



**HAL**  
open science

# RMN et calculs premiers-principes DFT : application aux matériaux désordonnés et vitreux

Thibault Charpentier

► **To cite this version:**

Thibault Charpentier. RMN et calculs premiers-principes DFT : application aux matériaux désordonnés et vitreux. RaProChE 2018 (école thématique), Oct 2018, Roscoff, France. cea-02340783

**HAL Id: cea-02340783**

**<https://cea.hal.science/cea-02340783>**

Submitted on 31 Oct 2019

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

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

**RMN et calculs premiers-principes DFT :**  
**application aux matériaux désordonnés et vitreux**  
*Thibault CHARPENTIER*

NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette

La résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide est aujourd'hui devenue un outil très puissant pour l'étude de la structure et dynamique de nombreux matériaux organiques ou inorganiques, qu'ils soient cristallins, désordonnés ou amorphes.<sup>1</sup> La large palette des méthodologies RMN mono- ou multidimensionnelle associée aux performances sans cesse croissantes des techniques associées permettent d'obtenir des informations très fines. Leur interprétation en terme de structure locale demande toutefois l'utilisation d'outils de modélisation avancée dont le calcul des paramètres RMN est une composante majeure.<sup>2,3</sup> Dans le cadre de cet exposé, nous nous limiterons à la présentation de la méthode GIPAW basée sur le formalisme de la DFT par ondes planes et pseudopotentiels.<sup>4-7</sup> Cette méthode est aujourd'hui incontournable et a largement démontré ses performances pour la prédiction de paramètres RMN en phase solide. Nous n'aborderons ici que les systèmes diamagnétiques et insisterons notamment sur les oxydes.

Dans un premier temps, nous présenterons les bases de la spectroscopie RMN du solide haute-résolution, les interactions RMN (tenseurs du gradient de champ électrique et déplacement chimique) et notamment sous quelle forme elles s'expriment dans les données expérimentales (spectres RMN et modélisation). Nous décrirons ensuite la méthode GIPAW pour le calcul DFT des paramètres RMN ainsi qu'un aperçu de la modélisation des spectres RMN. Nous discuterons des principaux facteurs influençant le calcul GIPAW et quelques approches (DFT+U) suggérées pour corriger les déficiences de la DFT dans certaines situations.<sup>8,9</sup> Dans un dernier temps, nous présenterons des applications pour la modélisation des spectres RMN de verres d'oxydes et l'analyse poussée des liens entre la signature RMN et l'environnement local d'un atome.<sup>10-12</sup>

## References

- (1) Edén, M. NMR Studies of Oxide-Based Glasses. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* **2012**, *108* (1), 177–221.
- (2) Bonhomme, C.; Gervais, C.; Babonneau, F.; Coelho, C.; Pourpoint, F.; Azaïs, T.; Ashbrook, S. E.; Griffin, J. M.; Yates, J. R.; Mauri, F.; et al. First-Principles Calculation of NMR Parameters Using the Gauge Including Projector Augmented Wave Method: A Chemist's Point of View. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (11), 5733–5779.
- (3) Charpentier, T. The PAW/GIPAW Approach for Computing NMR Parameters: A New Dimension Added to NMR Study of Solids. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2011**, *40* (1), 1–20.
- (4) Pickard, C. J.; Mauri, F. All-Electron Magnetic Response with Pseudopotentials: NMR Chemical Shifts. *Phys. Rev. B* **2001**, *63* (24), 245101.
- (5) Yates, J. R.; Pickard, C. J.; Mauri, F. Calculation of NMR Chemical Shifts for Extended Systems Using Ultrasoft Pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (2), 024401.
- (6) Joyce, S. A.; Yates, J. R.; Pickard, C. J.; Mauri, F. A First Principles Theory of Nuclear Magnetic Resonance J-Coupling in Solid-State Systems. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127* (20), 204107.
- (7) Vasconcelos, F.; Wijs, G. A. de; Havenith, R. W. A.; Marsman, M.; Kresse, G. Finite-Field Implementation of NMR Chemical Shieldings for Molecules: Direct and Converse Gauge-Including Projector-Augmented-Wave Methods. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *139* (1), 014109.
- (8) Sadoc, A.; Body, M.; Legein, C.; Biswal, M.; Fayon, F.; Rocquefelte, X.; Boucher, F. NMR Parameters in Alkali, Alkaline Earth and Rare Earth Fluorides from First Principle Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (41), 18539–18550.
- (9) Profeta, M.; Benoit, M.; Mauri, F.; Pickard, C. J. First-Principles Calculation of the <sup>17</sup>O NMR Parameters in Ca Oxide and Ca Aluminosilicates: The Partially Covalent Nature of the Ca–O Bond, a Challenge for Density Functional Theory. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (39), 12628–12635.
- (10) Charpentier, T.; Kroll, P.; Mauri, F. First-Principles Nuclear Magnetic Resonance Structural Analysis of Vitreous Silica. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (18), 7917–7929.
- (11) Gambuzzi, E.; Pedone, A.; Menziani, M. C.; Angeli, F.; Caurant, D.; Charpentier, T. Probing Silicon and Aluminium Chemical Environments in Silicate and Aluminosilicate Glasses by Solid State NMR Spectroscopy and Accurate First-Principles Calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2014**, *125*, 170–185.
- (12) Charpentier, T.; Menziani, M. C.; Pedone, A. Computational Simulations of Solid State NMR Spectra: A New Era in Structure Determination of Oxide Glasses. *RSC Advances* **2013**, *3* (27), 10550.