

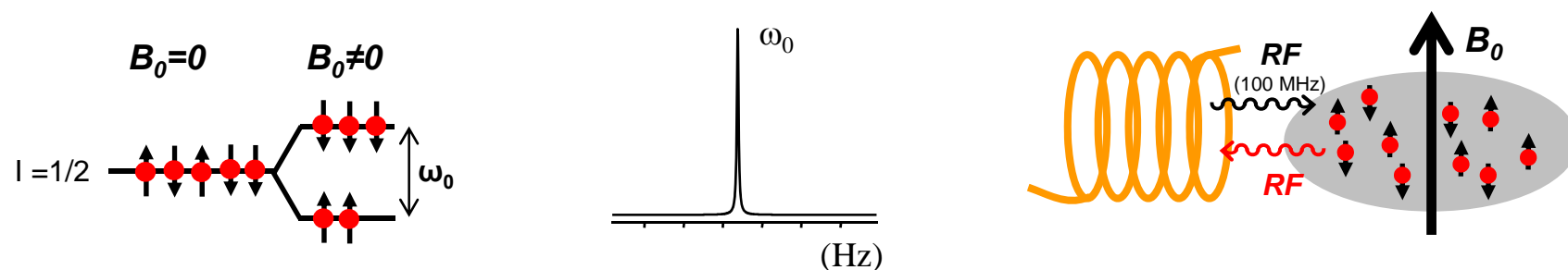
# Approches Expérimentales et de Simulations des Spectroscopies RMN et Vibrationnelles pour l'Etude des Matériaux

(Partie II : Résonance Magnétique Nucléaire)

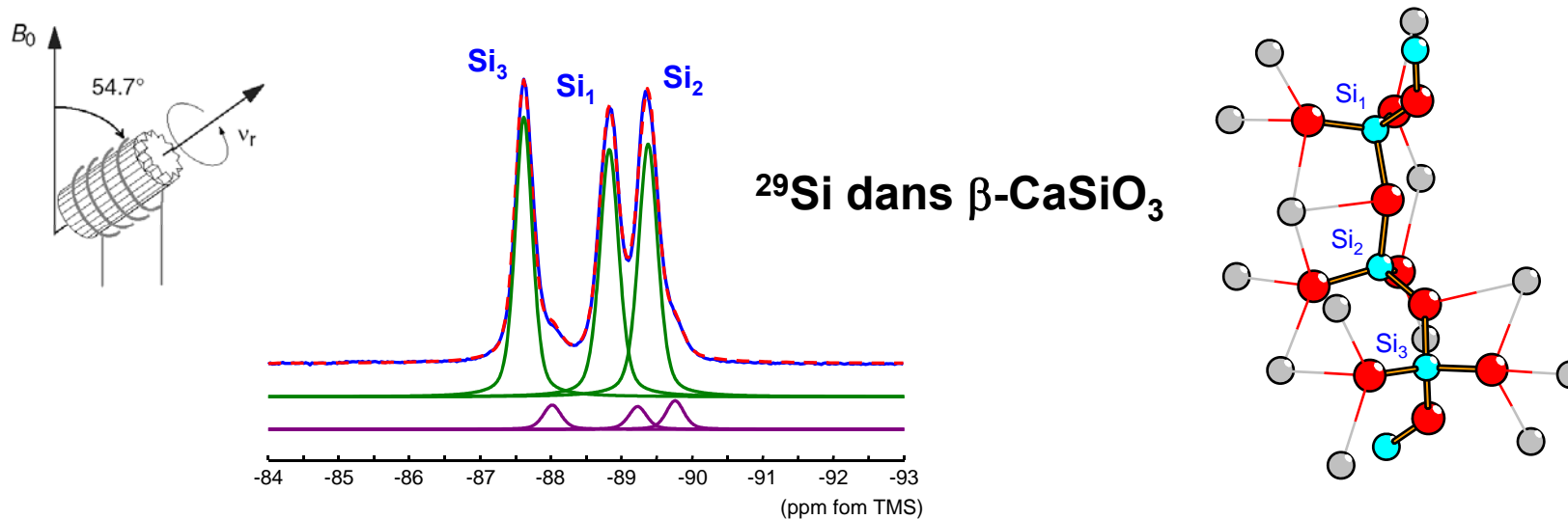
P. Florian, F. Fayon, D. Massiot

*Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation*

## Interaction entre un champ magnétique externe et les moments magnétiques nucléaires (spins)



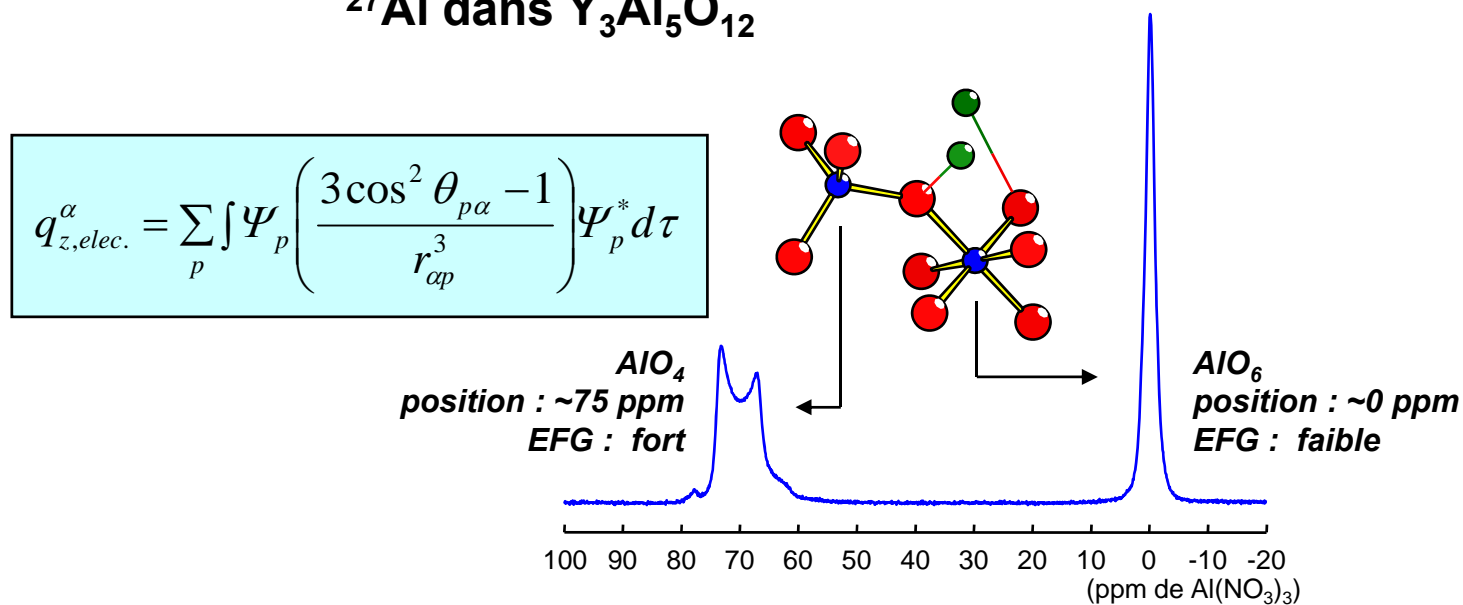
## Interaction avec l'environnement chimique du noyau observé



## Différentes interactions noyau ↔ environnement mesurables

- *Déplacement chimique (position) ↔ nuage électronique*
- *Interaction quadrupolaire ↔ champs électrique produit par les charges environnantes*
- *Interaction dipolaire ↔ distances internucléaires*
- *Couplage scalaire « J » ↔ échanges électroniques à travers les liaisons*

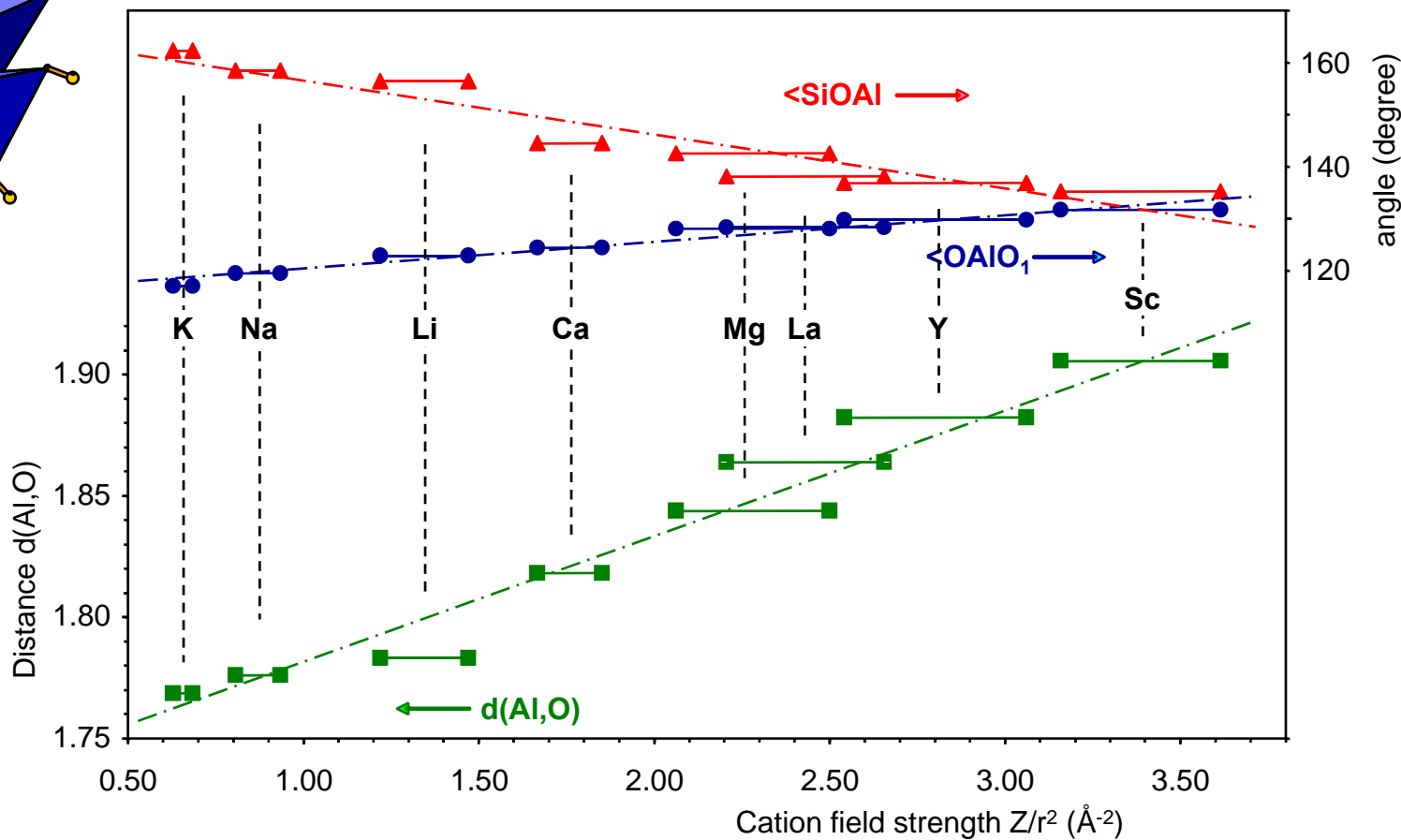
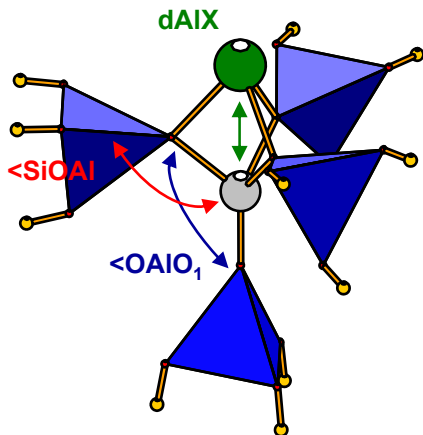
### <sup>27</sup>Al dans Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>



# Calculs de gradient de champ électrique de $^{27}\text{Al}$ sur des aluminosilicates



Gaussian 03 / RHF  
Al, Si, O, H : 6-31G  
K  $\rightarrow$  Mg : 3-21G, La  $\rightarrow$  Sc : LanL2DZ

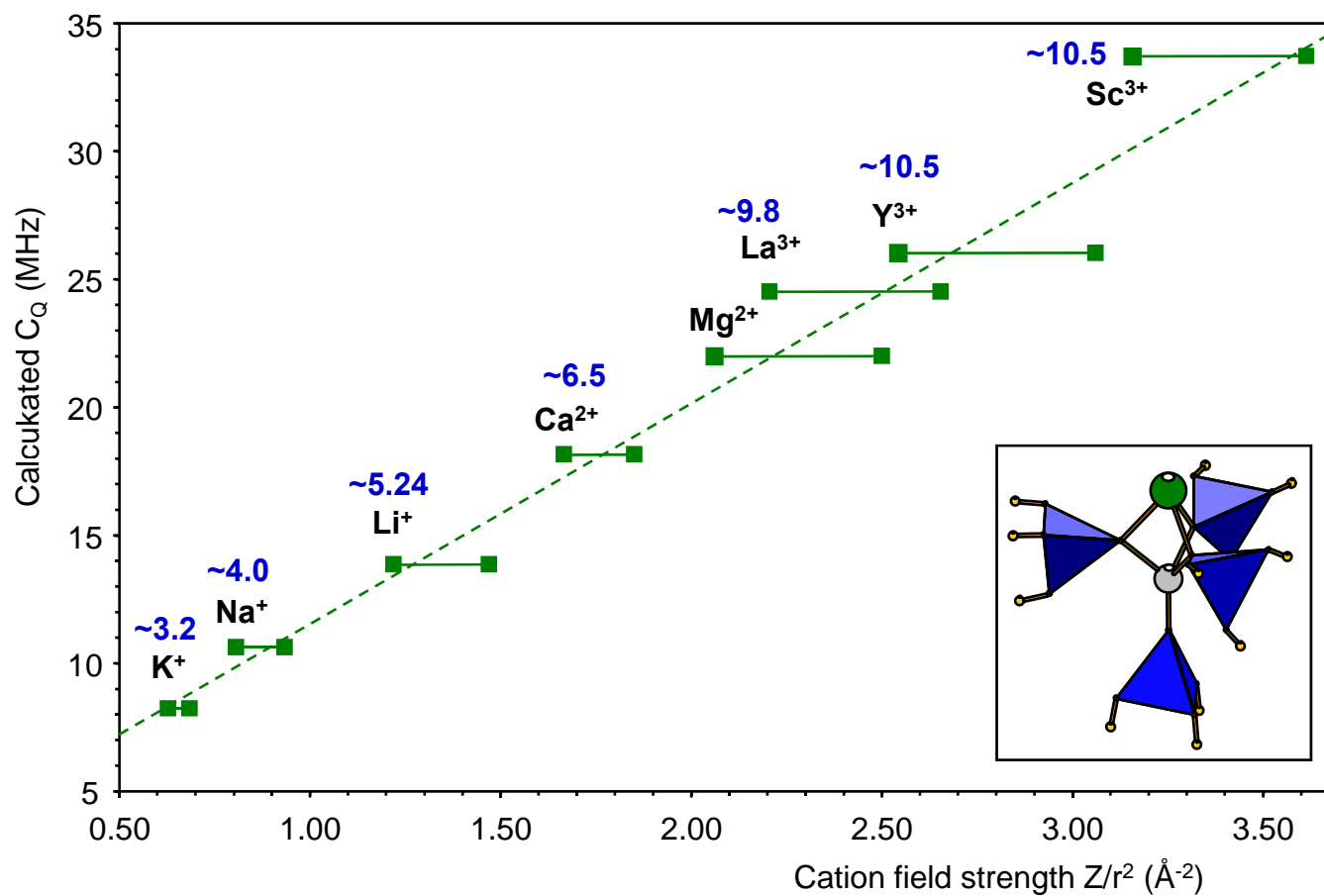


Whittaker & Muntus, *Ionic radii for use in geochemistry*,  
*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1970, **34**, 945-956

Gaussian 03 / RHF

Al, Si, O, H : 6-311+G(d)

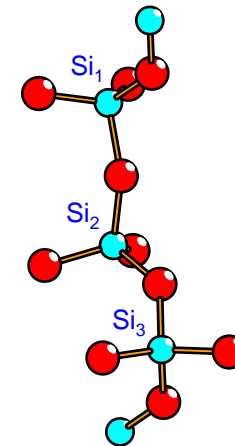
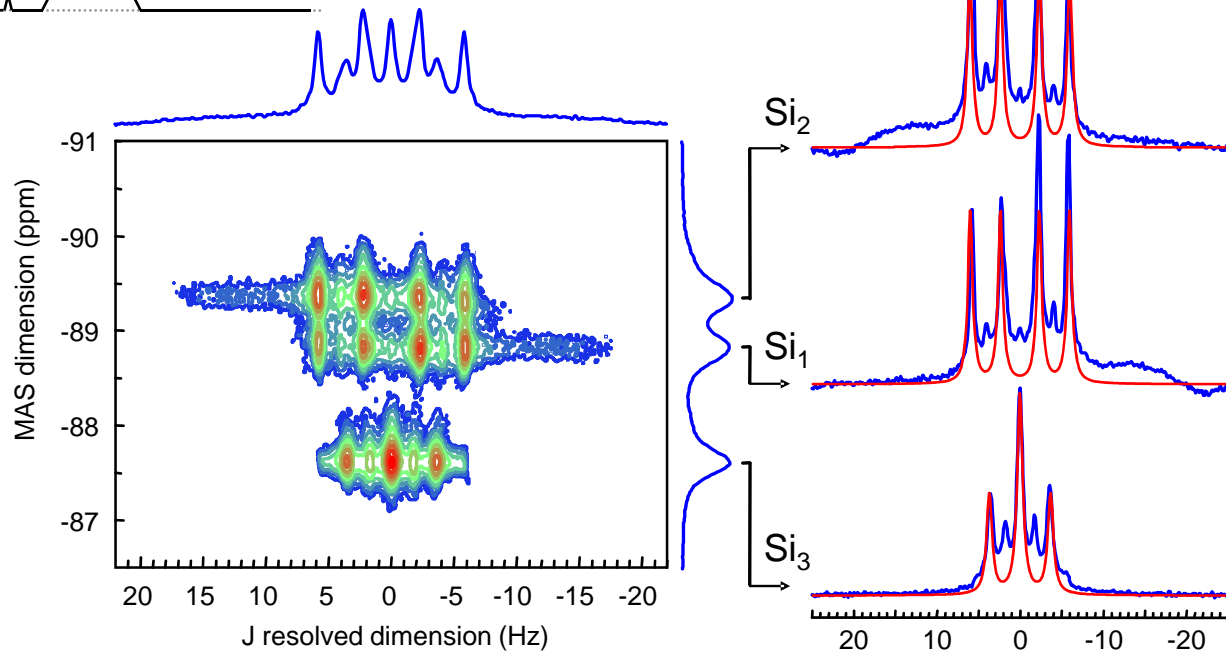
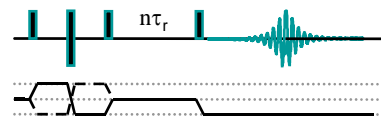
Li -> Ca : 3-21G, Y, La, Sc : LanL2DZ



# Mesure de couplage scalaire $J^{29}\text{Si}-^{29}\text{Si}$ sur la wollastonite $\text{CaSiO}_3$



Brown *et al.*, Chem. Com. 2002, 1852-1853



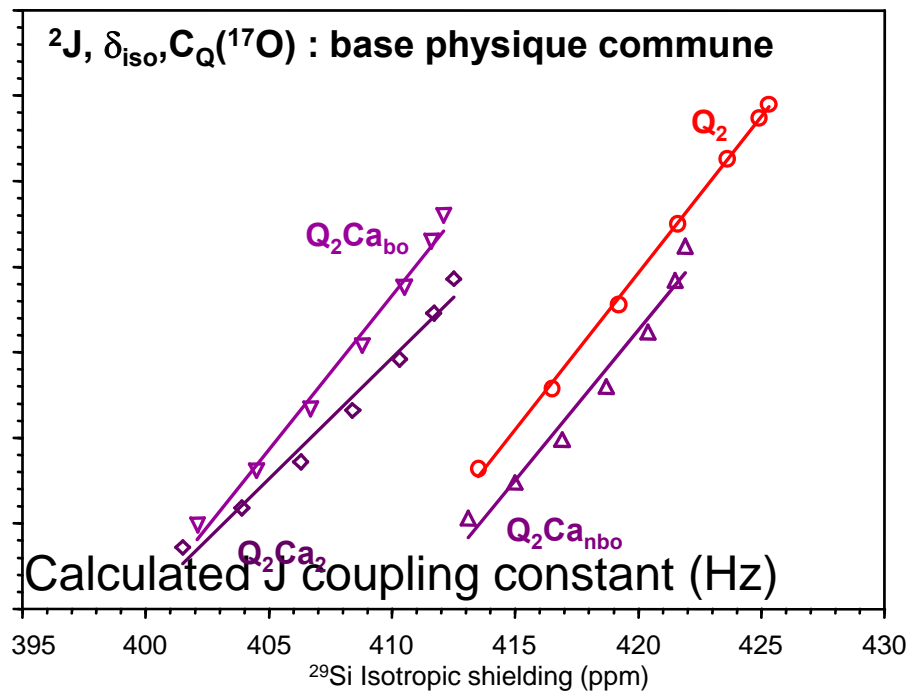
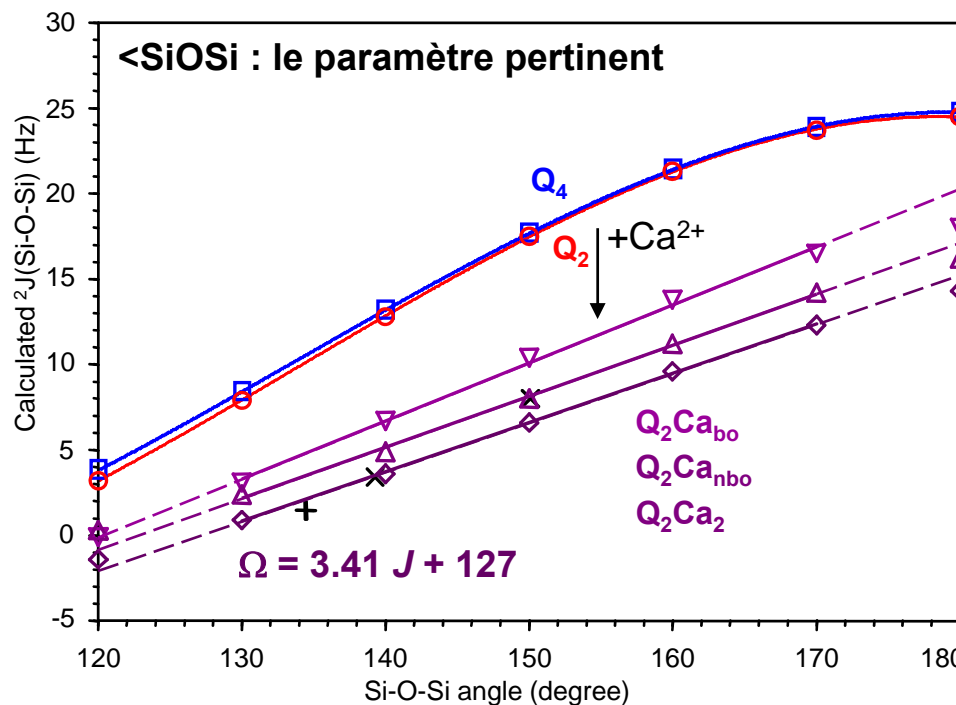
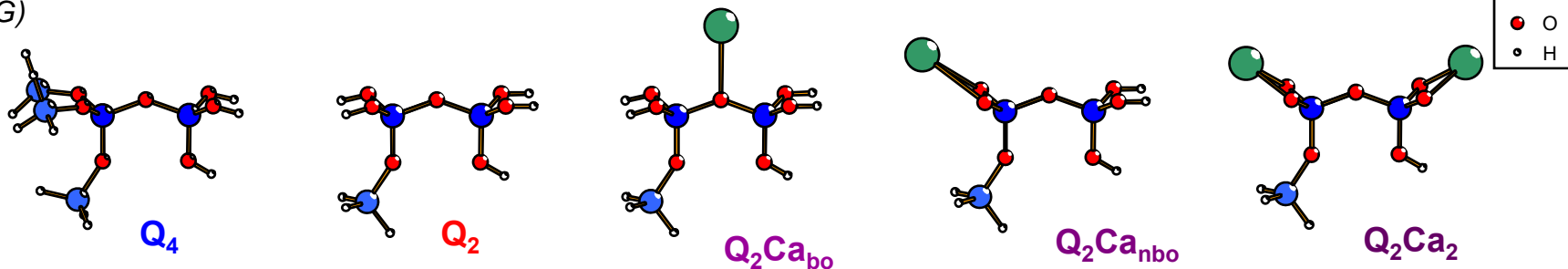
$J \sim 3.5 \text{ Hz}$   
 $J \sim 8.2 \text{ Hz}$   
 $\langle \text{SiOSi} \rangle = 139.3^\circ, 140.2^\circ, 150.1^\circ$

$$\text{Terme SO: } A_{NN'} \propto \underbrace{\Delta E}_{\text{énergie d'interaction N-N'}} \underbrace{\phi_N(0)\phi_{N'}(0)}_{\text{densité } e^- \text{ sur } N} \underbrace{\sum_{j,l} c_j c_l}_{\text{coef. fonctions d'onde } \Psi_0 = \sum_j c_j \psi_j} (1/2^{n-i} jl) [1 + 2f_{jl}(P_{NN'})]$$

# Calculs de couplage scalaire $J^{29}\text{Si}-^{29}\text{Si}$ dans les silicates binaires



Opt: RHF/6-31G  
NMR: B3LYP/pc-J2  
(Ca: 3-21G)



# Mesure d'angles de liaison Si-O-Si dans un verre de wollastonite $\text{CaSiO}_3$

