour le facteur de cellule périodique et le facteur de phase. A partir de là, les fonctions de base sont orthogonales et il est facile d'effectuer une transformation de Fourier d'un espace réel vers un espace réciproque et inversement. Les transformées de Fourier rapides sont utilisées dans tout le code CASTEP, de même que la méthode de sommation d'Ewald pour les énergies de Coulomb. Avec les ondes planes et la minimisation du gradient conjugué, les pseudopotentiels sont essentiels au code CASTEP pour réduire les coûts de calcul liés au calcul. Les pseudopotentiels remplacent le noyau atomique et les électrons centraux par un potentiel numérique effectif.

#### ◆ Comparaison

Le WIEN2k sert à séparer chaque structure périodique en deux régions constituées de sphères atomiques et les régions délimitée par le rayon de muffin-tin ( $R_{\text{MT}}$ ). Cette méthode est capable de générer des tenseurs EFG pour tout élément, mais il n'est pas adapté à des

états excités et ne peut donc être employée pour le calcul des paramètres de CS. RMN-CASTEP est activé par la jauge dans un grand projecteur augmentée (GIPAW), et est subtilement différent parce qu'il utilise les électrons de base d'un calcul d'atome libre et de générer un noyau gelé, avec des interactions entre le noyau et les électrons de valence en utilisant des pseudos potentiels spécifiques à un élément. Par conséquent, il est essentiellement un calcul de valence dans lequel la structure de l'état excité électronique est invoquée, ce qui permet le calcul des paramètres de CS. Les calculs WIEN2k utilisent le GGA (PBE) potentiel de corrélation d'échange avec les réglages standard. D'autres paramètres ont été fixés à l'aide de réglages fins et ultra-fine de l'interface, et ils ont été utilisés pour tester la convergence des paramètres RMN. Les calculs WIEN2k, par défaut, les électrons de base traités d'une manière totalement relativiste et scalaire, les calculs RMN-CASTEP traité les électrons de cœur que d'une manière relativistes scalaires.

Les cif ont été pris à partir de la base de données Cristal structure inorganique (ICSD) avec les codes de collecte pertinentes fournies dans le tableau (3.1).

**Tableau (3.1)** Groupe d'espace et paramètres des niobates.

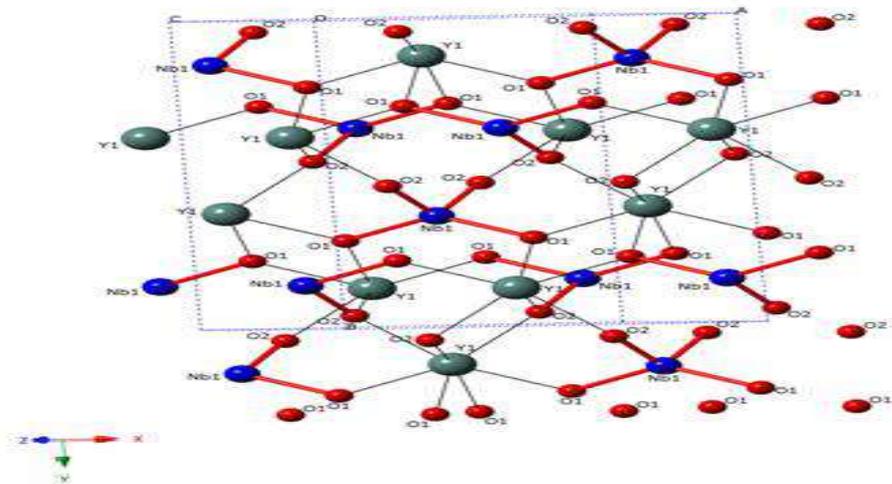
System de Niobate	Code ICSD	Groupe d'espace	Paramètres de maille a,b,c (Å) $\beta$ (°)	Unité de cellule (Å <sup>3</sup> )
<b>Tetra coordonnés</b>				
LaNbO <sub>4</sub>	173632	<i>C2/c</i>	5.562 11.519 5.201 94.06	332.44
YNbO <sub>4</sub>	100176	<i>C2/c</i>	7.64510,999 5.317 138.42	296.76
<b>Hexa coordonnés</b>				
MgNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	85008	<i>Pbcn</i>	14.187 5.700 5.033	407.03
CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	15208	<i>Pbcn</i>	14.926 5.752 5.204	446.79
SnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	163815	<i>C2/c</i>	17.111 4.922 5.594 90.81	471.08
BiNbO <sub>4</sub>	74338	<i>Pnna</i>	5.673 11.714 4.978	330.81
La <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub>	10058	<i>Cmcm</i>	11.167 7.629 7.753	660.50
Mg <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	91748	<i>P-3c1</i>	5.161 5.161 14.028	323.61
CsBiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	162984	<i>Pmc2<sub>1</sub></i>	5.494 5.42111.372	338.78
Cd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	161922	<i>Ima2</i>	7.329 10.366 7.329	556.90
Cd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	75601	<i>Fd-3m</i>	10.37510.375 10.375	1116.77
Sn <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	163817	<i>Fd-3m</i>	10.635 10.635 10.635	1202.85

### III-4 NIOBIUM $^{93}\text{Nb}$

Le niobium est un métal brillant gris, ductile qui prend une couleur bleutée lorsqu'il est exposé à l'air à température ambiante pendant une longue période. Les propriétés chimiques du niobium sont presque identiques à celles du tantale. Il est un élément de transition 4d avec un spin nucléaire  $9/2$ , le quadripolaire est  $Q = -320$  m barn, l'abondance naturelle 100%,  $\omega_0 = 196$  MHz à 18,8 T sa gamme de déplacement chimie s'étend entre -1580 à -350 ppm

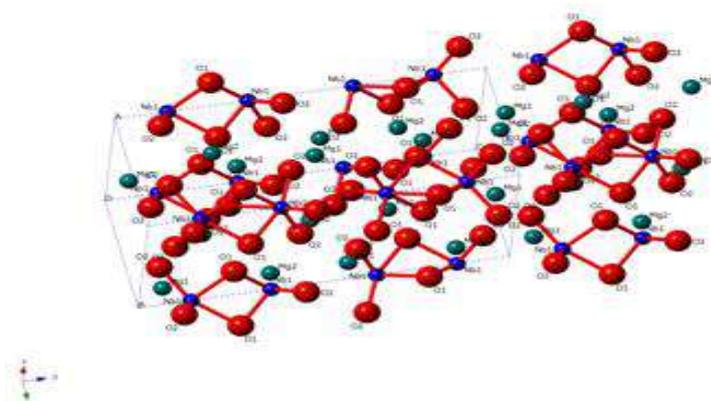
#### III-4-1 Description générale des Niobates:

Nous avons représentés des polyédres du niobates comme :



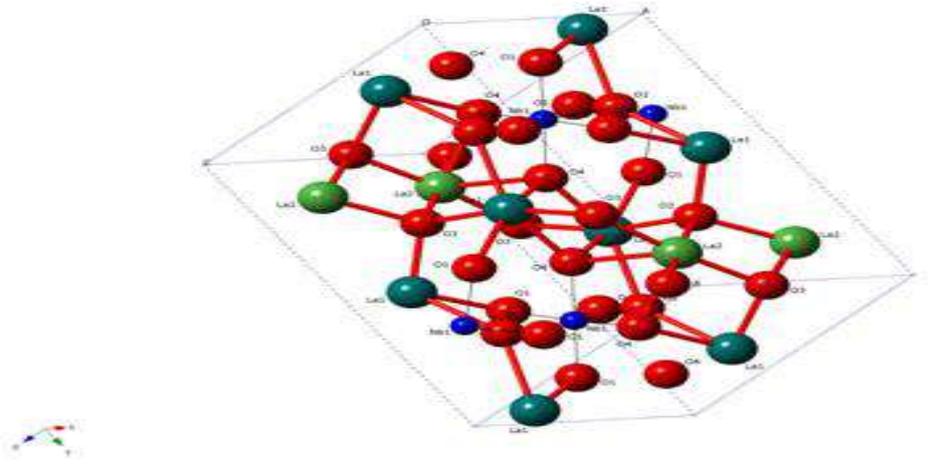
$\text{YNbO}_4$

Distance Nb-O=2,07 Å



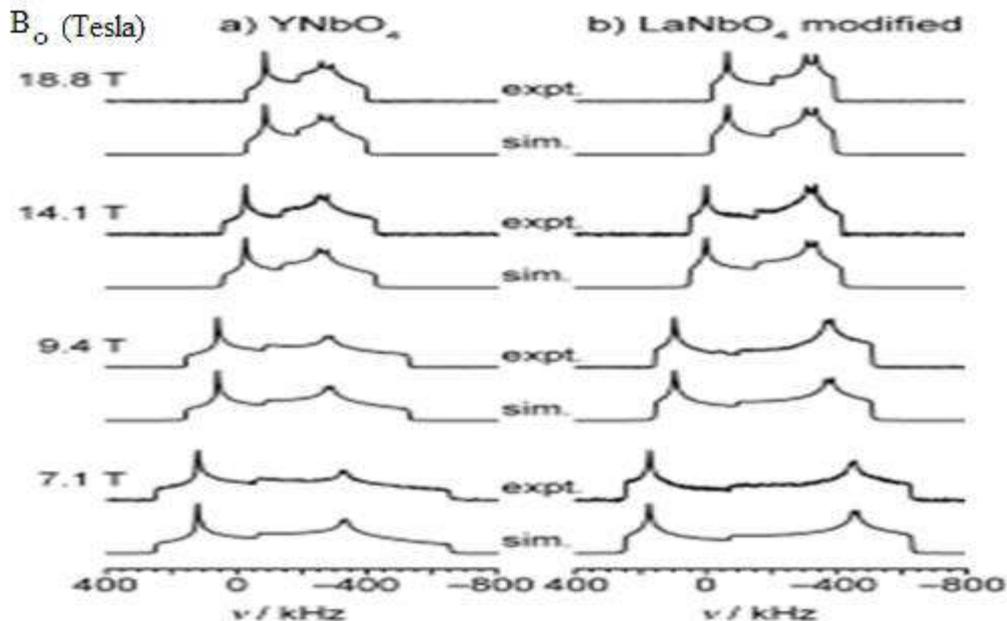
$\text{MgNb}_2\text{O}_6$

Distance Nb-O=1,96 Å



$\text{La}_3\text{NbO}_7$

Distance Nb-O=1,99 Å



*Figure (3.1) : Simulation du  $\text{YNbO}_4$  et  $\text{LaNbO}_4$  d'après John Hanna et al.*

**$\text{YNbO}_4$  et  $\text{LaNbO}_4$ :** appartenant aux métaux des terres rares, adoptent les structures fergusonite et cristallisent respectivement dans les groupes d'espace  $C12/c1$  et  $I12/a1$ . Ils sont parfois considérés comme des pseudo octaèdres car ils représentent des tétraèdres (typique longueurs de liaison de NbO est 1,86 Å) dans une chaîne  $\text{NbO}_4$ , avec deux autres liaisons plus longues des NbO (de 2.4 à 2.5 Å) [37, 38], la symétrie ponctuelle de chaque tétraèdre est déformée favorisant la très large résonances observées du  $^{93}\text{Nb}$  (Figure 5-1 a et b), et l'administration concomitante de grandes valeurs de  $C_Q$  de  $> 80$  MHz (tableau 2). Cela est évident pour  $\text{LaNbO}_4$  où  $C_Q$  est de 16 MHz, ce qui est attribuable à la négligence antérieure

d'un apport considérable CSA du  $^{93}\text{Nb}$  ( $> 400$  ppm). Cette sous-estimation de  $C_Q$  a également introduit une erreur importante dans l'ISO, qui se produit effectivement plus de 200 ppm blindé à partir de valeurs rapportées antérieurement.

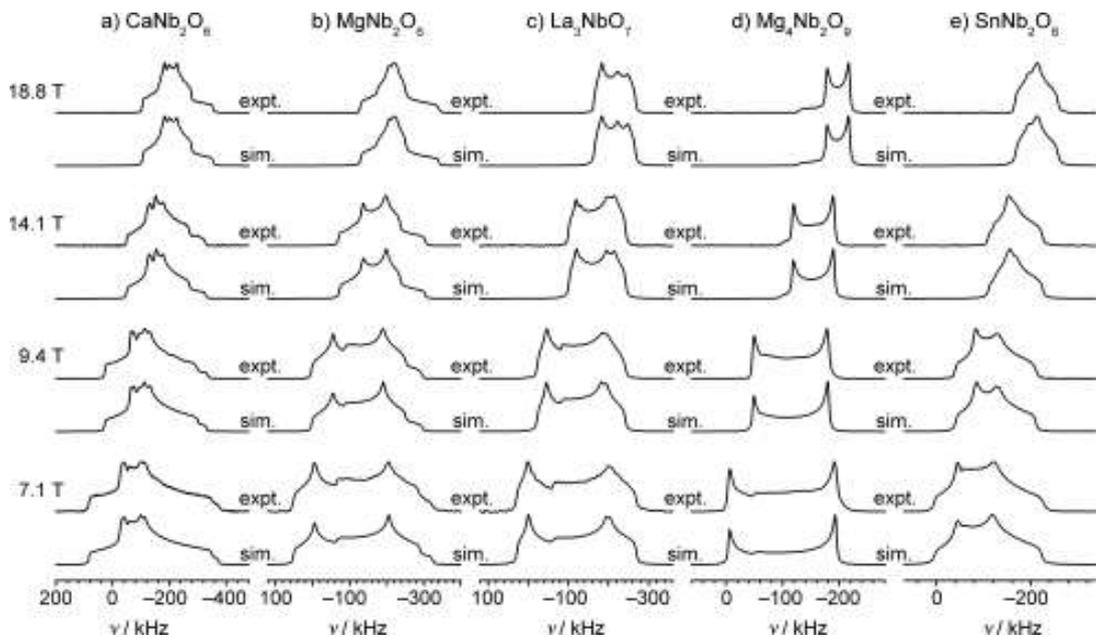
**CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>**: ils possèdent tous une symétrie orthorhombique, les deux premiers cristallisent dans le groupe d'espace Pbcn avec la structure columbite [39] et la dernière cristallise dans le groupe d'espace Pnma avec la structure fluorite [40]. Dans le cas columbite, les octaèdres sont déformées ; la liaison NbO est sensiblement plus long que ses homologues permettant de concrétiser cette coordination Nb<sup>V</sup> être aussi décrit comme pseudo cinq coordonner. Ils présentent tous les deux les mêmes valeurs de  $C_Q > 50$  MHz (50,40 MHz pour CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 53,81 MHz pour MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), avec CSS ( $> 520$  ppm pour chacun). Les déplacements isotropes sont différents pour CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (iso-(975 ± 5) ppm) et MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (iso-(1020 ± 5) ppm), ce qui suggère que le déplacement chimique  $^{93}\text{Nb}$  est sensible aux rayons ioniques et la proximité cations divalents dans cette structure, qui ne sont pas dans les sphères de coordination immédiat

NbO. La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> présente une valeur  $C_Q$  du même ordre de grandeur (50,87 MHz), mais une grande CSS (= 249 ppm) par rapport à ses homologues

**Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>**: possède une symétrie hexagonale et cristallise dans le groupe d'espace P<sub>6</sub>1 avec la structure corindon [27, 33]. La valeur mesurée  $C_Q$  de 45,55 MHz est important. Le déplacement chimique isotrope observée à - (921 ± 5) ppm, ce qui représente le plus élevé des octaèdres niobate.

**SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>**: un système monoclinique avec la structure foordite (groupe d'espace C12/c1) a été déjà étudiée par des d'auteurs qui ont négligé la présence d'un CSS/CSA [27, 28, 33]. Il présente un milieu de gamme  $C_Q$  de 40 MHz

**BiNbO<sub>4</sub>**: un système orthorhombique (groupe d'espace P<sub>nn</sub>a), a fait apparaître de grands changements dans la gamme spectrale s'étendant de 4,7 à 18,8 T de B<sub>0</sub>( Figure 5-2). Les valeurs d'iso-(975 ± 3) ppm et  $C_Q = (21,0 \pm 0,2)$  MHz.



**Figure (3.2) :** Simulation du  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  d'après John Hanna et al.

**$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  et  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ :** ( Figure 3-2 b et c) représentent les deux cas inhabituel dans la mesure des paramètres d'interaction RMN du  $^{93}\text{Nb}$  dans les systèmes de niobate.  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  est un pyroniobate classique avec une structure cubique, qui cristallise dans le groupe d'espace FDM. la figure 3-2 b suggère que les défauts O ne sont qu'un faible pourcentage de la spéciation total O dans cette structure. Son déplacement chimique isotrope d'iso- $(987 \pm 5)$  ppm conforme à la gamme de transfert proposé de Lapina et al pour les systèmes de niobate cubes [27, 33]. Toutefois, il affiche un CSS ( $<10$  ppm) en conjonction avec une valeur de taille moyenne  $C_Q$  de 25 MHz et d'un environnement dicte la symétrie de rotation (tableau 2).

**$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ :** cube système vice-pyrochlore du groupes d'espace  $Fd\bar{3}m$  est caractérisé par des degrés importants de l'occupation partielle de l'oxygène et des positions en métal, soumettant ainsi le site Nb de troubles structuraux importants dans son immédiate et prochaine environnements plus proche voisin [28, 41].

Moins clairement définies des solutions pour l'ISO et de  $C_Q$  sont délimitées par le procédé d'inversion de ces systèmes désordonnés.

### III-4-2 Optimisation géométrique

L'influence de la géométrie sur les calculs de paramètres RMN ayant été démontrée par de nombreuses travaux [42, 43]. On a étudié les effets de l'optimisation sur les distances Nb-O de chaque niobates et sur les paramètres RMN. Pour pouvoir évaluer les changements

de la géométrie à chaque optimisation, on a représenté les valeurs de distances Nb-O et les valeurs calculées de paramètres RMN avec son nuage de point avant et après l'optimisation géométrique et aussi, on a réalisé deux types d'optimisation qui sont :

**III-4-2-1 Optimisation géométrique de positions** : concernant les positions de chaque niobate sans les abscisses et les angles.

**III-4-2-2 Optimisation totale** : sur les paramètres de chaque niobate (les ABC ,Les angles et les positions )

### III-5 CONVENTIONS ET MÉTHODES

Les calculs donnent accès au tenseur de blindage exprimé dans le cadre cristallin. Les trois paramètres de blindage chimique,  $\sigma_{iso}$ ,  $\sigma_{aniso}$  et  $\eta_{\sigma}$ , sont calculés à partir des valeurs propres ( $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zz}$ ) à l'aide des équations suivantes:

$$\sigma_{iso} = \frac{(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})}{3}$$

$$\sigma_{aniso} = (\sigma_{xx} - \sigma_{zz}) \text{ avec } \sigma_{xx} \geq \sigma_{yy} \geq \sigma_{zz}$$

$$\eta_{\sigma} = (\sigma_{yy} - \sigma_{xx}) / (\sigma_{zz} - \sigma_{iso})$$

$\delta_{iso}$  est calculé à partir du blindage isotrope en utilisant la relation définie par E. Papulovskiy et al. [44].

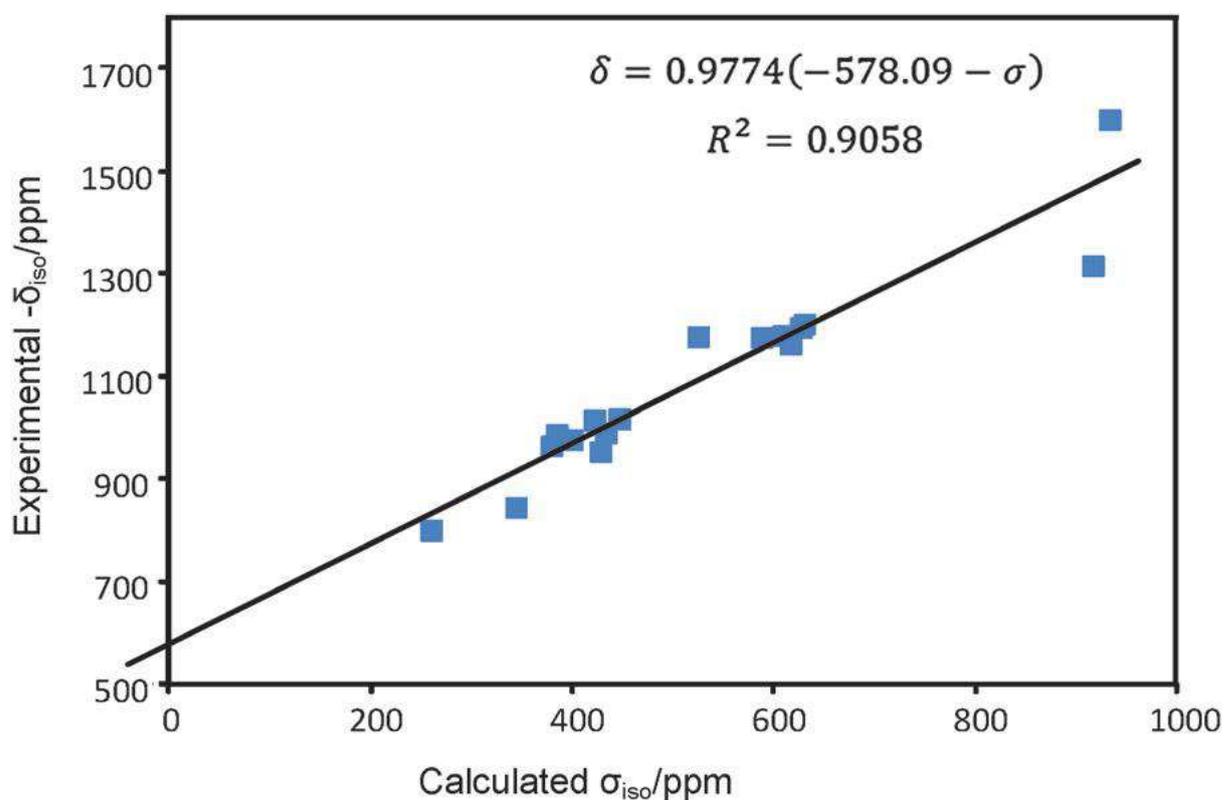
$$\delta_{iso} = 0.9774(-578.09 - \sigma_{iso})$$

Le tenseur EFG est sans trace, c'est-à-dire que ses valeurs propres ( $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$ ) obéissent à  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ . Nous avons utilisé les conventions suivantes pour la constante de couplage quadripolaire  $C_Q$  et le paramètre asymétrique  $\eta_Q$

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

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

avec  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$



**Figure (3.3) :** Corrélation entre les valeurs isotropes calculées par tenseur de blindage chimique  $^{93}\text{Nb}$ ,  $\sigma_{iso}$ , calculées par RMN-CASTEP, et les déplacements chimiques expérimentaux isotropes  $^{93}\text{Nb}$ ,  $\delta_{iso}$ , pour une série de composés de niobium. Les valeurs  $\sigma_{iso}$  calculées montrent une plus grande dispersion pour les niobates ayant une  $C_Q$  plus grande ( $^{93}\text{Nb}$ ).

Les paramètres de RMN à  $^{93}\text{Nb}$  ont été calculés à la fois pour les structures cristallines aux rayons X pour onze composés. Deux de ces composés présentent des sites  $\text{NbO}_4$  coordonnés à quatre ( $\text{LaNbO}_4$  [45],  $\text{YNbO}_4$  [46]), tandis que les autres présentent des sites  $\text{NbO}_6$  coordonnés à six ( $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  [39],  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  [47],  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  [48],  $\text{BiNbO}_4$  [49],  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  [50],  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  [51],  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$  [52],  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , (structures tétraogonales [53] et cubiques [54]), et  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  [55]. Des optimisations de géométrie complètes (paramètres de cellule et positions atomiques) ont été effectuées avec le code CASTEP 4.3 [56] à l'aide de la fonction fonctionnelle PBE [57]. Les paramètres de convergence ont été définis comme étant égaux à  $2 \times 10^{-5}$  eV pour  $dE / \text{ion}$  (paramètre de convergence d'énergie par ion), 20 meV pour  $|F|_{\text{max}}$  (paramètre de convergence de force),  $10^{-3}$  pour  $|dr|_{\text{max}}$  (paramètre de convergence de déplacement), et  $10^{-1}$  GPa pour  $S_{\text{max}}$  (paramètre de convergence des contraintes). Les optimisations ont été effectuées à l'aide de contraintes de symétrie initiales automatiquement

déterminées par CASTEP4.3. La convergence de tous les calculs a été vérifiée en ce qui concerne la coupure d'énergie cinétique de l'ensemble de base des ondes planes (jusqu'à 800 eV) et la grille de points k utilisée pour l'intégration sur la zone de Brillouin (BZ).

Les calculs PAW [58] et GIPAW [59] ont été effectués avec le code CASTEP 4.3 [60] en utilisant le même principe fonctionnel GGA [61]. Un ensemble de calculs de test de convergence avec des valeurs de coupure d'énergie allant de 500 à 900 eV ont été effectués avec des étapes d'environ 200 eV. Il a été prouvé que tous les calculs convergent entre les valeurs EFG et CS avec une énergie de coupure de 700 eV. L'augmentation de l'énergie de coupure à 800 eV a entraîné des variations maximales de 0,01 MHz, 0,01, 1,00 ppm, 0,10 ppm et 0,01 pour  $C_Q$ ,  $\eta_Q$ ,  $\sigma_{iso}$ ,  $\sigma_{aniso}$  et  $\eta_\sigma$ , respectivement. Différentes grilles de points k de Monkhorst – Pack pour chaque composé ont été testées jusqu'à convergence des paramètres de RMN calculés [59]. Tous les USPP ont été générés à l'aide du générateur de PP OTF\_ultra-soft inclus dans CASTEP 4.3 [48].

Les effets relativistes ont été pris en compte pour tous les éléments en utilisant le PP relativiste scalaire.

Les calculs APW + lo ont été effectués à l'aide du code WIEN2k [60, 61] dans le PBE GGA [49] pour les composés suivants:  $\text{BiNbO}_4$ ,  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  et  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 \cdot X$  et les structures cristallines optimisées ont été utilisées pour calculer l'interaction quadrupolaire et paramètres de RMN par déplacement chimique. Les structures optimisées ont été assouplies à l'aide du code CASTEP. Pour tous les composés, la taille des sphères a été déterminée automatiquement. Une valeur  $R_{\min}K_{\max}$  de 7 a été utilisée. La convergence des calculs a été vérifiée pour chaque structure cristallographique avec une valeur  $R_{\min}K_{\max}$  de 8. Tous les calculs ont également été convergés vers le nombre de points k utilisés pour l'intégration BZ.

### III-6 Calcul des tenseurs EFG $^{93}\text{Nb}$ à partir de structures Expérimentale

Les paramètres calculés à la fois pour les structures de rayons X et les structures cristallines optimisées sont présentés dans le tableau (3.2). Les résultats seront présentés dans les trois sections suivantes: distance Nb-O, interaction quadrupolaire et paramètres de déplacement chimique.

**Tableau (3.2)** :  $^{93}\text{Nb}$   $\delta_{aniso}$  (ppm)  $\sigma_{iso}$  (ppm),  $\eta_{\sigma}$ ,  $C_Q$  (MHz),  $\eta_Q$ , valeur moyenne et écart type des distances Nb-O (Å) calculées à l'aide du code CASTEP de rayon X (roman) et structures optimisées (italiques). Les paramètres de RMN  $^{93}\text{Nb}$  calculés à l'aide du code WIEN2k sont indiqués entre parenthèses.

	$\delta_{aniso}$ (ppm)	$\sigma_{iso}$ (ppm)	$\eta_{\sigma}$	$C_Q$ (MHz)	$\eta_Q$	Nb-O dist. (Å)	Nb-O std. dev. (Å)
LaNbO <sub>4</sub>	911	430	0.73	123	0.22	1.851	0.066
	<i>799</i>	<i>134</i>	<i>0.62</i>	<i>54</i>	<i>0.31</i>	<i>1.870</i>	<i>0.003</i>
YNbO <sub>4</sub>	839	250	0.40	72	0.31	1.894	0.057
	<i>905</i>	<i>249</i>	<i>0.52</i>	<i>76</i>	<i>0.41</i>	<i>1.890</i>	<i>0.033</i>
MgNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1000	493	0.28	50	0.27	2.015	0.147
	<i>952</i>	<i>495</i>	<i>0.28</i>	<i>58</i>	<i>0.32</i>	<i>2.034</i>	<i>0.168</i>
CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1033	498	0.59	40	0.78	2.016	0.172
	<i>913</i>	<i>415</i>	<i>0.29</i>	<i>67</i>	<i>0.31</i>	<i>2.053</i>	<i>0.208</i>
SnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	948	217	0.72	33	0.83	2.014	0.117
	<i>940</i>	<i>230</i>	<i>0.64</i>	<i>41</i>	<i>0.34</i>	<i>2.012</i>	<i>0.160</i>
				21			
BiNbO <sub>4</sub>	962 (954)	182 (201)	0.19 (0.38)	(31)	0.57 (0.31)	1.998	0.127
	<i>863 (853)</i>	<i>180 (193)</i>	<i>0.21 (0.65)</i>	<i>41</i>	<i>0.79 (0.51)</i>	<i>2.038</i>	<i>0.123</i>
				(56)			
				12			
La <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub>	801 (825)	139 (101)	0.86 (0.85)	(17)	0.86 (0.84)	1.999	0.015
	<i>878 (875)</i>	<i>294 (252)</i>	<i>0.16 (0.37)</i>	<i>43</i>	<i>0.39 (0.21)</i>	<i>2.011</i>	<i>0.014</i>
				(60)			
				43			
Mg <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	869 (969)	384 (393)	0	(62)	0	2.005	0.114
	<i>814 (786)</i>	<i>377 (386)</i>		<i>42</i>		<i>2.022</i>	<i>0.116</i>
				(61)			
CsBiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	950	578	0.10	24	0.72	2.029	0.198
	<i>887</i>	<i>584</i>	<i>0.06</i>	<i>17</i>	<i>0.47</i>	<i>2.031</i>	<i>0.164</i>
Cd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	910	29	0.30	27	0.27	1.958	0.048

(t)	833	91	0.16	19	0.45	1.974	0.089
$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	887	76	0	44	0	1.967	0.000
(c)	791	22		14		1.896	0.000
$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	1108 (1146)	2923 (2357)		93		2.101	0.000
	855	296	0	(82)	0	2.007	0.000
				32			

### III-6-1 Distances de liaison Nb-O

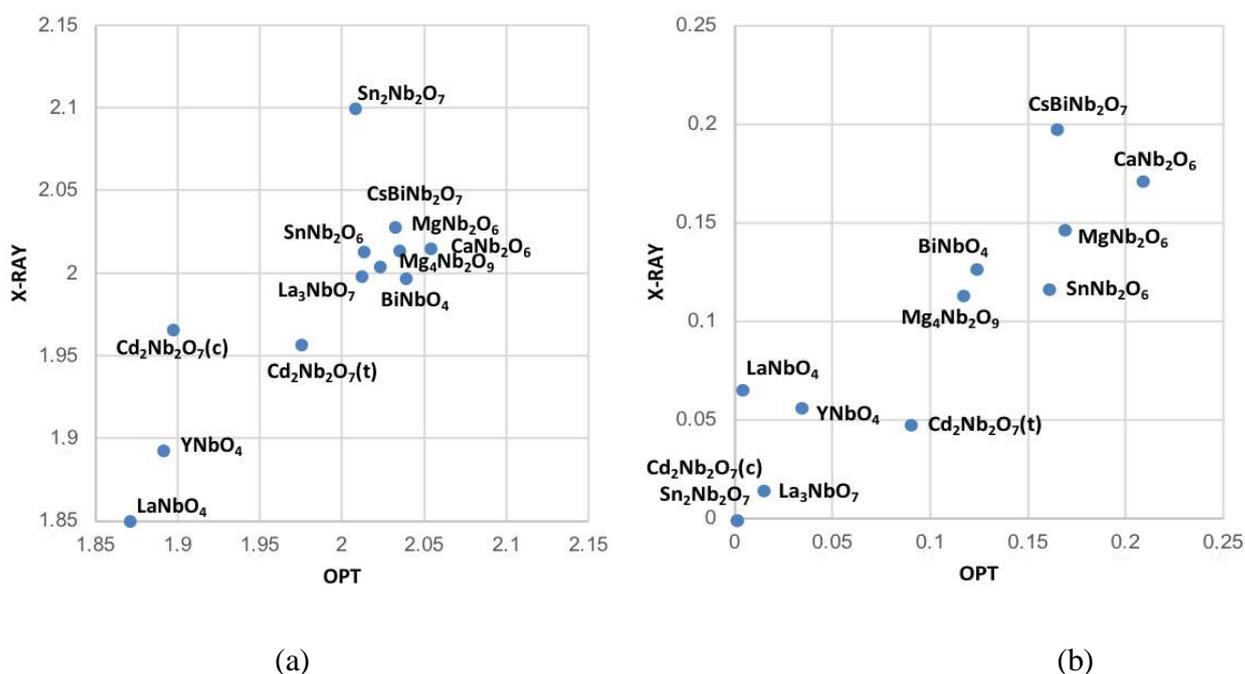
**Tableau (3.3) :** Distances Nb-O optimisées pour rayons X et DFT pour chaque composé.

Composé	X-ray (Å)	DFT optimisé (Å)	Composé	X-ray (Å)	DFT optimisé (Å)
$\text{LaNbO}_4$ [1]	1.843 (x2)	1.866 (x2)	$\text{BiNbO}_4$ [7]	1.847 (x2)	2.004 (x2)
	1.859 (x2)	1.875 (x2)		1.988 (x2)	1.988 (x2)
				2.159 (x2)	2.273 (x2)
$\text{YNbO}_4$ [2]	1.836 (x2)	1.857 (x2)	$\text{La}_3\text{NbO}_7$ [8]	1.977 (x2)	2.004 (x4)
	1.952 (x2)	1.925 (x2)		2.010 (x4)	2.024 (x2)
$\text{MgNb}_2\text{O}_6$ [3]	1.795 (x1)	1.809 (x1)	$\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ [9]	1.890 (x3)	1.906 (x3)
	1.910 (x1)	1.922 (x1)		2.120 (x3)	2.139 (x3)
	1.960 (x1)	1.954 (x1)			
	2.071 (x1)	2.081 (x1)			
	2.080 (x1)	2.100 (x1)			
	2.272 (x1)	2.338 (x1)			
$\text{CaNb}_2\text{O}_6$ [4]	1.773 (x1)	1.797 (x1)	$\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ [10]	1.737 (x1)	1.768 (x1)
	1.918 (x1)	1.941 (x1)		1.964 (x1)	1.957 (x1)
	1.947 (x1)	1.944 (x1)		1.966 (x1)	1.972 (x1)
	2.064 (x1)	2.085 (x1)		2.032 (x1)	2.089 (x1)
	2.077 (x1)	2.093 (x1)		2.072 (x1)	2.090 (x1)
	2.320 (x1)	2.463 (x1)		2.405 (x1)	2.308 (x1)
$\text{SnNb}_2\text{O}_6$ [5]	1.860 (x1)	1.836 (x1)	$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7(\text{t})$ [11]	1.898 (x1)	1.875 (x1)
	1.879 (x1)	1.891 (x1)		1.915 (x1)	1.891 (x1)
	1.990 (x1)	1.853 (x1)		1.931 (x1)	1.927 (x1)
	2.051 (x1)	2.089 (x1)		1.969 (x1)	1.980 (x1)
	2.132 (x1)	2.153 (x1)		2.011 (x1)	2.056 (x1)
	2.173 (x1)	2.253 (x1)		2.029 (x1)	2.117 (x1)
$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ [6]	2.101 (x6)	2.007 (x6)	$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7(\text{c})$ [12]	1.967 (x6)	1.896 (x6)

Les écarts moyens et normalisés des structures à rayons X et optimisées sont illustrés à la Figure (3.4). La section Informations de support (Tableau (3.2)) fournit des détails supplémentaires sur la structure. Tetra-coordonnés de Nb présentent des distances de Nb-O plus courtes que celles de Hexa-coordonnés de Nb. À l'exception de  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  et de la structure cubique de  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , la différence entre les distances Nb-O optimisées et

moyennées par rayons X est inférieure à 0,05 Å. Il convient de noter que la plupart des distances optimisées sont plus grandes que celles des rayons X, ce qui est cohérent avec la surestimation généralement observée pour les structures cristallines optimisées DFT-PBE.

La discordance avec les pyrochlores peut provenir du caractère non stœchiométrique de ces composés, alors que la formule stœchiométrique  $\text{A}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $\text{A} = \text{Cd}, \text{Sn}$ ) a été prise en compte pour les calculs. De plus, dans le cas de la structure cubique de  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , la différence entre rayons X et DFT peut provenir du fait que ce composé subit une transition vers une symétrie inférieure à celle de la structure cubique à température ambiante.

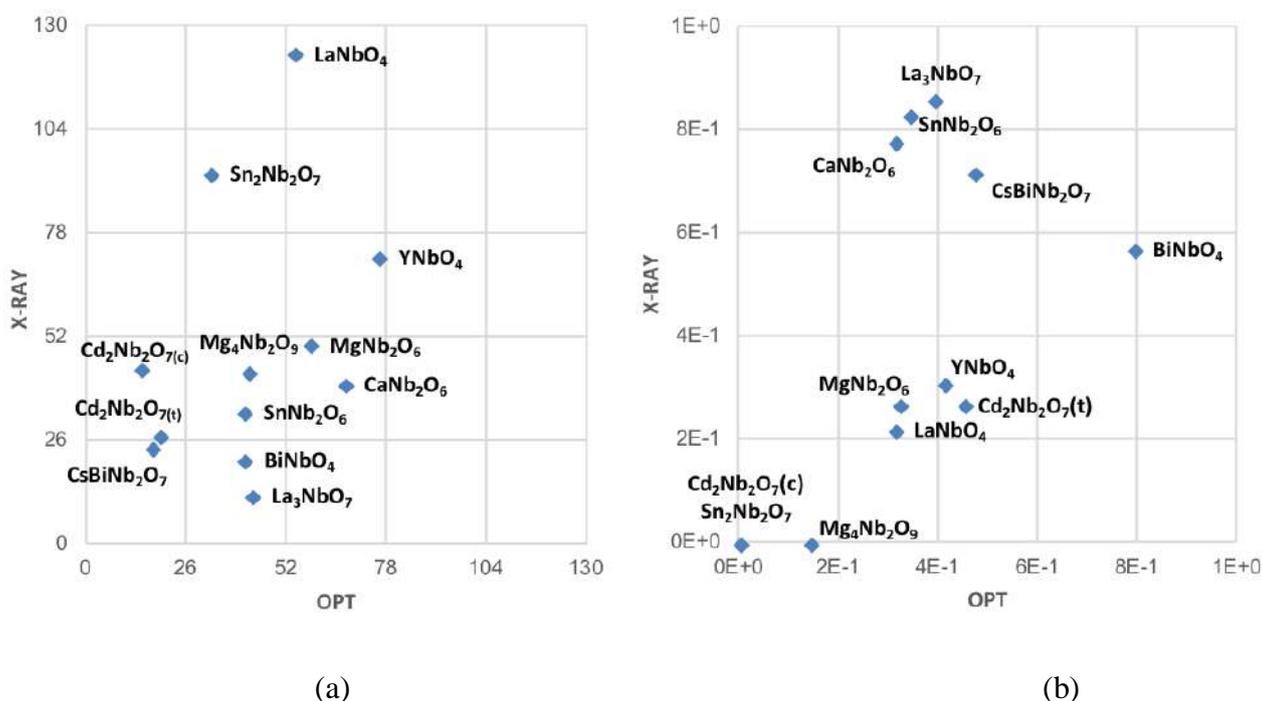


**Figure (3.4) :** Distances des rayons X et Nb-O optimisées de douze structures: moyenne (a) et écart-type (b).

### III-6-2 Paramètres quadripolaires

Les paramètres de constante et d'asymétrie de couplage quadripolaires de  $^{93}\text{Nb}$  calculés pour les structures rayons X et optimisées à l'aide du code CASTEP sont esquissés à la figure (3.5),  $C_Q$  est calculé plus haut pour  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{BiNbO}_4$  et  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ . Les valeurs calculées pour les six structures restantes sont presque identiques quelle que soit la manière dont elles ont été obtenues (études de diffraction ou in silico). Il est à noter que la sous-estimation de  $C_Q$  pour  $\text{LaNbO}_4$ ,  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  et  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (t) peut être liée à de grandes différences dans les distances Nb-O. Dans  $\text{LaNbO}_4$  et les structures tétraogonales de  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , les écarts-types de Nb-O sont très différents dans les structures à rayons X et optimisées; distance Nb-O optimisée dans  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  est beaucoup plus courte que celle des

rayons X. Pour  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{BiNbO}_4$  et  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , l'allongement des distances Nb-O lors de l'optimisation va de pair avec une surestimation de la  $C_Q$ . Des écarts plus importants sont généralement calculés pour le paramètre d'asymétrie par rapport à la constante de couplage quadripolaire, puisque la première est obtenue à partir des trois valeurs propres du tenseur EFG, tandis que la dernière ne dépend que de la plus grande valeur propre de ce tenseur. Les écarts les plus importants entre les structures de rayons X et relâchées calculés pour  $C_Q$  se produisent pour  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  et  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . Pour les autres composés, la différence est inférieure à 0,2. Il est important de mentionner que les paramètres quadripolaires de  $^{93}\text{Nb}$  calculés à l'aide de WIEN2k sont en assez bon accord avec celui calculé avec l'approche PAW intégrée dans le code CASTEP (voir le tableau (3.2)).



**Figure (3.5) :**  $^{93}\text{Nb}$  Paramètres d'interaction quadripolaire calculés pour les structures radiologiques et optimisées de douze structures: constante de couplage quadripolaire,  $C_Q$ , en MHz (a) et paramètre asymétrique,  $\eta_Q$  (b).

### III-6-3 Paramètres de déplacement chimique

Les paramètres de déplacement chimique de  $^{93}\text{Nb}$  ( $\delta_{iso}$ ,  $\sigma_{aniso}$ ,  $\eta_\sigma$ ) calculés à l'aide de l'approche GIPAW pour la radiographie et les structures optimisées sont esquissés à la figure (3.6). Sauf pour  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  et  $\text{YNbO}_4$ , un assouplissement de la géométrie va de pair avec une diminution de la substance chimique isotrope décalage. Cela a également été observé par Papulovskiy et al. pour plusieurs niobates [62]. La différence entre les deux calculs calculés

$\delta_{iso}$  peut atteindre 150 ppm dans le cas de  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Il est à noter que le fait d'utiliser une autre approche que GIPAW pour calculer  $\delta_{iso}$  conduit à des résultats similaires (tableau (3.2)). Quelle que soit la méthode employée, l'effet de la relaxation de la structure sur le calcul du blindage chimique isotrope est très important. Une telle influence a souvent été décrite dans la littérature [47]. Au contraire, les blindages chimiques anisotropes calculés ne dépendent pas beaucoup des structures cristallines, sauf pour  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  et  $\text{LaNbO}_4$ . Pour ce dernier,  $\sigma_{aniso}$  a calculé pour les structures à rayons X plus de trois fois plus grande que pour la structure relaxée, alors que pour  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , il est calculé 150 ppm plus grande pour la structure relaxée.

Dans le cas de  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , la grande différence entre les valeurs calculées provient certainement de la grande différence entre les distances de liaison Nb-O dans les structures à rayons X et relâchées. Il est intéressant de noter que,  $\sigma_{aniso}$  calculé à l'aide des codes CASTEP et WIEN2K est très proche. Enfin, le calcul du paramètre d'asymétrie du blindage chimique conduit à des résultats similaires d'un point de vue qualitatif (sauf pour  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ). Cependant, les différences entre les valeurs calculées peuvent atteindre 0,25 ou plus (pour  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ).

## DISCUSSION

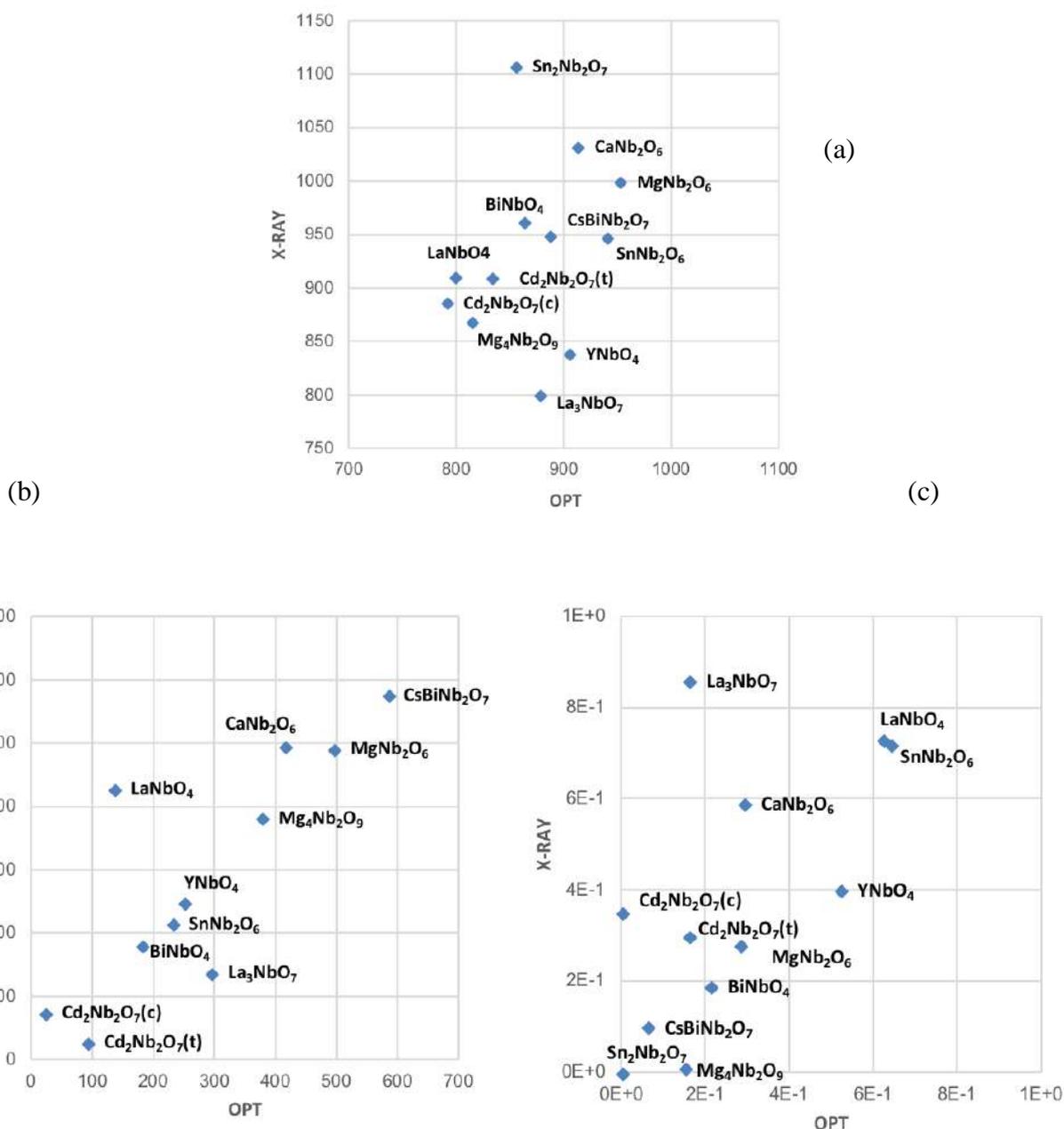
Il est à noter que tous les paramètres de RMN  $^{93}\text{Nb}$  calculés (à partir de structures rayons X et optimisées) ont été tracés en fonction des distances moyennes Nb-O ou des écarts-types des distances Nb-O (non représentés ici). Cependant, seules des corrélations médiocres ont été observées (la plupart des valeurs de  $R^2$  étaient inférieures à 0,4), ce qui montre que les paramètres de RMN du  $^{93}\text{Nb}$  ne peuvent pas être rationalisés sur la base des distances des liaisons Nb-O.

Les valeurs calculées ont été comparées à celles expérimentales. Les valeurs de  $R^2$  sont données dans le tableau (3.4). La corrélation du décalage chimique isotrope calculé et mesuré est plutôt médiocre quelle que soit la structure cristalline considérée (rayons X ou optimisée), tandis que la corrélation est bonne pour  $\sigma_{aniso}$  et  $\eta_\sigma$  et pour  $\delta_{iso}$  et  $\sigma_{aniso}$ , les paramètres calculés se comparent mieux aux expériences utilisant la structure cristalline aux rayons X. Au contraire, l'optimisation de la structure cristalline des niobates améliore de manière significative la concordance entre la constante de couplage quadripolaire calculée et mesurée à  $^{93}\text{Nb}$ , tandis qu'elle affaiblit la concordance entre les valeurs mesurées et calculées pour le paramètre d'asymétrie. Il est intéressant de noter que les paramètres de RMN à  $^{93}\text{Nb}$  calculés dans ce travail sont globalement en accord avec les résultats expérimentaux, comparés aux résultats publiés par J. V. Hanna et al. [63]. Cependant, cette dernière étude repose sur un ensemble légèrement différent de niobates. En particulier, les systèmes de pérovskite alcalins

ont également été considérés, ainsi que  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . De plus, la version des codes utilisés diffère de celle utilisée dans cette étude.

**Tableau (3.4) :**  $R^2$  Valeurs de paramètres RMN à  $^{93}\text{Nb}$ : données expérimentales par rapport à celles calculées (rayons X et structures optimisées).

	$\delta_{iso}$	$\sigma_{aniso}$	$\eta_{\sigma}$	$C_Q$	$\eta_Q$
X-ray vs exp.	0.24	0.93	0.63	0.28	0.55
Optimized vs exp.	0.13	0.81	0.64	0.62	0.28



**Figure (3.6) :**  $^{93}\text{Nb}$  Paramètres de déplacement chimique calculés pour les rayons X et les structures optimisées de douze structures: déplacement chimique isotrope,  $\delta_{iso}$ , en ppm (a), blindage chimique anisotrope,  $\sigma_{aniso}$  ppm (b) et paramètre d'asymétrie,  $\eta_{\sigma}$  (c).

### III-7 CONCLUSIONS

Dans cette étude, nous avons effectué des calculs DFT de paramètres  $^{93}\text{Nb}$  pour douze structures de niobates. Une attention particulière a été portée à l'influence de la relaxation de la structure sur les propriétés spectroscopiques calculées. Nous avons démontré que les paramètres structuraux peuvent jouer un rôle dans les calculs des paramètres d'interaction quadripolaire et de déplacement chimique de  $^{93}\text{Nb}$  dans divers niobates. Nous avons également montré que, d'un point de vue qualitatif, la plupart des paramètres d'interaction et de déplacement chimique quadripolaires sont calculés de manière similaire, quel que soit le code de la DFT utilisé.

**Référence bibliographiques**

- [1] R. W. Berg, "Progress in niobium and tantalum coordination chemistry," *Coordination chemistry reviews*, vol. 113, pp. 1-130, 1992.
- [2] K. Tanabe and S. Okazaki, "Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials," *Applied Catalysis A: General*, vol. 133, pp. 191-218, 1995.
- [3] I. Nowak and M. Ziolk, "Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis," *Chemical Reviews*, vol. 99, pp. 3603-3624, 1999.
- [4] K. Tanabe, "Catalytic application of niobium compounds," *Catalysis Today*, vol. 78, pp. 65-77, 2003.
- [5] M. Ziolk, "Niobium-containing catalysts—the state of the art," *Catalysis Today*, vol. 78, pp. 47-64, 2003.
- [6] M. Banares and I. Wachs, "Molecular structures of supported metal oxide catalysts under different environments," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 33, pp. 359-380, 2002.
- [7] I. E. Wachs and R. P. Bourne, "Vanadia-titania metal molybdate dual catalyst bed system and process using the same for methanol oxidation to formaldehyde," ed: Google Patents, 2005.
- [8] V. Luca, J. V. Hanna, M. E. Smith, M. James, D. R. Mitchell, and J. R. Bartlett, "Nb-substitution and Cs<sup>+</sup> ion-exchange in the titanosilicate sitinakite," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 55, pp. 1-13, 2002.
- [9] V. Luca, E. Drabarek, H. Chronis, and T. McLeod, "Tungsten bronze-based nuclear waste form ceramics. Part 3: The system Cs<sub>0.3</sub>M<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> for the immobilization of radio cesium," *Journal of nuclear materials*, vol. 358, pp. 164-175, 2006.
- [10] S. Tauster, S. Fung, R. Baker, and J. Horsley, "Strong interactions in supported-metal catalysts," *Science*, vol. 211, pp. 1121-1125, 1981.
- [11] R. Buffon, A. Auroux, F. Lefebvre, M. Leconte, A. Choplin, J.-M. Basset, *et al.*, "A surface organometallic approach to the synthesis of rhenium-based catalysts for the metathesis of olefins: CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>," *Journal of molecular catalysis*, vol. 76, pp. 287-295, 1992.
- [12] M. COUZI, "Non linear optical properties of some niobium (V) oxide glasses," *Eur. J. Solid State Inorg. Chem*, vol. 33, pp. 597-605, 1996.
- [13] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, and S. Leboiteux, "Correlations between structural properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> □ NaPO<sub>3</sub> □ Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> glasses and non-linear optical activities," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 222, pp. 228-234, 1997.
- [14] M. Lines, "Influence of d orbitals on the nonlinear optical response of transparent transition-metal oxides," *Physical Review B*, vol. 43, p. 11978, 1991.
- [15] S. Le Boiteux, P. Segonds, L. Canioni, L. Sarger, T. Cardinal, C. Duchesne, *et al.*, "Nonlinear optical properties for TiO<sub>2</sub> containing phosphate, borophosphate, and silicate glasses," *Journal of applied physics*, vol. 81, pp. 1481-1487, 1997.
- [16] L. Petit, T. Cardinal, J.-J. Videau, F. Smektala, T. Jouan, K. Richardson, *et al.*, "Fabrication and characterization of new Er<sup>3+</sup> doped niobium borophosphate glass fiber," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 117, pp. 283-286, 2005.
- [17] A. J. Barbosa, F. Dias Filho, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, R. R. Gonçalves, S. Lüthi, *et al.*, "1.5 μm Emission and infrared-to-visible frequency upconversion in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-doped phosphoniobate glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, pp. 3636-3641, 2006.

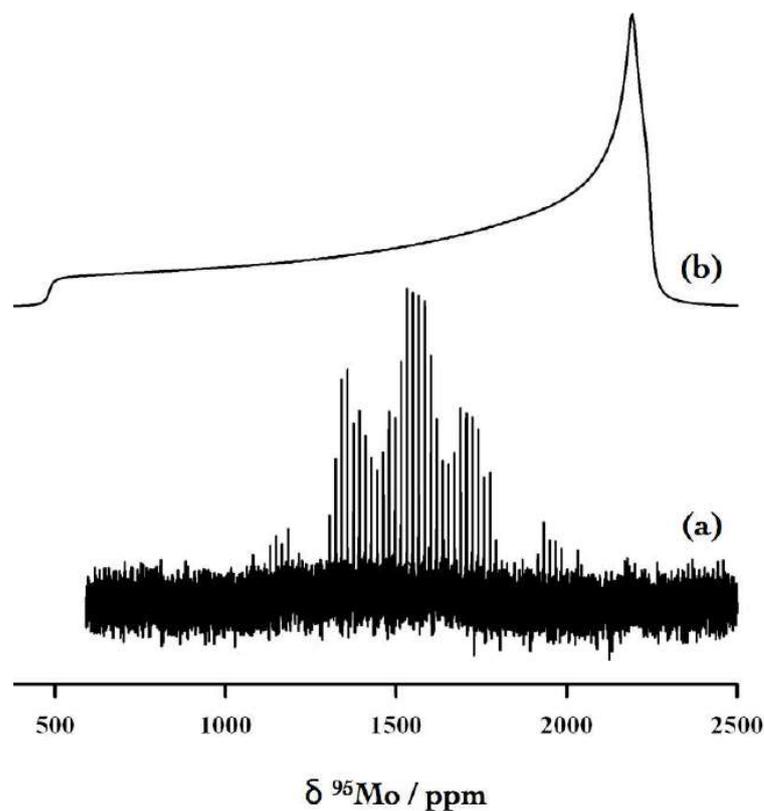
- [18] C. Rambo, L. Ghussn, F. Sene, and J. Martinelli, "Manufacturing of porous niobium phosphate glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, pp. 3739-3743, 2006.
- [19] S. Prasad, P. Zhao, J. Huang, J. Fitzgerald, and J. Shore, "Niobium-93 MQMAS NMR spectroscopic study of alkali and lead niobates," *Solid state nuclear magnetic resonance*, vol. 19, pp. 45-62, 2001.
- [20] M. Vijayakumar, G. L. Hoatson, and R. L. Vold, "Identification of polar nanoclusters in  $\text{Pb Mg } 1/3 \text{ Nb } 2/3 \text{ O } 3$  from NMR spectra," *Physical Review B*, vol. 75, p. 104104, 2007.
- [21] S. Prasad, P. Zhao, J. Huang, J. Fitzgerald, and J. Shore, "Pure-phase two-dimensional niobium-93 nutation spectroscopic study of lead metaniobate and the piezoelectric lead magnesium niobate," *Solid state nuclear magnetic resonance*, vol. 14, pp. 231-235, 1999.
- [22] J. J. Fitzgerald, S. Prasad, J. Huang, and J. S. Shore, "Solid-State  $^{93}\text{Nb}$  NMR and  $^{93}\text{Nb}$  Nutation Studies of Polycrystalline  $\text{Pb (Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3$  and  $(1-x) \text{Pb (Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3/x \text{PbTiO}_3$  Solid-Solution Relaxor Ferroelectrics," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, pp. 2556-2566, 2000.
- [23] P. Bhattacharya, M. Smith, and P. Thomas, "Investigations of local structure in the PMN-PT solid-solution by solid-state NMR," *Phase Transitions*, vol. 79, pp. 79-89, 2006.
- [24] D. H. Zhou, G. L. Hoatson, and R. L. Vold, "Local structure in perovskite relaxor ferroelectrics: high-resolution  $^{93}\text{Nb}$  3QMAS NMR," *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 167, pp. 242-252, 2004.
- [25] R. L. Vold, G. L. Hoatson, and M. Vijayakumar, "Variable temperature Nb 93 NMR investigation of local structure and polar nanoclusters in lead magnesium niobate/lead scandium niobate solid solutions," *Physical Review B*, vol. 75, p. 134105, 2007.
- [26] G. L. Hoatson, D. H. Zhou, F. Fayon, D. Massiot, and R. L. Vold, " $^{93}\text{Nb}$  magic angle spinning NMR study of perovskite relaxor ferroelectrics  $(1-x) \text{Pb (Mg } 1/3 \text{ Nb } 2/3) \text{O}_3-x \text{Pb (Sc } 1/2 \text{ Nb } 1/2) \text{O}_3$ ," *Physical Review B*, vol. 66, p. 224103, 2002.
- [27] O. Lapina, D. Khabibulin, A. Shubin, and V. Terskikh, "Practical aspects of  $^{51}\text{V}$  and  $^{93}\text{Nb}$  solid-state NMR spectroscopy and applications to oxide materials," *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, vol. 3, pp. 128-191, 2008.
- [28] L. Cruz, J.-M. Savariault, J. Rocha, J.-C. Jumas, and J. P. De Jesus, "Synthesis and characterization of tin Niobates," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 156, pp. 349-354, 2001.
- [29] L.-S. Du, R. W. Schurko, K. H. Lim, and C. P. Grey, "A solid-state  $^{93}\text{Nb}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR spectroscopy and X-ray diffraction study of potassium heptafluoronioate (V): characterization of  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{19}\text{F}$  coupling, and fluorine motion," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, pp. 760-768, 2001.
- [30] L.-S. Du, R. W. Schurko, N. Kim, and C. P. Grey, "Solid-State  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{19}\text{F}$ , and  $^{113}\text{Cd}$  Nuclear Magnetic Resonance Study of Niobium Oxyfluorides: Characterization of Local Distortions and Oxygen/Fluorine Ordering," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, pp. 7876-7886, 2002.
- [31] A. Y. Lo, T. E. Bitterwolf, C. L. Macdonald, and R. W. Schurko, "Solid-state  $^{93}\text{Nb}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR investigations of half-sandwich niobium (I) and niobium (V) cyclopentadienyl complexes," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, pp. 7073-7087, 2005.

- [32] A. Flambard, L. Montagne, L. Delevoye, and S. Steuernagel, " $^{93}\text{Nb}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR chemical shifts of niobiophosphate compounds," *Solid state nuclear magnetic resonance*, vol. 32, pp. 34-43, 2007.
- [33] O. B. Lapina, D. F. Khabibulin, K. V. Romanenko, Z. Gan, M. G. Zuev, V. N. Krasil'nikov, *et al.*, " $^{93}\text{Nb}$  NMR chemical shift scale for niobia systems," *Solid state nuclear magnetic resonance*, vol. 28, pp. 204-224, 2005.
- [34] J. Cuny, E. Furet, R. Gautier, L. Le Pollès, and C. Pickard, "d, Espinose de Lacaillerie, J.-B.," *ChemPhysChem*, vol. 10, pp. 3320-3329, 2009.
- [35] J. Cuny, K. Sykina, B. Fontaine, L. Le Pollès, C. J. Pickard, and R. Gautier, " $^{95}\text{Mo}$  nuclear magnetic resonance parameters of molybdenum hexacarbonyl from density functional theory: appraisal of computational and geometrical parameters," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, pp. 19471-19479, 2011.
- [36] J. V. Hanna, K. J. Pike, T. Charpentier, T. F. Kemp, M. E. Smith, B. E. Lucier, *et al.*, "A  $^{93}\text{Nb}$  Solid-State NMR and Density Functional Theory Study of Four- and Six-Coordinate Niobate Systems," *Chemistry—A European Journal*, vol. 16, pp. 3222-3239, 2010.
- [37] H. Weitzel, "Kristallstrukturverfeinerungen von Euxenit, Y ( $\text{Nb}_0.5\text{Ti}_0.5$ )  $2\text{O}_6$  und M-Fergusonit,  $\text{YNbO}_4$ ," *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 152, pp. 69-82, 1980.
- [38] S. Tsunekawa, T. Kamiyama, K. Sasaki, H. Asano, and T. Fukuda, "Precise structure analysis by neutron diffraction for  $\text{RNbO}_4$  and distortion of  $\text{NbO}_4$  tetrahedra," *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, vol. 49, pp. 595-600, 1993.
- [39] S. Pagola, R. Carbonio, J. Alonso, and M. Fernandez-Diaz, "Crystal Structure Refinement of  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  Columbite from Neutron Powder Diffraction Data and Study of the Ternary System  $\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NbO}$ , with Evidence of Formation of New Reduced Pseudobrookite  $\text{Mg}_{5-x}\text{Nb}_{4+x}\text{O}_{15-\delta}$  ( $1.14 \leq x \leq 1.60$ ) Phases," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 134, pp. 76-84, 1997.
- [40] H. Rossell, "Fluorite-related phases  $\text{Ln}_3\text{MO}_7$ , Ln= Rare-earth, Y or Sc, M= Nb, Sb or Ta. III. Structure of the non-stoichiometric  $\text{Y}_3\text{TaO}_7$  phase," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 27, pp. 287-292, 1979.
- [41] I. Abrahams, A. Kozanecka-Szmigiel, F. Krok, W. Wrobel, S. Chan, and J. Dygas, "Correlation of defect structure and ionic conductivity in  $\delta$ -phase solid solutions in the  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7-\text{Bi}_3\text{YO}_6$  system," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 1761-1765, 2006.
- [42] M. Kaupp, M. Bühl, and V. G. Malkin, *Calculation of NMR and EPR parameters: theory and applications*: John Wiley & Sons, 2006.
- [43] J. Cuny, S. Messaoudi, V. Alonzo, E. Furet, J. F. Halet, E. Le Fur, *et al.*, "DFT calculations of quadrupolar solid-state NMR properties: Some examples in solid-state inorganic chemistry," *Journal of computational chemistry*, vol. 29, pp. 2279-2287, 2008.
- [44] C. Bonhomme, C. Gervais, N. Folliet, F. Pourpoint, C. Coelho Diogo, J. Lao, *et al.*, " $^{87}\text{Sr}$  solid-state NMR as a structurally sensitive tool for the investigation of materials: Antiosteoporotic pharmaceuticals and bioactive glasses," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 12611-12628, 2012.
- [45] R. Roth and J. Waring, "Synthesis and stability of bismutotantalite, stibiotantalite and chemically similar  $\text{ABO}_4$  compounds," *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, vol. 48, pp. 1348-1356, 1963.
- [46] D. Michel, L. Mazerolles, and M. P. Y. Jorba, "Fracture of metastable tetragonal zirconia crystals," *Journal of Materials Science*, vol. 18, pp. 2618-2628, 1983.

- [47] J. P. Cummings and S. H. Simonsen, "The crystal structure of calcium niobate ( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ )," *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, vol. 55, pp. 90-97, 1970.
- [48] P. Cerny, A.-M. Fransolet, T. S. Ercit, and R. Chapman, "Foordite  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ , a new mineral species, and the foordite-thoreaulite series," *The Canadian Mineralogist*, vol. 26, pp. 889-898, 1988.
- [49] B. Muktha, J. Darriet, G. Madras, and T. G. Row, "Crystal structures and photocatalysis of the triclinic polymorphs of  $\text{BiNbO}_4$  and  $\text{BiTaO}_4$ ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, pp. 3919-3925, 2006.
- [50] H. Rossell, "Fluorite-related phases  $\text{Ln}_3\text{MO}_7$ , Ln= rare earth, Y or Sc, M= Nb, Sb, or Ta: II. structure determination," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 27, pp. 115-122, 1979.
- [51] N. Kumada, K. Taki, and N. Kinomura, "Single crystal structure refinement of a magnesium niobium oxide:  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ," *Materials research bulletin*, vol. 35, pp. 1017-1021, 2000.
- [52] J. Zhang, X. Wang, D. Wu, L. Liu, and H. Zhao, "Bioconjugated Janus particles prepared by in situ click chemistry," *Chemistry of Materials*, vol. 21, pp. 4012-4018, 2009.
- [53] K. Lukaszewicz, A. Pietraszko, J. Stepiendamm, and N. Kolpakova, "Temperature-Dependence of the Crystal-Structure and Dynamic Disorder of Cadmium in Cadmium Pyroniobates ( $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  and  $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ )," *Materials research bulletin*, vol. 29, pp. 987-992, 1994.
- [54] M. T. Weller, R. W. Hughes, J. Rooke, C. S. Knee, and J. Reading, "The pyrochlore family—a potential panacea for the frustrated perovskite chemist," *Dalton Transactions*, pp. 3032-3041, 2004.
- [55] L. P. Cruz, J.-M. Savariault, and J. Rocha, "Pyrochlore-type tin niobate," *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, vol. 57, pp. 1001-1003, 2001.
- [56] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. Clark, *et al.*, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [57] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [58] L. Hemmingsen, R. Bauer, M. Bjerrum, K. Schwarz, P. Blaha, and P. Andersen, "Structure, Chemical Bonding, and Nuclear Quadrupole Interactions of  $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ : Experiment and First Principles Calculations," *Inorganic chemistry*, vol. 38, pp. 2860-2867, 1999.
- [59] M. Iglesias, K. Schwarz, P. Blaha, and D. Baldomir, "Electronic structure and electric field gradient calculations of  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 28, pp. 67-75, 2001.
- [60] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical review B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [61] K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. Madsen, "Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences," *Computer Physics Communications*, vol. 147, pp. 71-76, 2002.
- [62] J. Cuny, R. Gautier, and J. F. Halet, "First-Principles Computation of NMR Parameters in Solid-State Chemistry," *Handbook of Solid State Chemistry*, pp. 607-646, 2017.

[63] T. Charpentier, "The PAW/GIPAW approach for computing NMR parameters: A new dimension added to NMR study of solids," *Solid state nuclear magnetic resonance*, vol. 40, pp. 1-20, 2011.

*Quatrième chapitre*  
*Calculs RMN  $^{95}\text{Mo}$*   
*d'oxydes à cluster de*  
*molybdène*



Dans ce chapitre, nous avons utilisées les approches PAW et GIPAW pour calculé le déplacement chimique et les tenseurs de gradient de champ électrique. Nous avons travaillé sur une série de molybdates ceci servira au test et à la validation des deux formalismes dans le cas de l'atome de molybdène

Dans de nombreux articles bien récents, des données RMN  $^{95}\text{Mo}$  de très bonne qualité ont pu être obtenues pour ces molybdates et les paramètres de couplage quadrupolaire et de déplacement chimique correspondants ont pu être extraits précisément [1-3]. Dans le cas de l'interaction de couplage quadrupolaire, nous avons mis en œuvre des calculs basés sur l'approche APW+lo/LAPW+LO dont l'efficacité a déjà été démontrée, pour pouvoir juger de la fiabilité de l'approche PAW.

Notre travail étant une application de l'approche GIPAW à un métal de transition du type 4d, une analyse détaillée de l'influence des différents paramètres calculatoires a été réalisée. Dans le but de permettre d'étendre par la suite l'application de ce type de calcul à des composés plus larges en terme de nombre d'atomes, nous nous sommes focalisés sur des PP de type ultra-mous (USPP) et donc aux paramètres de leur génération. Nous avons également apporté une attention bien particulière à l'influence des données structurales utilisées sur les valeurs des paramètres RMN calculés.

### Conditions de calcul

Les calculs des tenseurs de gradient de champ électrique et de déplacement chimique ont été effectués sur une série de quatre molybdates. Les données RMN  $^{95}\text{Mo}$  expérimentales utilisées dans ce travail ont été obtenues par différents groupes. Elles présentent des incertitudes expérimentales relativement restreintes, respectivement inférieures à  $\pm 0,6$  ppm,  $\pm 10$  ppm,  $\pm 0,25$ ,  $\pm 0,05$  MHz et  $\pm 0,08$  pour les paramètres  $\delta_{iso}$ ,  $\Omega$ ,  $\kappa$ ,  $C_Q$  et  $\eta_Q$  [1-3]. Tout au long de ce chapitre, par souci d'homogénéité avec les notations utilisées dans la publication de M. A. M. Forgeron et R. E. Wasylishen [3], l'anisotropie de déplacement chimique sera caractérisée par les paramètres  $\Omega$  et  $\kappa$  définis par :

$$\sigma_{iso} = \frac{(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})}{3}$$

$$\sigma_{aniso} = (\sigma_{xx} - \sigma_{zz}) \text{ avec } \sigma_{xx} \geq \sigma_{yy} \geq \sigma_{zz}$$

$$\eta_{\sigma} = (\sigma_{yy} - \sigma_{xx}) / (\sigma_{zz} - \sigma_{iso})$$

$\delta_{iso}$  est calculé à partir du blindage isotrope en utilisant la relation définie par E. Papulovskiy et al [4].

$$\delta_{iso} = 0.9774(-578.09 - \sigma_{iso})$$

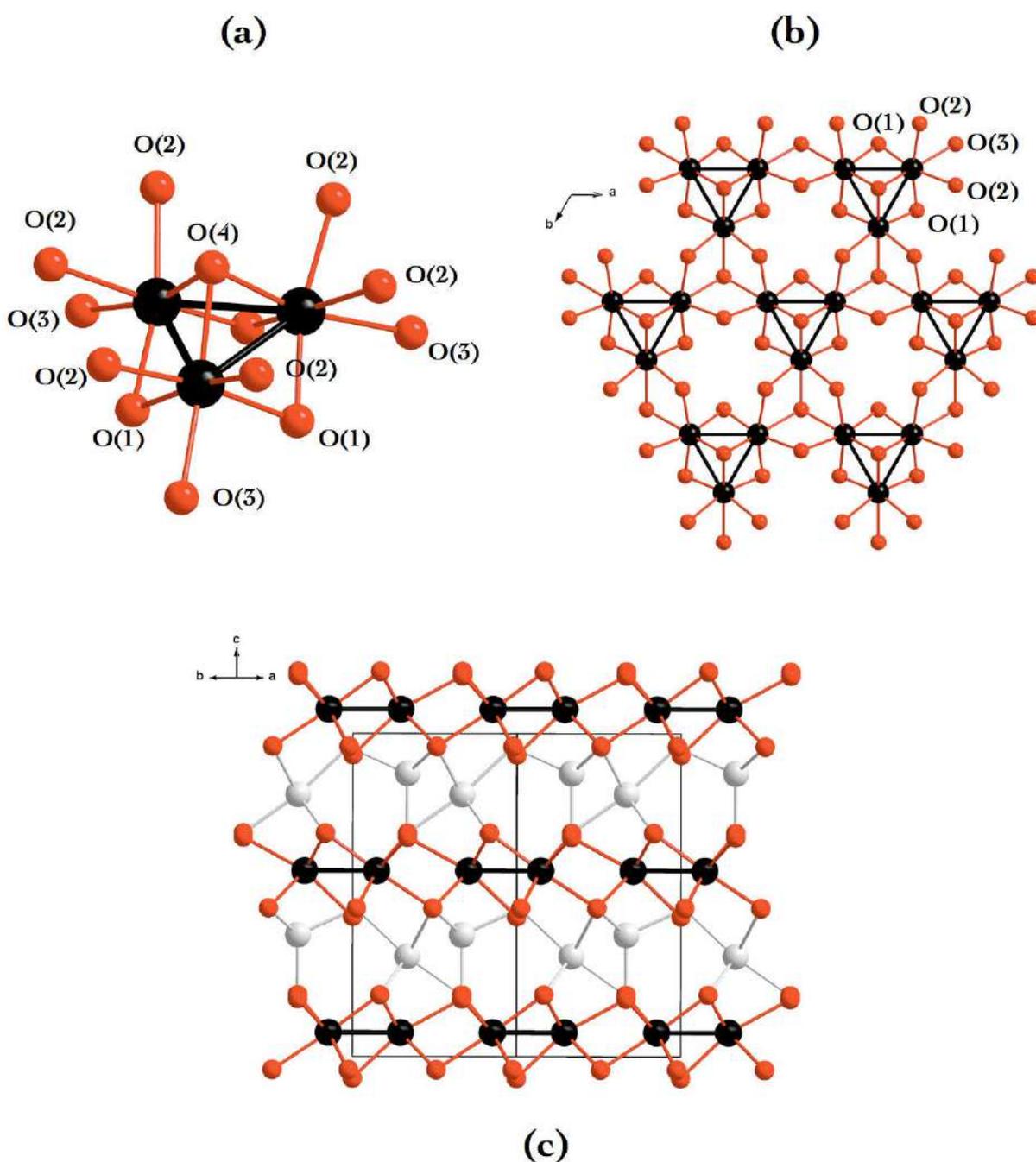
Nous avons étudié dans ce chapitre la RMN de 4 composés à clusters  $\text{Mo}_3$  avec le logiciel CASTEP 4.4 et CASTEP 16 on a réalisé des calculs des tenseurs de gradient de champ électrique et de tenseur d'écrantage [5, 6]. L'échange et la corrélation ont été décrits par la fonctionnelle PBE [7]. Nous avons utilisé une énergie de cut-off de 500 eV qui s'est avérée suffisante pour converger les paramètres des tenseurs RMN calculés. Nous avons appliqué des corrections de cœur non-linéaires à tous les atomes [8]. Les paramètres des PP utilisés sont décrits dans le tableau (4.1).

#### IV-1 $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$

La structure cristalline de l'octaoxyde de dizinc de trimolybdène (IV),  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ , a été prédéterminée à partir des données de rayons X sur un monocristal. La structure a été précédemment rapportée sur la base de données de diffraction de poudre de neutrons [8] et données monocristallines [9, 10].

**Tableau (4.1)** : Données cristallographiques de  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$

Donner Cristallographique			
Formule chimique	$\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	a (Å)	5,7816(2)
Masse molaire	546,56	c (Å)	9,9345(3)
Groupe d'espace	Hexagonal $P6_3mc$	V(Å <sup>3</sup> )	287,59(2)
Z	2	Densité(Mg.m <sup>-3</sup> )	6,312



**Figure (4.1)** : a) Représentation du cluster  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ . (b) Représentation d'un feuillet de clusters  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$  dans le plan  $ab$ . (c) Vue de la structure cristallographique de  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  selon la direction  $[110]$ ; les atomes de zinc sont intercalés entre les feuillets de cluster. Les atomes de molybdène, d'oxygène et de zinc sont représentés respectivement par des sphères noires, grises et blanches.

**Tableau (4.2) :** Distances interatomiques expérimentales et optimisées par DFT du composé  $Zn_2Mo_3O_8$ .

	Distance Mo-Mo intra-cluster		
	Structure	Optimisation	Optimisation
	Expérimentale	partielle	Totale
Mo-Mo	2,5326(1) (x3) 2,5546(18) (x3)	2.52224	2.53371
	Distance Mo-O intra-cluster		
	Structure	Optimisation	Optimisation
	Expérimentale	partielle	Totale
Mo-O (1)	1,9549(0) (x6) 1,9550(31) (x6)	1.94428 1.94429	1.95957 1.95958
Mo-O (2)	2,0804(1) (x6) 2,0712(23) (x6)	2.01129 2.07559	2.02952 2.02953
Mo-O (3)	2,1415(1) (x3) 2,1299(27) (x3)	2.15228 2.15272	2.09090 2.16689
Mo-O (4)	2,0286(0) (x3) 2,0395(35) (x3)	2.52224 2.52224	2.16733 2.53371

Les distances expérimentales fournies résultent de la présente étude (roman) et de celle de S. J. Hibble et al. La multiplicité de chaque longueur de liaison dans un cluster et l'incertitude expérimentale sur ces longueurs sont indiquées entre parenthèses.

**Tableau (4.3) :** Calcul des paramètres RMN 95Mo dans  $Zn_2Mo_3O_8$ 

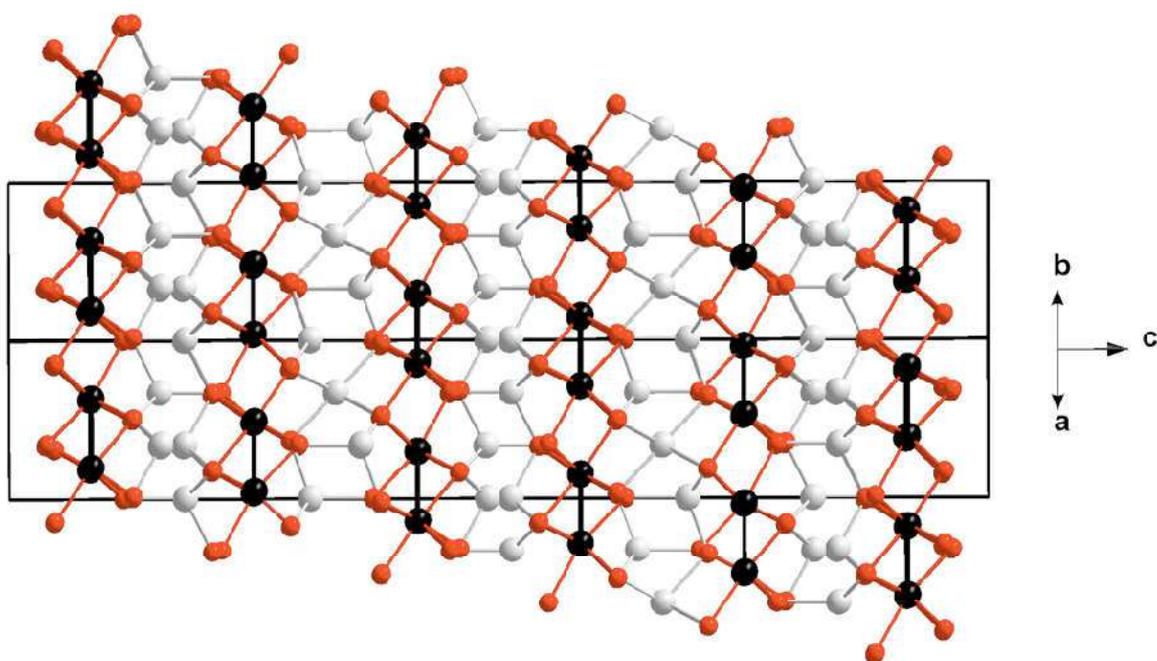
Composé	$-\delta_{iso}(ppm)$	$\Omega(ppm)$	$\kappa$	$C_Q$	$\eta_Q$
$Zn_2Mo_3O_8$					
RX(cal)	1928	-375	0,30	2,98	0,50
APO(cal)	1831	-409	0,10	2,67	0,57
FO(cal)	1977	-366	0,17	2,79	0,48
$Zn_2Mo_3O_8$					
RX(exp)	1979	-259	0,13	2,75	0,45
APO(exp)	1894	-242	0,31	2,70	0,51
FO(exp)	1967	-247	0,20	2,87	0,48

Par rapport aux paramètres RMN extraits expérimentalement, les optimisations conduisent à une sous-estimation du paramètre  $C_Q$  de l'ordre de 0,20 et de 0,30 MHz respectivement pour les structures totalement et partiellement optimisées. Des calculs de gradient de champ électrique basés sur la méthode APW+lo conduisent à des valeurs de  $C_Q$  identiques à celles obtenues avec l'approche PAW, que ce soit pour les structures expérimentales ou optimisées.

Cette sous-estimation n'est donc pas due à une mauvaise description de la densité électronique mais bien à des effets de structure. Au vu des faibles variations structurales induites par les optimisations, il est cependant difficile d'associer clairement cette sous-estimation à des variations structurales particulières. Le paramètre  $\eta_Q$  ne varie pas en fonction des optimisations et est relativement bien reproduit dans tous les cas compte tenu de l'incertitude expérimentale. Aucune mesure statique n'a été réalisée sur ce composé, par conséquent les paramètres d'anisotropie de déplacement chimique n'ont pu être extraits.

#### IV-2 Zn<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

La structure cristallographique du composé Zn<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, représentée sur la figure (4.2), est très similaire à celle de Zn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Elle consiste en un empilement cubique compact ABC de plans d'oxygène le long de la direction [001] qui conduit à la formation de feuillets de clusters Mo<sub>3</sub>O<sub>13</sub> identiques à ceux présents dans Zn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Par rapport à ce dernier, un tiers de plus des sites tétraédriques sont occupés par des atomes de zinc. Cette occupation supplémentaire conduit à un paramètre *c* trois fois plus grand et à un abaissement de symétrie qui conduit à une description de la structure de Zn<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> dans le groupe d'espace R-3m. Les sites octaédriques Zn(4) sont décrits par deux positions adjacentes espacées de 0,7427(88) Å et occupées chacune à 50 %. Les paramètres cristallographiques de ce composé et l'ensemble des distances Mo-Mo et Mo-O correspondantes sont respectivement données dans les tableaux 4.4 et 4.5.

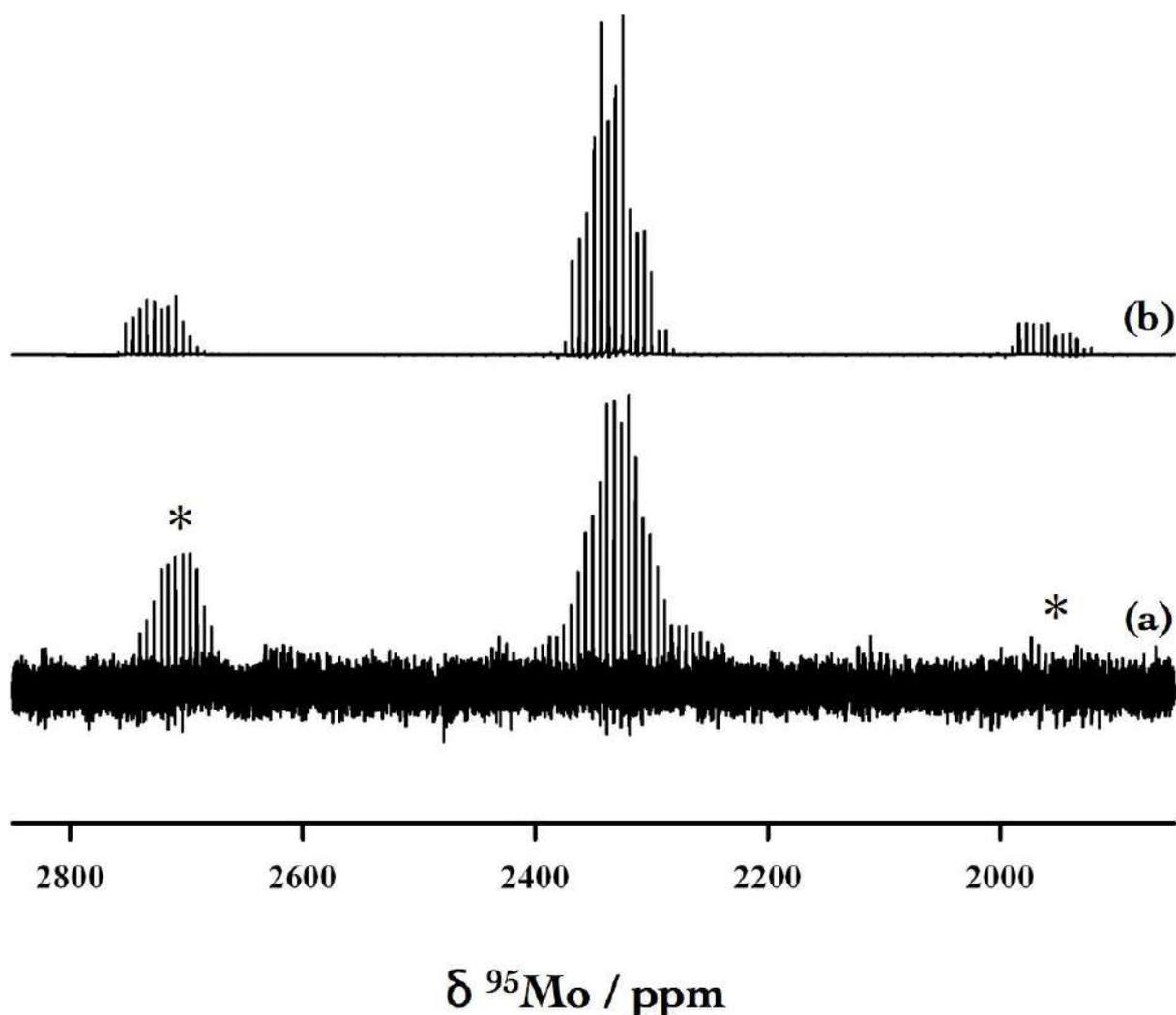


**Figure 4.2** Vue de la structure cristallographique expérimentale de  $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$  selon la direction  $[110]$ . Les atomes de molybdène, d'oxygène et de zinc sont représentés respectivement par des sphères noires, grises et blanches.

**Tableau (4.4)** : Distances interatomiques expérimentales et optimisées par DFT du composé  $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$ .

	Distance Mo-Mo intra-cluster	
	Structure	Optimisation
	Experimentalepartielle	
Mo-Mo	2,5753(8) (x3)	2,52264
	Distance Mo-O intra-cluster	
	Structure	Optimisation
	Experimentalepartielle	
Mo-O (1)	2,0577(82) (x6)	2,0455
Mo-O (2)	2,0986(106) (x6)	2,0669
Mo-O (3)	2,1574(76) (x3)	2,1851
Mo-O (4)	2,0547(82) (x3)	2,0546

Le spectre RMN  $^{95}\text{Mo}$  obtenu expérimentalement pour le composé  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  sont présentées sur la figure (4.3).



**Figure 4.3** – (a) Spectre RMN  $^{95}\text{Mo}$  expérimental de  $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$  obtenu en conditions MAS (20 kHz), (b) spectre simulé dans l'hypothèse d'un modèle à un site molybdène à partir des paramètres RMN suivant :  $C_Q = 4,00$  MHz,  $\eta_Q = 0,55$ ,  $\delta_{\text{iso}} = 2366$  ppm,  $-\sigma_{\text{iso}} = 500$  ppm et  $\eta\sigma = 0,0$ . 382 scans ont été enregistrés pour obtenir le spectre expérimental.

**Tableau (4.5)** : Calcul des paramètres RMN  $^{95}\text{Mo}$  dans  $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$

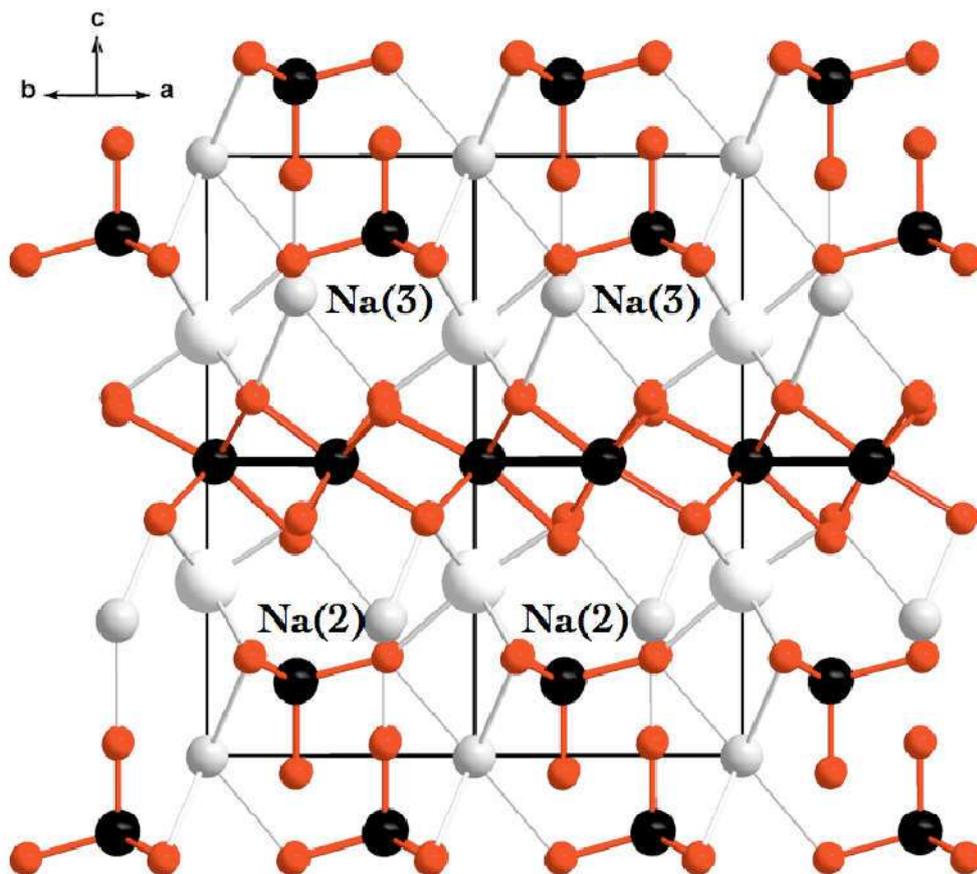
Composé	$-\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$\Omega$ (ppm)	$\kappa$	CQ	$\eta_Q$
$\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$ APO(cal)	Varié entre 2700 et 2900	598	0,70	1,67	0,57

Nous avons effectué des calculs et on a reçu que des résultats à l'optimisation partielle qui sont cités sur le tableau (4.5) car à partir de spectre RMN expérimental ; un élargissement visible alors la relaxation du paramètre de maille c conduit à un éclatement de la maille dans cette direction et la seule relaxation des paramètres de maille a et b ne converge pas. Ce

travail n'a pas été réalisé car une valeur moyenne de déplacement chimique isotrope et d'écrantage isotrope peut être évaluée avec une bonne précision.

#### IV-3 Na<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub>

La structure de ce composé diffère de celle des composés précédents. Bien que des feuillets de cluster Mo<sub>3</sub>O<sub>13</sub> soient présents, des atomes de molybdène occupent des sites tétraédriques donnant lieu à des feuillets de tétraèdres MoO<sub>4</sub>



**Figure 4.4** Vue de la structure cristallographique de In<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> selon la direction [110].

**Tableau (4.6)** : Distances interatomiques expérimentales et optimisées par DFT du composé Na<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub>.

	Distance Mo-Mo intra-cluster		
	Expérimentale	Optimisation	
		partielle	total
Mo-Mo	2,6165(5)(x3)	2,54926 (x3)	2,59885(x3)

En remarquant d'après le tableau (4.4) que la distance varie de l'ordre 0,10 après optimisation des positions et après l'optimisation total ne varie pas

**Tableau(4.7)** Calcul des paramètres RMN  $^{95}\text{Mo}$  dans  $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  après optimisation des positions

Composé	$-\delta_{\text{iso}}(\text{ppm})$	$\Omega(\text{ppm})$	$\kappa$	$C_Q$	$\eta_Q$
<b><math>\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}</math></b>					
APO(cal)					
Mo(1)	604	291	0,01	3,78	0,00
Mo(2)	598	289	0,02	2,34	0,00
Mo(3)	2720	958	0,92	3,87	0,18
Mo(4)	2720	958	0,92	2,34	0,18
Mo(5)	2696	956	0,92	2,54	0,18

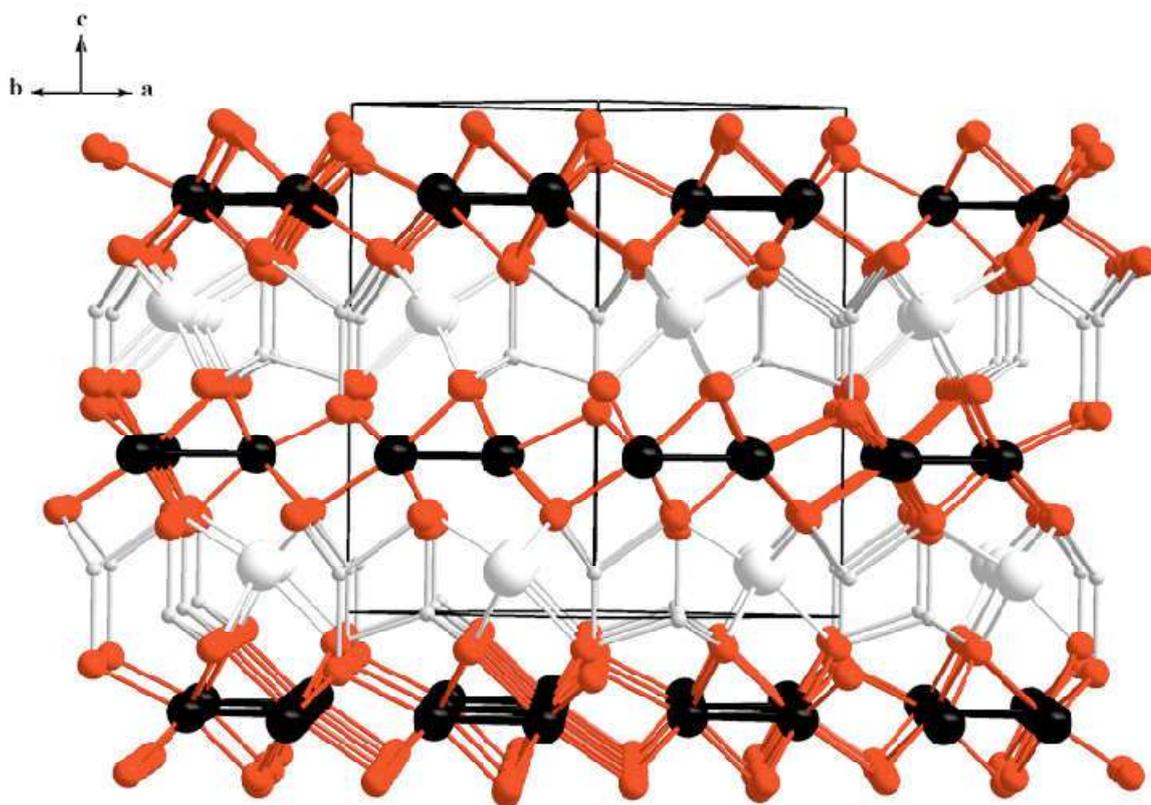
**Tableau (4.7) :** Calcul des paramètres RMN  $^{95}\text{Mo}$  dans  $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  après optimisation total

Composé	$-\delta_{\text{iso}}(\text{ppm})$	$\Omega(\text{ppm})$	$\kappa$	$C_Q$	$\eta_Q$
<b><math>\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}</math></b>					
FO(cal)					
Mo(1)	809	268	0,04	3,56	0,00
Mo(2)	853	272	0,27	2,08	0,01
Mo(3)	3296	1038	0,89	2,81	0,04
Mo(4)	3248	1074	0,91	2,81	0,04
Mo(5)	3221	1018	0,87	2,82	0,04

L'analyse des paramètres RMN calculés pour les atomes de molybdène appartenant aux groupements  $\text{MoO}_4$  met en évidence une distribution encore plus importante des deux paramètres  $C_Q$  et  $\sigma_{\text{iso}}$ . Par conséquent, il est également difficile de proposer une simulation précise du spectre expérimental correspondant.

#### IV.4 $\text{Li}_2\text{SnMo}_3\text{O}_8$

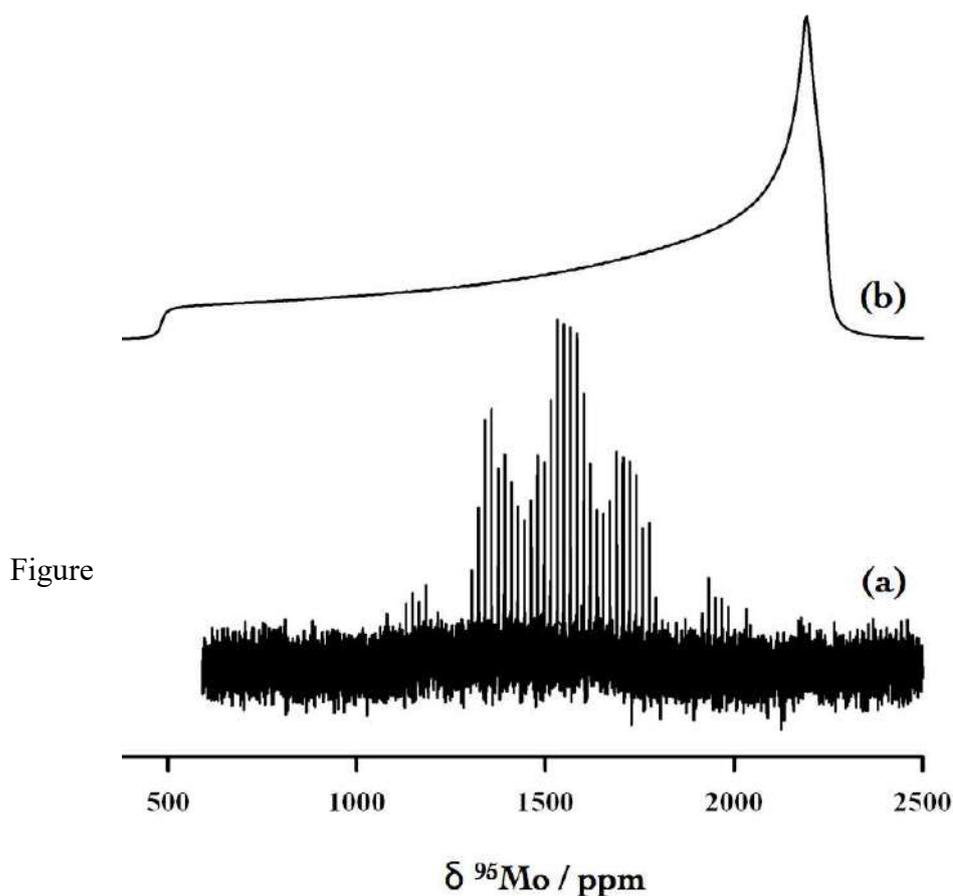
Sa structure cristallographique est décrite sur la figure (4.5) et les distances Mo-Mo et Mo-O correspondantes sont reportées dans le tableau (4.8). Comme  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{SnMo}_3\text{O}_8$  peut être décrit sur la base d'un empilement hexagonal compact ABAC de plan d'oxygènes. Les atomes de Sn et de Li occupent respectivement des sites octaédriques et tétraédriques. Une estimation de l'état d'oxydation de l'atome d'étain a été obtenue à l'aide des règles empiriques de I. D. Brown et K. K. Wu. [11]. Appliquée aux liaisons Sn-O elles conduisent à un degré d'oxydation +IV pour les atomes d'étain et donc à huit électrons métalliques par cluster comme dans le composé  $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$ . Malgré ce compte d'EM similaire, la distance Mo-Mo expérimentale dans  $\text{Li}_2\text{SnMo}_3\text{O}_8$  est environ 0,07 Å plus courte que dans  $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$  et 0,03 Å plus courte que dans  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ .



**Figure (4.5)** Vue de la structure cristallographique de  $\text{Li}_2\text{SnMo}_3\text{O}_8$  selon la direction  $[110]$ .

**Tableau (4.8)** : Distances interatomiques expérimentales et optimisées par DFT du composé  $\text{Li}_2\text{SnMo}_3\text{O}_8$ .

	Distance Mo-Mo intra-cluster		
	Structure	Optimisation	Optimisation
	Expérimentale	partielle	Totale
Mo-Mo	2,5057(22) (x3)	2,49194	2,51066
	Distance Mo-O intra-cluster		
	Structure	Optimisation	Optimisation
	Expérimentale	partielle	Totale
Mo-O (1)	2,0504(10) (x6)	1,99886	2,12358
Mo-O (2)	2,1202(12) (x6)	1,99905	2,12412
Mo-O (3)	2,1109(15) (x3)	2,01440	2,12358
Mo-O (4)	2,0212(8) (x3)	2,09684	2,14307



**Figure (4.6) :** (a) Spectre RMN  $^{95}\text{Mo}$  du composé  $\text{Li}_2\text{SnMo}_3\text{O}_8$  obtenu en conditions statiques. (b) Spectre simulé à partir des paramètres  $^{95}\text{Mo}$  calculés sur la structure partiellement optimisée de  $\text{Li}_2\text{SnMo}_3\text{O}_8$ .

**Tableau (4.9) :** Calcul des paramètres RMN  $^{95}\text{Mo}$  dans  $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  après optimisation des positions.

Composé	$-\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$\Omega$ (ppm)	$\kappa$	$C_Q$	$\eta_Q$
<b>Na<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub></b>					
RX(cal)	2342	1464	0,39	3,78	0,44
APO(cal)	2013	1341	0,44	2,82	0,55
FO(cal)	2268	1522	0,36	2,87	0,57

Un impact direct sur les paramètres RMN  $^{95}\text{Mo}$  calculés pour ces structures : les déplacements chimiques isotopes calculés des clusters proches d'une position Na(3) occupée sont de 100 à 300 ppm plus élevés que ceux qui en sont écartés. Les valeurs de  $C_Q$  correspondantes sont moins sensibles à ces effets géométriques; en effet, sur l'ensemble des modèles étudiés, seule une variation d'environ 1 MHz est observée. Cette distribution de paramètres empêche une simulation précise du spectre expérimental.

L'analyse des paramètres RMN calculés pour les atomes de molybdène appartenant aux groupements  $\text{MoO}_4$  met en évidence une distribution encore plus importante des deux paramètres  $C_Q$  et  $\sigma_{\text{iso}}$ .

#### IV-5 Discussion et conclusion

L'étude RMN  $^{95}\text{Mo}$  montre que les déplacements chimiques isotropes  $^{95}\text{Mo}$  associés aux clusters triangulaires de  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  et de  $\text{In}_2\text{Na}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  sont assez proches les uns des autres alors que celui de  $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$  est nettement plus déblindé. Dans ce dernier, le cluster triangulaire compte huit EM alors qu'il en présente six dans les deux composés précédemment cités. Ces différences de compte électronique n'induisent pas d'évolutions structurales cohérentes avec l'occupation de la HOMO pour le compte de huit EM.

Le compte électronique du cluster est donc le paramètre déterminant dans la valeur du déplacement chimique isotrope mesuré expérimentalement. Les aspects géométriques ont quant à eux une influence restreinte difficile à évaluer.

## Références bibliographiques

- [1] J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, F. Barberon, K. V. Romanenko, O. B. Lapina, L. L. Pollès, R. Gautier, *et al.*, " $^{95}\text{Mo}$  magic angle spinning NMR at high field: improved measurements and structural analysis of the quadrupole interaction in monomolybdates and isopolymolybdates," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 14033-14042, 2005.
- [2] A. R. Hove, H. Bildsøe, J. Skibsted, M. Brorson, and H. J. Jakobsen, "Probing crystal structures and transformation reactions of ammonium molybdates by  $^{14}\text{N}$  MAS NMR spectroscopy," *Inorganic chemistry*, vol. 45, pp. 10873-10881, 2006.
- [3] M. A. Forgeron and R. E. Wasylishen, "Molybdenum magnetic shielding and quadrupolar tensors for a series of molybdate salts: a solid-state  $^{95}\text{Mo}$  NMR study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, pp. 574-581, 2008.
- [4] C. Bonhomme, C. Gervais, N. Folliet, F. Pourpoint, C. Coelho Diogo, J. Lao, *et al.*, " $^{87}\text{Sr}$  solid-state NMR as a structurally sensitive tool for the investigation of materials: Antiosteoporotic pharmaceuticals and bioactive glasses," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 12611-12628, 2012.
- [5] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. Probert, K. Refson, *et al.*, "First principles methods using CASTEP," *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 220, pp. 567-570, 2005.
- [6] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *Physical review B*, vol. 43, p. 1993, 1991.
- [7] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [8] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, "Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations," *Physical Review B*, vol. 26, p. 1738, 1982.
- [9] S. J. Hibble, S. P. Cooper, S. Patat, and A. C. Hannon, "Total neutron diffraction: a route to the correct local structure of disordered  $\text{LaMo}_2\text{O}_5$  and its application to the model compound  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ," *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 55, pp. 683-697, 1999.
- [10] G. Ansell and L. Katz, "A refinement of the crystal structure of zinc molybdenum (IV) oxide,  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ," *Acta Crystallographica*, vol. 21, pp. 482-485, 1966.
- [11] I. t. Brown and K. K. Wu, "Empirical parameters for calculating cation-oxygen bond valences," *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 32, pp. 1957-1959, 1976.

*CONCLUSION*

*GÉNÉRALE*



Dans ce travail, nous avons démontré la puissance de l'utilisation des approches PAW et GIPAW pour le calcul des paramètres RMN du  $^{93}\text{Nb}$  et  $^{95}\text{Mo}$  ainsi que la validation de ces deux approches.

Les résultats obtenue dans notre étude ont montré clairement l'importance acquise par l'utilisation de champs magnétiques intenses combinée à celle de séquences d'impulsion qui permet l'acquisition de spectres de RMN du  $^{93}\text{Nb}$  et  $^{95}\text{Mo}$  dans un délai de temps bien réduit qui peut atteindre quelque vingtaine d'heures.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons abordé les bases théoriques les plus fondamentales et utiles à la compréhension du contenu de cette thèse. Nous avons commencé par l'exposition des concepts de la RMN en phase solide ainsi que les différents outils de mesure utilisés au cours de ce travail. Dans un second temps, nous avons réalisé une présentation générale des outils de la mécanique quantique ce qui nous permettra par la suite d'aboutir au calcul des tenseurs des interactions de couplage quadrupolaire et de déplacement chimique. Ceci va permettre de faciliter la mise en lumière des différentes approximations qui sont intrinsèquement présentes dans les méthodes utilisées.

Dans la seconde partie de ce travail, une extension pour l'application de ces approches à d'autres métaux de transition 4d utilisables en RMN a été établie. Nous avons montré que les approches de reconstruction de type PAW appliquées sont adaptées au calcul des tenseurs de couplage quadrupolaire et de déplacement chimique  $^{93}\text{Nb}$  de systèmes moléculaires. Nous avons pu évaluer l'influence des différents paramètres mis en jeu lors des calculs, en particulier, les paramètres liés à la génération des PP.

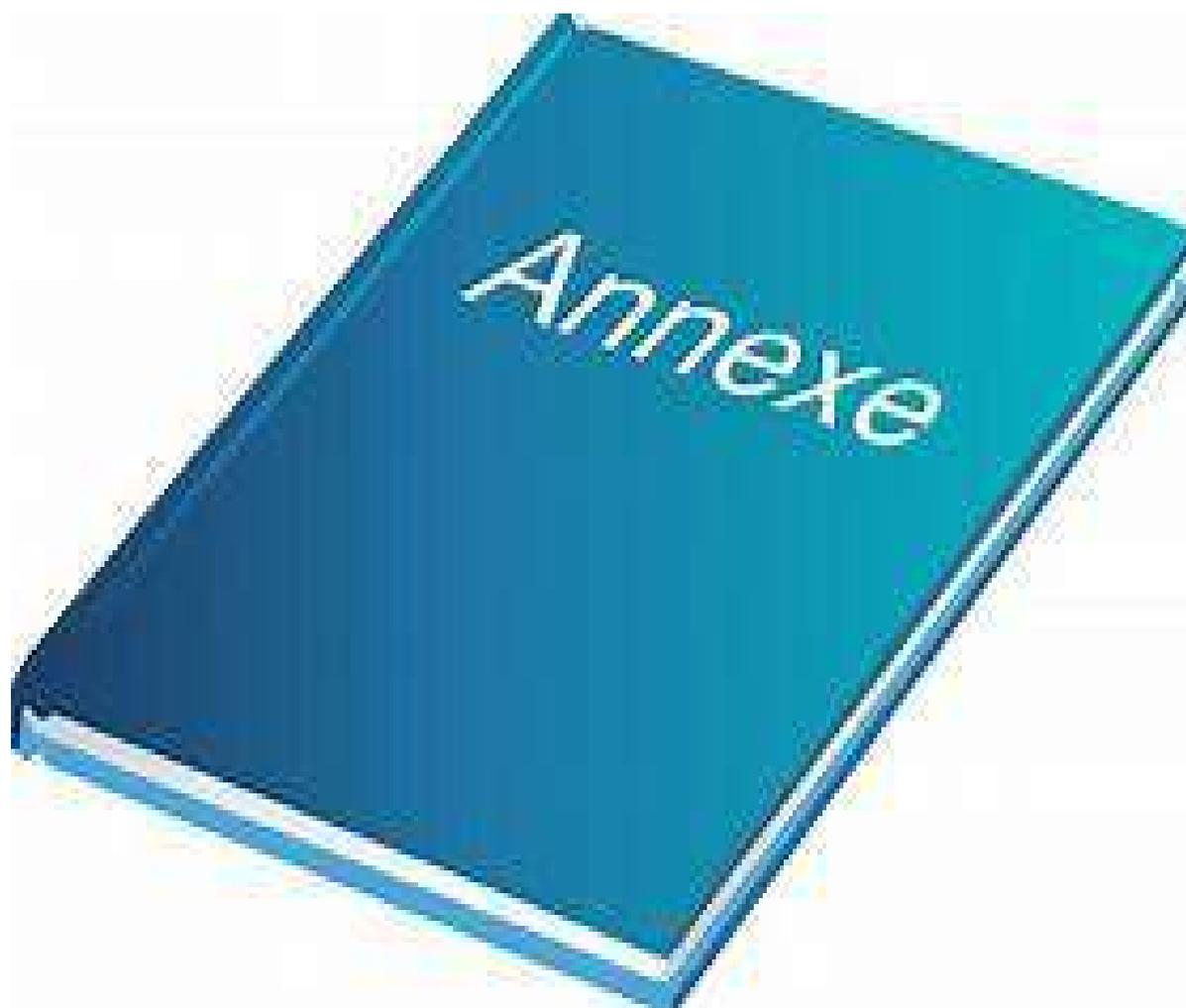
Nous avons effectué des calculs DFT de paramètres  $^{93}\text{Nb}$  pour douze structures de niobates qui sont :  $\text{LaNbO}_4$ ,  $\text{YNbO}_4$ ,  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{BiNbO}_4$ ,  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (tetragonal et cubique) et  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Une attention particulière a été portée à l'influence de la relaxation de la structure sur les propriétés spectroscopiques calculées. Nous avons démontré que les paramètres structuraux peuvent jouer un rôle dans les calculs des paramètres d'interaction quadripolaire et de déplacement chimique de  $^{93}\text{Nb}$  dans divers niobates. Qualitativement, nous avons montré que la plupart des paramètres d'interaction et de déplacement chimique quadripolaires sont calculés de manière similaire, quel que soit le code de la DFT utilisé.

Nous avons mis en évidence l'importance d'optimisation des données cristallographiques expérimentales pour les composés étudiés. Cette étude a notamment permis de mettre en évidence la moindre incidence des effets relativistes sur le calcul de paramètres RMN  $^{93}\text{Nb}$  par comparaison à la fonctionnelle d'échange-corrélation et à l'extension de la base de fonctions utilisée.

Dans la deuxième partie de ce manuscrit, nous avons réalisé des calculs de quatre oxydes à clusters triangulaires de  $^{95}\text{Mo}$  dont le compte d'électrons métallique est variable. La forte dépendance du paramètre de déplacement chimique isotrope vis-à-vis de ce compte électronique a été mise en évidence.

La conclusion requise de ce travail a permis de montrer que l'utilisation couplée de la RMN en phase solide et du calcul quantique des paramètres RMN est un outil parfaitement adapté à l'étude structurale des composés solides. En gardant toute fois les limitations expérimentales et calculatoires, l'utilisation simultanée de ces deux approches permet d'extraire des informations structurales uniques, non accessibles par des méthodes d'analyse classiques.

# *ANNEXE*



**COMPUTING OF  $^{93}\text{Nb}$  NMR PARAMETERS OF SOLID-STATE NIOBATES.  
THE GEOMETRY MATTERS****I. Saouli<sup>1,2</sup>, S. Landron<sup>1</sup>, B. Peric<sup>1,3</sup>, A. Boutarfaia<sup>2</sup>, C. Kouvatas<sup>1</sup>, L. Le Pollès<sup>1</sup>,  
J. Cuny<sup>4</sup>, R. Gautier<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Univ Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Rennes, France*

E-mail: rgautier@ensc-rennes.fr

<sup>2</sup>*Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la Matière, Université Merbah Kasdi-Ouargla, Ouargla, Algeria*<sup>3</sup>*Laboratory for Solid-State and Complex Compounds Chemistry, Division of Materials Chemistry, Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Croatia*<sup>4</sup>*Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, IRSAMC, Université Paul Sabatier, Toulouse, France*Received  
04.05.2018Revised  
14.06.2018Accepted  
22.08.2018

This work aims at studying the influence of structural parameters on computations of the  $^{93}\text{Nb}$  quadrupolar interaction and chemical shift parameters in various niobates using first-principles approaches. We demonstrate that some of the computed NMR parameters, especially the isotropic chemical shift and the quadrupolar coupling constant, may differ either the X-ray crystal structure or a relaxed structure used for the calculation of the spectroscopic properties.

DOI: 10.26902/JSC\_id39481

**Key words:** NMR, DFT, niobates, chemical shift, quadrupolar interaction.**INTRODUCTION**

Nuclear magnetic resonance (NMR) applied to a solid is a powerful and increasingly important technique for the characterization of a wide range of structural materials. The transition metal nuclei often exhibit very large chemical shift ranges that may extend to more than thousand parts per million (ppm). Therefore, this parameter becomes extremely sensitive to small changes in the environment of the probed nucleus. The nuclear quadrupole moment is a fundamental character associated with the nucleus related to the non-pure spherical distribution of the charge. The method measuring the quadrupole moment consists in studying the electrical hyperfine interaction energy between the quadrupole moment and the electric field gradient due to atomic electrons. Therefore, this parameter is also very sensitive to the environment of the probed nucleus. In particular, the covalency effects in the NMR parameters may be quite important [ 1—6 ].

The combination of several interactions often makes complex solid-state NMR spectra and it is frequently difficult to extract all the information from these measurements. First-principles calculations are often used to complement experimental investigations. Density functional theory (DFT) is currently one of the most used methods in quantum chemical calculations of the electronic structure of molecules and solids. More than thirty years ago, Blaha *et al.* developed a method for calculating electric field gradients (EFGs) in solids using the linearized augmented planar wave (LAPW) approach [ 7 ]. In 1994, P.E. Blöchl developed a new approach called the projector augmented wave (PAW) method which combines the versatility of the LAPW method with the formal simplicity of the traditional pseudopotential plane-wave approach [ 8 ]. This method allows the use of ultra-flexible pseudo-

potentials which are one of the crucial factors for saving CPU time. In 2001, C. Pickard and F. Mauri developed a method for calculating chemical shifts under periodic boundary conditions and the pseudopotential (PP) approximation [9]. This method has been used successfully to calculate the NMR shielding in various types of transition metal compounds [10–12]. Laskowski and Blaha developed another formalism to compute nuclear shielding tensors within the LAPW and APW+lo frameworks [13, 14] (APW+lo approach uses local orbitals for an improved convergence according to the number of PWs). Recently, a few applications of this formalism have demonstrated a qualitative result almost equivalent to that of GIPAW for various nuclei [13–15].

$^{93}\text{Nb}$  is a 9/2 spin nucleus with 100 % natural abundance and a relatively large gyromagnetic ratio. It is a relatively sensitive nucleus (of 0.48). However, it suffers from a large nuclear quadrupole moment ( $Q = 32 \times 10^{-30} \text{ m}^2$ ) and in the solid state,  $^{93}\text{Nb}$  NMR spectra are dominated by the second-order quadrupolar interaction. Thus, the resonance of the central transition ( $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) may be considerably broad. J.V. Hanna *et al.* studied several inorganic niobates using solid-state NMR [16]. They showed that both  $^{93}\text{Nb}$  quadrupolar and chemical shift parameters are sensitive to structural details. They also computed NMR parameters using DFT periodic calculations. Later, E. Papulovskiy *et al.* completed these experimental and theoretical results for additional inorganic niobates [17]. Except for some structures, both computational investigations were carried out using X-ray crystallographic structures. Since some of us demonstrated that geometry optimizations of the crystal structures is a pre-requisite for accurately computed NMR parameters [18, 19], we investigated the effect of the geometry optimization on the computed  $^{93}\text{Nb}$  NMR parameters of twelve crystal structures of niobates.

#### CONVENTIONS AND METHODS

Calculations give access to the shielding tensor expressed in the crystal frame. The three chemical shielding parameters  $\sigma_{\text{iso}}$ ,  $\sigma_{\text{aniso}}$ , and  $\eta_{\sigma}$  are calculated from the eigenvalues ( $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zz}$ ) using the following equations:

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})}{3},$$

$$\sigma_{\text{aniso}} = (\sigma_{xx} - \sigma_{zz}), \text{ with } \sigma_{xx} \geq \sigma_{yy} \geq \sigma_{zz},$$

$$\eta_{\sigma} = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}};$$

$\sigma_{\text{iso}}$  is calculated from the isotropic shielding using the relation defined by E. Papulovskiy *et al.* in [17]

$$\sigma_{\text{iso}} = 0.9774(-578.09 - \sigma_{\text{iso}}).$$

The EFG tensor is traceless, i.e., its eigenvalues ( $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$ ) obey  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ . We used the following conventions for the quadrupolar coupling constant  $C_Q$  and the asymmetric parameter  $\eta_Q$ :

$$C_Q = \frac{eQV_{zz}}{h},$$

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

with  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ .

$^{93}\text{Nb}$  NMR parameters were computed for both X-ray and relaxed crystal structures of eleven compounds. Two of these compounds exhibit four-coordinated  $\text{NbO}_4$  sites ( $\text{LaNbO}_4$  [20],  $\text{YNbO}_4$  [21]) whereas the other nine exhibit six-coordinated  $\text{NbO}_6$  sites ( $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  [22],  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  [23],  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  [24],  $\text{BiNbO}_4$  [25],  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  [26],  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  [27],  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$  [28],  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , (tetragonal [29] and cubic [30] structures), and  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  [31]. Full geometry optimizations (cell parameters and atomic positions) were performed with the CASTEP4.3 code [32] using the PBE functional [33]. The convergence parameters were set equal to  $2 \times 10^{-5}$  eV for  $dE/\text{ion}$  (energy convergence parameter per ion), 20 meV for  $|F|_{\text{max}}$  (force convergence parameter),  $10^{-3}$  for  $|dr|_{\text{max}}$  (displacement convergence parameter), and  $10^{-1}$  GPa for  $S_{\text{max}}$  (stress convergence parameter). Optimizations

were performed using initial symmetry constraints automatically determined by CASTEP4.3. All calculations were checked for convergence with respect to the kinetic energy cut-off of the plane wave basis set (up to 800 eV) and the  $k$ -point grid used for integration over the Brillouin zone (BZ).

PAW [ 8 ] and GIPAW [ 9 ] calculations were carried out with the CASTEP 4.3 code [ 32 ] using the same GGA functional [ 33 ]. A set of convergence test calculations with energy cut-off values ranging from 500 to 900 eV were performed with steps of about 200 eV. All calculations were proven to converge in EFG and CS values with a cut-off energy of 700 eV. An increase in the cut-off energy to 800 eV resulted in maximum variations of 0.01 MHz, 0.01, 1.00 ppm, 0.10 ppm, and 0.01 for  $C_Q$ ,  $\eta_Q$ ,  $\sigma_{\text{iso}}$ ,  $\sigma_{\text{aniso}}$ , and  $\eta_{\sigma}$ , respectively. Different Monkhorst—Pack  $k$ -point grids for each compound were tested until convergence of the computed NMR parameters [ 34 ]. All USPP were generated using the OTF\_ultra-soft PP generator included in CASTEP 4.3 [ 32 ]. Relativistic effects were taken into account for all elements using scalar relativistic PP.

APW+lo calculations were carried out using the WIEN2k code [ 35, 36 ] in the PBE GGA [ 33 ] for the following compounds:  $\text{BiNbO}_4$ ,  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , and  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . X-ray and optimized crystal structures were both used to compute the NMR parameters of the quadrupolar interaction and the chemical shift. The optimized structures were relaxed using the CASTEP code. For all compounds, sphere sizes were determined automatically. A  $R_{\text{min}}K_{\text{max}}$  value of 7 was used. Convergence of calculations was checked for each crystallographic structure with a  $R_{\text{min}}K_{\text{max}}$  value of 8. All calculations were also converged towards the number of  $k$ -points used for the BZ integration.

## RESULTS

The parameters computed for both X-ray and optimized crystal structures are reported in Table 1. The results will be discussed in the three following sections: Nb—O distances, quadrupolar interaction and chemical shift parameters.

**Nb—O bond distances.** Averaged and standard deviations of X-ray and optimized structures are sketched in Fig. 1. Further structural details are given in the Supporting Information section (Table S1 of Supplementary Materials\*). Four coordinated Nb atoms show shorter Nb—O distances than six-coordinated Nb atoms. Except for  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  and the cubic structure of  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , the difference between the optimized and X-ray averaged Nb—O distances is smaller than 0.05 Å. It is noteworthy to mention that most optimized distances are larger than X-ray ones, which is consistent with the overestimation generally observed for DFT-PBE optimized crystal structures. The discrepancy with pyrochlores may arise from the non-stoichiometric character of these compounds, whereas the stoichiomet-

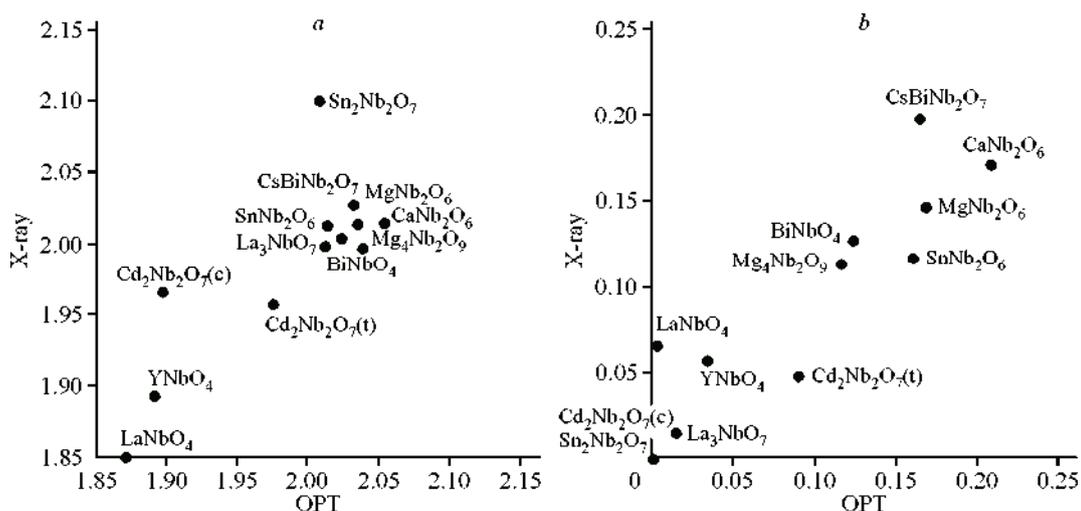


Fig. 1. X-ray and optimized Nb—O distances of twelve structures: averaged (a) and standard deviation (b)

\* Supplementary materials for this article are available for authorized users at doi 10.26902/JSC\_id39481.

Table 1

$^{93}\text{Nb}$   $\delta_{\text{iso}}$  (ppm),  $\sigma_{\text{aniso}}$  (ppm),  $\eta_{\sigma}$ ,  $C_Q$  (MHz),  $\eta_Q$ , averaged and standard deviation of Nb—O distances (Å) computed using the CASTEP code from X-ray (roman) and optimized (italic) structures.  $^{93}\text{Nb}$  NMR parameters computed using the WIEN2k code are given in parentheses

Compound	$\delta_{\text{iso}}$ , ppm	$\sigma_{\text{aniso}}$ , ppm	$\eta_{\sigma}$	$C_Q$ , MHz	$\eta_Q$	Nb—O aver., Å	Nb—O std. dev., Å
LaNbO <sub>4</sub>	911	430	0.73	123	0.22	1.851	0.066
	<i>799</i>	<i>134</i>	<i>0.62</i>	<i>54</i>	<i>0.31</i>	<i>1.870</i>	<i>0.003</i>
YNbO <sub>4</sub>	839	250	0.40	72	0.31	1.894	0.057
	<i>905</i>	<i>249</i>	<i>0.52</i>	<i>76</i>	<i>0.41</i>	<i>1.890</i>	<i>0.033</i>
MgNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1000	493	0.28	50	0.27	2.015	0.147
	<i>952</i>	<i>495</i>	<i>0.28</i>	<i>58</i>	<i>0.32</i>	<i>2.034</i>	<i>0.168</i>
CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1033	498	0.59	40	0.78	2.016	0.172
	<i>913</i>	<i>415</i>	<i>0.29</i>	<i>67</i>	<i>0.31</i>	<i>2.053</i>	<i>0.208</i>
SnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	948	217	0.72	33	0.83	2.014	0.117
	<i>940</i>	<i>230</i>	<i>0.64</i>	<i>41</i>	<i>0.34</i>	<i>2.012</i>	<i>0.160</i>
BiNbO <sub>4</sub>	962 (954)	182 (201)	0.19 (0.38)	21 (31)	0.57 (0.31)	1.998	0.127
	<i>863 (853)</i>	<i>180 (193)</i>	<i>0.21 (0.65)</i>	<i>41 (56)</i>	<i>0.79 (0.51)</i>	<i>2.038</i>	<i>0.123</i>
La <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub>	801 (825)	139 (101)	0.86 (0.85)	12 (17)	0.86 (0.84)	1.999	0.015
	<i>878 (875)</i>	<i>294 (252)</i>	<i>0.16 (0.37)</i>	<i>43 (60)</i>	<i>0.39 (0.21)</i>	<i>2.011</i>	<i>0.014</i>
Mg <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	869 (969)	384 (393)	0	43 (62)	0	2.005	0.114
	<i>814 (786)</i>	<i>377 (386)</i>		<i>42 (61)</i>		<i>2.022</i>	<i>0.116</i>
CsBiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	950	578	0.10	24	0.72	2.029	0.198
	<i>887</i>	<i>584</i>	<i>0.06</i>	<i>17</i>	<i>0.47</i>	<i>2.031</i>	<i>0.164</i>
Cd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (t)	910	29	0.30	27	0.27	1.958	0.048
	<i>833</i>	<i>91</i>	<i>0.16</i>	<i>19</i>	<i>0.45</i>	<i>1.974</i>	<i>0.089</i>
Cd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (c)	887	76	0	44	0	1.967	0.000
	<i>791</i>	<i>22</i>		<i>14</i>		<i>1.896</i>	<i>0.000</i>
Sn <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1108 (1146)	2923 (2357)	0	93 (82)	0	2.101	0.000
	<i>855</i>	<i>296</i>		<i>32</i>		<i>2.007</i>	<i>0.000</i>

ric A<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A = Cd, Sn) formula has been considered for computations. Moreover, in the case of the cubic structure of Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, the difference between X-ray and DFT may come from the fact that this compound undergoes a transition to a lower symmetry than the room-temperature cubic structure [30].

**Quadrupolar parameters.** The  $^{93}\text{Nb}$  quadrupolar coupling constant and asymmetry parameters computed for X-ray and optimized structures using the CASTEP code are sketched in Fig. 2.  $C_Q$  of the relaxed structures is computed lower than that computed considering X-ray structures for LaNbO<sub>4</sub>, Sn<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (t), whereas it is computed higher for CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, BiNbO<sub>4</sub>, and La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>. The values computed for the six remaining structures are almost identical whatever the way (diffraction or *in silico* studies) they were obtained. It is noteworthy to mention that the underestimation of  $C_Q$  for LaNbO<sub>4</sub>, Sn<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (t) can be due to large differences in Nb—O distances. In LaNbO<sub>4</sub> and tetragonal Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> structures, the Nb—O standard deviations largely differ in the X-ray and optimized structures; in Sn<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> the optimized Nb—O distance is much shorter than the X-ray one. For CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, BiNbO<sub>4</sub>, and La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>, the lengthening of Nb—O distances upon optimization goes along with an overestimation of  $C_Q$ . Larger deviations are generally computed for the asymmetry parameter compared to the quadrupolar coupling constant since the former is obtained from the three eigenvalues of the EFG tensor whereas the latter depends only on the largest eigenvalue of this tensor. The largest deviations between the X-ray and relaxed structures computed for  $\eta_Q$  occur for La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>, SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, and CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. For the other compounds, the difference is lower than 0.2. It is important to mention

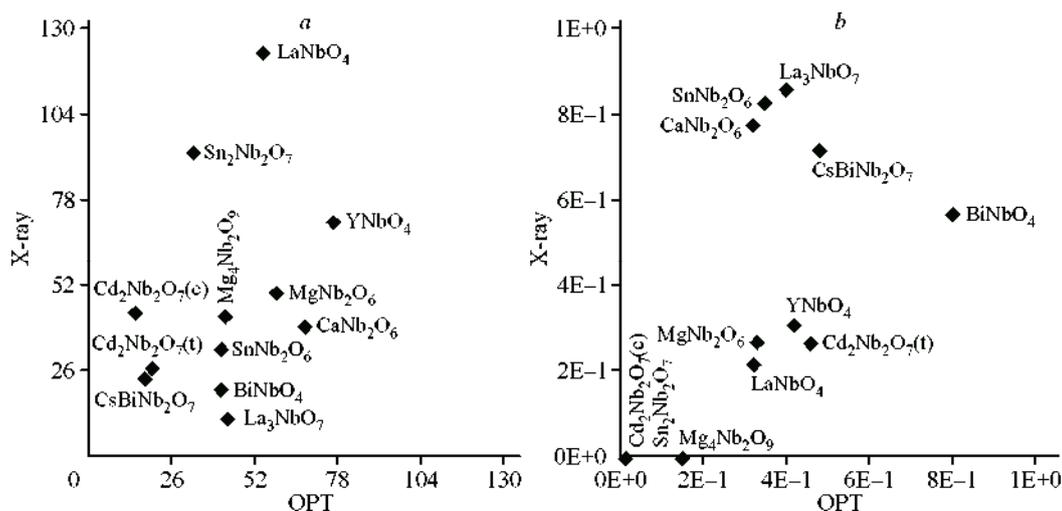


Fig. 2.  $^{93}\text{Nb}$  quadrupolar interaction parameters computed for the X-ray and optimized structures of twelve structures: quadrupolar coupling constant  $C_Q$ , MHz (a) and asymmetry parameter  $\eta_Q$  (b)

that  $^{93}\text{Nb}$  quadrupolar parameters computed using WIEN2k are in a fairly good agreement with the one computed with the PAW approach embedded in the CASTEP code (Table 1).

**Chemical shift parameters.**  $^{93}\text{Nb}$  chemical shift parameters ( $\delta_{\text{iso}}$ ,  $\sigma_{\text{aniso}}$ ,  $\eta_{\sigma}$ ) computed using the GIPAW approach for the X-ray and optimized structures are sketched in Fig. 3. Except for  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  and  $\text{YNbO}_4$ , relaxation of the geometry goes along with a decrease in the isotropic chemical shift. This was also observed by Papulovskiy *et al.* for several niobates [17]. The difference between both computed  $\delta_{\text{iso}}$  can reach 150 ppm in the case of  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . It is noteworthy to mention that the use of another approach than GIPAW to compute  $\delta_{\text{iso}}$  leads to similar results (Table 1). Whatever the method, the effect of structure relaxation on the calculation of the isotropic chemical shielding is very significant. Such an influence has often been described in the literature [37]. On the contrary, the computed anisotropic chemical shieldings do not much depend on the crystal structures, except for  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  and  $\text{LaNbO}_4$ . For the latter,  $\sigma_{\text{aniso}}$  is computed to be more than three times larger for the X-ray structures than for the relaxed one, whereas for  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  it is computed as 150 ppm larger for the relaxed structure. In the case of  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , the large difference between the computed values certainly arises from the large difference of Nb—O bond distances in the X-ray and relaxed structures. It is interesting to mention that  $\sigma_{\text{aniso}}$  computed using the CASTEP and WIEN2K codes are very close. Finally, the calculation of the asymmetry parameter of the chemical shielding leads to similar results from a qualitative point of view (except for  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ). However, differences between the computed values can reach 0.25 or larger (for  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ).

## DISCUSSION

It is worth mentioning that all computed  $^{93}\text{Nb}$  NMR parameters (either from the X-ray or optimized structures) were plotted as a function of the Nb—O averaged distances or as a function of the standard deviations of the Nb—O distances (not shown here). However, only poor correlations were observed (most  $R^2$  values were lower than 0.4) showing that  $^{93}\text{Nb}$  NMR parameters cannot be rationalized based on the Nb—O bond distances.

Computed values have been compared to the experimental ones;  $R^2$  values are given in Table 2. The correlation of the computed and measured isotropic chemical shifts is rather poor whatever the crystal structure is considered (X-ray or optimized) whereas the correlation is good for  $\sigma_{\text{aniso}}$  and  $\eta_{\sigma}$ . For  $\delta_{\text{iso}}$  and  $\sigma_{\text{aniso}}$ , the computed parameters better fit the experiments on the X-ray crystal structure. On the contrary, the optimization of the crystal structures of niobates significantly improves the

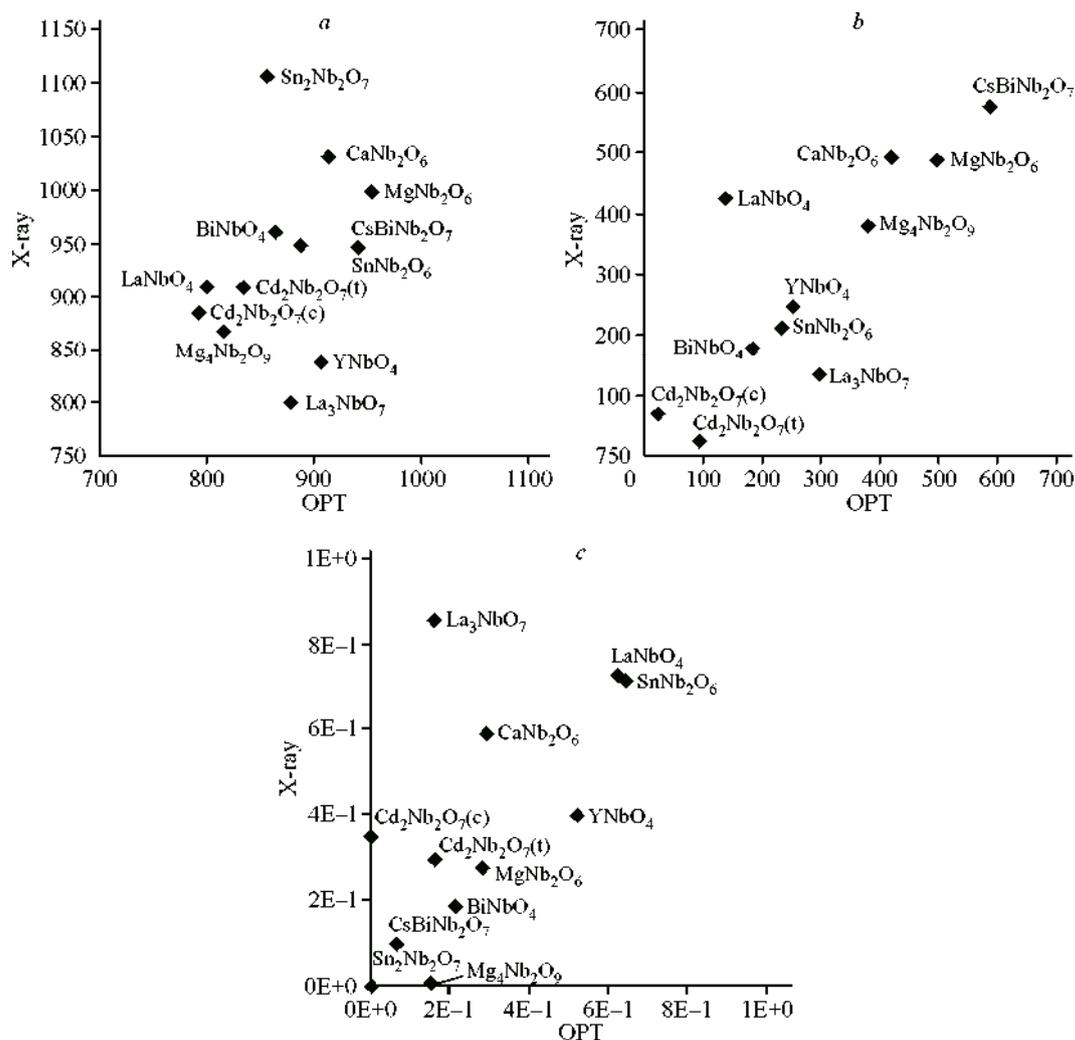


Fig. 3.  $^{93}\text{Nb}$  chemical shift parameters computed for the X-ray and optimized structures of twelve structures: isotropic chemical shift  $\delta_{\text{iso}}$ , ppm (a), anisotropic chemical shielding  $\sigma_{\text{aniso}}$ , ppm (b), and asymmetry parameter  $\eta_{\sigma}$  (c)

agreement between the computed and measured  $^{93}\text{Nb}$  quadrupolar coupling constants whereas it weakens the agreement between the measured and computed values for the asymmetry parameter. It is interesting to note that  $^{93}\text{Nb}$  NMR parameters computed in this work are in lower agreement with the experimental results, as compared to the results published by J.V. Hanna *et al.* [10]. However, this study is based on a slightly different set of niobates. In particular, alkaline perovskite systems were also considered as well as  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . Moreover, the version of the codes they used is different from the one used in this study.

Table 2

$R^2$  values of  $^{93}\text{Nb}$  NMR parameters: experimental data vs computed ones (X-ray and optimized structures)

Parameter	$\delta_{\text{iso}}$	$\sigma_{\text{aniso}}$	$\eta_{\sigma}$	$C_Q$	$\eta_Q$
X-ray vs exp.	0.24	0.93	0.63	0.28	0.55
Optimized vs exp.	0.13	0.81	0.64	0.62	0.28

## CONCLUSIONS

In this study, we performed DFT calculations of  $^{93}\text{Nb}$  parameters for twelve structures of niobates. A special attention was paid to the influence of structure relaxation on the computed spectroscopic properties. We demonstrated that structural parameters could play a role in the calculations of both  $^{93}\text{Nb}$  quadrupolar interaction and chemical shift parameters in various niobates. We also showed that, from a qualitative point of view, most quadrupolar interaction and chemical shift parameters computed are similar whatever the DFT code was used.

## REFERENCES

1. D.E. Ellis, D. Guenzburger, H.B. Jansen. *Phys. Rev. B*, **1983**, 28, 3697.
2. L. Hemmingsen, R. Bauer, M.J. Bjerrum, K. Schwarz, P. Blaha, P. Andersen. *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2860.
3. M. Iglesias, K. Schwarz, P. Blaha, D. Baldomir. *Phys. Chem. Minerals*, **2001**, 28, 67.
4. S. Hafner. *J. Phys. Chem. Solids*, **1966**, 27, 1881.
5. P.R. Sarode, A.R. Chetal. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **1977**, 7, 1103.
6. D.E. Smiles, G.Wu, P. Hrobařík, T.W. Hayton. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 814.
7. P. Blaha, K. Schwarz, P. Herzig. *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, 54, 1192.
8. P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, **1994**, 50, 17953.
9. C.J. Pickard, F. Mauri. *Phys. Rev. B*, **2001**, 63, 245101.
10. T. Charpentier. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2011**, 40, 1.
11. C. Bonhomme, C. Gervais, N. Folliet, F. Pourpoint, C. Coelho Diogo, J. Lao, E. Jallot, J. Lacroix, J.-M. Nedelec, D. Iuga, J.V. Hanna, M.E. Smith, Y. Xiang, J. Du, D. Laurencin. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 12.
12. C. Bonhomme, C. Gervais, F. Babonneau, C. Coelho, F. Pourpoint, T. Azai, S.E. Ashbrook, J.M. Griffin, J.R. Yates, F. Mauri, C.J. Pickard. *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 5733.
13. R. Laskowski, P. Blaha. *Phys. Rev. B*, **2012**, 85, 035132.
14. R. Laskowski, P. Blaha. *Phys. Rev. B*, **2014**, 89, 014402.
15. B. Zhou, V.K. Michaelis, Y. Yao, B.L. Sherriff, S. Kroeker, Y. Pan. *CrystEngComm*, **2014**, 16, 10418.
16. J.V. Hanna, K.J. Pike, T. Charpentier, T.F. Kemp, M.E. Smith, B.E.G. Lucier, R.W. Schurko, L.S. Cahill. *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 3222.
17. E. Papulovskiy, A.A. Shubin, V.V. Tersikh, C.J. Pickard, O.B. Lapina. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 5155.
18. J. Cuny, E. Furet, R. Gautier, L. Le Pollès, C.J. Pickard, J.-B. d'Espinose de Lacaillerie. *ChemPhysChem*, **2009**, 10, 3320.
19. J. Cuny, K. Sykina, B. Fontaine, L. Le Pollès, C.J. Pickard, R. Gautier. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 2245.
20. R.S. Roth, J.L. Waring. *Am. Mineral.*, **1963**, 48, 1348.
21. D. Michel, L. Mazerolles, M. Perez, Y. Jorba. *J. Mater. Sci.*, **1983**, 18, 2618.
22. S. Pagola, R.E. Carbonio, J.A. Alonso, M.T. Fernández-Día. *J. Solid State Chem.*, **1997**, 134, 76.
23. J.P. Cummings, S.H. Simonsen. *Amer. Miner.*, **1970**, 55, 90.
24. P. Cerny, A.-M. Fransolet, T.S. Ercit, R. Chapman. *Can. Mineral.*, **1988**, 26, 889.
25. B. Muktha, J. Darriet, G. Madras, T.N. Guru Row. *J. Solid State Chem.*, **2006**, 179, 3919.
26. H.J. Rossell. *J. Solid State. Chem.*, **1979**, 27, 115.
27. N. Kumada, K. Taki, N. Kinomura. *Mater. Res. Bull.*, **2000**, 35, 1017.
28. J. Zhang, X. Wang, D. Wu, L. Liu, H. Zhao. *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 1296.
29. K. Lukaszewicz, A. Pietraszko, J. Stepien-Damm. *Mater. Res. Bull.*, **1994**, 29, 987.
30. M.T. Weller, R.W. Hughes, J. Rooke, C.S. Knee, J. Reading. *Dalton Trans.*, **2004**, 19, 3032.
31. L.P. Cruz, J.-M. Savariault, J. Rocha. *Acta Cryst.*, **2001**, C57, 1001.
32. M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, 14, 2717.
33. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865.
34. H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B*, **1976**, 13, 5188.
35. K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen. *Comput. Phys. Commun.*, **2002**, 147, 71.
36. K. Schwarz, P. Blaha. *J. Comput. Mater. Sci.*, **2003**, 28, 259.
37. J. Cuny, R. Gautier, J.-F. Halet. In: *Handbook of Solid-State Chemistry / Eds R. Dronskowski, S. Kikkawa & A. Stein. Wiley-VCH*, **2017**, 16, 607–646.

**Table 1** Distance Nb-O before, after optimization of position and total optimization

<b>Compound</b>	<b>distance RX (Å°)</b>	<b>distance APO (Å°)</b>	<b>distance FO (Å°)</b>
LaNbO <sub>4</sub>	2.079	2.098	1.870
YNbO <sub>4</sub>	1.894	1.892	1.890
MgNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2.015	2.010	2.034
CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1.956	2.031	1.972
SnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2.101	1.998	2.029
BiNbO <sub>4</sub>	1.997	2.003	2.038
La <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub>	1.999	1.995	2.011
Mg <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	2.005	2.014	2.022
CsBiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.770	2.039	1.747
Cd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (75601)	1.972	1.944	1.999
Cd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (163817)	1.967	2.055	1.985
Sn <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.101	1.998	2.006

**Table 2** Distance Nb-O before, after optimization of position and total optimization

<b>Compound</b>	<b>distance RX (Å)</b>	<b>distance APO (Å)</b>	<b>distance FO (Å)</b>
LaNbO <sub>4</sub>	1.843 (x2)	1.849 (x2)	1.866 (x2)
	1.859 (x2)	1.910 (x2)	1.875 (x2)
YNbO <sub>4</sub>	1.836 (x2)	1.857 (x2)	1.857 (x2)
	1.952 (x2)	1.928 (x2)	1.925 (x2)
MgNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1.795 (x1)	1.804 (x1)	1.809 (x1)
	1.910 (x1)	1.916 (x1)	1.922 (x1)
	1.960 (x1)	1.946 (x1)	1.954 (x1)
	2.071 (x1)	2.078 (x1)	2.081 (x1)
	2.080 (x1)	2.087 (x1)	2.100 (x1)
	2.272 (x1)	2.297 (x1)	2.338 (x1)
CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1.773 (x1)	1.757 (x1)	1.797 (x1)
	1.918 (x1)	1.910 (x1)	1.941 (x1)
	1.947 (x1)	1.915 (x1)	1.944 (x1)
	2.064 (x1)	2.045 (x1)	2.085 (x1)
	2.077 (x1)	2.062 (x1)	2.093 (x1)
	2.320 (x1)	2.401 (x1)	2.463 (x1)
SnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1.860 (x1)	1.842 (x1)	1.836 (x1)
	1.879 (x1)	1.883 (x1)	1.891 (x1)
	1.990 (x1)	1.957 (x1)	1.853 (x1)
	2.051 (x1)	2.071 (x1)	2.089 (x1)
	2.132 (x1)	2.149 (x1)	2.153 (x1)
	2.173 (x1)	2.209 (x1)	2.253 (x1)
BiNbO <sub>4</sub>	1.847 (x2)	1.991 (x2)	2.004 (x2)
	1.988 (x2)	1.976 (x2)	1.988 (x2)

	2.159 (x2)	2.173 (x2)	2.273 (x2)
La <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub>	1.977 (x2) 2.010 (x4)	1.991 (x2) 2.005 (x4)	2.004 (x2) 2.004 (x2) 2.024 (x2)
Mg <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	1.890 (x3) 2.120 (x3)	1.899 (x3) 2.130 (x3)	1.906 (x3) 2.139 (x3)
CsBiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.737 (x1) 1.964 (x1) 1.966 (x1) 2.032 (x1) 2.072 (x1) 2.405 (x1)	1.761 (x1) 1.953 (x1) 1.974 (x1) 2.058 (x1) 2.079 (x1) 2.409 (x1)	1.768 (x1) 1.957 (x1) 1.972 (x1) 2.089 (x1) 2.090 (x1) 2.308 (x1)
Cd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (75601)	1.898 (x1) 1.915 (x1) 1.931 (x1) 1.969 (x1) 2.011 (x1) 2.029 (x1)	1.828 (x1) 1.852 (x1) 1.900 (x1) 1.955 (x1) 2.024 (x1) 2.070 (x1)	1.875 (x1) 1.891 (x1) 1.927 (x1) 1.980 (x1) 2.056 (x1) 2.117 (x1)
Cd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (163817)	1.967 (x6)	1.958 (x6)	1.896 (x6)
Sn <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.101 (x6)	1.842 (x1) 1.883 (x1) 1.957 (x1) 2.071 (x1) 2.149 (x1) 2.209(x1)	2.007 (x6)

**Exemple des résultats du calcul CASTEP nmr a 500 ev avant l'optimisation du  
composés Li<sub>2</sub>SnMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>**

```

+-----+
|
|      CCC   AA   SSS  TTTTT  EEEEE  PPPP
|      C     A  A   S     T     E     P  P
|      C     AAAA  SS   T     EEE   PPPP
|      C     A  A     S   T     E     P
|      CCC   A  A   SSS   T     EEEEE  P
|
+-----+
|
| Welcome to Academic Release CASTEP version 6.0
| Ab Initio Total Energy Program
|
| Authors:
| M. Segall, M. Probert, C. Pickard, P. Hasnip,
| S. Clark, K. Refson, J. R. Yates, M. Payne
|
| Contributors:
| P. Lindan, P. Haynes, J. White, V. Milman,
|

```

```

| N. Govind, M. Gibson, P. Tulip, V. Cocula,
| B. Montanari, D. Quigley, M. Glover,
| L. Bernasconi, A. Perlov, M. Plummer,
| E. McNellis, J. Meyer, J. Gale, D. Jochym
| J. Aarons, B. Walker
|
| Copyright (c) 2000 - 2011
|
| Distributed under the terms of an
| Agreement between the United Kingdom
| Car-Parrinello (UKCP) Consortium,
| Daresbury Laboratory and Accelrys, Inc.
|
| Please cite
|
| "First principles methods using CASTEP"
|
| Zeitschrift fuer Kristallographie
| 220(5-6) pp. 567-570 (2005)
|
| S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard,
| P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson,
| M. C. Payne
|
| in all publications arising from
| your use of CASTEP
|
+-----+

```

Compiled for darwin\_x86\_64\_ifort12 on Tue Mar 27 14:10:01 2012  
from source code version 1a6693096e0f+ Castep60\_branch 2012-01-15  
using fast optimisation, mkl FFTs and mkl10 LAPACK and BLAS.

```

+-----+
|
|           N   N   M   M   RRRR
|          NN  N   MM MM  R   R
|         N N N   M M M  RRRR
|         N  NN   M   M   R   R
|         N   N   M   M   R   R
|
+-----+
|
| Welcome to Materials Studio CASTEP-NMR
|
| Authors:
| J. R. Yates, C. J. Pickard, F. Mauri
|
| Copyright (c) 2004 - 2011
|
| Please cite the appropriate publications in all
| work arising from your use of CASTEP NMR.
|
| For NMR Shielding Tensors cite:
| "All-electron magnetic response with

```

```

| pseudopotentials: NMR chemical shifts", |
| C. J. Pickard, F. Mauri; |
| Physical Review B63 245101 (2001), and |
| |
| "Calculation of NMR Chemical Shifts |
| for extended systems using |
| Ultrasoft Pseudopotentials", |
| J. R. Yates, C. J. Pickard and F. Mauri |
| Physical Review B76 024401 (2007) |
| |
| For Electric Field Gradients cite: |
| "Accurate First Principles Prediction of 170 |
| NMR Parameters in SiO2: Assignment of the |
| Zeolite Ferrierite Spectrum" |
| M. Profeta, F. Mauri and C. J. Pickard |
| J. Amer. Chem. Soc. 125 541 (2003) |
| |
+-----+

```

Atomic calculation performed for Li: 1s2 2s1

Converged in 47 iterations to an ae energy of -202.784 eV

```

=====
| Pseudopotential Report - Date of generation 7-04-2015 |
+-----+
| Element: Li Ionic charge: 3.00 Level of theory: PBE |
| |
| Reference Electronic Structure |
| Orbital Occupation Energy |
| 1s 2.000 -1.906 |
| 2s 1.000 -0.106 |
| |
| Pseudopotential Definition |
| Beta l e Rc scheme norm |
| 1 0 -1.906 2.610 qc 0 |
| 2 0 -0.106 2.610 qc 0 |
| loc 1 0.000 1.901 pn 0 |
| |
| Augmentation charge Rinner = 1.296 |
| No partial core correction |
+-----+
| "1|1.9|2.6|1.3|5|7|8|10U:20U(qc=4.5)" |
+-----+
| Author: Chris J. Pickard, Cambridge University |
=====

```

Atomic calculation performed for O: 1s2 2s2 2p4

Converged in 61 iterations to an ae energy of -2040.902 eV

```

=====
| Pseudopotential Report - Date of generation 7-04-2015 |
+-----+
| Element: O Ionic charge: 6.00 Level of theory: PBE |

```

```

Reference Electronic Structure
Orbital      Occupation      Energy
  2s          2.000        -0.881
  2p          4.000        -0.332

Pseudopotential Definition
Beta   l     e       Rc     scheme  norm
  1     0   -0.881   1.300   qc      0
  2     0    0.250   1.300   qc      0
  3     1   -0.332   1.300   qc      0
  4     1    0.250   1.300   qc      0
  loc   2    0.000   1.004   pn      0

Augmentation charge Rinner = 0.701
Partial core correction Rc = 0.701
-----
"2|1.0|1.3|0.7|13|16|18|20:21(qc=7)"
-----
Author: Chris J. Pickard, Cambridge University
=====

```

Atomic calculation performed for Mo: 1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 3d10 4s2 4p6 4d5 5s1

Converged in 84 iterations to an ae energy of -110168.451 eV

```

=====
| Pseudopotential Report - Date of generation 7-04-2015 |
-----
| Element: Mo Ionic charge: 14.00 Level of theory: PBE |
|
| Reference Electronic Structure
| Orbital      Occupation      Energy
|   4s          2.000        -2.365
|   4p          6.000        -1.414
|   5s          1.000        -0.150
|   4d          5.000        -0.138
|
| Pseudopotential Definition
| Beta   l     e       Rc     scheme  norm
|   1     0   -2.365   2.005   qc      0
|   2     0   -0.150   2.005   qc      0
|   3     1   -1.414   2.005   qc      0
|   4     1    0.250   2.005   qc      0
|   5     2   -0.138   2.005   qc      0
|   6     2    0.250   2.005   qc      0
|  loc   3    0.000   2.005   pn      0
|
| Augmentation charge Rinner = 2.005
| Partial core correction Rc = 2.005
|-----
| "3|2.0|2.0|2.0|8|10|11|40U:50U:41:42" |
|-----
| Author: Chris J. Pickard, Cambridge University |
=====

```

Atomic calculation performed for Sn:  
1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 3d10 4s2 4p6 4d10 5s2 5p2

Converged in 78 iterations to an ae energy of -168090.055 eV

```
=====  
| Pseudopotential Report - Date of generation 7-04-2015 |  
-----  
| Element: Sn Ionic charge: 14.00 Level of theory: PBE |  
|  
| Reference Electronic Structure |  
| Orbital Occupation Energy |  
| 4d 10.000 -0.950 |  
| 5s 2.000 -0.388 |  
| 5p 2.000 -0.136 |  
|  
| Pseudopotential Definition |  
| Beta l e Rc scheme norm |  
| 1 0 -0.388 2.292 qc 0 |  
| 2 0 0.250 2.292 qc 0 |  
| 3 1 -0.136 2.292 qc 0 |  
| 4 1 0.250 2.292 qc 0 |  
| 5 2 -0.950 2.292 qc 0 |  
| 6 2 0.250 2.292 qc 0 |  
| loc 3 0.000 2.292 pn 0 |  
|  
| Augmentation charge Rinner = 1.602 |  
| Partial core correction Rc = 1.602 |  
-----  
| "3|2.3|2.3|1.6|8|10|11|50:51:42" |  
-----  
| Author: Chris J. Pickard, Cambridge University |  
=====
```

Pseudo atomic calculation performed for Li 1s2 2s1

Converged in 23 iterations to a total energy of -190.0996 eV

Pseudo atomic calculation performed for O 2s2 2p4

Converged in 36 iterations to a total energy of -433.7330 eV

Pseudo atomic calculation performed for Mo 4s2 4p6 4d5 5s1

Converged in 54 iterations to a total energy of -1907.1482 eV

Pseudo atomic calculation performed for Sn 4d10 5s2 5p2

Converged in 42 iterations to a total energy of -2065.9454 eV

Calculation parallelised over 12 processes.

Data is distributed by G-vector(2-way) and k-point(6-way)

\*\*\*\*\* Title  
\*\*\*\*\*

\*\*\*\*\* General Parameters  
\*\*\*\*\*

output verbosity : normal (1)  
write checkpoint data to :  
Li2SnMo3O8\_nmr\_01.check  
type of calculation : Magnetic Resonance  
stress calculation : off  
density difference calculation : off  
electron localisation func (ELF) calculation : off  
Hirshfeld analysis : off  
unlimited duration calculation : off  
timing information : on  
memory usage estimate : on  
write final potential to formatted file : off  
write final density to formatted file : off  
write BibTeX reference list : on

output length unit : A  
output mass unit : amu  
output time unit : ps  
output charge unit : e  
output energy unit : eV  
output force unit : eV/A  
output velocity unit : A/ps  
output pressure unit : GPa  
output inv\_length unit : 1/A  
output frequency unit : cm-1  
output force constant unit : eV/A\*\*2  
output volume unit : A\*\*3  
output IR intensity unit : (D/A)\*\*2/amu  
output dipole unit : D  
output efield unit : eV/A/e  
output entropy unit : J/mol/K

wavefunctions paging : none  
data distribution : optimal for this  
architecture :  
optimization strategy : maximize  
speed(+++)

\*\*\*\*\* Exchange-Correlation Parameters  
\*\*\*\*\*

using functional : Perdew Burke  
Ernzerhof  
Divergence correction : off  
DFT+D: Semi-empirical dispersion correction : off

\*\*\*\*\* Pseudopotential Parameters  
\*\*\*\*\*

pseudopotential representation : reciprocal space  
<beta|phi> representation : reciprocal space

\*\*\*\*\* Basis Set Parameters  
\*\*\*\*\*

plane wave basis set cut-off : 500.0000 eV  
finite basis set correction : automatic  
number of sample energies : 3  
sample spacing : 5.0000 eV

\*\*\*\*\* Electronic Parameters  
\*\*\*\*\*

number of electrons : 220.0  
net charge of system : 0.000  
net spin of system : 0.000  
number of up spins : 110.0  
number of down spins : 110.0  
treating system as non-spin-polarized  
number of bands : 110

\*\*\*\*\* Electronic Minimization Parameters  
\*\*\*\*\*

Method: Treating system as non-metallic,  
and number of SD steps : 1  
and number of CG steps : 4

total energy / atom convergence tol. : 0.1000E-07 eV  
eigen-energy convergence tolerance : 0.2545E-08 eV  
max force / atom convergence tol. : ignored  
convergence tolerance window : 3  
cycles  
max. number of SCF cycles : 150

\*\*\*\*\* Density Mixing Parameters  
\*\*\*\*\*

density-mixing scheme : Pulay  
max. length of mixing history : 7  
charge density mixing amplitude : 0.8000  
cut-off energy for mixing : 500.0 eV

\*\*\*\*\* Population Analysis Parameters  
\*\*\*\*\*

Population analysis with cutoff : 3.000 A

\*\*\*\*\* Magnetic Resonance Parameters  
\*\*\*\*\*

Magnetic Resonance Property : Chemical Shielding  
+ EFG  
Position Operator Method : crystal

```

max. number of MagRes CG steps      :      250
convergence tolerance window        :          2
cycles
energy convergence tolerance         : 0.1000E-11 eV
band convergence tolerance           : 0.1000E-08 eV

```

```

*****
*****

```

```

-----
Unit Cell
-----

```

Real Lattice (A)			Reciprocal Lattice (1/A)	
2.8875000	-5.0012967	0.0000000	1.0879975	-0.6281556
0.0000000				
2.8875000	5.0012967	0.0000000	1.0879975	0.6281556
0.0000000				
0.0000000	0.0000000	10.4010000	0.0000000	0.0000000
0.6040943				

Lattice parameters (A)		Cell Angles	
a =	5.775000	alpha =	90.000000
b =	5.775000	beta =	90.000000
c =	10.401000	gamma =	120.000000

Current cell volume = 300.406763 A\*\*3

```

-----
Cell Contents
-----

```

```

Total number of ions in cell = 28
Total number of species in cell = 4
Max number of any one species = 16

```

```

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
atoms  x   Element   Atom      Fractional coordinates of
      x           Number      u         v         w
x
x-----x
---x
x   x   Li         1         0.333300  0.666700  0.504200
x   x   Li         2         0.666700  0.333300  0.004200
x   x   Li         3         0.000000  0.000000  0.584900
x   x   Li         4         0.000000  0.000000  0.084900
x   x   O          1         0.333300  0.666700  0.673700
x   x   O          2         0.666700  0.333300  0.173700
x

```

x	O	3	0.484100	0.515900	0.946100
x	O	4	0.484100	0.968200	0.946100
x	O	5	0.031800	0.515900	0.946100
x	O	6	0.515900	0.484100	0.446100
x	O	7	0.515900	0.031800	0.446100
x	O	8	0.968200	0.484100	0.446100
x	O	9	0.000000	0.000000	0.400100
x	O	10	0.000000	0.000000	0.900100
x	O	11	0.160600	0.839400	0.196400
x	O	12	0.160600	0.321200	0.196400
x	O	13	0.678800	0.839400	0.196400
x	O	14	0.839400	0.160600	0.696400
x	O	15	0.839400	0.678800	0.696400
x	O	16	0.321200	0.160600	0.696400
x	Mo	1	0.377500	0.188700	0.309500
x	Mo	2	0.811300	0.188800	0.309500
x	Mo	3	0.811200	0.622500	0.309500
x	Mo	4	0.622500	0.811300	0.809500
x	Mo	5	0.188700	0.811200	0.809500
x	Mo	6	0.188800	0.377500	0.809500
x	Sn	1	0.333300	0.666700	0.093200
x	Sn	2	0.666700	0.333300	0.593200

XX

No user defined ionic velocities

Chemical Shielding and Electric Field Gradient Tensors |

-----

Tensor Eta	Nucleus		Shielding tensor			EFG
	Species	Ion	Iso (ppm)	Aniso (ppm)	Asym	Cq (MHz)
0.06	Li	1	86.91	1.43	0.03	1.279E-01
0.02	Li	2	86.91	1.43	0.02	1.277E-01
0.02	Li	3	92.61	-1.65	0.06	3.360E-01
0.01	Li	4	92.61	-1.65	0.14	3.360E-01
0.01	O	1	10.17	40.92	0.79	9.733E-01
0.01	O	2	10.29	41.00	0.72	9.732E-01
0.73	O	3	12.60	52.79	0.66	-1.940E+00
0.68	O	4	15.88	-43.23	0.04	-1.960E+00
0.71	O	5	16.22	-43.90	0.07	-1.949E+00
0.73	O	6	14.40	51.71	0.79	-1.941E+00
0.68	O	7	15.23	-42.35	0.07	-1.959E+00
0.71	O	8	15.15	-42.30	0.19	-1.950E+00
0.04	O	9	109.47	164.10	0.08	2.009E+00
0.03	O	10	109.38	164.10	0.08	2.009E+00
0.87	O	11	57.74	272.92	0.30	3.321E+00
0.84	O	12	61.87	284.47	0.25	3.405E+00
0.85	O	13	63.85	287.56	0.25	3.365E+00
0.87	O	14	60.57	279.48	0.29	3.318E+00
0.84	O	15	62.30	283.60	0.26	3.408E+00
0.85	O	16	60.88	281.23	0.26	3.365E+00
0.44	Mo	1	-2342.72	-1464.55	0.39	3.721E+00
0.45	Mo	2	-2396.35	-1470.91	0.32	3.763E+00
0.44	Mo	3	-2337.13	-1463.83	0.37	3.694E+00
0.44	Mo	4	-2336.56	-1466.86	0.34	3.721E+00
0.45	Mo	5	-2402.38	-1467.31	0.38	3.756E+00
0.44	Mo	6	-2336.22	-1463.40	0.36	3.700E+00

	Sn	1	2636.54	607.70	0.04	-1.755E+02
0.01						
	Sn	2	2636.29	608.00	0.02	-1.755E+02
0.01						

=====  
=====

\*\*\*\*\* Symmetrised Forces \*\*\*\*\*

*					*
*			Cartesian components (eV/A)		*
*			-----		*
*			x	y	z
*					
*	Li	1	0.03383	0.08239	-0.87150
*	Li	2	0.06556	0.07286	-0.87150
*	Li	3	0.05270	0.08524	-0.24271
*	Li	4	0.04661	0.06948	-0.24271
*	O	1	-0.06031	0.08024	0.04288
*	O	2	0.06428	-0.07313	0.04288
*	O	3	0.00503	-0.17151	-0.28859
*	O	4	0.17607	0.12263	-0.36808
*	O	5	-0.15816	0.11295	-0.33525
*	O	6	0.00279	0.19260	-0.27176
*	O	7	-0.16291	-0.10422	-0.38157
*	O	8	0.16632	-0.09781	-0.33860
*	O	9	-0.06399	-0.10990	0.14824
*	O	10	0.07244	0.13100	0.14824
*	O	11	-0.00752	0.49513	0.37803
*	O	12	-0.30966	-0.17618	0.11253
*	O	13	0.36616	-0.21510	0.23958
*	O	14	0.00826	-0.46270	0.37178
*	O	15	0.32989	0.19359	0.11658
*	O	16	-0.36869	0.22314	0.24177
*	Mo	1	0.29750	-0.12644	0.39051
*	Mo	2	-0.18263	0.29936	0.40132
*	Mo	3	-0.19270	-0.40701	0.38114
*	Mo	4	-0.40035	-0.04280	0.39229
*	Mo	5	0.09053	-0.39860	0.39085
*	Mo	6	0.15584	0.26347	0.38983
*	Sn	1	-0.09767	0.07956	0.01191
*	Sn	2	0.07078	-0.11828	0.01191
*					*
*					*

Pseudo atomic calculation performed for Li 1s2 2s1

Converged in 23 iterations to a total energy of -190.0996 eV

Pseudo atomic calculation performed for O 2s2 2p4

Converged in 36 iterations to a total energy of -433.7330 eV

Pseudo atomic calculation performed for Mo 4s2 4p6 4d5 5s1

Converged in 54 iterations to a total energy of -1907.1482 eV

Pseudo atomic calculation performed for Sn 4d10 5s2 5p2

Converged in 42 iterations to a total energy of -2065.9454 eV

Charge spilling parameter for spin component 1 = 0.19%

Atomic Populations (Mulliken)

Species	Ion	s	p	d	f	Total	Charge (e)
Li	1	2.08	0.31	0.00	0.00	2.39	0.61
Li	2	2.08	0.31	0.00	0.00	2.39	0.61
Li	3	2.06	0.30	0.00	0.00	2.36	0.64
Li	4	2.06	0.30	0.00	0.00	2.36	0.64
O	1	1.85	4.74	0.00	0.00	6.60	-0.60
O	2	1.85	4.74	0.00	0.00	6.60	-0.60
O	3	1.86	4.84	0.00	0.00	6.70	-0.70
O	4	1.86	4.84	0.00	0.00	6.70	-0.70
O	5	1.86	4.84	0.00	0.00	6.70	-0.70
O	6	1.86	4.84	0.00	0.00	6.70	-0.70
O	7	1.86	4.84	0.00	0.00	6.70	-0.70
O	8	1.86	4.84	0.00	0.00	6.70	-0.70
O	9	1.84	4.85	0.00	0.00	6.70	-0.70
O	10	1.84	4.85	0.00	0.00	6.70	-0.70
O	11	1.85	4.93	0.00	0.00	6.78	-0.78
O	12	1.85	4.94	0.00	0.00	6.79	-0.79
O	13	1.85	4.94	0.00	0.00	6.78	-0.78
O	14	1.85	4.93	0.00	0.00	6.78	-0.78
O	15	1.85	4.94	0.00	0.00	6.79	-0.79
O	16	1.85	4.94	0.00	0.00	6.78	-0.78
Mo	1	2.42	6.41	4.41	0.00	13.24	0.76
Mo	2	2.42	6.41	4.41	0.00	13.23	0.77
Mo	3	2.42	6.41	4.42	0.00	13.24	0.76
Mo	4	2.42	6.41	4.41	0.00	13.24	0.76
Mo	5	2.42	6.41	4.41	0.00	13.23	0.77
Mo	6	2.42	6.41	4.42	0.00	13.24	0.76
Sn	1	0.56	1.22	10.00	0.00	11.77	2.23
Sn	2	0.56	1.22	10.00	0.00	11.77	2.23

Bond	Population	Length (A)
Li 002 -- O 002	0.19	1.76297
Li 001 -- O 001	0.19	1.76297
Li 004 -- O 010	0.22	1.92210
Li 003 -- O 009	0.22	1.92210
Li 002 -- O 005	0.26	1.92337
Li 001 -- O 007	0.25	1.92337
Li 002 -- O 004	0.25	1.92337
Li 001 -- O 008	0.25	1.92337
Li 002 -- O 003	0.26	1.92385
Li 001 -- O 006	0.26	1.92385

Li 004 --	O 011	0.19	1.98129
Li 003 --	O 014	0.19	1.98129
Li 004 --	O 013	0.19	1.98129
Li 004 --	O 012	0.19	1.98129
Li 003 --	O 016	0.19	1.98129
Li 003 --	O 015	0.19	1.98129
O 002 --	Mo 002	0.32	2.02128
O 001 --	Mo 005	0.32	2.02128
O 002 --	Mo 001	0.32	2.02164
O 001 --	Mo 004	0.32	2.02164
O 002 --	Mo 003	0.32	2.02164
O 001 --	Mo 006	0.32	2.02164
O 011 --	Sn 001	0.27	2.03377
O 014 --	Sn 002	0.28	2.03377
O 013 --	Sn 001	0.28	2.03420
O 012 --	Sn 001	0.28	2.03420
O 016 --	Sn 002	0.28	2.03420
O 015 --	Sn 002	0.27	2.03420
O 006 --	Mo 003	0.46	2.05003
O 008 --	Mo 002	0.46	2.05003
O 007 --	Mo 001	0.46	2.05003
O 004 --	Mo 004	0.46	2.05003
O 005 --	Mo 005	0.46	2.05003
O 003 --	Mo 006	0.46	2.05003
O 008 --	Mo 003	0.45	2.05040
O 006 --	Mo 001	0.46	2.05040
O 005 --	Mo 006	0.46	2.05040
O 007 --	Mo 002	0.46	2.05040
O 004 --	Mo 005	0.46	2.05040
O 003 --	Mo 004	0.46	2.05040
O 009 --	Mo 002	0.34	2.11009
O 010 --	Mo 005	0.34	2.11009
O 009 --	Mo 003	0.35	2.11009
O 009 --	Mo 001	0.35	2.11009
O 010 --	Mo 004	0.35	2.11009
O 010 --	Mo 006	0.35	2.11009
O 016 --	Mo 006	0.38	2.12018
O 013 --	Mo 003	0.38	2.12018
O 015 --	Mo 005	0.38	2.12018
O 012 --	Mo 002	0.38	2.12018
O 014 --	Mo 004	0.39	2.12018
O 011 --	Mo 001	0.39	2.12018
O 016 --	Mo 005	0.39	2.12056
O 014 --	Mo 006	0.39	2.12056
O 013 --	Mo 002	0.39	2.12056
O 011 --	Mo 003	0.39	2.12056
O 015 --	Mo 004	0.38	2.12056
O 012 --	Mo 001	0.38	2.12056
O 008 --	Sn 002	0.26	2.14816
O 004 --	Sn 001	0.26	2.14816
O 007 --	Sn 002	0.26	2.14816
O 005 --	Sn 001	0.26	2.14816
O 006 --	Sn 002	0.26	2.14851
O 003 --	Sn 001	0.26	2.14851
Mo 001 --	Mo 002	-0.90	2.50491
Mo 005 --	Mo 006	-0.90	2.50491

Mo 004 --	Mo 006	-0.90	2.50491
Mo 004 --	Mo 005	-0.90	2.50491
Mo 001 --	Mo 003	-0.91	2.50491
Mo 002 --	Mo 003	-0.90	2.50491
O 007 --	O 008	-0.07	2.61203
O 006 --	O 008	-0.07	2.61203
O 006 --	O 007	-0.07	2.61203
O 004 --	O 005	-0.07	2.61203
O 003 --	O 005	-0.07	2.61203
O 003 --	O 004	-0.07	2.61203
O 009 --	O 013	-0.04	2.65883
O 009 --	O 012	-0.04	2.65883
O 009 --	O 011	-0.04	2.65883
O 010 --	O 014	-0.04	2.65883
O 010 --	O 016	-0.04	2.65883
O 010 --	O 015	-0.04	2.65883
O 014 --	O 016	-0.06	2.78240
O 014 --	O 015	-0.06	2.78240
O 011 --	O 013	-0.06	2.78240
O 011 --	O 012	-0.06	2.78240
O 015 --	O 016	-0.06	2.78240
O 012 --	O 013	-0.06	2.78240
O 002 --	O 013	-0.03	2.89748
O 001 --	O 015	-0.03	2.89748
O 002 --	O 012	-0.03	2.89748
O 001 --	O 016	-0.03	2.89748
O 007 --	O 009	-0.03	2.93119
O 005 --	O 010	-0.03	2.93119
O 008 --	O 009	-0.03	2.93119
O 004 --	O 010	-0.03	2.93119
O 002 --	O 005	-0.01	2.98967
O 002 --	O 004	-0.01	2.98967
O 001 --	O 007	-0.01	2.98967
O 001 --	O 008	-0.01	2.98967
O 002 --	O 003	-0.01	2.98998
O 001 --	O 006	-0.01	2.98998

=====

Writing model to Li2SnMo308\_nmr\_01.check

Writing analysis data to Li2SnMo308\_nmr\_01.castep\_bin

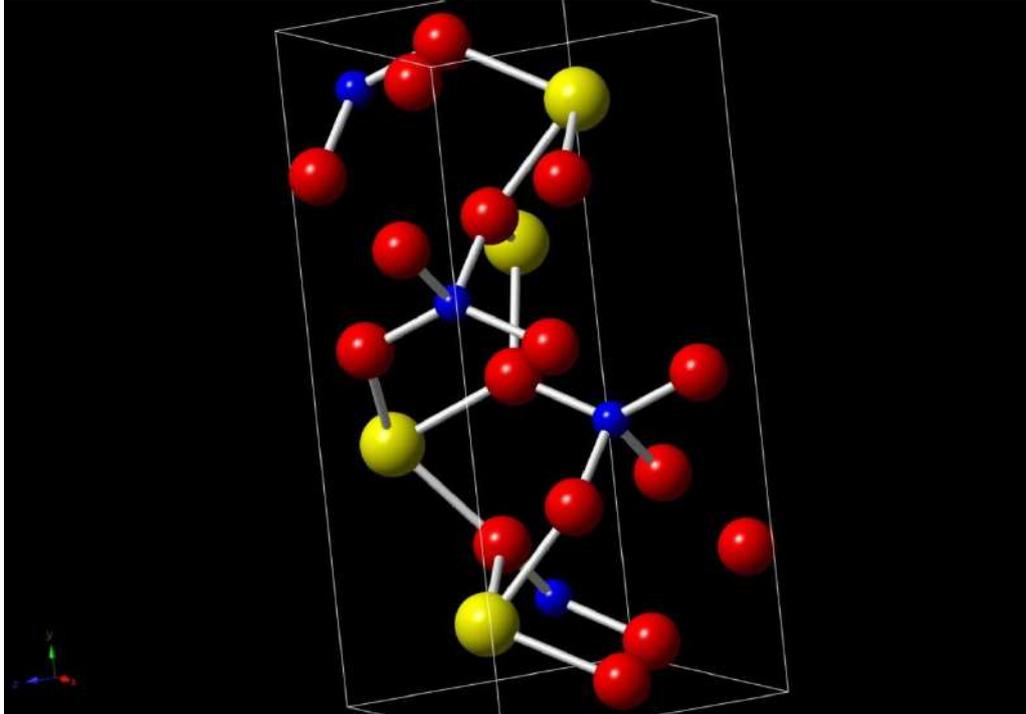
A BibTeX formatted list of references used in this run has been written to

Li2SnMo308\_nmr\_01.bib

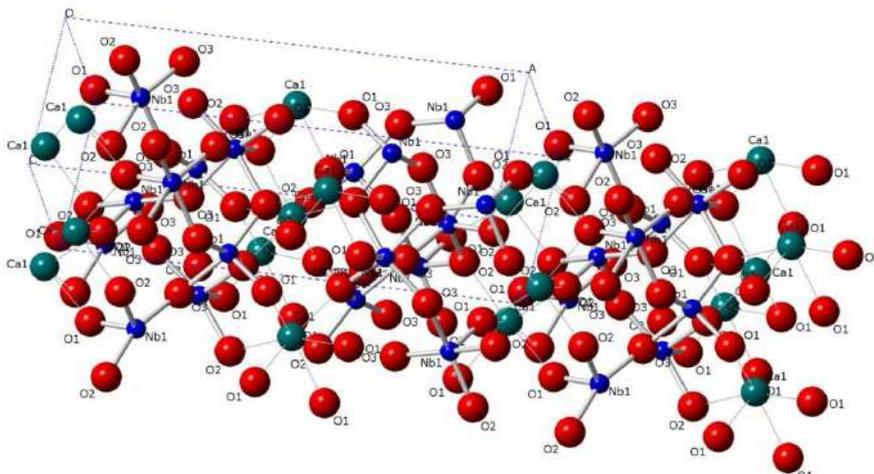
Initialisation time = 38.09 s  
 Calculation time = 12361.53 s  
 Finalisation time = 1.11 s  
 Total time = 12400.73 s

## Les différents structures des niobates utilisés

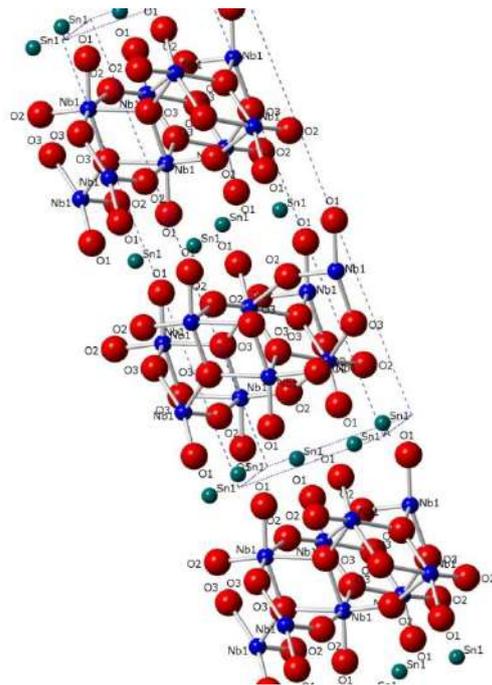
### LaNbO<sub>4</sub>



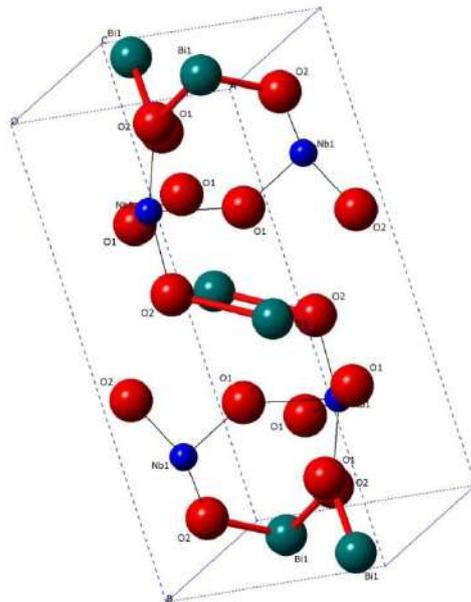
### CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>



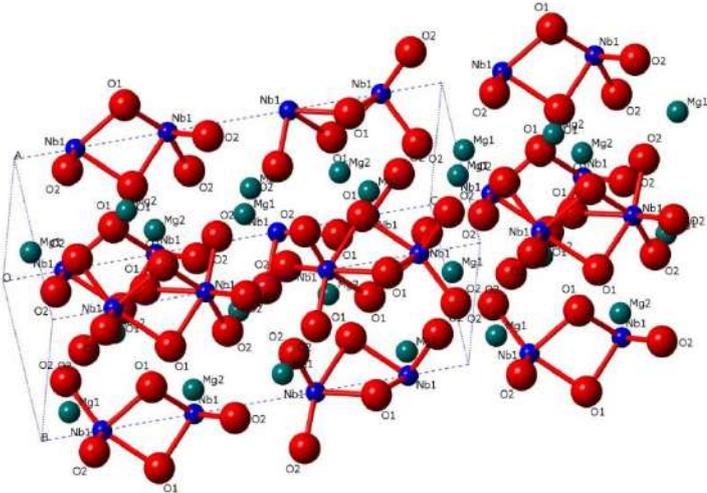
## SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>



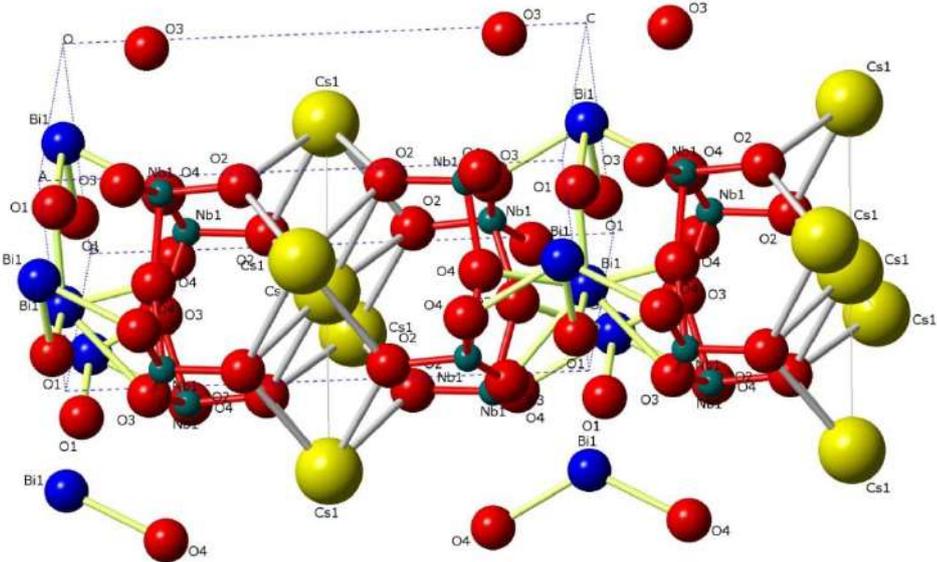
## BiNbO<sub>4</sub>



**Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>**



**CsBiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**



**Sn<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**

