

13^{ème} Journée CaSciModOT, Orléans, le 3 Décembre 2010

Modélisation Moléculaire et Calculs de Spectres de Résonance Magnétique Nucléaire pour la Caractérisation des Matériaux

**Sylvian Cadars, Thomas Poumeyrol, Pierre Florian,
Franck Fayon, et Dominique Massiot**
CEMHTI CNRS UPR3079, Université d'Orléans, France

Jonathan R. Yates

Department of Materials, University of Oxford, UK



La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des Solides

Observation du signal des noyaux placés dans un champ magnétique intense.

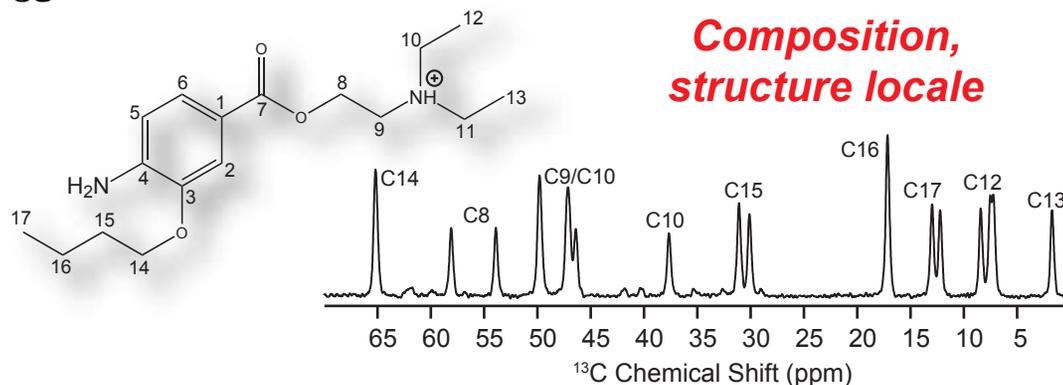


TGIR RMN THC
17.6 Tesla (750 MHz)
et 19.9 Tesla (850 MHz)
au CEMHTI Orléans

$$H_{nuc} = H_Z + H_{CS} + H_{Quad} + H_{Dip} + H_J$$

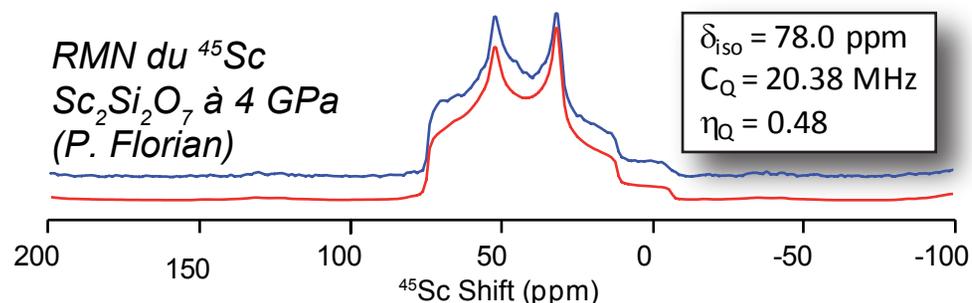
H_Z : Interaction Zeeman: **séparation des noyaux**
 ^1H , ^7Li , ^{13}C , ^{17}O , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si ...

H_{CS} : Déplacement chimique



H_{Quad} : Interaction quadripolaire

Gradients de champs électriques, Structure locale

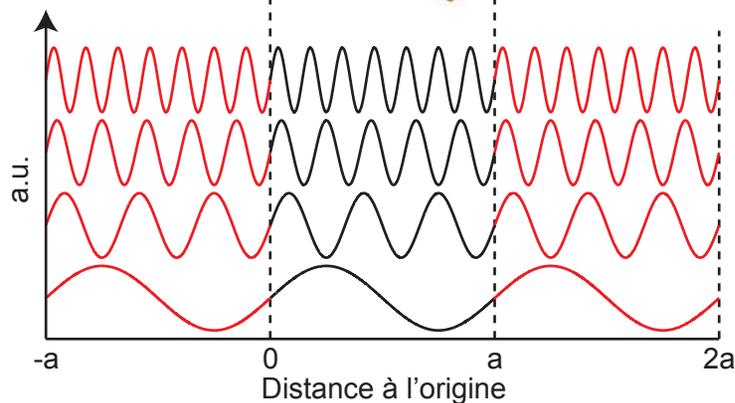
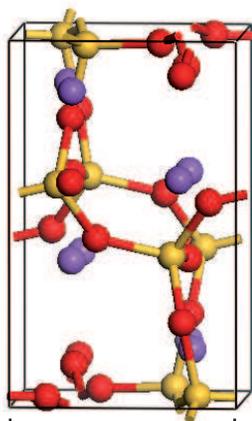


Calculs de Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) en Conditions aux Limites Périodiques

Chimie quantique: description des molécules par les principes généraux de la physique

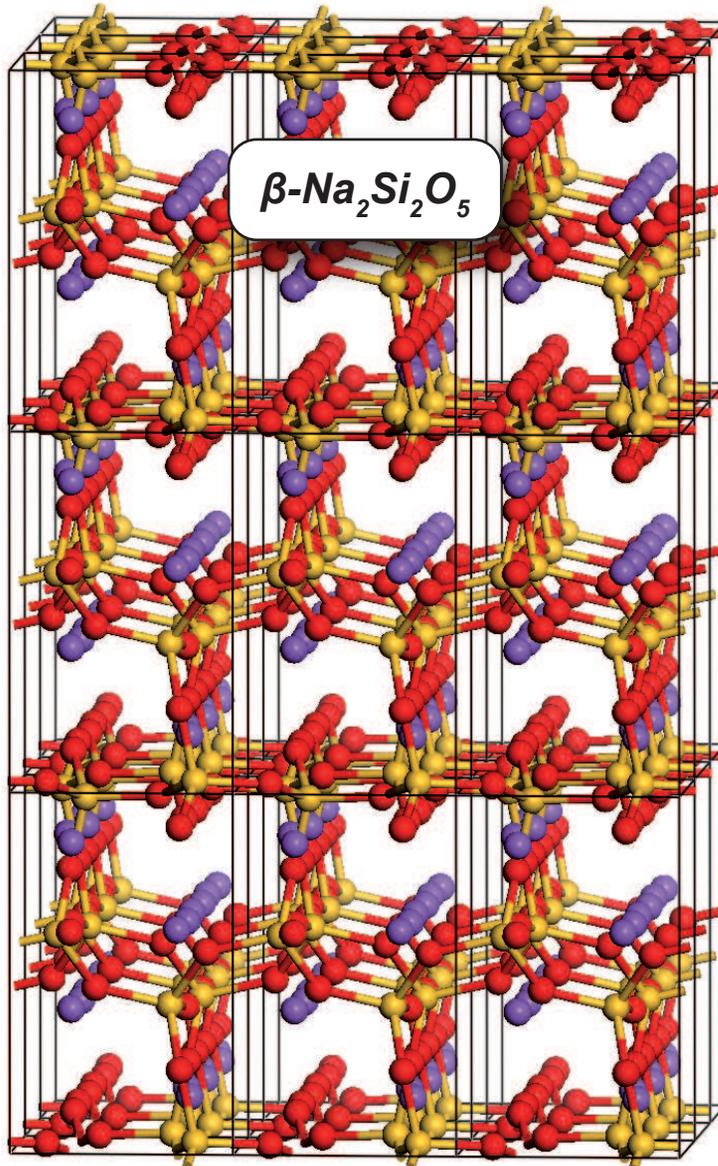
$$H\psi = \left[T + V_{el-el} + V_{ext} \right] \psi = E\psi$$

Fonctions d'ondes électroniques décrites sur une **base d'ondes planes périodiques**



Calculs de Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) en Conditions aux Limites Périodiques

Chimie quantique: description des molécules par les principes généraux de la physique



$$H\psi = \left[T + V_{el-el} + V_{ext} \right] \psi = E\psi$$

Fonctions d'ondes électroniques décrites sur une **base d'ondes planes périodiques**

=> système infini dans les 3 dimensions

code CASTEP

Clark S.J. et al. ; Z. Kristall. 2005, 220, 567

- **Optimisation de structures de solides**
- **Calculs de paramètres RMN**
(ex: déplacement chimique)

Yates J.R. et al. ; Phys. Rev. B 2007, 76, 024401.

$$\sigma = \frac{\partial^2 E}{\partial B \partial \mu} = \frac{\partial^2 \langle \psi | H | \psi \rangle}{\partial B \partial \mu}$$

Installé au CCSC (Phoebus)

Calcul parallèle: 4 à 128 coeurs

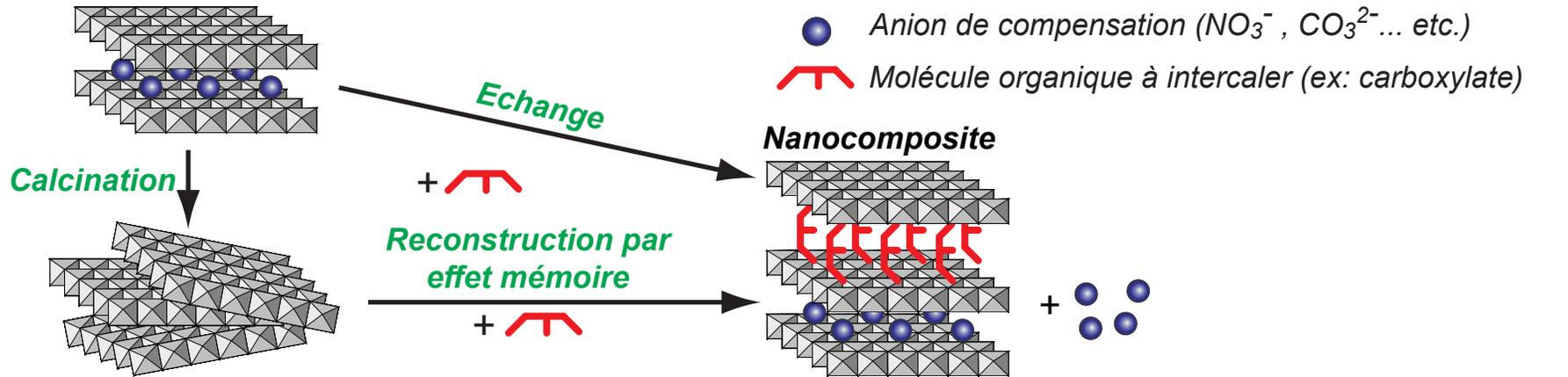
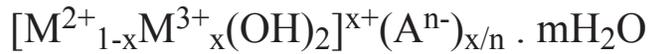
Communication rapide entre les coeurs

quelques heures à plusieurs semaines de calcul

Argiles: Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

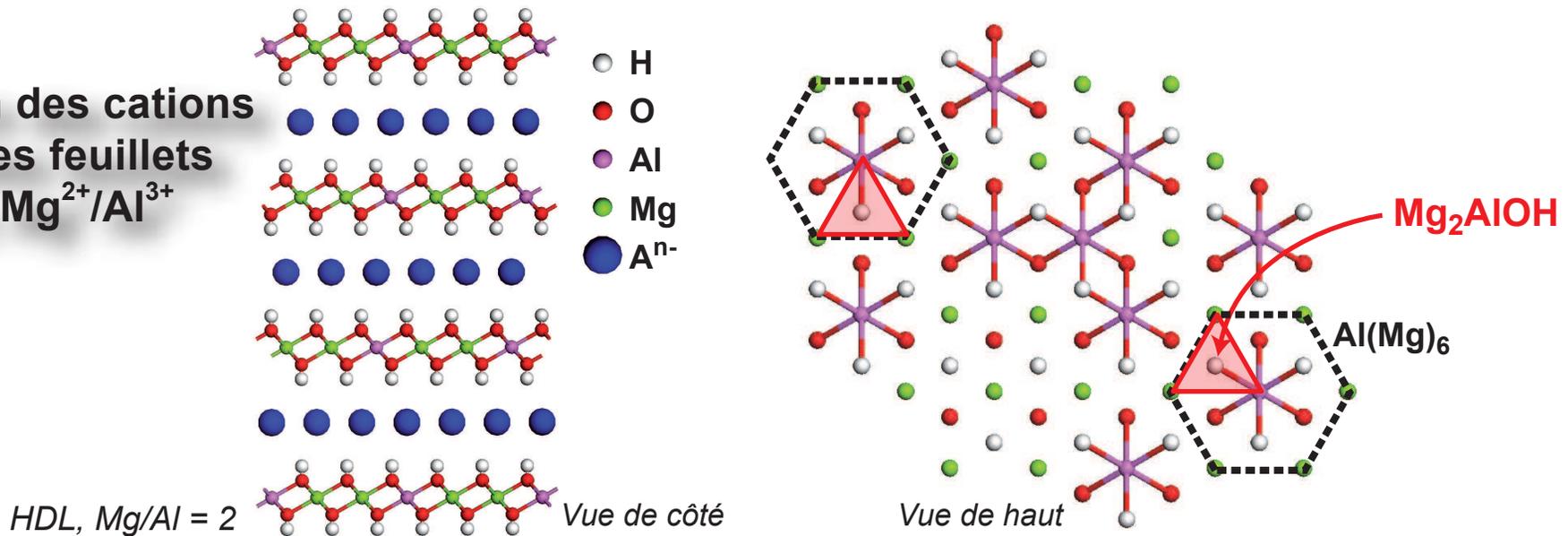
S. Cadars, G. Layrac, C. Gérardin, D. Tichit, M. Deschamps, J.R. Yates, D. Massiot

Argiles anioniques: feuillets chargés (+) intercalés par des anions (-) de compensation



Les HDLs peuvent accueillir une vaste gamme d'anions pour former des matériaux nanocomposites: applications en optique, pharmaceutique, **catalyse**... etc.

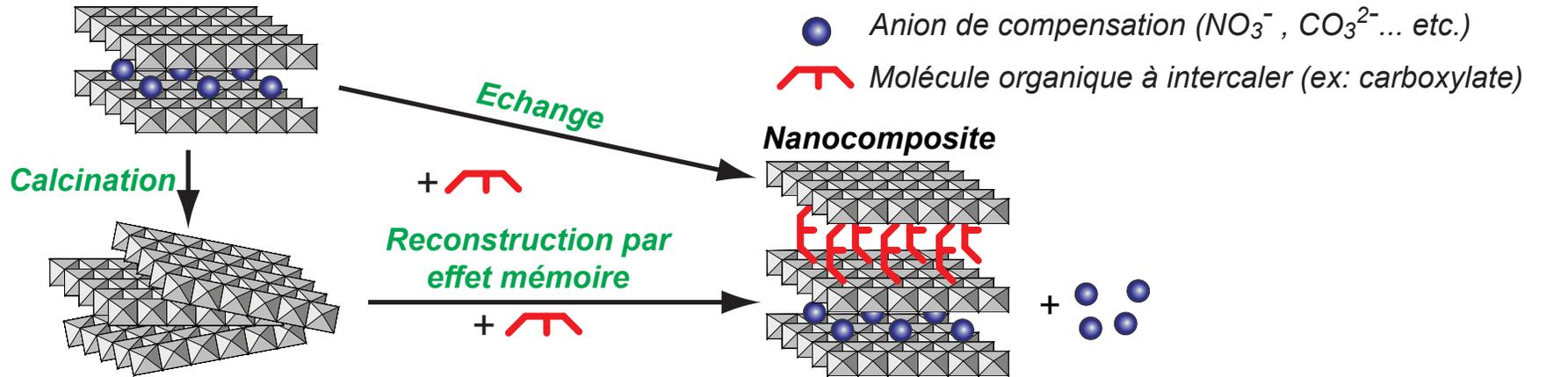
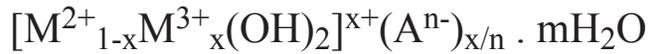
Distribution des cations au sein des feuillets de HDL Mg²⁺/Al³⁺



Argiles: Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

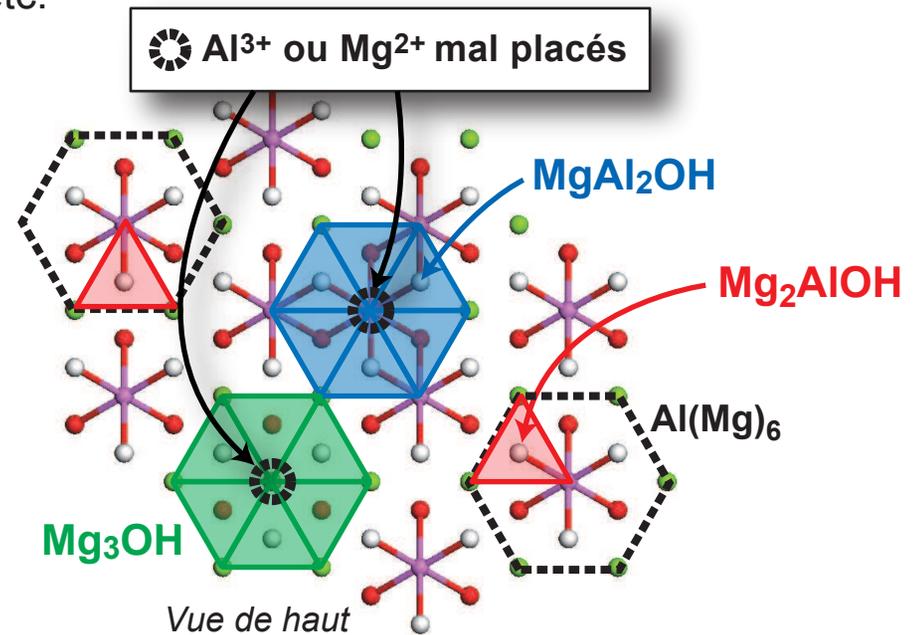
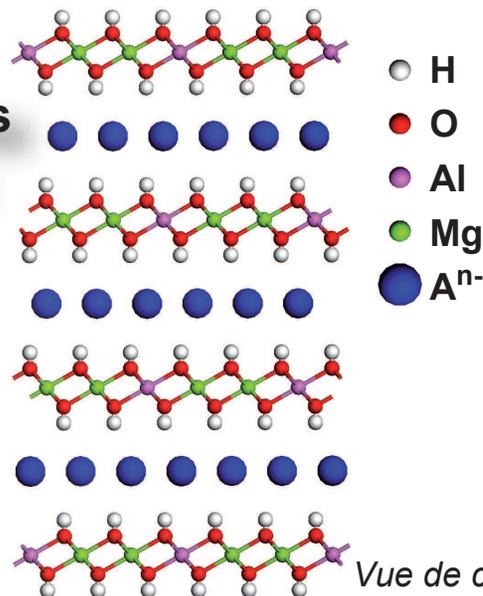
S. Cadars, G. Layrac, C. Gérardin, D. Tichit, M. Deschamps, J.R. Yates, D. Massiot

Argiles anioniques: feuillets chargés (+) intercalés par des anions (-) de compensation



Les HDLs peuvent accueillir une vaste gamme d'anions pour former des matériaux nanocomposites: applications en optique, pharmaceutique, **catalyse**... etc.

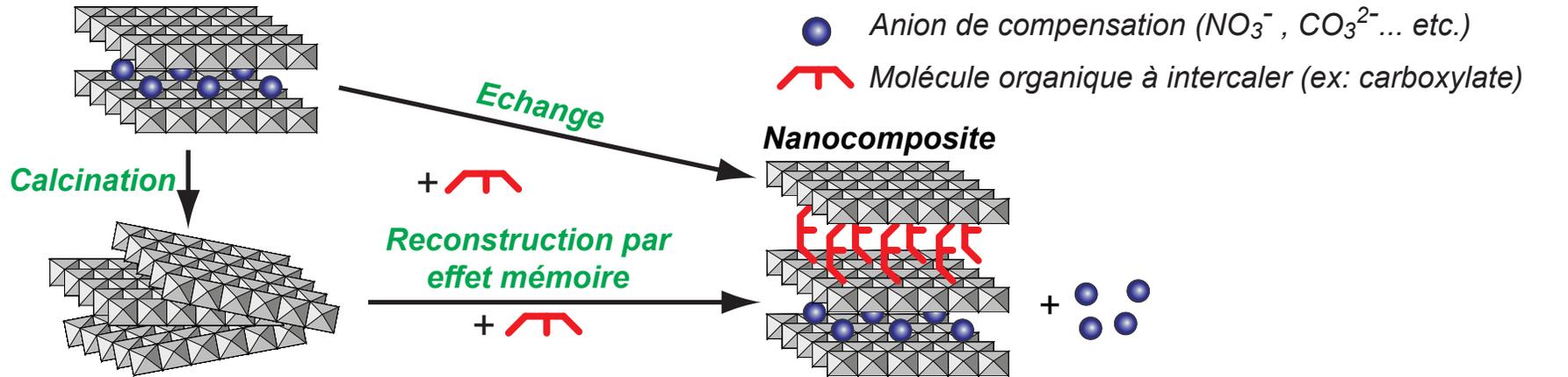
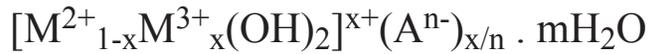
Distribution des cations au sein des feuillets de HDL Mg²⁺/Al³⁺



Argiles: Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

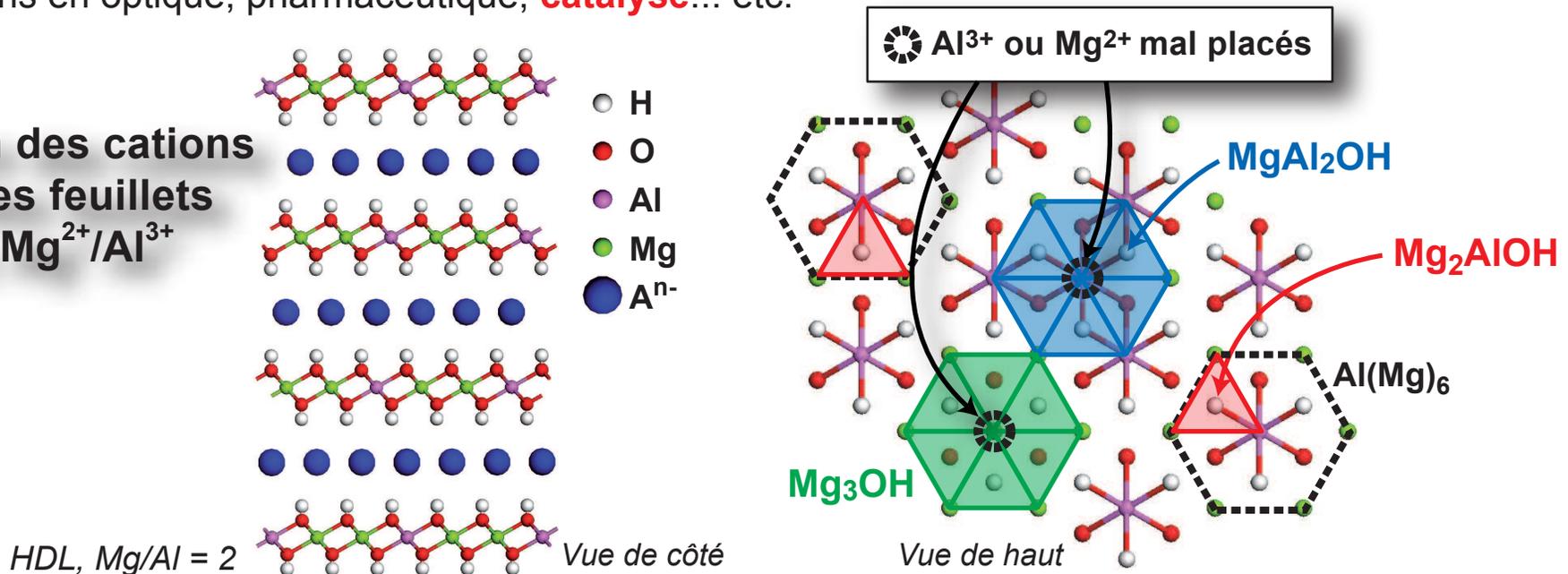
S. Cadars, G. Layrac, C. Gérardin, D. Tichit, M. Deschamps, J.R. Yates, D. Massiot

Argiles anioniques: feuillets chargés (+) intercalés par des anions (-) de compensation



Les HDLs peuvent accueillir une vaste gamme d'anions pour former des matériaux nanocomposites: applications en optique, pharmaceutique, **catalyse**... etc.

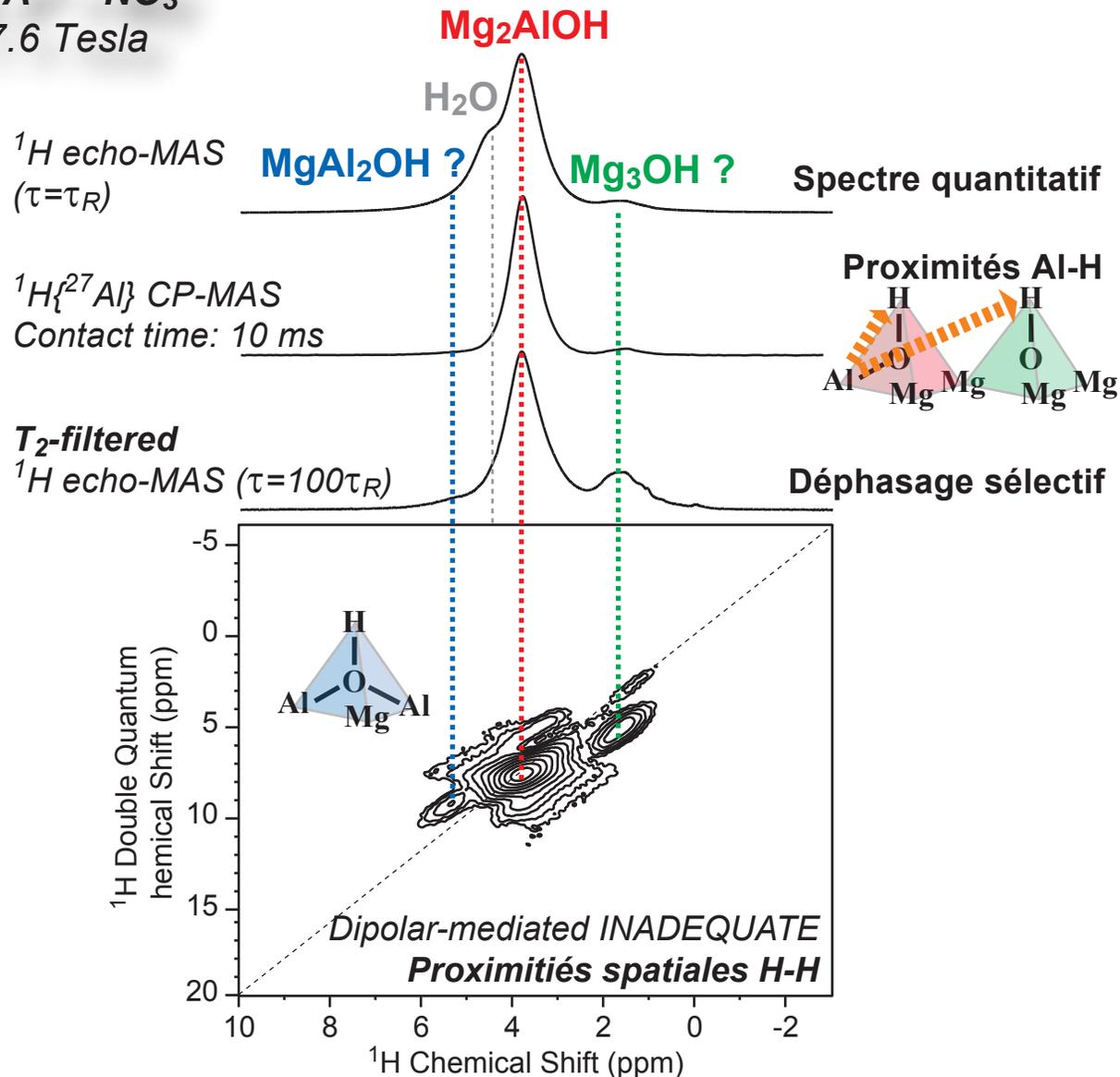
Distribution des cations au sein des feuillets de HDL Mg^{2+}/Al^{3+}



Identification des Environnements OH par la RMN du ^1H

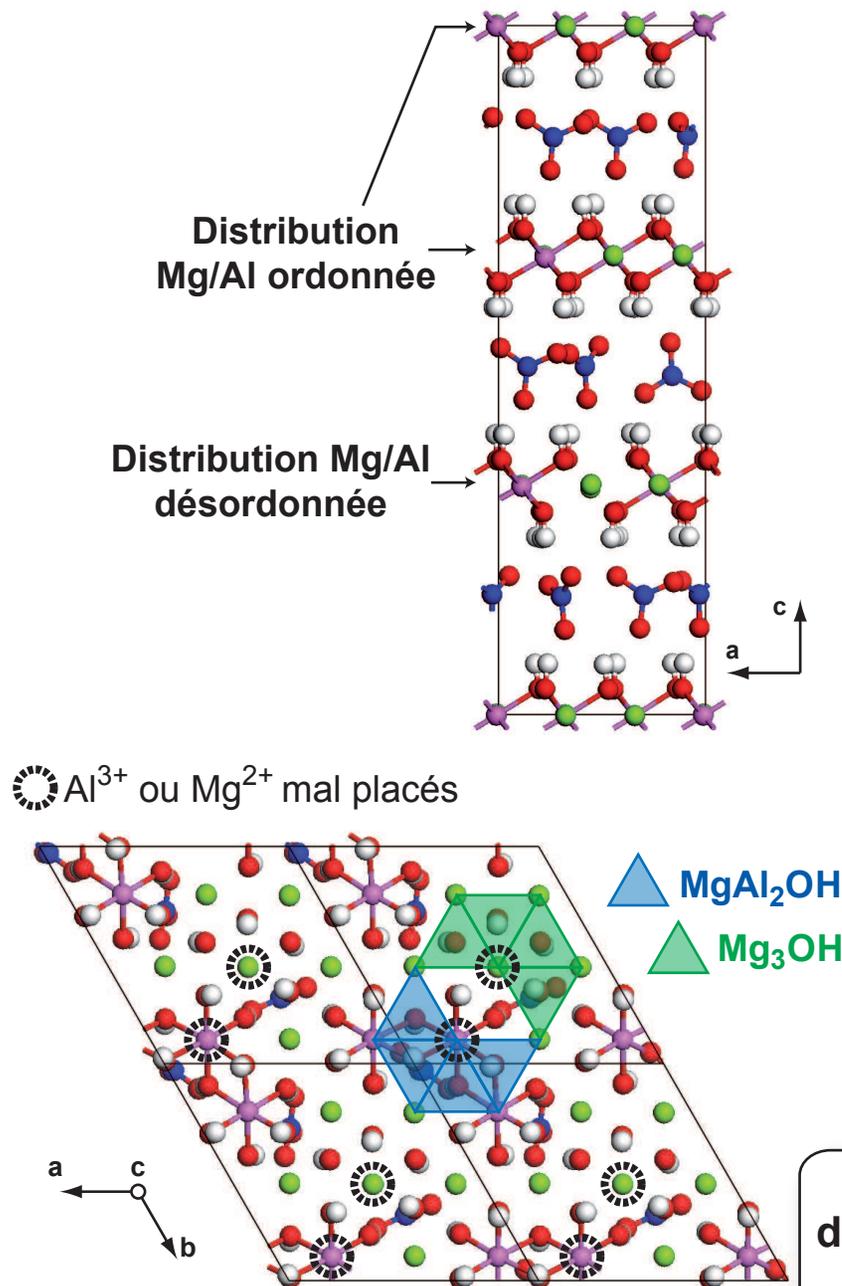
La RMN du ^1H permet de distinguer plusieurs pics susceptibles de correspondre aux environnements hydroxyl recherchés.

HDL Mg/Al = 2, $A^{n-} = \text{NO}_3^-$
RMN du ^1H à 17.6 Tesla
64 kHz MAS



Calculs DFT de Déplacements Chimiques ^1H

La comparaison de l'expérience et du calcul DFT permet l'identification des sites OH.



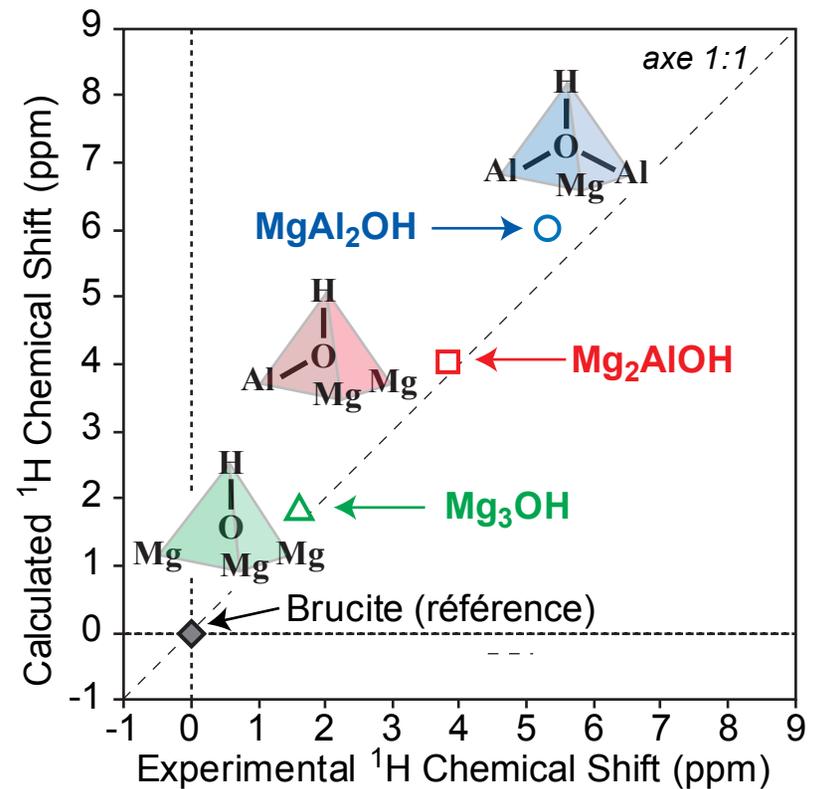
Calculs de DFT avec CASTEP:

Optimisations de structure

(Clark S. et al. Z. Kristallogr. 2005)

Calculs de déplacements chimiques

(Yates, J. R. et al. Phys. Rev. B 2007, 76, 024401.)



Attribution des signaux attribuables aux défauts dans la distribution des cations Mg/Al dans les feuillets
Permet leur **quantification**

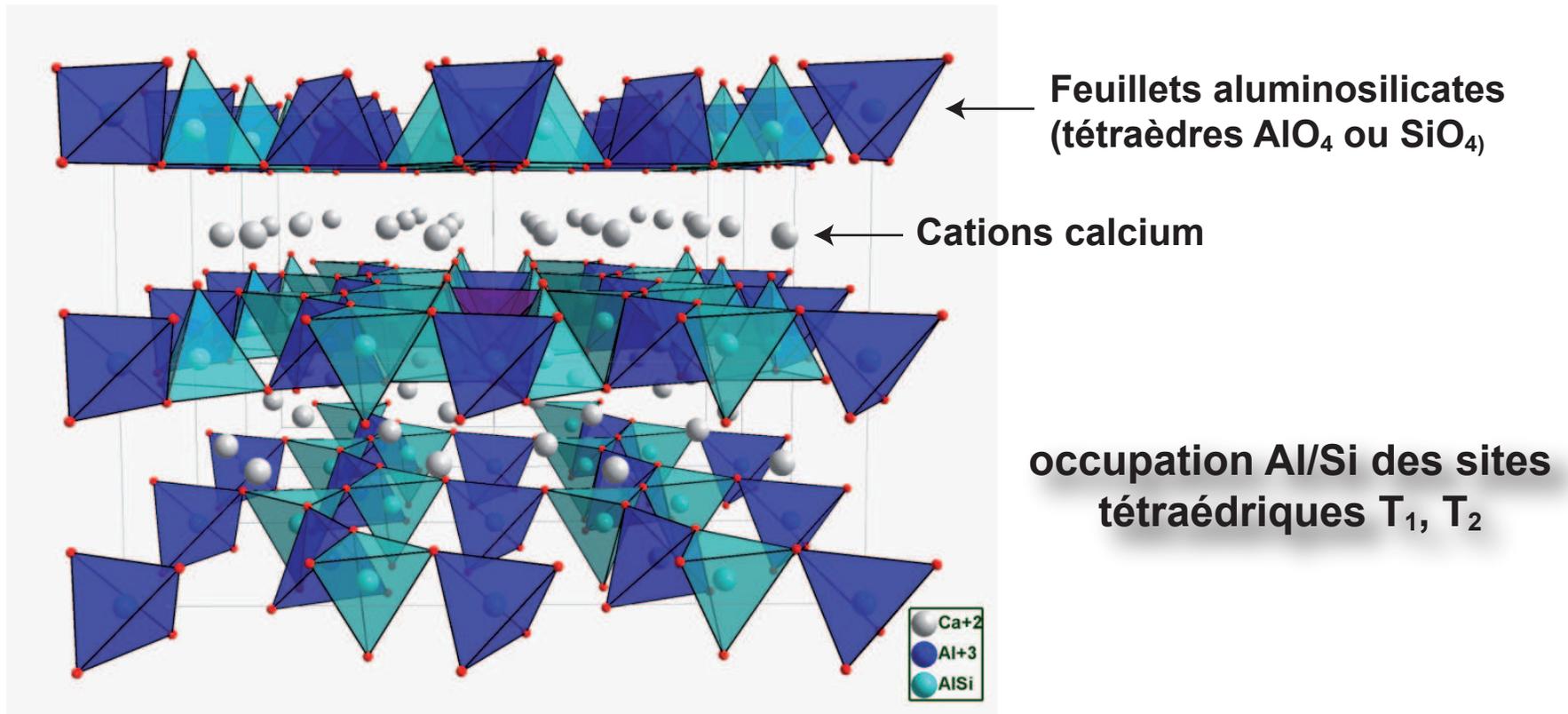
Phases Crystallines Formées à Haute Température

P. Florian, E. Véron, M. Allix, V. Montouillout, J.R. Yates, D. Massiot

La formation de cristaux lors de la synthèse des verres à haute température peut altérer ou améliorer leurs propriétés macroscopiques

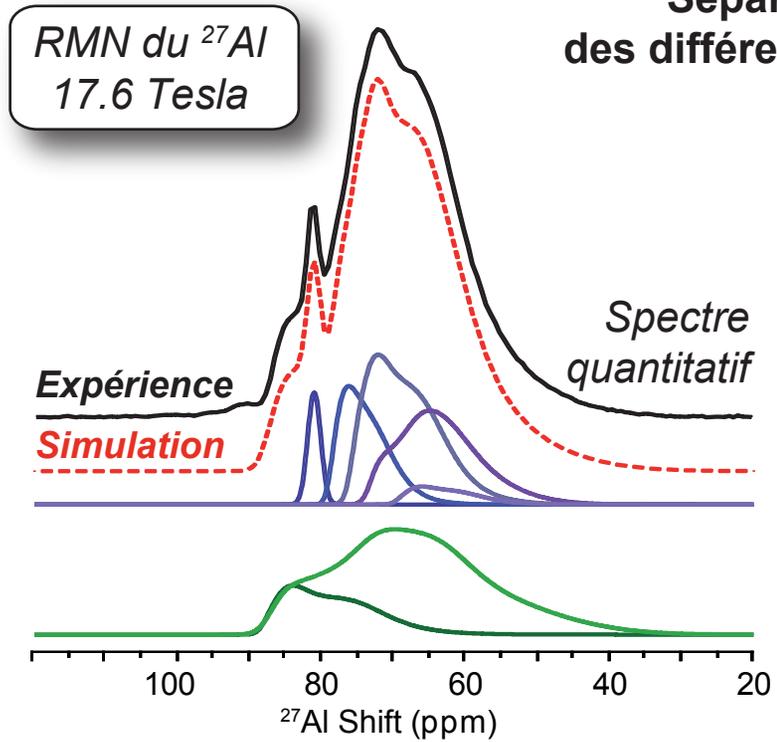
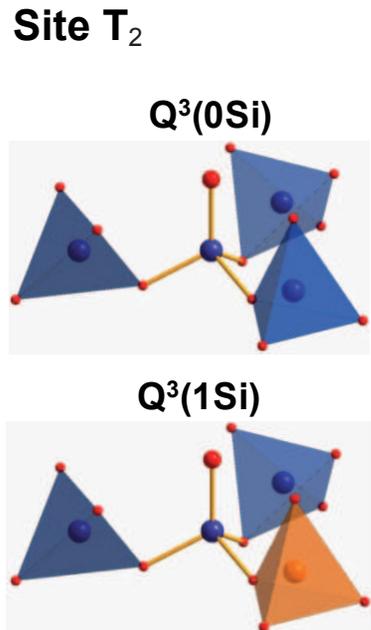
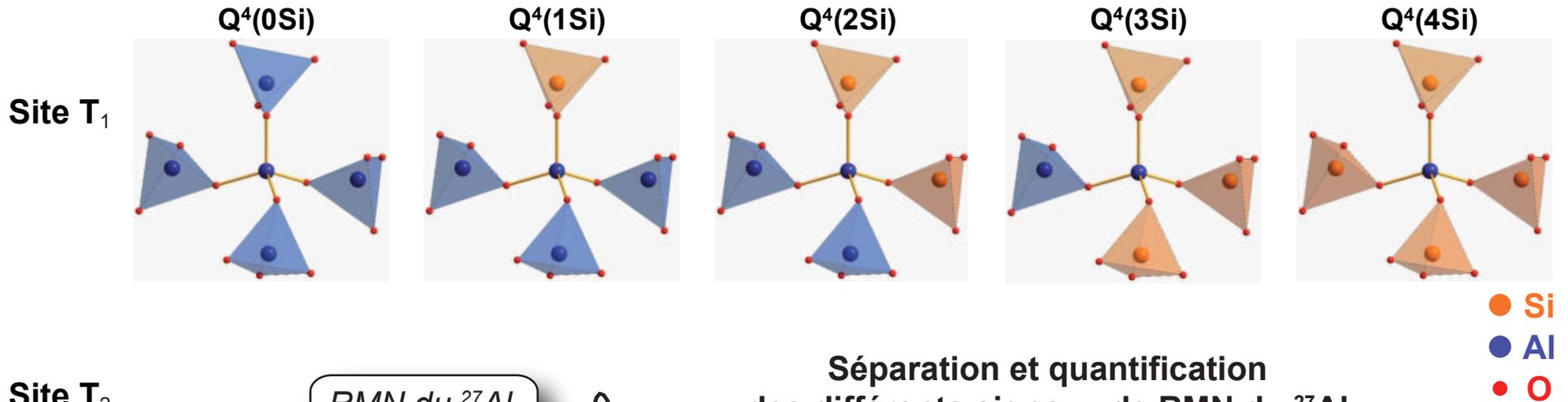
Identifier et caractériser les phases cristallines pour comprendre leurs mécanismes et cinétiques de formation

Exemple des aluminosilicates de calcium: La **gehlénite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$** (composition verrière $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{CaO}$ compte parmi les plus étudiées)

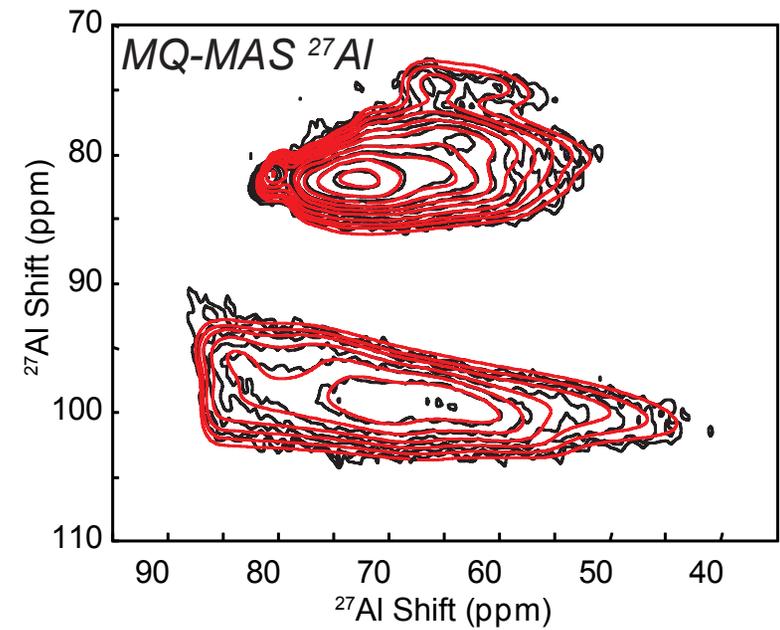


Identification des Compositions Locales par RMN

L'occupation des sites T_1 et T_2 génère différents environnements Aluminium (tétraèdres AlO_4) que l'on souhaite identifier et quantifier

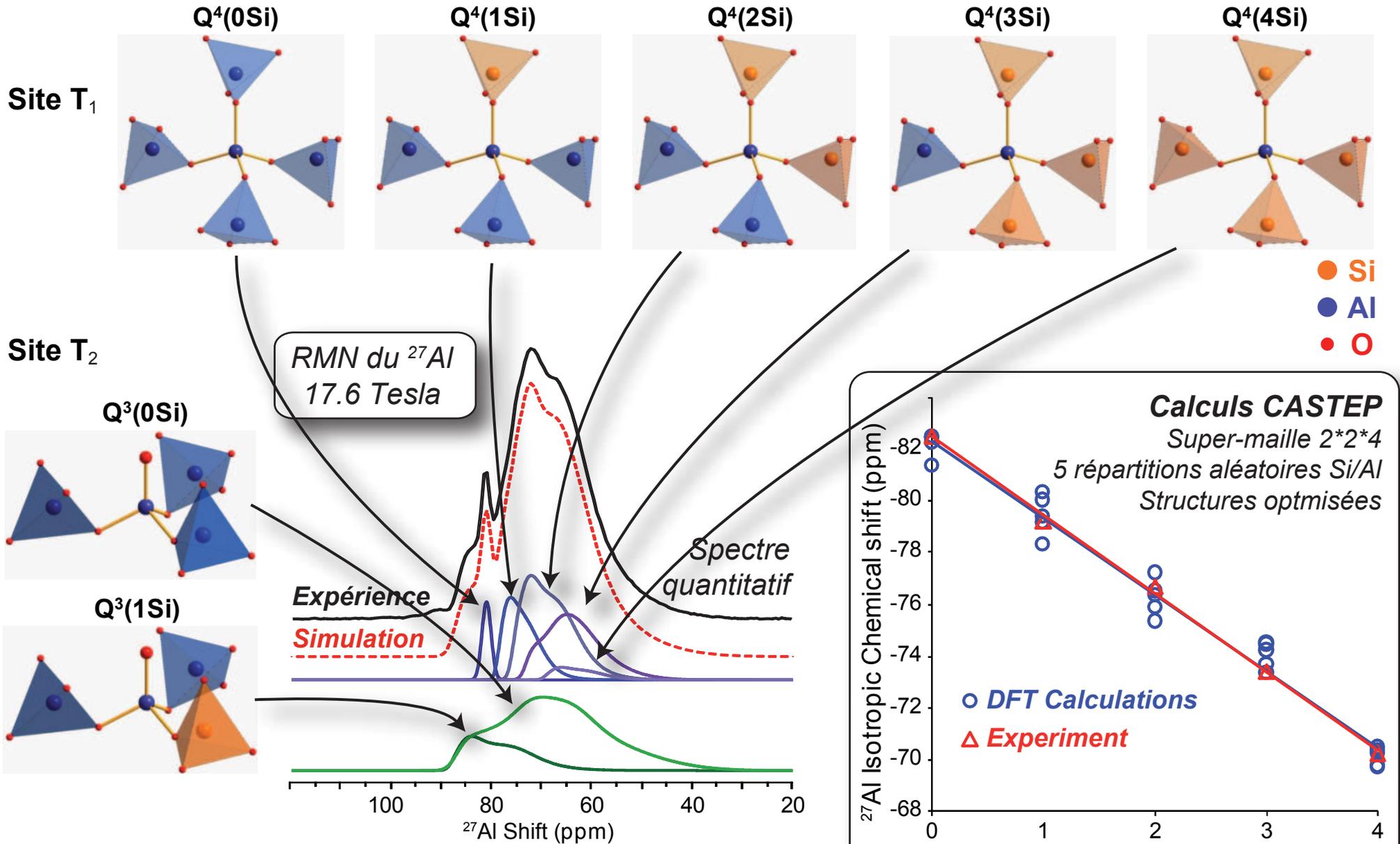


**Séparation et quantification
des différents signaux de RMN du ^{27}Al**



Identification des Compositions Locales par RMN

L'occupation des sites T_1 et T_2 génère différents environnements Aluminium (tétraèdres AlO_4) que l'on souhaite identifier et quantifier



Substitution Al/Si: fondamentale en catalyse

Calculs Premiers Principes de Paramètres RMN du ^{33}S

T. Poumeyrol, F. Fayon, J.R. Yates, D. Massiot

Noyau difficile à observer (très peu sensible, nécessité des très hauts champs), mais...
sonde puissante de la structure locale de polymères de forte importance technologique

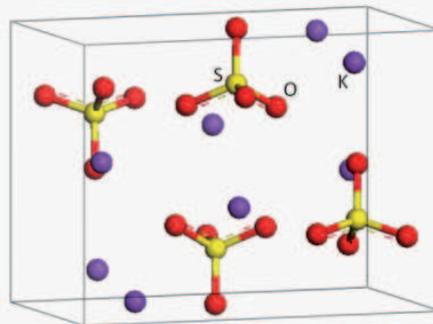
Sulfate de potassium K_2SO_4

MAS

$\delta_{iso} = 333.5 \text{ ppm}$
 $C_Q = 935 \text{ kHz}$
 $\eta_Q = 0.40$

Static

$\delta_{CSA} = -12.2 \text{ ppm}$
 $\eta_{CSA} = 0.29$



**Spectre théorique
(calcul CASTEP)**

$\delta_{iso} = 336.2 \text{ ppm}$
 $\delta_{CSA} = -14.0 \text{ ppm}$
 $\eta_{CSA} = 0.42$

$C_Q = 927 \text{ kHz}$
 $\eta_Q = 0.54$

Spectre expérimental

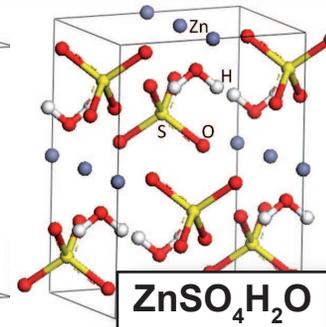
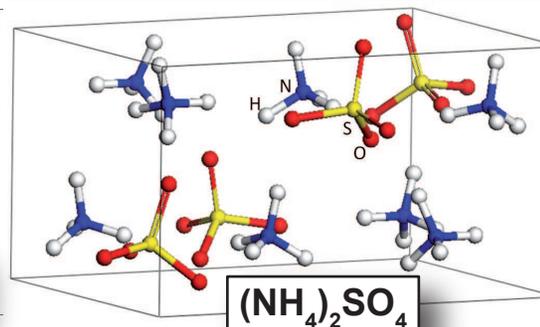
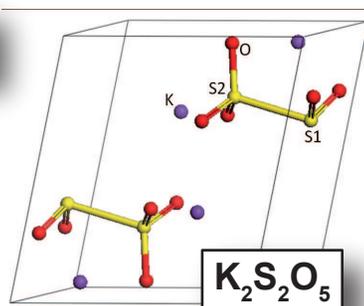
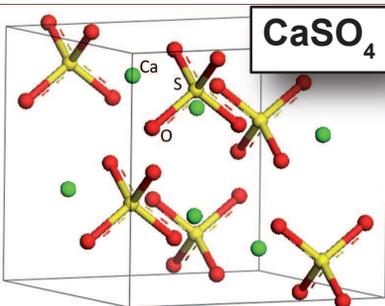
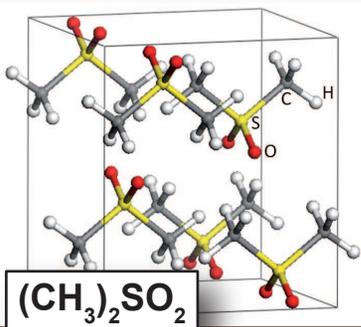
**Spectre modèle
(ajusté sur le spectre
expérimental)**

400 MHz

750 MHz

410 400 390 380 370 360 350 340 330 320 310 300 290 280 270 260 250
(ppm)

Constitution d'une **base de données reliant paramètres RMN du ^{33}S et structure locale**
des sulfates modèles de structure connue sans multiplier les expériences



Biomatériaux et Solides Biologiques à base de Phosphates de Calcium et de Magnésium

F. Fayon, J.R. Yates, D. Massiot

Solides biologiques



Os, dents

*Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
(+ substituants CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , F^- , Na^+ , Mg^{2+})*

Calculs et autres calcifications pathologiques



Struvite $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Hydroxyapatite

Phosphate de calcium amorphe

Biomatériaux pour la reconstruction osseuse

Céramiques

Hydroxyapatite (dopée Mg ou non)

Phosphates tricalciques

Ciments Phosphate de Calcium

tricalciques, brushitiques

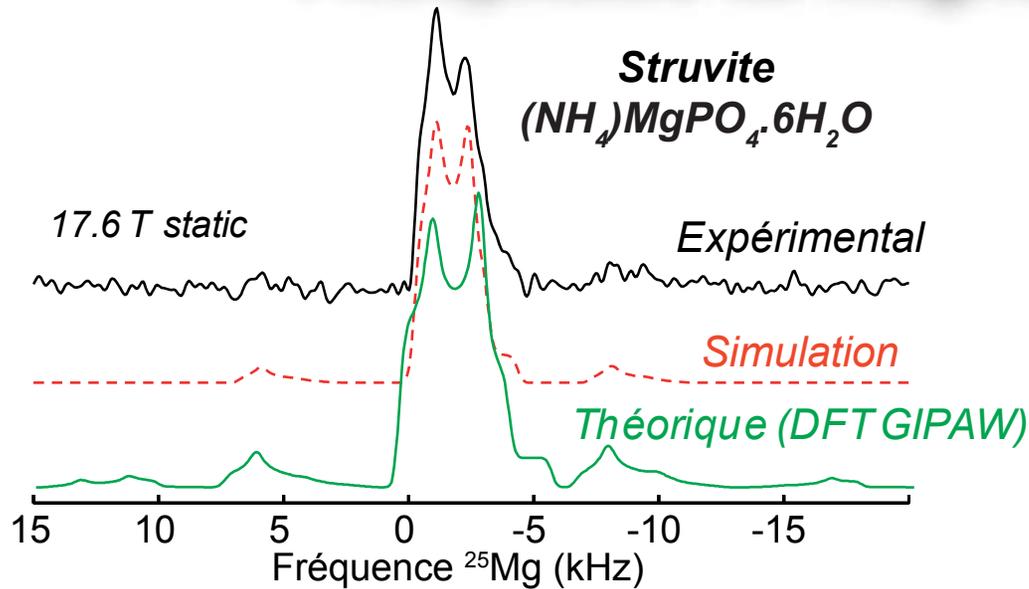
Bioverres

$\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ dopé MgO

$\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ dopé MgO

Quelles relations entre structure locale et rôle biologique ?

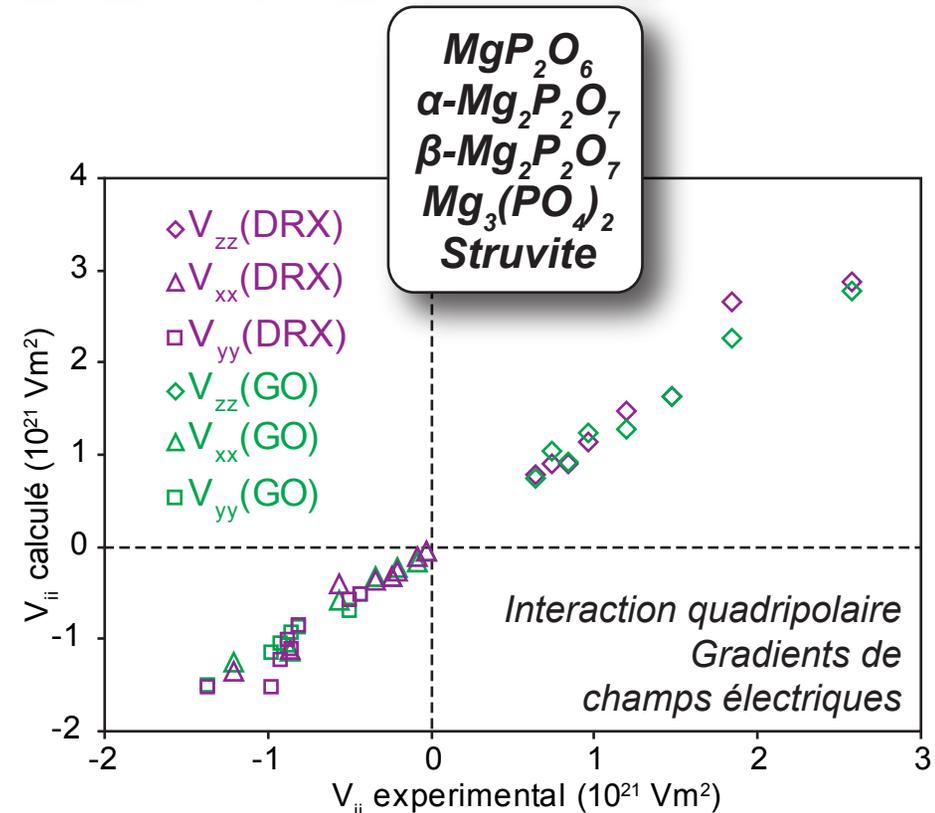
Phosphates de Magnésium - RMN du ^{25}Mg



Calculs et autres calcifications pathologiques



Struvite $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Structures de diffraction des rayons X (DRX)
Structures optimisée par DFT (GO)

Grande sensibilité de la RMN à la structure locale
DFT permet d'affiner les structures expérimentales

Identification des phases présentes dans les calcifications pathologiques
Liens entre l'origine des pathologies et la physicochimie