



HAL
open science

RMN de matériaux paramagnétiques

Aurore Castets

► **To cite this version:**

Aurore Castets. RMN de matériaux paramagnétiques : mesures et modélisation. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. Français. NNT : 2011BOR14352 . tel-00664817

HAL Id: tel-00664817

<https://theses.hal.science/tel-00664817>

Submitted on 31 Jan 2012

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 4352

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

Ecole doctorale des Sciences Chimiques

par **Aurore Castets**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : physico-chimie de la matière condensée

***RMN de matériaux paramagnétiques :
mesures et modélisation***

Soutenue le 18 novembre 2011

Après avis de :

| | | | |
|----|---------------|----------------------------|------------|
| M. | R. Gautier | Professeur – ENSCR, Rennes | Rapporteur |
| M. | C. Masquelier | Professeur – LRCS, Amiens | Rapporteur |

Devant la commission d'examen formée de :

| | | | |
|-----------------|---------------|--|------------|
| M. | C. Delmas | Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux | Président |
| M. | R. Gautier | Professeur – ENSCR, Rennes | Rapporteur |
| M. | C. Masquelier | Professeur – LRCS, Amiens | Rapporteur |
| M. | F. Boucher | Directeur de Recherche – IMN, Nantes | Examineur |
| M ^{me} | D. Carlier | Maître de Conférences – ICMCB, Bordeaux | Examineur |
| M. | M. Deschamps | Maître de Conférences – CEMHTI, Orléans | Examineur |
| M. | M. Ménétrier | Ingénieur de Recherche – ICMCB, Bordeaux | Examineur |

Maman, voici pour toi une thèse achevée.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du groupe 2 «Energie – Matériaux et Batteries » entre l’Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) dirigé par M. Claude Delmas et l’Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique (ENSCBP) dirigée par M. Jean-Marc Heintz.

Je souhaiterais tout d’abord remercier vivement les deux rapporteurs, Messieurs Régis Gautier, professeur à l’ENSCR à Rennes, et Christian Masquelier, professeur au LRCS à Amiens, pour avoir accepté de juger ce travail. Leurs rapports et remarques pertinentes ont permis de porter un regard critique sur cette thèse. De même, mes remerciements se portent vers M. Michaël Deschamps, Maître de Conférences au CEMHTI à Orléans, pour m’avoir fait l’honneur de faire partie des examinateurs.

Je voudrais ensuite adresser mes vifs remerciements à M. Claude Delmas. Il m’a non seulement accueilli dans son laboratoire (où les conditions de travail y sont excellentes), a accepté de prêter son nom en tant qu’encadrant de thèse au début de celle-ci, mais il a également bien voulu être le président du jury. Son enthousiasme pour ce genre de sujet a contribué à me faire « aimer » mon travail et, pour toutes ces raisons, je le remercie chaleureusement.

Je souhaiterai à présent remercier mes encadrants, qui m’ont porté à bout de bras durant ces trois années et ont été présents du premier au dernier jour. Ne pouvant les remercier exactement en même temps comme je le voudrai, je suis obligée de séparer ces remerciements.

Je commence donc avec Mme Dany Carlier. Malgré un emploi du temps chargé, elle a toujours su trouver un moment pour s’occuper de moi. Elle m’a appris à apprécier les calculs ab initio, que je n’avais que survolé durant mes études. Bien qu’il me reste encore beaucoup de choses à apprendre pour maîtriser les calculs, j’arrive à présent, grâce à ses talents d’enseignante, à comprendre les résultats. Pour tout ceci, Dany, un grand et chaleureux merci. M. Michel Ménétrier, quant à lui, s’est également toujours montré disponible, week-end et vacances compris ! La RMN s’est trouvée plus claire grâce à lui et sa grande expérience tellement fascinante. Ses conseils en la matière m’ont permis de confirmer un fait auquel je

pensais déjà : avec la RMN, on en apprend tous les jours ! Michel, je te remercie donc aussi du fond du cœur.

Tout deux m'ont appris la rigueur non seulement de la rédaction, mais aussi de la compréhension scientifique. Je sais maintenant qu'en essayant d'aller « au fond des choses », on découvre et on comprend beaucoup, et que c'est alors une source de satisfaction.

Je tiens également à les remercier pour le support psychologique qu'ils m'ont apporté de façon totalement naturelle lors de problèmes personnels. Je me rends bien sûr compte de la chance que j'ai eu de les avoir dans ces moments-là.

Je tiens à présent à remercier Mme Laurence Croguennec, responsable du groupe 2, qui a participé à ce projet avec beaucoup d'enthousiasme, pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche.

Mes remerciements se tournent à présent vers M. Florent Boucher, Directeur de Recherche à l'IMN à Nantes, pour sa collaboration dans le projet ANR. Il a en effet beaucoup contribué et m'a initié aux calculs avec WIEN2k. Mes venues à Nantes étaient toujours intenses, mais tellement efficaces ! Merci donc, Florent, pour ces conseils avisés.

Toujours dans le cadre du projet, la collaboration avec Yuesheng Zhang, de l'IMN, a été très intéressante et très fructueuse. Je le remercie donc pour son aide précieuse.

Je tiens également à remercier les membres de l'ANR LoCharATMO, Messieurs Laurent Le Pollès et Eric Le Fur de l'ENSCR à Rennes pour leur implication dans ce projet.

Un grand merci également à Axelle Grélard, ingénieur à l'IECB, pour son aide technique sur les spectromètres de RMN. De même, je remercie Olivier Nguyen de l'ICMCB, pour son aide pour les expériences de magnétisme.

Je tiens à présent à remercier les membres du groupe 2 et de l'ICMCB. En particulier, Cathy Denage et Philippe Dagault, pour leur aide à mon initiation à la diffraction des rayons X et Stéphane Toulin pour son aide dans la recherche bibliographique. Un grand merci aux membres permanents du groupe 2 (entre autres pour les grandes discussions à la « pause café » du matin) : Sabine, Liliane, M. Levasseur, Lydie, Philippe V., Brigitte, Marie et François ; ainsi qu'aux membres non permanents, anciens et nouveaux : Jérémy (merci pour ta patience dans mon initiation au montage de batteries !), Mathieu, Jean-Marcel (bon courage pour les phosphates !), Hideyuki (継続のための幸運), Jess (merci d'être venue à la

soutenance !), Alex, Kaïs, Romain, Benoît F., Michel U., Vincent, Benji, Christophe C., Antoine, Mélissa (il faudra recommencer notre essai artistique !), Benoît M., Khiem, Nicolas; et les stagiaires qui ont égaillé le labo, Aurélie, Elodie, Florian, Tesfaye, Emilie, Ramesh, etc...

Je voudrais adresser un remerciement tout particulier à mes supers collègues/partenaires de randonnée, qui m'ont fait passer des moments privilégiés au cœur des Pyrénées : Philippe dit Panama Boy, Laurent (je penserai à la journée de la serviette cette année !), Christophe D. ou Cricri (merci pour m'avoir fait réfléchir sans même rien faire quand j'avais un problème !), Gérôme (c'est toi le prochain sur la liste, alors courage !), Rafik (même si la rando fût brève, tu fais quand même partie du lot et rendez-vous chez les caribous !), Hanane (merci pour le copinage, j'espère que ça durera !), et enfin, la meneuse de troupe, Delphine (j'espère avoir été autant présente que tu as su l'être pour moi, ton soutien m'a été très précieux). Ceux-ci, ainsi que tous les autres mentionnés plus haut, ont fait que l'ambiance dans et même à l'extérieur du groupe soit formidable et les photos des soirées crêpes, pizza, carnaval, pancakes et wii (il faut bien éliminer après tout ça !) en sont le témoin. Les souvenirs que j'en garde seront impérissables. Pour tous ces bons moments, merci les copains ! ☺

Comme je sais pertinemment que j'oublie des personnes, je voudrais exprimer mes remerciements à tous, pour ces trois années, riches en sciences et en émotions.

Sommaire

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 1 |
| Bibliographie de l'Introduction générale..... | 12 |

Partie Généralités

| | |
|--|----|
| I- Principe de base d'une batterie rechargeable Li-ion..... | 15 |
| II- Structure des matériaux : $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Fe}, \text{V}$) // $\text{LiMPO}_4\cdot\text{OH}/\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$) | 16 |
| II-1- Les structures de type anti-NASICON $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Fe}, \text{V}$)..... | 16 |
| II-2- Les structures de type $\text{LiMPO}_4\cdot\text{OH}$ (tavorite) et $\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$)..... | 17 |
| III- Structure électronique des matériaux considérés..... | 19 |
| IV- La résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide..... | 23 |
| IV-1- Effet Zeeman | 23 |
| IV-2- Principe de l'expérience..... | 24 |
| IV-3- Séquences d'impulsion (impulsion simple et écho de Hahn)..... | 27 |
| V- Calculs ab initio (VASP et WIEN2k) | 29 |
| V-1- Principe des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (« calculs DFT »)..... | 31 |
| V-1-1- Les différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham | 33 |
| V-2- Correction du terme de corrélation (+U) | 36 |
| V-3- Les cartes 2D et 3D de densité de charge et de spin | 37 |
| Bibliographie de la partie Généralités | 38 |

Partie A – Etude des phases $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Fe}, \text{V}$)

| | |
|--|----|
| I- Introduction | 41 |
| II- Synthèse et caractérisation de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ | 43 |
| II-1- Synthèse de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ | 43 |
| II-2- Diffraction des rayons X sur poudre de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ | 43 |
| III- RMN | 44 |
| III-1- $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ | 44 |
| III-2- $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ | 48 |
| IV- Attribution des signaux | 48 |
| IV-1- Raisonement sur la géométrie locale | 49 |
| IV-2- Calculs | 54 |
| IV-2-1- VASP..... | 55 |
| IV-2-2- WIEN2k | 67 |
| V- Conclusion | 73 |
| Bibliographie de la partie A | 76 |

| |
|---|
| <p>Partie B – Etude des phases $\text{LiMPO}_4\cdot\text{OH}$ ($M=\text{Fe}, \text{Mn}$) et $\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$)</p> |
|---|

| | |
|--|-----|
| I- Introduction | 77 |
| II- Résultats et calculs | 79 |
| II-1- Phases $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}/\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 79 |
| II-1-1- Synthèse des matériaux | 79 |
| II-1-2- Magnétisme | 79 |
| II-1-3- RMN..... | 81 |
| II-1-3-1- RMN du ^7Li | 82 |
| II-1-3-2- RMN du ^{31}P | 83 |
| II-1-3-3- RMN du ^1H | 85 |
| II-1-4- Calculs | 88 |
| II-1-5- Discussion | 96 |
| II-2- Phases $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}/\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Mn}, \text{V}$) | 98 |
| II-2-1- Synthèse et caractérisation des matériaux | 98 |
| II-2-2- Magnétisme..... | 101 |
| II-2-3- RMN..... | 104 |
| II-2-3-1- RMN du ^7Li | 104 |
| II-2-3-2- RMN du ^{31}P | 105 |
| II-2-3-3- RMN du ^1H | 106 |
| II-2-4- Calculs | 110 |
| II-2-5- Discussion | 118 |
| III- Mécanismes | 119 |
| III-1- Phases $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}/\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 119 |
| III-1-1- Comparaison des environnements locaux pour les deux phases..... | 119 |
| III-1-2- RMN du ^7Li pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ | 126 |
| III-1-3- RMN du ^{31}P | 134 |
| III-1-4- RMN du ^1H | 140 |
| III-2- Phases $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}/\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 147 |
| III-2-1- Etude des densités d'états..... | 149 |
| III-2-2- RMN du ^7Li pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ | 151 |
| III-2-3- RMN du ^{31}P | 156 |
| III-2-4- RMN du ^1H | 162 |
| III-3- Phase $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 167 |
| III-3-1- Etude de la DOS | 167 |
| III-3-2- RMN du ^{31}P | 167 |
| III-3-3- RMN du ^1H | 170 |
| IV- Conclusions | 172 |
| Bibliographie de la partie B..... | 174 |

Conclusion générale.....177

Annexes181

Introduction

Générale

Introduction générale

L'économie actuelle, en ce qui concerne l'énergie, est à un tournant critique. En effet, la demande en énergie fossile ne cesse d'augmenter alors que l'épuisement des ressources est à son paroxysme, et que nous dépendons également de l'instabilité politique des pays producteurs. Les prix des carburants sont actuellement à leur maximum dans l'histoire, et ne cessent d'augmenter de jour en jour.¹

Un autre aspect inquiétant de l'économie des combustibles fossiles est associé aux émissions de gaz à effet de serre (CO₂). La production de ceux-ci a augmenté à taux constant, avec une hausse alarmante depuis les trente dernières années, puisque la quantité a presque doublé de 1970 à 2005. Il devient alors urgent de trouver des énergies renouvelables, en utilisant des sources d'énergie « propres ». Parmi ces énergies renouvelables, nous pouvons trouver l'énergie photovoltaïque, l'énergie éolienne, l'énergie marémotrice, la géothermie, ou encore l'énergie hydraulique. L'intermittence de ces quatre premières ressources requiert des systèmes de stockage de l'énergie de haute efficacité. Des systèmes électrochimiques, comme les batteries et les super condensateurs, qui sont aptes à stocker efficacement et à délivrer l'énergie sur demande, jouent un rôle crucial dans ce domaine. En effet, l'avantage de l'utilisation des systèmes de stockage électrochimique a été démontré pour à la fois les systèmes d'éolienne et le photovoltaïque.²

Les batteries, qui permettent de convertir une énergie chimique en énergie électrique et vice versa (le fonctionnement en particulier des batteries au lithium sera détaillé dans la partie Généralités), sont jugées comme une source d'énergie de choix puisqu'elles sont considérées comme la meilleure option qui peut garantir de manière efficace l'évolution progressive vers un monde de véhicules électriques ou, du moins, de véhicules hybrides.³ Remplacer les véhicules à combustion interne permettrait effectivement de limiter la pollution de l'air importante dans les zones urbaines. La production de batteries pour l'industrie automobile est de ce fait très rapidement passée de la démonstration de prototypes aux produits commerciaux à succès. A ce jour, les principaux constructeurs automobiles commercialisent déjà des véhicules hybrides, comme la Toyota Prius II, mais pour l'instant, les batteries qui les équipent sont des batteries Ni/MH. Les avantages de ces batteries Ni/MH sont une densité d'énergie volumique (Wh/L) élevée, un fonctionnement possible à basse température, un faible coût ainsi qu'une bonne sûreté. En revanche, le besoin de diminuer le volume de la batterie se fait sentir et il devient pressant de résoudre les divers problèmes liés

aux batteries Li-ion comme la stabilité à l'état chargé (problème de sécurité). C'est pourquoi plusieurs pays comme le Japon, les USA et plusieurs pays européens s'investissent largement pour soutenir les programmes R&D visant à résoudre ces problèmes et à promouvoir de ce fait le développement de batteries au lithium efficaces.⁴ Certains constructeurs automobiles promettent même, d'ici peu, des véhicules entièrement électriques avec des batteries Li-ion comme avec la Fluence Z.E. ou la ZOE chez Renault ou encore avec la iOn chez Peugeot. C'est donc une recherche très active qui est menée aujourd'hui afin d'améliorer les performances de chacune des composantes de ces batteries : matériaux d'électrode positive, matériaux d'électrode négative et électrolyte. Dans les années 70, les premières batteries au lithium avaient pour matériau d'électrode positive des composés à base de chalcogénures, comme TiS_2 découvert par Whittingham en 1976.⁵⁻⁹ En 1980, Goodenough et al. proposent LiCoO_2 comme matériau d'électrode positive, et c'est ce composé qui domine le marché actuel des batteries au lithium rechargeables. C'est SONY qui commercialise en 1990 cette première batterie à succès Li-ion grâce à la mise au point d'une électrode négative à base de graphite, dont le principe sera décrit dans la partie Généralités de ce mémoire. Cependant, actuellement, deux problèmes concernent ce type de batterie. En effet, non seulement l'instabilité géopolitique limite la quantité de cobalt, le rendant ainsi très cher, mais également l'instabilité de ce genre de batterie à l'état chargé limite leur utilisation à de petites cellules, comme celles utilisées dans les ordinateurs, les téléphones portables et les petits appareils « high tech » (appareils photo, MP3,...). Des composés aux structures polyanioniques tridimensionnelles constituées de tétraèdres XO_4 ($X = \text{P}, \text{Si}, \text{Mo}, \dots$) et de polyèdres MO_6 ou MO_4 (M étant un métal de transition) offrent la possibilité de remédier aux problèmes d'instabilité. Ils sont en effet susceptibles de mieux fixer l'oxygène via des liaisons $X\text{-O}$ plus fortes et, par conséquent, de stabiliser leur structure. En particulier, depuis 1997 et les travaux de Pahdi et al.,¹⁰ de nombreux groupes se sont focalisés sur un nouveau matériau d'électrode positive : l'olivine LiFePO_4 .¹¹⁻¹⁷ C'est pour cette raison que les matériaux auxquels nous nous intéresserons dans ce travail sont des phosphates de métaux de transition.

De nombreux composés sont donc actuellement étudiés et testés comme matériaux d'électrode pour batteries Li-ion. Bien que ces matériaux soient caractérisés par diffraction des rayons X, voire des neutrons, il est nécessaire de les comprendre à l'échelle locale afin d'améliorer, entre autres, la compréhension de leur comportement électrochimique : présence de défauts, distribution de cations paramagnétiques, présence d'électrons localisés ou délocalisés, phénomène d'ordre... C'est pourquoi les méthodes spectroscopiques de

caractérisation locale sont utiles. La RMN permet classiquement (c'est-à-dire dans les matériaux diamagnétiques) d'accéder à des informations sur l'environnement géométrique (d'origine différente du spin électronique). Cependant, la quasi-totalité des matériaux actifs pour batteries Li-ion sont paramagnétiques voire métalliques. C'est donc grâce aux interactions hyperfines (qui dominent largement les autres et que nous allons décrire en détail plus bas) que les informations locales peuvent être obtenues.

Il existe par ailleurs dans la littérature plusieurs types de caractérisation par l'outil de RMN pour des systèmes utilisés dans les batteries au lithium, comme cela est décrit dans le papier de revue de Grey et al.¹⁸ En effet, ce sont les noyaux de lithium (⁷Li et ⁶Li) qui sont typiquement utilisés comme sondes car les ions lithium sont directement impliqués dans le processus électrochimique. La méthode peut ainsi être utilisée afin de déterminer quelles espèces sont désinsérées quand la batterie est chargée, ou au contraire les nouveaux sites d'insertion lors de la décharge, de suivre les réactions d'oxydoréduction lors du fonctionnement de la batterie, et enfin de savoir comment la structure locale évolue pendant un long cyclage. La technique de RMN est également sensible à la dynamique qui peut se produire pendant le temps caractéristique de cette spectroscopie. Cependant, dans notre étude, nous nous intéresserons en particulier à l'exploitation des interactions hyperfines, et à progresser dans leur compréhension.

Les interactions hyperfines

Parmi les matériaux actifs pour batteries Li-ion, qui comportent pour la plupart des ions de métaux de transition, ceux qui possèdent des ions de métaux de transition avec un ou plusieurs électrons célibataires sont nommés paramagnétiques, alors que ceux qui possèdent des ions de métaux de transition avec tous leurs électrons appariés sont des matériaux diamagnétiques. La RMN est extrêmement sensible à la présence de ces électrons célibataires dans l'environnement du noyau sondé. Ainsi, le couplage hyperfin entre un noyau et un électron non apparié donne lieu à un déplacement et à un élargissement des signaux de RMN. L'hamiltonien de l'interaction hyperfine H_{SI} qui s'exerce entre des électrons non appariés, auquel correspond l'opérateur de spin \hat{S} , et un noyau, auquel correspond l'opérateur de spin \hat{I} , peut s'exprimer comme suit, selon deux termes :

$$H_{SI} = A^i \hat{I} \cdot \hat{S} + \hat{I} \cdot \tilde{A}_{dip} \cdot \hat{S} \quad (I-1)$$

où A^i est la constante de couplage de contact de Fermi et $\tilde{A}_{\text{dip.}}$, le tenseur dipolaire de l'interaction hyperfine.

L'interaction de contact de Fermi est due à la présence d'une certaine quantité d'électrons célibataires sur le site du noyau sondé par RMN. Cette interaction provoque en général de grands déplacements des signaux de RMN, positifs ou négatifs, habituellement appelés « déplacements de contact de Fermi ». Le déplacement du signal de RMN du noyau (repéré par l'exposant i) produit par le contact de Fermi dans les matériaux paramagnétiques peut être exprimé par :¹⁹

$$\delta_{iso}^i = \frac{A^i}{\hbar} \frac{\chi_M}{\mu_0 \gamma^i g_e \mu_B} \quad (\text{I-2})$$

où le signe de la constante de Fermi A^i donne la direction du déplacement. Ici, χ_M est la susceptibilité magnétique (rapportée à une mole d'ions magnétiques) du matériau, \hbar est la constante de Planck, μ_0 est la constante magnétique, γ^i est le rapport gyromagnétique du noyau i , g_e est le facteur g de l'électron et μ_B est le magnéton de Bohr.²⁰ A^i dépend de la densité de spin électronique sur le même noyau, $\rho^i(r=0)$:

$$A^i = \frac{\mu_0}{3S} \hbar \gamma^i g_e \mu_B \rho^i(0) \quad (\text{I-3})$$

où S est le nombre quantique de spin.

La densité de spin électronique est exprimée par $\rho^i(r=0) = \sum_j (|\Psi_j \uparrow(0)|^2 - |\Psi_j \downarrow(0)|^2)$, avec $|\Psi_j \uparrow(0)|^2$ la probabilité de présence au noyau d'un spin polarisé positivement (i.e. avec la même polarisation que le champ magnétique appliqué) et $|\Psi_j \downarrow(0)|^2$, la probabilité de présence au noyau d'un spin polarisé négativement. La lettre j dans cette probabilité indique une orbitale de type « s », puisque d'après la symétrie des orbitales atomiques, seules ces orbitales sont susceptibles de donner lieu à un contact de Fermi, car ce sont les seules orbitales dont l'expression de la fonction d'onde radiale prévoit une quantité non nulle au noyau.

Si l'expression de A^i est insérée dans l'équation (I-2), nous obtenons l'équation suivante du déplacement de contact de Fermi en fonction de la susceptibilité magnétique du matériau et de la densité de spin électronique au noyau sondé :

$$\delta_{iso}^i = \frac{1}{3S} \rho^i(0) \chi_M \quad (\text{I-4})$$

Si l'environnement du noyau sondé est composé de plusieurs ions paramagnétiques, le contact de Fermi étant considéré comme additif, le déplacement dû à ces ions sera la somme des déplacements générés par chaque ion sur ce noyau. Parfois, l'interaction est si forte que les signaux très déplacés (et très larges du fait de l'interaction dipolaire décrite ci-après) ne sont plus observables.²¹

Les expressions mathématiques du déplacement de contact de Fermi montrent le lien qui existe entre l'amplitude de celui-ci et la susceptibilité magnétique du matériau (équation (I-2)). Ainsi, pour des températures supérieures à celles où peut se produire un ordre magnétique, on attend une diminution du déplacement de la raie lorsque la température augmente, puisque la susceptibilité magnétique d'un matériau paramagnétique suit souvent une loi de type Curie-Weiss et diminue donc lorsque la température augmente.

L'autre contribution au couplage hyperfin est l'interaction dipolaire qui s'opère à travers l'espace entre le spin électronique et le spin nucléaire sondé et varie en $1/r^3$. L'importance de cette interaction est donc dépendante de la proximité de l'électron célibataire par rapport au noyau sondé. Comme nous le décrivons dans la partie Généralités, cette interaction, comme toute interaction dipolaire, est partiellement supprimée en rotation à l'angle magique (MAS) car elle est par nature anisotrope. Cette interaction prend en compte un facteur tensoriel \tilde{g} éventuellement lui-même anisotrope, et les trois composantes principales du tenseur interviennent alors. Pour une poudre microcristalline, l'interaction dipolaire électronique conduit dans ce cas à un déplacement du signal obtenu en MAS, qui est appelé le « pseudo-contact ».

Le déplacement observé est donc la somme des déplacements de contact de Fermi et de pseudo-contact. La seconde contribution est généralement beaucoup plus faible que la première ; le terme de contact de Fermi est donc considéré comme prédominant dans l'amplitude du déplacement observé pour différents oxydes^{22, 23} et ceci doit être également vrai pour les phosphates de métaux de transition. Des calculs récemment publiés semblent cependant suggérer que, dans certains cas, il puisse en être autrement comme pour le silicate de fer $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.²⁴ Nous ne possédons cependant pas assez de recul pour analyser ces résultats de façon critique.

Le signal enregistré en MAS (rotation à l'angle magique) est composé du signal isotrope et des bandes de rotation dont l'enveloppe représente la largeur du signal statique (dans le cas de vitesses de rotation assez faibles). La composante anisotrope de la partie

dipolaire de l'interaction hyperfine est en partie responsable de cette forme de raie. Si la vitesse de rotation est insuffisante pour moyenner complètement cette interaction, une certaine largeur résiduelle subsiste alors dans le signal isotrope.

Le déplacement de Knight (K) est observé pour les phases à conduction métallique. Tout comme le déplacement de contact de Fermi, le déplacement de Knight a pour origine la présence d'une certaine densité de spin électronique sur le noyau sondé. Cependant, pour les phases métalliques, cette densité provient des électrons de conduction situés au niveau de Fermi dans cette bande de conduction et du paramagnétisme de Pauli qu'ils engendrent. Son existence au site du noyau sondé dépend donc de la contribution d'une orbitale s de ce noyau sondé au niveau de Fermi, $\langle |\Psi_{r=0}|^2 \rangle$.

$$K = \frac{8\pi}{3} \langle |\Psi_{r=0}|^2 \rangle \chi_s^e \quad (\text{I-5})$$

Ce type d'interaction électron-noyau conduit à des déplacements de Knight positifs et en général assez forts.²⁵ Cependant, il peut également y avoir une polarisation des électrons appariés dans une orbitale s pleine par le paramagnétisme de Pauli dans une orbitale externe (souvent d), ce qui implique un déplacement de Knight négatif par polarisation (souvent faible). La susceptibilité χ_s^e qui intervient dans l'équation (I-5) est la susceptibilité de Pauli des électrons de conduction au niveau de Fermi. Aucun déplacement du signal avec la température n'est donc attendu pour les phases métalliques idéales.

Modélisation

Dans les oxydes ou phosphates de métaux de transition étudiés comme matériaux d'électrode, plusieurs résonances avec des déplacements hyperfins largement positifs ou négatifs peuvent être observées, et leur attribution aux différents environnements de lithium n'est pas toujours évidente. C'est dans l'optique d'attribuer ces signaux que les calculs ab initio sont envisagés. En effet, les calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, ou DFT, permettent le traitement de la structure électronique de systèmes de plus ou moins grande taille, et nous avons accès à une information de première importance : la densité de spin électronique **autour** ou **au** noyau sondé (en fonction de la méthode utilisée).

En particulier, dans les travaux antérieurs du groupe 2 de l'ICMCB sur des oxydes de métaux de transition lithiés, de 2003 à 2010, la première approche était basée sur la méthode de la DFT avec l'utilisation d'ondes planes et de pseudo-potentiels comme implémenté dans le code VASP. Bien que la polarisation et la quantité de spins électroniques sur le noyau sondé fût estimée en intégrant dans une sphère de rayon relativement large (avec un rayon environ de la taille du rayon ionique), cette approche qualitative a permis une attribution définitive des résonances des différents types de lithium dans des composés donnés.^{26, 27} De plus, des cartes de densité de spin tracées dans des plans sélectionnés à partir des données de ces calculs ont révélé les mécanismes par lesquels le transfert de spin électronique s'effectue.^{26, 28} Il s'agit, soit d'une délocalisation, soit d'une polarisation et correspondent à des recouvrements orbitaux particuliers. La [Figure I-1](#) résume ces mécanismes dans le cas d'octaèdres de métal de transition *M* et de lithium Li, partageant soit une arête (configuration *M-O-Li* formant un angle de 90°) soit un sommet (configuration *M-O-Li* formant un angle de 180°).

Le mécanisme par délocalisation correspond au transfert d'une densité de spin électronique de l'orbitale de *M* qui porte le spin vers l'orbitale *s* de Li par hybridation des orbitales, directement ou via les orbitales (*s*, *p*) de l'oxygène. La densité transférée est de même polarité que celle de l'orbitale 3*d* de *M* portant le spin, c'est-à-dire celle du champ appliqué. Ce transfert engendre donc un déplacement de RMN positif.

Le mécanisme par polarisation, quant à lui, correspond à la polarisation des orbitales totalement occupées (de basse énergie) sous l'effet des spins électroniques présents dans une autre orbitale (d'énergie plus élevée) du même atome. A proximité de *M*, les niveaux sont polarisés positivement (même polarisation que pour l'orbitale de *M* portant le spin), alors qu'est repoussé, en s'écartant de *M*, la partie polarisée négativement de ces orbitales pleines. C'est donc cette densité de spin négative qui peut être transférée au lithium, ici encore par un mécanisme direct ou via l'oxygène, selon la géométrie. Ce mécanisme engendre alors un déplacement de RMN négatif.

Il est important de noter que dans la suite de cette thèse, les termes de « transfert positif » ou « transfert négatif » seront employés, et que ces abus de langage désigneront des transferts de spin ayant la même polarisation que le champ magnétique appliqué en RMN (positif) ou la polarisation opposée (négatif).

La [Figure I-1](#) présente ces mécanismes dans le cas du métal de transition et du lithium en sites octaédriques comme pour les oxydes lamellaires de métaux de transition,²⁶ mais il a

été également prouvé que ces types de transfert de spin sont possibles pour des cas où le lithium est en site tétraédrique et M en site octaédrique.²⁸ Dans ce cas, l'angle $M-O-Li$ n'est plus de 180° mais de 120° , et un transfert est tout de même observé (bien que plus faible). Egalement, plus récemment, il a été prouvé qu'un transfert est possible quand le lithium et M sont tous deux en sites tétraédriques.²⁷

Ces mécanismes seront pris comme point de départ pour tous les raisonnements de cette thèse.

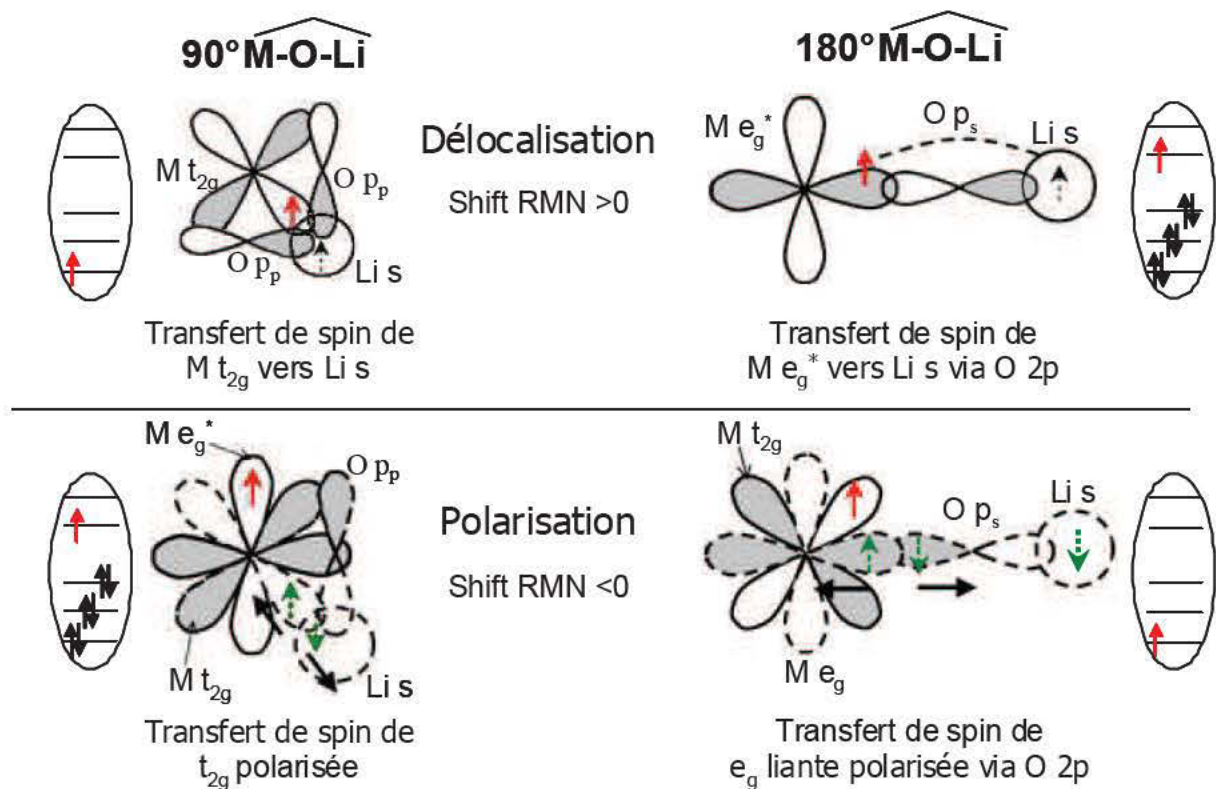


Figure I-1 : Mécanismes de transfert de spin électronique entre un octaèdre de métal de transition et un atome de lithium partageant soit une arête (configuration $M-O-Li$ formant un angle de 90° , à gauche de la figure) soit un sommet (configuration $M-O-Li$ formant un angle de 180° , à droite de la figure) (d'après la référence 26). L'angle $M-O-Li$ est indiqué (90° = arête commune ; 180° = sommet commun). Le spin transféré à partir du métal de transition est figuré en rouge sur le schéma de configuration électronique du métal. Pour le mécanisme de polarisation, les flèches montrent schématiquement la séparation des spins appariés dans les orbitales pleinement occupées à cause de l'interaction avec les spins non appariés dans une orbitale de plus haute énergie. Cela conduit à un transfert de densité de spin de polarité négative sur le lithium.

➤ Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'ANR LoCharATMO (ANR-09-BLAN-0186-01, Local Characterization of Transition Metal Oxides) pour laquelle une collaboration a été établie entre l'ICMCB, l'IMN (Nantes, Florent Boucher) et l'ENSCR (Rennes, Laurent Le Pollès, Erick Le Fur) sur la thématique générale « RMN des matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion ».

Dans ce travail, nous caractériserons tout d'abord des phosphates de métaux de transition (que nous présenterons par la suite) par RMN, puis nous chercherons à comprendre les mécanismes induisant les signaux obtenus. Pour cela, deux méthodes seront utilisées : i) une approche orbitale avec analyse fine de la géométrie locale pour essayer de prédire les différents transferts de spin des orbitales d du métal de transition vers le noyau sondé en RMN ; ii) des calculs DFT pour modéliser le déplacement de RMN et enfin établir des cartes de densité de spin. Dans un premier temps, nous utiliserons le code **VASP** qui nous permet d'avoir accès à la densité de spin **autour** du noyau. Le code **WIEN2k** sera ensuite utilisé (en collaboration avec Florent Boucher et Yuesheng Zhang de l'IMN) pour extraire la densité de spin **au** noyau. Ces deux codes de calcul ab initio seront présentés en détail dans la partie Généralités. La densité de spin au noyau sera alors utilisée pour calculer les déplacements de RMN théoriques pour les matériaux considérés et les comparer aux valeurs expérimentales. Enfin, lorsque les déplacements de RMN théoriques paraissent convaincants, la dernière étape de ce travail sera de tracer des cartes bi et tri-dimensionnelles de densité de spin, afin de mettre en évidence les mécanismes de transfert de spin.

En parallèle à ce travail de thèse, des études par RMN de phosphates de métaux de transition lithiés paramagnétiques ont été publiées, où figurent également des discussions sur les déplacements dont le raisonnement est basé sur les environnements locaux.²⁹⁻³⁷

Certains groupes ont même suivi une démarche similaire à la nôtre, c'est-à-dire utiliser des calculs ab initio périodiques afin d'attribuer les signaux (les calculs non périodiques sur des systèmes moléculaires sont hors du champ de notre discussion). Ainsi, Mali et al. ont utilisé la reconstruction PAW (décrite plus loin dans la partie Généralités) avec le pack « GIPAW » du code Quantum Espresso pour étudier les phases polymorphes $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ³⁸ et $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.²⁴ Ce code leur a permis d'extraire une constante de couplage. Afin de pouvoir calculer le déplacement de RMN à température ambiante, ils ont ensuite supposé un comportement magnétique de type idéal Curie et ont ainsi calculé le déplacement de contact d'après l'expression suivante :³⁸

$$\delta_{iso}^i = \frac{1}{\gamma_n} \frac{g_e \mu_B S(S+1)}{3kT} A^i \quad (I-6)$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température.

Dans une étude également très récente sur des phosphates, Grey et son équipe,²⁹ ont utilisé le code nommé CRYSTAL06 (qui prend en compte tous les électrons de cœur) avec des fonctionnelles d'échange-corrélation hybrides B3LYP, pour obtenir la densité de spin électronique au noyau de lithium. Des déplacements de RMN à température ambiante ont été déduits en prenant en compte une susceptibilité magnétique calculée obtenue en supposant un comportement magnétique de type Curie-Weiss et en utilisant les paramètres C et θ obtenus expérimentalement.

Mentionnons enfin l'étude théorique de Robert al.⁴⁹ sur des oxyphosphates de vanadium complexes. A l'aide d'une approche par DFT de type cluster, ces auteurs modélisent non seulement la position des signaux de RMN mais également le comportement magnétique du matériau, ce qui constitue une approche différente de celle de la notre axée sur la compréhension des mécanismes de transfert de densité de spin dans des systèmes périodiques.

Pour notre étude, qui a débuté avant la publication des résultats calculatoires évoqués ci-dessus, nous avons fait le choix de calculer les déplacements de RMN en utilisant la méthode « tous électrons » (code WIEN2k), méthode que nous décrirons en détail dans la partie Généralités.

Ce manuscrit sera divisé en deux parties traitant deux systèmes décrits ci-dessous.

➤ Dans la partie A de cette thèse, nous nous intéresserons à des matériaux bien connus du point de vue structural : les phases $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Fe}, \text{V}$). Ces matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X ainsi que par diffraction des neutrons, et également testés en tant que matériaux d'électrode pour batteries au lithium.³⁹⁻⁴⁶ Deux formes cristallines existent pour ces phases : la forme monoclinique, thermodynamiquement stable (dénommée souvent anti-Nasicon), et la forme rhomboédrique (dénommée Nasicon). Les phases que nous étudierons sont les monocliniques (la phase au fer a été synthétisée dans le cadre de la thèse de Khiem Trad à l'ICMCB⁴⁷ et sera présentée succinctement dans la partie Généralités, et la phase au vanadium a, quant à elle, été caractérisée par RMN par Goward et al. dans la littérature^{31, 32}).

Dans cette partie, nous commencerons par présenter les spectres de RMN du ^7Li que nous avons obtenus pour la phase au fer. Nous étudierons ensuite de façon très détaillée l'environnement local des trois types de lithium dans chacune des phases, afin d'envisager les mécanismes de transfert de spin a priori possibles. Des calculs ab initio seront ensuite exposés, afin de donner une attribution des signaux de lithium aux différents environnements. Nous verrons qu'il n'est pas toujours aisé d'effectuer un tel exercice, et que ces composés sont relativement complexes en ce qui concerne l'attribution.

➤ Les matériaux étudiés par la suite dans la partie B font partie de la recherche active (bien que récente) sur la famille « tavorite » comme nouveaux matériaux de positive pour batteries Li-ion, et le Groupe 2 de l'ICMCB leur porte un intérêt tout particulier. Ce sont des phases de type LiMPO_4X ; M étant un métal de transition et X étant soit le fluor, soit le groupement OH. C'est le minéral $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ qui porte le nom de « tavorite », mais toutes les phases ayant la même structure seront désignées ainsi par abus de langage. La structure tavorite (présentée dans la partie Généralités) consiste en des chaînes d'octaèdres $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$ partageant un sommet, connectées entre elles par des groupements PO_4 . Les phases $\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont homéotypiques des phases LiMPO_4X , de symétrie légèrement différente, et sont également désignées tavorites (toujours par abus de langage). Les phases **$\text{LiMPO}_4\cdot\text{OH}$** et **$\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$** ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) ont été synthétisées, caractérisées et testées comme matériaux d'électrode pour batteries Li-ion dans le cadre de la thèse de Nicolas Marx à l'ICMCB.⁴⁸ Nous étudierons également dans la même partie la phase **$\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$** préparée à Rennes dans le cadre de l'ANR LoCharATMO. Les phases **LiVOPO_4** et **LiVPO_4F** sont, quant à elles, actuellement étudiées par Jean-Marcel Ateba MBA dans le cadre de sa thèse entre l'ICMCB et le LRCS ; leur caractérisation par RMN a été amorcée et sera présentée en annexe de ce mémoire.

Dans cette partie B, nous utiliserons la même méthodologie que dans la partie A, c'est-à-dire la présentation des spectres de RMN du ^7Li , du ^{31}P , et du ^1H (quand le noyau considéré est présent dans la phase) suivie d'une étude de l'environnement local des noyaux sondés afin d'envisager les mécanismes de transfert de spin possibles et responsables du déplacement de RMN. Viendront ensuite, également comme dans la partie A, des calculs ab initio afin, dans un premier temps, de reproduire le déplacement de RMN. Dans un second temps, ces calculs ont de plus été exploités pour établir des cartes 2D et 3D de densité de spin pour étayer ou compléter la compréhension des mécanismes mis en jeu. La particularité des phases étudiées

dans la partie B est que la caractérisation par RMN a été étendue à d'autres noyaux que le lithium.

Références :

1. http://www.lepoint.fr/societe/les-prix-des-carburants-a-la-pompe-sont-remontes-de-2-centimes-11-07-2011-1351549_23.php (11 juillet 2011),
2. M. Perrin, Y.M. Saint-Drenan, F. Mattera, P. Malbranche, *J. Power Sources* 144 (2005), 2, 402-410.
3. E. Karden, S. Ploumen, B. Fricke, T. Miller, K. Snyder, *J. Power Sources* 168 (2007), 1, 2-11.
4. J. Tollefson, *Nature* 456 (2008), 7221, 436-440.
5. M.S. Whittingham US Patent 4009052 & UK Patent 1468416, 1973.
6. M.S. Whittingham, *Science* 192 (1976), 4244, 1126-1127.
7. M.S. Whittingham, *Chemtech* 9 (1979), 12, 766-770.
8. M.S. Whittingham, R.R. Chianelli, *J. Chem. Educ.* 57 (1980), 8, 569-574.
9. G.L. Holleck, J.R. Driscoll, *Electrochimica Acta* 22 (1977), 6, 647-655.
10. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), 4, 1188-1194.
11. N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *J. Power Sources* 97-98 (2001), 503-507.
12. H. Huang, S.C. Yin, L.F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001), 10.
13. A. Yamada, M. Yonemura, Y. Takei, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005), 1.
14. G. Chen, X. Song, T.J. Richardson, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006), 6.
15. L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M.Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.* 18 (2006), 23, 5520-5529.
16. C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, *Nat. Mater.* 7 (2008), 8, 665-671.
17. C.V. Ramana, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, K. Zaghib, *J. Power Sources* 187 (2009), 2, 555-564.
18. C.P. Grey, N. Dupré, *Chem. Rev.* 104 (2004), 10, 4493-4512.
19. I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Progress Nucl. Magn. Res. Spec.* 40 (2002), 3, 249-273.
20. U. Müller, *Inorganic structural Chemistry*. Wiley: 2007.
21. S. Levasseur, M. Ménétrier, C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002), 12, A1533-A1540.
22. P. Mustarelli, V. Massarotti, M. Bini, D. Capsoni, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 55 (1997), 18, 12018-12024.
23. Y.J. Lee, F. Wang, C.P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), 48, 12601-12613.
24. G. Mali, C. Sirisopanaporn, C. Masquelier, D. Hanzel, R. Dominko, *Chem. Mater.* 23 (2011), 11, 2735-2744.
25. C.P. Slichter, *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties* 79 (1999), 9, 1253-1261.
26. D. Carlier, M. Ménétrier, C.P. Grey, C. Delmas, G. Ceder, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 67 (2003), 17, 174103.
27. D. Carlier, M. Ménétrier, C. Delmas, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), 10, 4749-4755.
28. C. Chazel, M. Ménétrier, D. Carlier, L. Croguennec, C. Delmas, *Chem. Mater.* 19 (2007), 17, 4166-4173.
29. J. Kim, D.S. Middlemiss, N.A. Chernova, B.Y.X. Zhu, C. Masquelier, C.P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010), 47, 16825-16840.
30. S.L. Wilcke, Y.J. Lee, E.J. Cairns, J.A. Reimer, *Applied Magnetic Resonance* 32 (2007), 4, 547-563.

31. L.S. Cahill, R.P. Chapman, J.F. Britten, G.R. Goward, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), 14, 7171-7177.
32. L.S. Cahill, C.W. Kirby, G.R. Goward, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), 6, 2215-2221.
33. L.J.M. Davis, I. Heinmaa, G.R. Goward, *Chem. Mater.* 22 (2010), 3, 769-775.
34. M. Wilkening, E.E. Romanova, S. Nakhal, D. Weber, M. Lerch, P. Heitjans, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), 44, 19083-19088.
35. L.S. Cahill, Y. Iriyama, L.F. Nazar, G.R. Goward, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010), 21, 4340-4346.
36. A.C. Palke, J.F. Stebbins, *American Mineralogist* 96 (2011), 7, 1090-1099.
37. A.C. Palke, J.F. Stebbins, *American Mineralogist* 96 (2011), 1343-1353.
38. G. Mali, A. Meden, R. Dominko, *Chem. Commun.* 46 (2010), 19, 3306-3308.
39. H. Huang, S.C. Yin, T. Kerr, N. Taylor, L.F. Nazar, *Adv. Mater.* 14 (2002), 21, 1525.
40. S.C. Yin, H. Grondy, P. Strobel, M. Anne, L.F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), 34, 10402-10411.
41. S.C. Yin, H. Grondy, P. Strobel, H. Huang, L.F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), 2, 326-327.
42. J. Gaubicher, C. Wurm, G. Goward, C. Masquelier, L. Nazar, *Chem. Mater.* 12 (2000), 11, 3240-3242.
43. M.Y. Saïdi, J. Barker, H. Huang, J.L. Swoyer, G. Adamson, *Electrochem. Solid State Lett.* 5 (2002), 7.
44. S. Yang, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *Electrochem. Commun.* 3 (2001), 9, 505-508.
45. C. Masquelier, A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 135 (1998), 2, 228-234.
46. J. Barker, M.Y. Saïdi US Patent 5.871.866, 1999.
47. K. Trad. Thesis in Bordeaux 1 University, 2010.
48. N. Marx. Thesis in Bordeaux 1 University, 2010.
49. T. Hairie, V. Robert, S. Petit, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 74 (2006), 5, 052408/1-052408/4.

Généralités

Généralités

I- Principes de base d'une batterie rechargeable Li-ion

La différence de principe entre une pile et une batterie est que cette dernière est un système qui convertit de manière réversible une énergie chimique emmagasinée en énergie électrique, à travers une réaction d'oxydoréduction. Dans une batterie, on trouve une électrode positive et une électrode négative, séparées par un électrolyte (Figure G-1).

Le fonctionnement des batteries lithium-ion est basé sur le principe d'intercalation/désintercalation du lithium aux électrodes positive et négative. Ce concept d'intercalation a été proposé en 1976 par Whittingham.¹ La dénomination Li-ion provient de l'absence de lithium à l'état métallique, depuis la mise au point de l'électrode négative à base de graphite par SONY en 1991.

Sur la Figure G-1, nous pouvons voir l'exemple d'une batterie constituée d'une électrode positive de LiMPO_4 (structure hôte), M étant un métal de transition. Lors de la charge de la batterie, la circulation des électrons imposée dans le circuit extérieur de l'électrode positive à l'électrode négative va conduire à une réaction rédox aux deux électrodes. A l'électrode positive (qui joue alors le rôle d'anode), des électrons sont arrachés, ce qui entraîne l'oxydation du métal de transition et la désintercalation d'ions Li^+ pour compensation des charges. En revanche, l'inverse est observé à l'électrode négative, car l'arrivée d'électrons engendre la réduction de la structure hôte de carbone ainsi que l'intercalation des ions Li^+ également dans le but de compenser les charges. Lors de la décharge, le phénomène inverse est observé : le métal de transition est réduit et les ions lithium s'intercalent à nouveau dans le matériau hôte d'électrode positive (qui joue alors le rôle de cathode). L'intérêt d'un tel système se situe dans la possibilité de stockage d'une énergie électrique (sous forme chimique) lors de la charge et dans la restitution de celle-ci lors de la décharge.

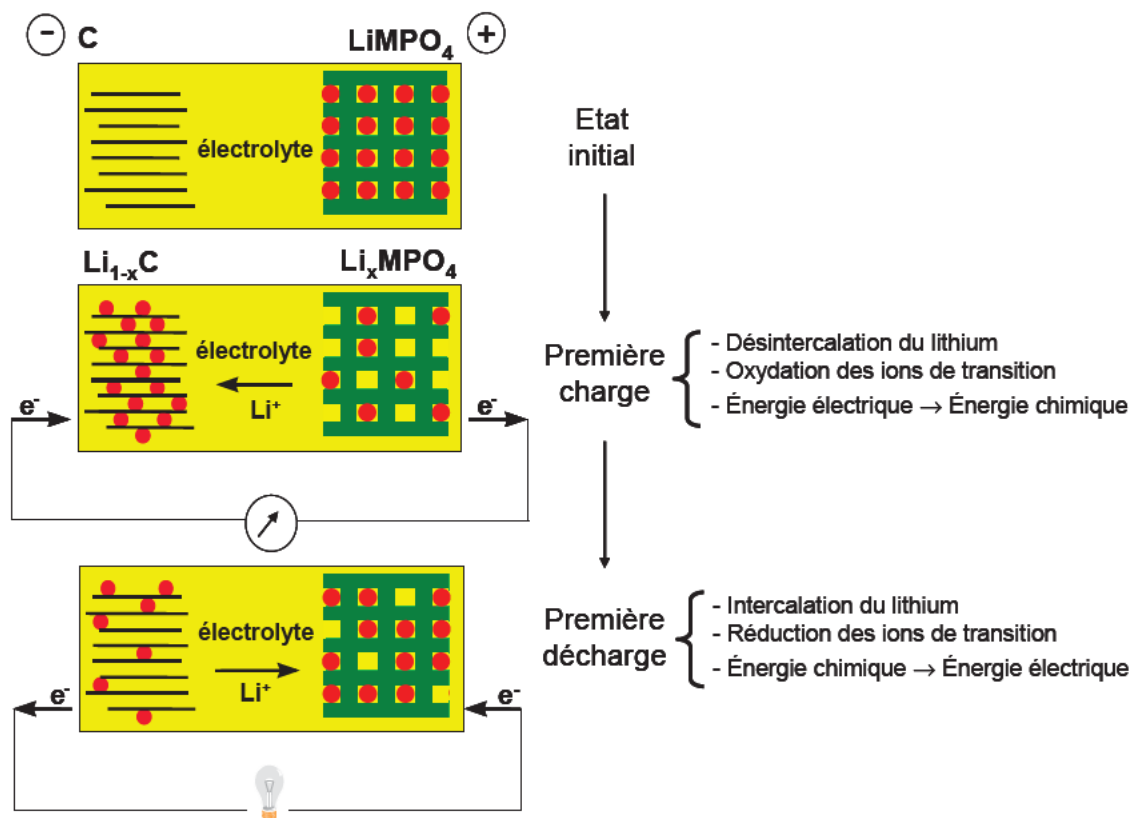


Figure G-1 : Principe de fonctionnement d'une batterie secondaire lithium-ion (le matériau initial est à l'état déchargé). Les mécanismes mentionnés concernent l'électrode positive. (figure tirée de la référence 2)²

II- Structure des matériaux : $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Fe}, \text{V}$) // $\text{LiMPO}_4 \cdot \text{OH} / \text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$)

II-1- Les structures de type anti-NASICON $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Fe}, \text{V}$)

A température ambiante, les matériaux $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ adoptent, selon les conditions de préparation, les formes A (monoclinique, anti-NASICON) ou B (rhomboédrique, NASICON), qui diffèrent par la connectivité 3D entre les unités $M(\text{PO}_4)_3$ (M , métal de transition, ici Fe ou V).³²⁰ A température ambiante, la forme thermodynamiquement stable est la variété α de la forme anti-NASICON A (monoclinique) de symétrie $\text{P}2_1/n$, que nous avons étudiée par RMN. Cette variété α (pour le composé au fer) subit une transition réversible vers la phase β puis γ vers 240 et 270°C, respectivement (températures non atteintes dans nos expériences de RMN).^{6; 12} La Figure G-2 montre la

structure de la phase au fer.¹³ Les deux phases (au fer et au vanadium) que nous avons étudiées sont isostructurales. Ces structures seront détaillées dans la Partie A.

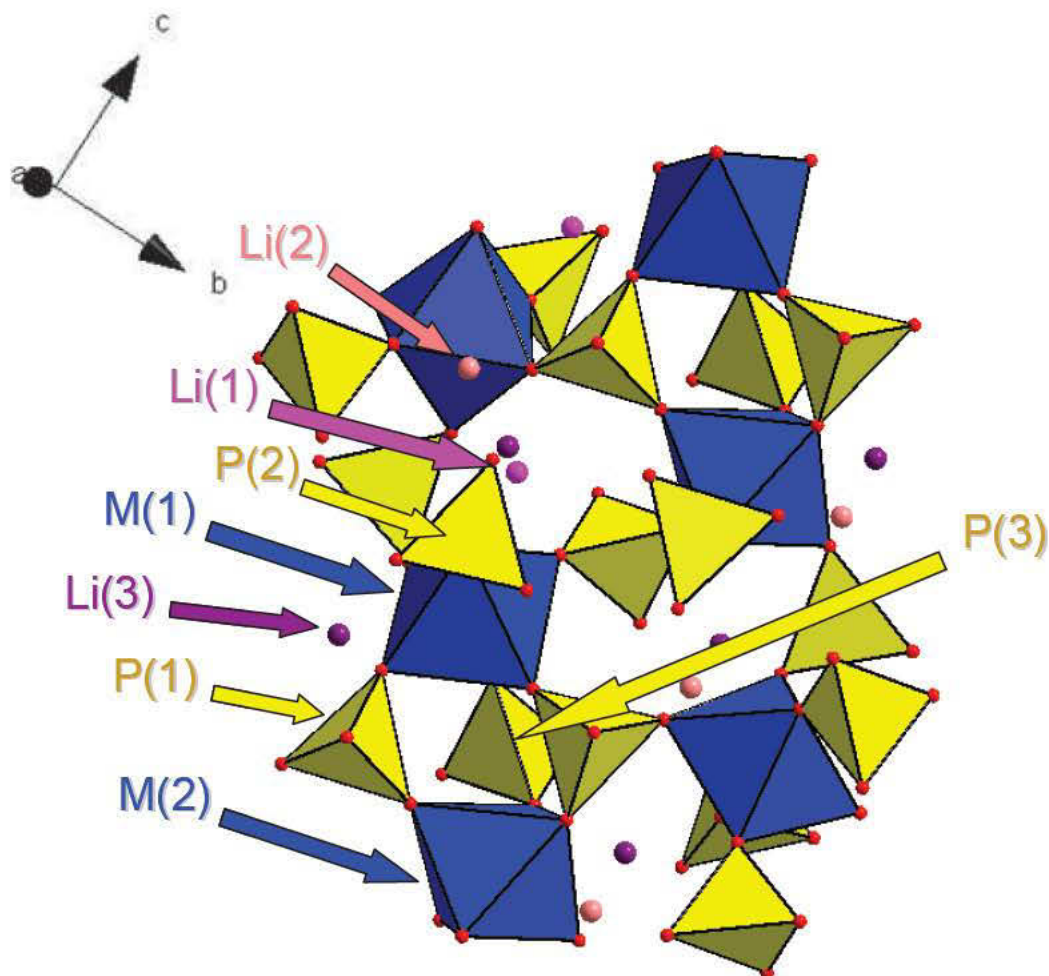


Figure G-2 : Structure de $A\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ monoclinique. Celle de $A\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ est très légèrement différente.^{4; 6; 14}

II-2- Les structures de type $\text{LiMPO}_4\cdot\text{OH}$ (tavorite) et $\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Fe, Mn, V}$)

Les phases $\text{LiMPO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Figure G-3) sont des phases homéotypiques constituées d'octaèdres MO_6 partageant des sommets et formant ainsi des chaînes selon la direction $[101]$. Ces chaînes sont reliées entre elles par des tétraèdres PO_4 formant ainsi plusieurs types de tunnels. La différence entre les deux structures se situe dans la distorsion des octaèdres MO_6 le long des chaînes, engendrant un changement de symétrie de la maille élémentaire. En effet, les phases $\text{LiMPO}_4\cdot\text{OH}$ sont décrites par une maille triclinique $P-1$, tandis que les phases $\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont décrites par une maille monoclinique $C2/c$. Ces structures seront détaillées dans la Partie B.

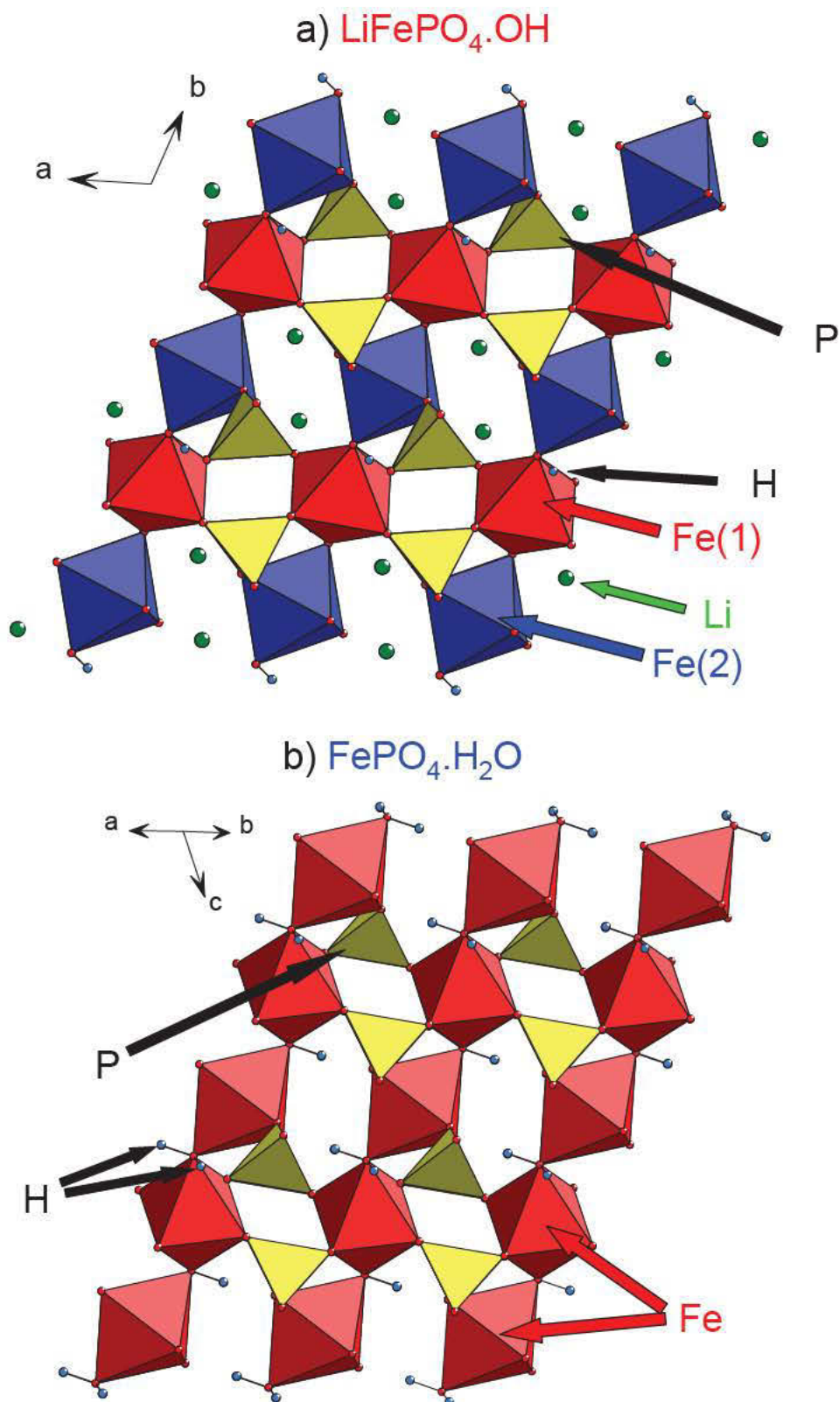


Figure G-3 : Structures de a) $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$ ²¹ et b) $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²².

III- Structure électronique des matériaux considérés

Dans notre étude, comme nous le verrons dans la suite, les configurations électroniques jouent un rôle primordial dans la compréhension, non seulement des phases étudiées, mais également des signaux de RMN.

Dans tous les matériaux qui seront considérés ici, nous sommes en présence d'ions de métaux de transition en sites octaédriques. La [Figure G-4](#) présente les orbitales 3d du métal de transition M . En l'absence de champ cristallin, donc en considérant l'ion libre, les niveaux d'énergie de ses cinq orbitales 3d sont dégénérés. On peut considérer en premier lieu la théorie du champ cristallin, fondée sur une interaction purement électrostatique entre les électrons du métal central et ceux des ligands (interaction répulsive). Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité ΔE . Mais si le cation est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les cinq orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Elles ne seront donc plus équivalentes vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence. Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , et d_{xz} , qui pointent entre les ligands, sont stabilisées (la répulsion par les ligands est moindre donc l'énergie de ces orbitales est abaissée), et sont nommées t_{2g} . Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , qui pointent vers les ligands, sont, quant à elles, déstabilisées, (la répulsion par les ligands est plus forte donc l'énergie de ces orbitales est augmentée), et sont nommées e_g .

Cependant, ce modèle néglige le rôle important de la covalence qui existe entre les ions de métaux de transition et les ions oxygènes. Le modèle décrivant ceci est la théorie du champ de ligands présentée succinctement à la [Figure G-5](#). Cette covalence est traduite par une combinaison des orbitales atomiques pour former des orbitales moléculaires. Ainsi, les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, qui pointent vers les oxygènes, se combinent avec les orbitales 2p de ceux-ci pour former un niveau liant e_g et un niveau antiliant e_g^* . Comme les orbitales 2p des oxygènes sont situées à plus basse énergie que les orbitales 3d du métal de transition, le niveau e_g a un fort caractère p de l'oxygène, tandis que le niveau antiliant e_g^* a un fort caractère 3d du métal.

Plus les niveaux 3d de M et 2p de l'oxygène sont proches en énergie, plus le recouvrement est fort, plus le niveau e_g est stabilisé et le niveau e_g^* est déstabilisé. Le fort caractère 3d du métal des orbitales e_g^* fait que celles-ci sont communément appelées e_g , et

nous adopterons cette terminologie dans ce mémoire (excepté lorsque le caractère liant ou antiliant doit être mis en évidence).

Comme les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} pointent vers les arêtes de l'octaèdre, donc ne pointent pas vers les oxygènes, des liaisons σ sont impossibles (Figure G-5). Elles constituent donc des niveaux en première approximation non liants appelés t_{2g} . Cependant, ces orbitales peuvent donner lieu à des recouvrements de type π avec les orbitales 2p des atomes d'oxygène. Les niveaux à fort caractère d de M deviennent alors faiblement antiliants (et seront toujours appelés t_{2g} avec le même abus dans la dénomination que pour les e_g).

Les autres niveaux présentés sur la Figure G-5 proviennent du recouvrement entre les orbitales 2p des atomes d'oxygène et les 4s et 4p du métal de transition. Ces orbitales moléculaires liantes résultantes possèdent un fort caractère 2p de l'oxygène. Les domaines d'énergie désignés par « p » ou « 2p O », utilisés dans la suite, englobent ces orbitales, ainsi que les orbitales e_g liantes.

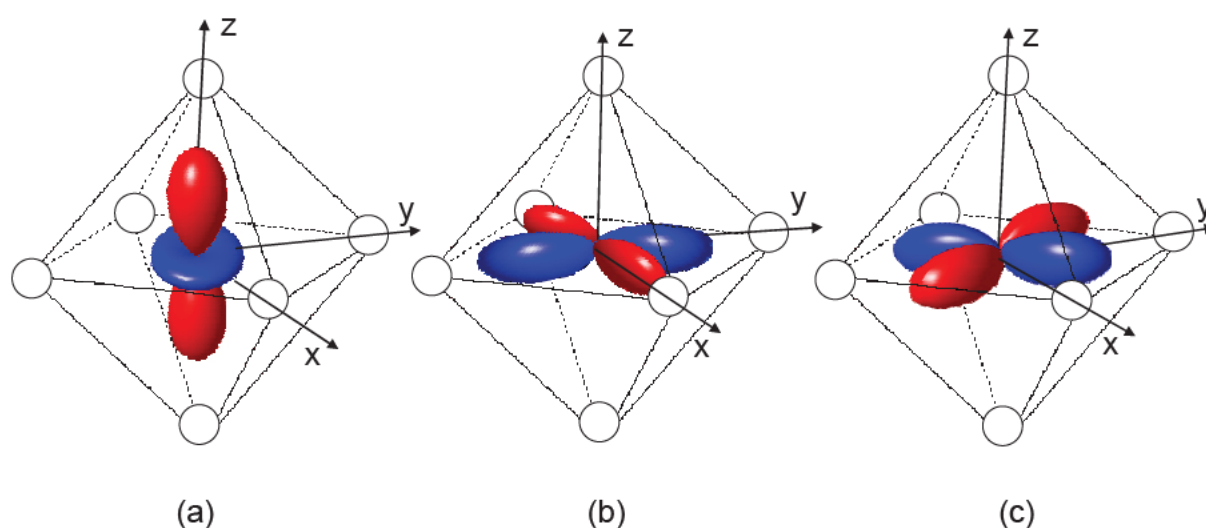


Figure G-4 : Représentation des orbitales 3d d'un métal de transition dans un environnement octaédrique. Les orbitales d_{z^2} (a) et $d_{x^2-y^2}$ (b) possèdent des lobes qui pointent en direction des ions oxygène alors que l'orbitale d_{xy} (c), symétriquement équivalente aux orbitales d_{yz} et d_{zx} (non représentées), possède des lobes qui pointent entre les ions oxygène vers le milieu d'une arête de l'octaèdre.

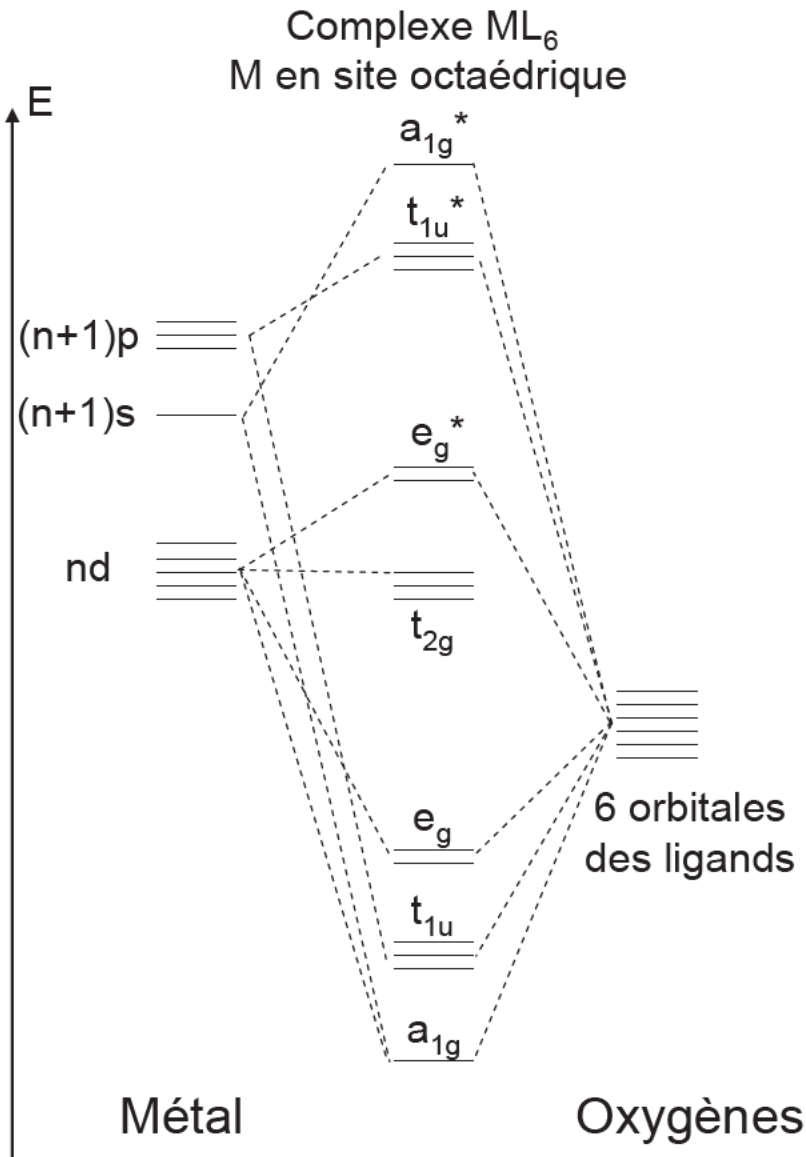


Figure G-5: Représentation schématique des niveaux liants et antiliants provenant de la combinaison des orbitales d'un ion de métal de transition en site octaédrique et des orbitales 2p de l'oxygène.

Parmi les matériaux que nous étudierons, certains possèdent des ions Mn^{3+} et ces composés présentent une forte distorsion Jahn-Teller des octaèdres de manganèse. Dans les complexes octaédriques, l'effet Jahn-Teller est principalement observable lorsqu'un nombre impair d'électrons occupe le niveau e_g , engendrant une distorsion géométrique qui lèvera la dégénérescence des niveaux e_g et aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule comme cela est schématisé sur la [Figure G-6](#). Cette condition est vérifiée lorsque le métal possède une configuration d^9 , d^4 haut spin (champ faible), ou d^7 bas spin (champ fort) pour

lesquels la configuration électronique est (e_g^3) ou (e_g^1). On devrait également observer un effet Jahn-Teller lorsque les orbitales t_{2g} ne sont pas complètes. Mais les orbitales e_g , contrairement aux orbitales t_{2g} , pointent vers les ligands, ce qui rend la distorsion beaucoup plus forte. L'ion Mn^{3+} de nos composés est de configuration électronique ($t_{2g}^3 e_g^1$) et le niveau e_g contient donc un électron non apparié. L'occupation d'une seule des deux orbitales lève donc la dégénérescence : c'est ce qui est appelé « l'effet Jahn-Teller ». L'octaèdre va alors subir une distorsion (Figure G-6) le long d'un des axes de symétrie quaternaire (que l'on désigne comme étant l'axe « z »). Cette distorsion se manifeste généralement par une élongation des distances métal-ligand le long de l'axe z, mais peut occasionnellement provoquer un raccourcissement de cette liaison (le théorème de Jahn-Teller ne prédit pas la direction de la distorsion, mais l'existence de géométries instables).

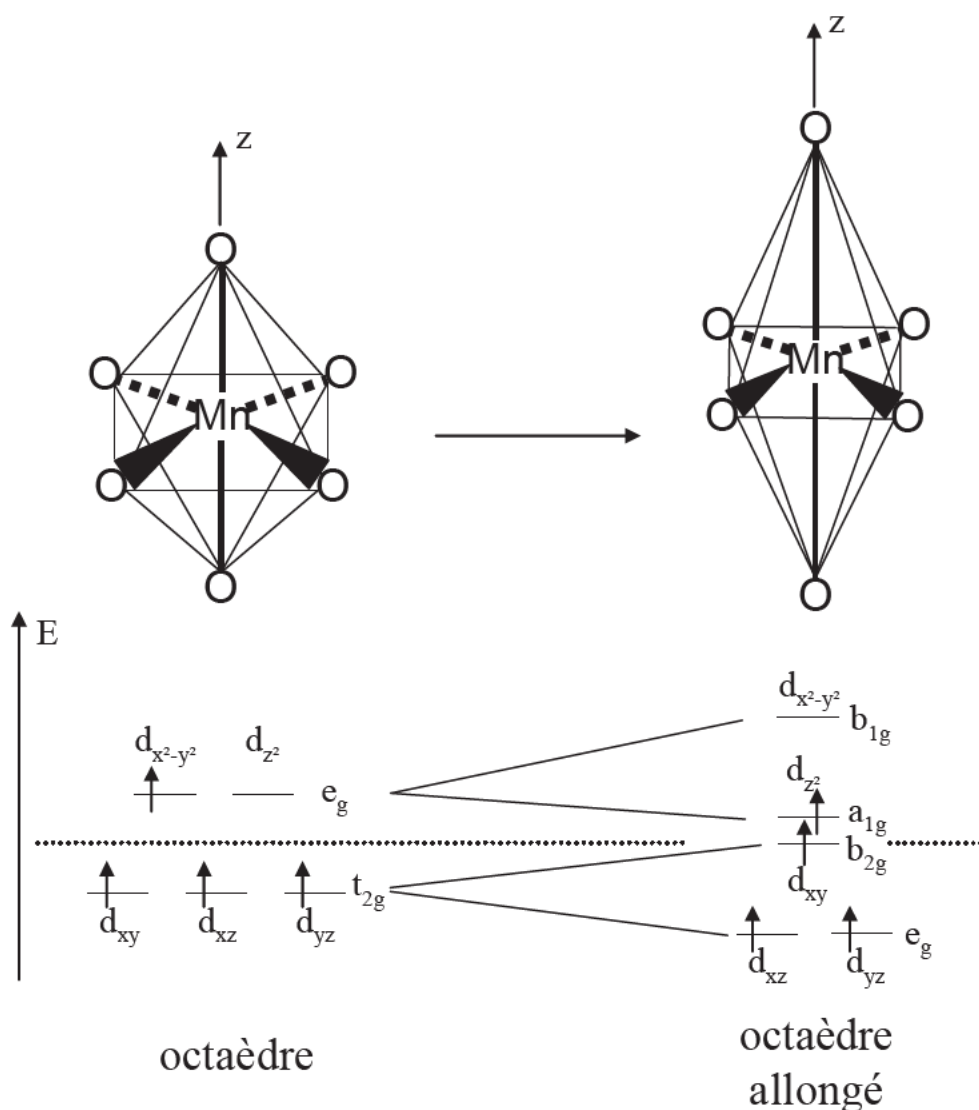


Figure G-6 : Schématisation de la distorsion d'un octaèdre par l'effet Jahn-Teller dans le cas d'un ion Mn^{3+} haut spin.

IV- La résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide

IV-1- Effet Zeeman

Les atomes sont constitués d'un noyau composé de A nucléons (protons et neutrons), autour duquel gravitent Z électrons. Chaque atome est caractérisé par une grandeur quantique spécifique I (ou nombre quantique de spin nucléaire) donc la valeur dépend de la parité des grandeurs A et Z . I est donc nul si A et Z sont pairs (^{12}C , ^{16}O), il est demi-entier si A est impair (^1H , ^7Li), et il est entier si A est pair (et Z est impair) (^6Li). La RMN n'est possible que si ce spin nucléaire est non nul.

Chaque opérateur de spin est associé à un moment magnétique de spin et peut être conceptualisé par une aiguille aimantée microscopique d'orientation quelconque. Placée dans un champ magnétique \vec{B}_0 , elle peut s'aligner parallèlement (position la plus stable) ou antiparallèlement (position la moins stable) à celui-ci. Deux niveaux d'énergie distincts dont l'énergie varie linéairement avec le champ magnétique sont alors créés, comme le montre la [Figure G-7](#). Ce phénomène quantique est appelé l'effet Zeeman nucléaire et correspond à la levée de dégénérescence des niveaux de moment magnétique nucléaire $m_I = 1/2$ et $m_I = -1/2$ sous l'effet d'un champ magnétique externe (dans le cas d'un noyau de spin $I = 1/2$).

La résonance magnétique nucléaire consiste à introduire une transition entre ces deux niveaux ($\Delta m_I = 1$) à l'aide d'un rayonnement électromagnétique de fréquence appropriée définie par :

$$\Delta E = g_n \beta_n B_0 = \gamma \hbar B_0 \quad (\text{G-1})$$

La fréquence d'irradiation dépend donc du magnéton nucléaire β_n (ou de la constante de Planck \hbar) et du facteur de Landé g_n (ou du facteur gyromagnétique γ) propre à chaque noyau. La [Figure G-7](#) correspond à un cas simple où le spin $I=1/2$ peut être décrit par le seul hamiltonien Zeeman (interaction magnétique externe), mais, dans la plupart des cas, d'autres interactions (déplacement chimique ; interaction dipolaire, quadripolaire pour $I > 1/2$, interactions hyperfines) interviennent dans la description du système, perturbant les niveaux d'énergie nucléaires et conduisant à la modification de l'énergie de transition ou à l'apparition de transitions nucléaires supplémentaires caractéristiques du système.

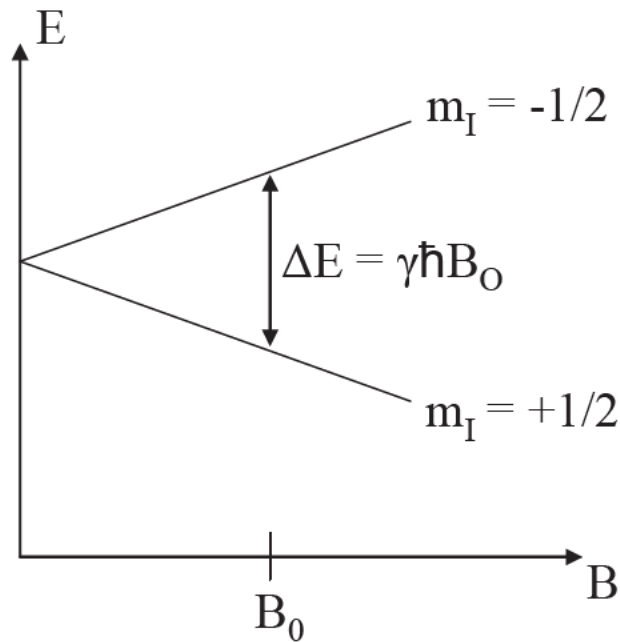


Figure G-7 : Levée de dégénérescence des états $m_I = +1/2$ et $m_I = -1/2$ dans un champ magnétique (Effet Zeeman) pour un spin nucléaire $I = 1/2$ et $\gamma > 0$.

IV-2- Principe de l'expérience

On place l'échantillon dans un champ magnétique \vec{B}_0 qui induit la levée de dégénérescence décrite précédemment due à l'effet Zeeman. L'excès de spin orienté parallèlement à \vec{B}_0 se traduit par l'apparition d'une aimantation nucléaire macroscopique \vec{M} alignée avec \vec{B}_0 . Pour fournir le quantum d'énergie $\omega_0 = \gamma B_0$ afin d'induire des transitions entre les niveaux Zeeman, on utilise un champ magnétique alternatif \vec{B}_1 qui oscille à la fréquence ω_0 dans un plan perpendiculaire à \vec{B}_0 . Les populations de spin \uparrow et \downarrow tendent alors à s'égaliser. Lorsque le champ magnétique oscillant \vec{B}_1 est coupé, le système tend à retrouver son état d'équilibre.

L'application de ce champ magnétique radiofréquence \vec{B}_1 pendant une durée τ perturbe l'aimantation nucléaire macroscopique (alignée au départ avec \vec{B}_0), et celle-ci est de ce fait écartée de sa position d'équilibre d'un angle $\alpha = \gamma B_1 \tau$, tout en étant animée d'un mouvement

de précession autour de \vec{B}_0 , d'après le théorème du moment cinétique. La fréquence de cette précession dite de Larmor est égale à ω_0 . Pour une perturbation ayant amené \vec{M} dans un plan perpendiculaire à \vec{B}_0 , un signal électrique d'amplitude maximale et de fréquence ω_0 est détecté aux bornes d'une bobine dont l'axe est situé dans le même plan, selon x par exemple, comme sur la [Figure G-8](#). En fait, c'est la même bobine qui induit la perturbation (champ oscillant \vec{B}_1) et qui enregistre l'évolution du signal dans le plan perpendiculaire à \vec{B}_0 en fonction du temps. Il est alors utile de définir, comme sur la [Figure G-8](#), un nouveau référentiel $(0, x', y', z')$ tel que les axes z et z' soient confondus et que le nouveau repère tourne à la vitesse ω_0 autour de l'axe z.

A l'issue de la perturbation, le signal mesuré décroît sous l'effet de deux mécanismes de relaxation :

- La relaxation de type T2*, qui traduit la défocalisation, dans le plan x'y', des aimantations résultant des spins individuels sous l'effet des différentes interactions. Elle correspond donc, en particulier, à la largeur du signal de RMN.
- La relaxation de type T1, dite spin-réseau, qui traduit la récupération (non radiative) de l'aimantation \vec{M} suivant \vec{B}_0 .

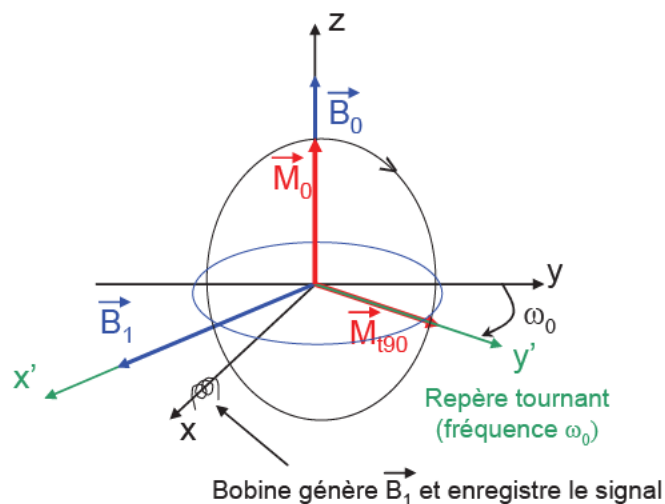


Figure G-8: Représentation schématique d'une expérience RMN. A l'équilibre, \vec{M} est parallèle à \vec{B}_0 . Après une perturbation induite par \vec{B}_1 , \vec{M} est animée d'un mouvement de rotation autour de \vec{B}_0 . Le signal est détecté dans le plan (xy).

Dans le cas d'échantillons solides, on a $T_1 \gg T_2^*$. L'évolution temporelle de l'aimantation mesurée dans le plan (x', y') est appelée FID (Free Induction Decay) (Figure G-9). Cette évolution est principalement due à des processus de type interactions dipolaires nucléaires induisant une défocalisation des spins individuels ou des processus de type anisotropies (différences d'orientation d'environnement par rapport au champ magnétique entre différents atomes identiques dans un échantillon pulvérulent). Une transformée de Fourier de ce signal temporel enregistré dans le référentiel tournant sur l'axe y' nous donne le spectre de RMN, exprimé en Hz ou en ppm (partie par million). Après une durée suffisamment longue D_0 pour autoriser le retour du système à l'équilibre ($D_0 \approx 5 \times T_1$), l'expérience est répétée et le signal ainsi accumulé, de manière à améliorer le rapport signal/bruit.

Dans les liquides, les mouvements browniens rapides moyennent anisotropies et interactions dipolaires ; le temps de relaxation T_2 est alors très grand et on a même $T_1 = T_2$. L'élargissement des spectres de RMN dans les solides est dû à cette absence de mouvements qui conserve les interactions dipolaires entre noyaux ainsi que les interactions dipolaires noyau-électron dans le cas des matériaux paramagnétiques. Afin de limiter cet élargissement, on peut enregistrer les spectres de RMN en rotation à l'angle magique ou MAS (Magic Angle Spinning).

Cette technique de haute résolution en RMN du solide permet de s'approcher des conditions d'enregistrement des spectres de RMN du liquide. En effet, dans un cristallite, les noyaux sont fixes dans le référentiel du laboratoire. Or, la description d'une interaction (dipolaire, quadripolaire ou déplacement chimique) au sein de ce cristallite tient compte de l'orientation de ce dernier par rapport au champ magnétique externe \vec{B}_0 . La dépendance angulaire des interactions est ainsi une caractéristique primordiale en RMN du solide. Dans le cas de l'interaction dipolaire entre deux noyaux, l'angle θ qui est retenu pour rendre compte de cette dépendance angulaire est celui formé par le vecteur internucléaire et le champ magnétique \vec{B}_0 . Or, l'hamiltonien de l'interaction dipolaire (homonucléaire, hétéronucléaire ou électron-noyau) si dommageable en RMN du solide est une fonction du polynôme de Legendre de degré 2, à savoir $(3\cos^2\theta-1)$. Si on appelle θ_m (angle magique) la racine de ce polynôme ($\theta_m \approx 54.74^\circ$), alors toutes les paires de noyaux présentant un vecteur internucléaire faisant un angle θ_m par rapport au champ \vec{B}_0 ne donnent lieu à aucune interaction dipolaire. Si on fait subir à l'échantillon (placé dans un rotor) une rotation rapide autour d'un axe incliné

de θ_m par rapport à \vec{B}_0 , tous les vecteurs internucléaires forment, en moyenne dans le temps, avec \vec{B}_0 , l'angle θ_m . La rotation à l'angle magique consiste donc à incliner le rotor de θ_m par rapport à \vec{B}_0 et à le faire tourner le plus vite possible sur lui-même à l'aide d'un flux d'air comprimé.

Le spectre de RMN acquis en mode statique présente en général un signal plutôt large, tandis que le même spectre acquis en MAS est caractérisé par une raie étroite (si la vitesse de rotation est suffisante) située à la position isotrope et accompagnée de raies supplémentaires appelées bandes de rotation. Toutes ces raies sont séparées en Hz par la fréquence de rotation du rotor. Dans le cas d'une vitesse de rotation infinie du rotor, on observerait sur les spectres de RMN MAS la seule raie étroite (sans aucun élargissement d'origine dipolaire) à la position isotrope.

Classiquement, quand les largeurs de raies sont dues aux interactions dipolaires nucléaires, la résolution augmente avec le champ (les largeurs de raies en ppm sont plus faibles à haut champ). Par ailleurs, pour des acquisitions en MAS, l'utilisation d'un champ élevé implique que les bandes de rotation se rapprochent en ppm (pour une vitesse donnée). Dans la mesure où nos matériaux présentent des signaux très larges en présence d'interactions hyperfines, il est indispensable d'écarter les bandes de rotation en utilisant des champs relativement faibles. C'est pourquoi, dans notre étude, nous avons utilisé deux spectromètres dont les champs magnétiques statiques sont de 7.05 T et 2.35 T.

IV-3- Séquences d'impulsion (impulsion simple et écho de Hahn)

De nombreux paramètres d'acquisition sont variables en RMN, formant différentes combinaisons de pulses de champ radiofréquence que l'on appelle séquences d'acquisition. Elles permettent différentes manipulations du système de spin, des plus simples aux plus complexes. Au cours de cette étude, deux séquences simples ont été utilisées : la séquence d'impulsion simple (sp) et la séquence d'écho de Hahn.

La séquence d'impulsion simple correspond à la [Figure G-9](#). La durée d'impulsion de \vec{B}_1 (d'environ quelques microsecondes) fixe l'angle de basculement de l'aimantation macroscopique, qui n'est pas nécessairement de 90° ; et c'est la projection de l'aimantation sur l'axe y' qui est alors mesurée ([Figure G-9](#)). L'inconvénient de cette séquence se trouve dans la prise en compte du début de la FID, car celle-ci contient encore la fin de la

perturbation, puisque la bobine joue le rôle à la fois d'émettrice (lors de l'imposition du champ radiofréquence, l'impulsion) et de réceptrice (lors de la mesure de la FID). Il y a donc un temps mort (quelques microsecondes) pendant lequel il est impossible d'enregistrer proprement les premiers points de la FID, qui se retrouve ainsi tronquée et les signaux larges (FID courte) ne seront pas correctement observés. Cette amputation de la FID enregistrée impose également un phasage du spectre à l'ordre 1, ce qui introduit une distorsion en $(\sin x/x)$ de la ligne de base.

La seconde séquence utilisée est la séquence d'écho de Hahn, présentée en Figure G-10. Elle est utilisée dans les liquides pour s'affranchir des problèmes liés à l'inhomogénéité de \vec{B}_0 . Mais dans le cas des solides, les signaux étant plus larges, cet effet est minime, et cette séquence sert à s'affranchir du problème de temps mort décrit précédemment. Cette séquence consiste en une succession de deux impulsions : une première de 90° suivie d'une deuxième de 180° appliquée après un temps τ . Ceci permet de refocaliser toute précession au bout d'un temps τ additionnel. Il faut noter cependant que cette séquence ne refocalise pas les interactions dipolaires homonucléaires (en raison de leur caractère homogène).

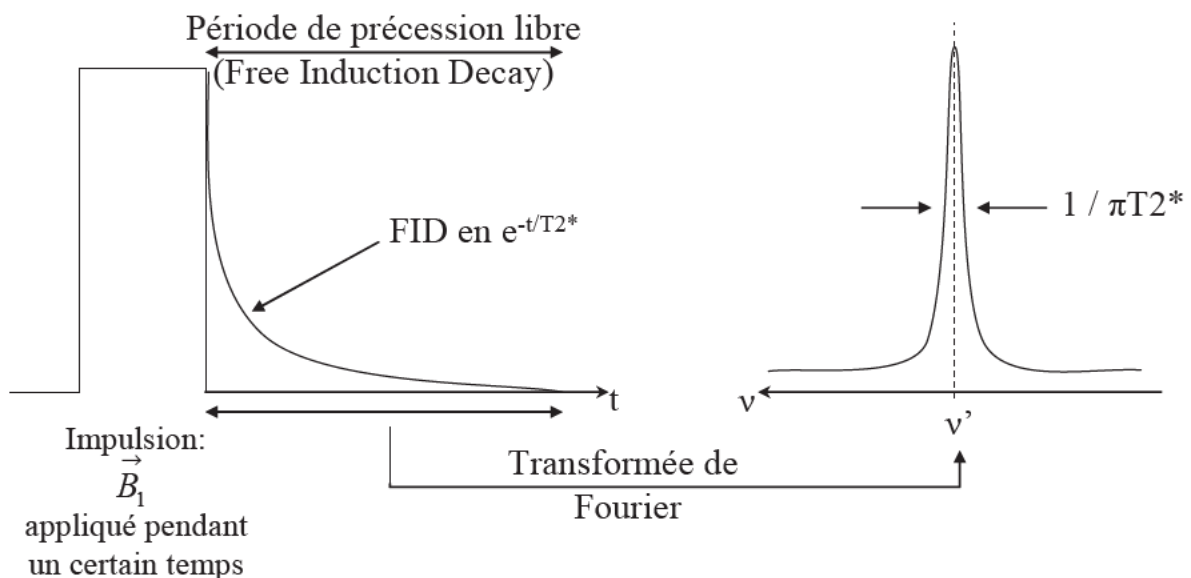


Figure G-9: Enregistrement de la FID et transformée de Fourier pour une séquence d'impulsion simple.

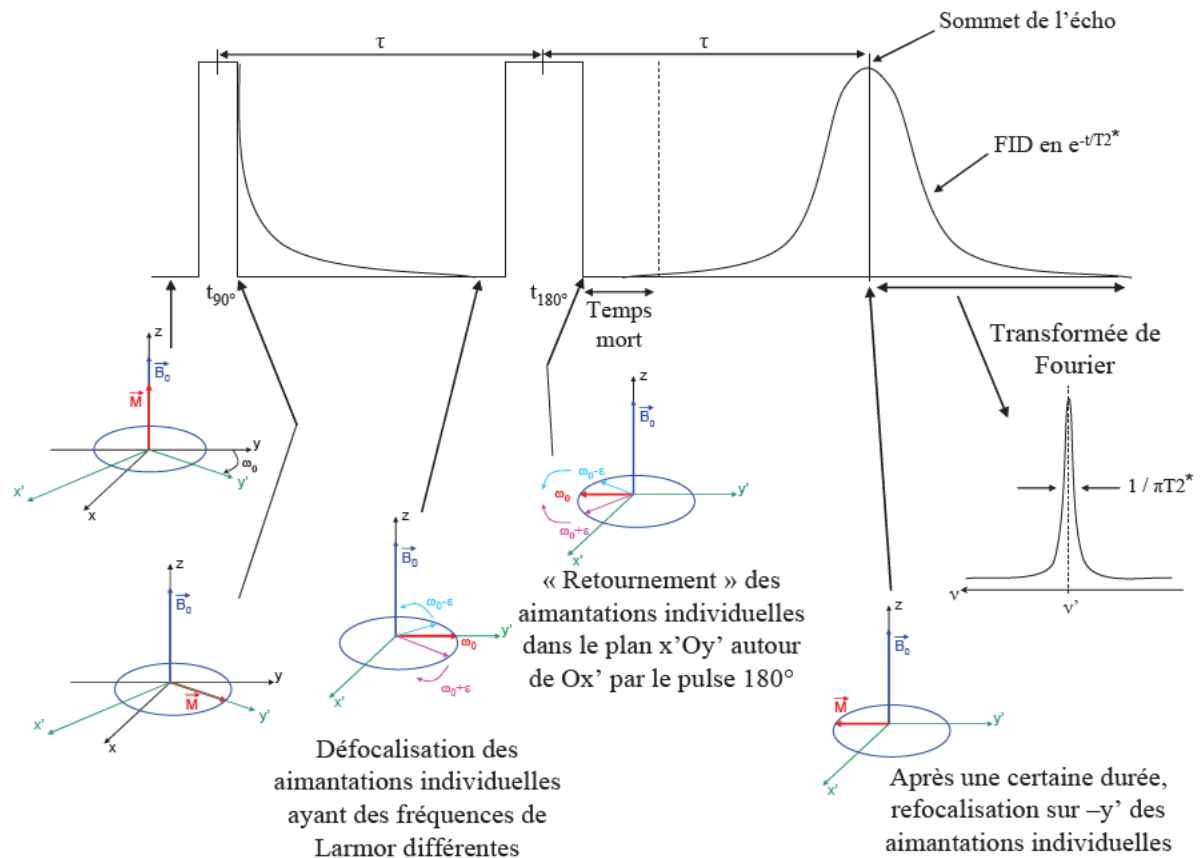


Figure G-10: Principe de la séquence d'écho de Hahn.

V- Calculs ab initio (VASP et WIEN2k)

Les méthodes ab initio sont d'excellents moyens d'appréhender la matière par le calcul des propriétés électroniques d'un système. Le point de départ de toutes ces méthodes est l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour laquelle nous cherchons la solution exacte :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (\text{G-2})$$

où ψ est la fonction d'onde électronique, et où H est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$\begin{aligned}
H = & -\sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right\} - \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\} + \sum_{\alpha, \beta > \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{i, j > i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{G-3}) \\
& \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \downarrow \\
& \qquad \qquad T_\alpha \qquad \qquad T_i \qquad \qquad V_{\alpha\beta} \qquad \qquad V_{\alpha i} \qquad \qquad V_{ij}
\end{aligned}$$

La situation est malheureusement complexe puisque, dans nos systèmes, plusieurs électrons interagissent avec plusieurs noyaux. Les deux premiers termes (T_α , T_i) de l'hamiltonien sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons, respectivement, et les trois derniers termes sont les opérateurs énergie potentielle d'interaction noyau-noyau ($V_{\alpha\beta}$), noyau-électron ($V_{\alpha i}$), et électron-électron (V_{ij}).

De nombreuses approximations peuvent être tentées afin de trouver une solution, bien que celle-ci ne pourra être qu'une solution approchée, et nous allons décrire quelques unes de ces approches.

L'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique) repose sur le constat que les noyaux ont une cinétique beaucoup plus lente que les électrons, puisqu'ils sont nettement plus lourds que ces derniers. L'approximation qui est donc faite ici est la séparation entre les contributions électroniques et les contributions nucléaires dans l'expression de ψ . Le mouvement des noyaux sera alors traité grâce à la mécanique classique, tandis que celui des électrons sera traité grâce à la mécanique quantique. Nous pouvons donc écrire l'énergie totale comme la somme des énergies nucléaires et électroniques :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{noyau}} + E_{\text{élec}} \quad (\text{G-4})$$

L'hamiltonien de l'équation (G-3) est alors simplifié, et l'équation de Schrödinger devient :

$$\left\{ \sum_{i=1}^n T_i + \sum_{i, \alpha} V_{\alpha i} + \sum_{i, j > i} V_{ij} \right\} |\Psi_e\rangle = E_e |\Psi_e\rangle \quad (\text{G-5})$$

Il reste tout de même une difficulté majeure concernant cette équation : le terme d'interaction électron-électron V_{ij} . En effet, cette équation n'a pas de solution exacte si le système étudié contient plus de deux électrons. Il est alors indispensable de faire de nouvelles approximations afin de trouver une solution convenable de l'hamiltonien. Si une méthode variationnelle est appliquée, méthode pour laquelle la fonction d'onde d'essai est un produit de fonctions monoélectroniques (méthode de Hartree), l'équation (G-4) peut alors s'exprimer en n équations monoélectroniques, où chaque électron i possède un état (E_i , φ_i) obtenu à partir d'équations de type :

$$(T_i + V(\varphi_i, \varphi_{i,j}))\varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r) \quad (\text{G-6})$$

où V correspond à l'énergie potentielle de l'électron i dans le solide. Dans cette équation, chaque électron i possède une énergie potentielle V et subit l'effet des autres électrons sous la forme d'un potentiel moyen (potentiel de Hartree). Cependant, avec cette méthode, bien que l'échange électronique soit pris en compte, un paramètre ne l'est pas : la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et celui des autres électrons environnants, puisque l'électron est considéré dans un champ moyen. Des méthodes « post-Hartree-Fock » sont alors apparues, comme l'interaction de configuration, mais les temps de calculs nécessaires restreignent leur utilisation à de petits systèmes. C'est pourquoi, pour des systèmes de taille plus importante ou pour les solides, la méthode la plus adaptée utilise la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT : Density Functional Theory) dont nous allons à présent décrire le principe.

V-1- Principe des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (« calculs DFT »)

Le modèle de Thomas-Fermi datant de 1927 est le précurseur de la DFT. D'après cette méthode, la distribution électronique autour d'un atome peut être appréhendée grâce à un modèle statistique, en faisant l'hypothèse d'un gaz d'électrons homogène. Cependant, cette approximation reste relativement imprécise dans la plupart des cas. Se basant sur ce modèle, Hohenberg et Kohn ont prouvé le théorème suivant :

« L'énergie de l'état fondamental des équations de Schrödinger est une fonctionnelle unique de la densité électronique. »

Hohenberg et Kohn ont ainsi montré que l'énergie totale d'un gaz non homogène d'électrons en présence d'un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ peut être déterminée par l'expression :²³

$$E(\rho) = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F(\rho) \quad (G-7)$$

où $F(\rho)$ est une fonctionnelle de la densité électronique indépendante de V_{ext} . Pour un solide, V_{ext} est le potentiel V_{Ne} créé par les noyaux, et l'énergie totale de l'état fondamental est donné par :

$$E(\rho) = \underbrace{\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}}_{E_{Ne}(\rho)} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}(\rho)}_{E_{ee}(\rho)} \quad (G-8)$$

où $E_{Ne}(\rho)$ est l'énergie d'attraction électron-noyau, $T(\rho)$ l'énergie cinétique des électrons, $E_{ee}(\rho)$ l'énergie électrostatique de répulsion des électrons et $E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r}$ où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange et corrélation dont la forme dépend de la méthode de calcul choisie. Ce dernier terme est un terme de correction de la méthode de Hartree présentée précédemment, qui prend donc en compte la corrélation entre électrons.

Afin de déterminer l'état fondamental du système, il faut donc résoudre (après plusieurs itérations) un ensemble d'équations aux valeurs propres, appelées équations de Kohn-Sham. Nous pourrions ainsi déterminer l'énergie totale et les états monoélectroniques du système. Ces équations se déduisent de l'équation (G-8) par variation de la densité électronique ρ .²⁴

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{Ne} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \right) \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (\text{G-9})$$

avec $\rho(r) = \sum_{i=\text{occupé}} |\varphi_i|^2$ et $V_{xc} = \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho}$

Seul le terme d'échange-correlation reste à être évalué. Kohn et Sham proposent alors un développement pour celui-ci :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = -\int \rho_{xc}(\vec{r})d\vec{r} + \int |\text{grad}\rho(\vec{r})|^2 e_{xc}(\vec{r})d\vec{r} + \dots \quad (\text{G-10})$$

En réalité, la vraie forme de la fonctionnelle d'échange-corrélation n'est tout simplement pas connue. Fort heureusement, il existe un cas où cette fonctionnelle peut être dérivée exactement : le gaz d'électrons uniforme. Dans une telle situation, la densité électronique est constante en tout point de l'espace. Ce cas particulier peut apparaître d'un intérêt mineur puisqu'il n'est pas applicable à un matériau réel dans la mesure où ce sont les variations de la densité électronique qui définissent les liaisons chimiques et qui rendent les matériaux intéressants. Cependant, le gaz d'électrons uniforme permet d'utiliser les équations de Kohn-Sham. Une approximation consiste à utiliser uniquement la densité locale pour définir la fonctionnelle d'échange-corrélation approximative, c'est pourquoi elle est appelée l'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation). Elle nous permet de définir entièrement les équations de Kohn-Sham, mais il est évidemment très important de garder en mémoire que les résultats de ces équations ne résolvent pas exactement la véritable équation de Schrödinger puisque nous n'utilisons pas la véritable fonctionnelle d'échange-corrélation.

Il a été noté qu'avec cette méthode, bien que la détermination de la structure électronique des solides soit possible, les énergies de cohésion sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue.²⁵ Cette méthode sous-estime également les gaps dans un matériau isolant (grandeur ne relevant que partiellement de l'état fondamental), les longueurs de liaison à l'équilibre, tandis que les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées. Ces erreurs proviennent du modèle de gaz d'électrons homogène, car l'approximation n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement.

Une amélioration a ensuite été apportée à la LDA et cette nouvelle approximation prend en compte non seulement la densité électronique locale mais également un gradient local dans cette densité (qui rend ainsi compte de l'hétérogénéité de la densité). Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation). En particulier, le formalisme PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) a été utilisé dans cette étude. Cette méthode non-empirique est simple et précise. Elle permet de garder le meilleur de la méthode LDA tout en l'améliorant.

V-1-1- Les différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham. On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}), le potentiel d'échange-corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

$$\left\{ \begin{array}{c} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{Ne}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \end{array} \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{G-11})$$

↑
(a)

↑
(b)

↑
(c)

↑
(d)

(a) Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.

(b) Potentiel d'interaction électron-noyau V_{Ne} . Il existe deux grandes classes de potentiels :

- Les pseudopotentiels

- Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

(c) Potentiel d'échange-corrélation :

- LDA

- GGA (approche semi-locale)

(d) Base sur laquelle est développée la fonction d'onde:

- Base numérique de type ondes planes

- Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW)

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

La méthode des pseudopotentiels (ondes planes)

Une base d'ondes planes nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire au mieux le système. Un moyen de réduire la base est de supprimer les ondes dont l'énergie cinétique est supérieure en valeur absolue à une certaine énergie qui est nommée $E_{\text{cut-off}}$. On supprime alors les ondes de faible participation au développement de la base. Cette base, bien que réduite, n'est toutefois pas bien adaptée car il faut toujours un très grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales fortement liées des électrons de cœur.

Les éléments qui possèdent peu d'électrons nécessiteront peu d'ondes planes, tandis que les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants. Cependant, dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls qui participent aux liaisons chimiques. Les électrons de cœur peuvent donc être regroupés avec les noyaux : c'est l'approximation du cœur gelé, et un pseudopotentiel est alors introduit.

Les premiers pseudopotentiels ont été mis en place en 1958 par Phillips et Kleiman.²⁶ Les pseudopotentiels utilisés actuellement sont déterminés à partir de calculs « tous électrons », ce qui rend la méthode précise. Les pseudopotentiels associés à des énergies de coupure ($E_{\text{cut-off}}$) élevées sont appelés « hard », par comparaison aux pseudopotentiels appelés « soft ». Vanderbilt a développé une base d'ondes plus réduite que ces pseudopotentiels traditionnels, avec des énergies de coupure encore plus basses.²⁷ Ces pseudopotentiels sont appelés « ultrasoft ». Ceci a permis de considérer des systèmes plus complexes et/ou de grande taille.

Une autre approche du cœur gelé qui évite les problèmes dus aux pseudopotentiels « ultrasoft » (la construction du pseudopotentiel pour chaque atome requiert nombre de paramètres empiriques qui doivent être spécifiés) est le formalisme PAW (Projector Augmented-Wave), développé par Blöchl²⁸ et appliqué à VASP par Kresse et Joubert.²⁹ Cette méthode permet de décrire, de manière plus correcte que les pseudopotentiels « classiques », les zones proches des atomes, où les fonctions d'ondes varient fortement. La taille de la base d'ondes planes (tronquée) est équivalente à celles des pseudopotentiels ultrasofts (taille minimale), mais nous avons de plus accès à la « vraie » densité électronique du système. La méthode PAW est donc a priori aussi précise qu'une méthode « tous électrons ».

Dans cette étude, nous avons utilisé le code VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) développé depuis 1991 à l'Institut de Physique Théorique de Vienne,³⁰ et le formalisme PAW, ainsi que la méthode GGA dans le formalisme PBE.

La méthode FP-LAPW

La méthode Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP LAPW), développée par l'équipe de Schwarz,³¹ est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire. La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{mt} ($mt = \text{muffin tin}$), et la région II est la région interstitielle entre les sphères. Les deux types de région, représentées schématiquement sur la [Figure G-11](#), sont décrits par différents types de bases :

- Région I : dans la sphère atomique t , de rayon R_t , on utilise une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires
- Région II : elle est décrite par une expansion d'ondes planes.

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{mt}K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.

Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau, et nous allons montrer dans ce manuscrit que cela permet la détermination des déplacements isotropes de RMN par

interaction de contact de Fermi. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul.

Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k, développé par Blaha et Schwarz depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne, basé sur la méthode FP-LAPW.³²

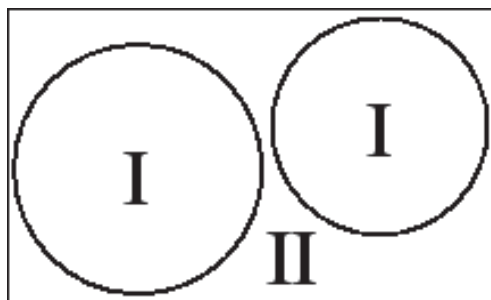


Figure G-11 : Partition de la maille unitaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II) (d'après la référence 13)

V-2- Correction du terme de corrélation (+U)

Le problème de la méthode simple GGA est qu'elle échoue à décrire correctement les systèmes avec des électrons localisés (donc fortement corrélés) comme les électrons présents dans les orbitales d ou f. En effet, la méthode produit des bandes partiellement remplies avec une structure électronique de type métallique ainsi que des électrons itinérants, alors qu'en réalité, ils sont bien localisés et qu'il existe une séparation en énergie mesurable entre les états occupés et vides. Cette séparation correspond au paramètre de Hubbard U. La méthode GGA+U, développée dans les années 90, traite mieux cette corrélation des électrons.^{33; 34} Cette méthode associe l'efficacité de la méthode GGA à un traitement explicite de la corrélation grâce à un modèle de type Hubbard.

De même, généralement, la méthode de calcul DFT simple sous-estime les gaps. Dans notre étude, nous avons utilisé l'approche de Dudarev pour nos calculs GGA+U. Avec cette méthode, une correction est introduite à l'expression de l'énergie du système ce qui a pour effet d'améliorer l'interaction électron-électron (et a pour conséquence d'augmenter les gaps). Pour ce faire, le terme numérique introduit est la différence entre le paramètre de répulsion électron-électron U et un paramètre d'interaction d'échange J ($U_{\text{eff}} = U - J$). Notons que le terme U_{eff} sera noté U dans tout le manuscrit, comme il est communément admis. Ceci nous

permet, lors de la comparaison des méthodes GGA et GGA+U, de mettre en évidence l'effet de la localisation électronique sur la prédiction du spin transféré sur le noyau considéré. Récemment, l'équipe de Ceder a développé une méthode pour déterminer, de façon ab initio, la valeur de U pour une valeur donnée de J.³⁵ Ils ont effectué ces calculs sur un certain nombre de composés, et nous nous baserons sur ces travaux pour notre étude. Cependant, ces valeurs étant données pour des matériaux particuliers, un certain degré d'incertitude quant à la valeur de U à choisir sera à prendre en compte.

Par ailleurs, la méthode de calcul GGA simple sous-estime généralement le potentiel d'intercalation du lithium dans les composés phosphatés.³⁵

V-3- Les cartes 2D et 3D de densité de charge et de spin

Afin de mettre en évidence les mécanismes de transfert de spin qui induisent le déplacement de RMN, il est très utile de tracer des cartes 3D et 2D de densité de charge et de spin. Pour cela, le logiciel VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) est optimal.³⁶ Il permet en effet de visualiser en 3D la structure cristalline ainsi que des données volumétriques obtenues grâce aux calculs de DFT.

Introduisons à présent la notion d'isosurface qui sera utilisée dans la suite. En effet, dans le mode 3D du logiciel, il faut sélectionner l'isosurface, équivalente en 3D d'une courbe de niveau en 2D, qui sera représentée comme une enveloppe. Tous les points de l'espace possédant une densité de spin ou d'électrons inférieure à celle choisie pour cette isosurface seront contenues dans cette « poche ». En 3D, nous ne pouvons commodément visualiser qu'une seule isosurface à la fois. Le mode 2D, quant à lui, permet de sélectionner un plan, et de tracer une carte sur laquelle nous pouvons faire apparaître plusieurs courbes de niveau correspondant aux valeurs de densité de spin.

Le mode 3D permet cependant de tracer une enveloppe pour les valeurs « positives » (c'est-à-dire les densités de spin à polarisation parallèle au champ) et une autre pour les valeurs « négatives » (avec la même valeur de densité correspondant à celle associée à cette isosurface choisie), que nous tracerons en jaune et bleu, respectivement. En 2D, une échelle sera donnée pour chaque carte. En effet, contrairement au mode 3D, une graduation est donnée, dont nous pouvons déterminer nous-même les bornes, mais la valeur 0 n'est pas définie. Les courbes de niveau sont représentées par des lignes noires quand la polarisation de la densité de spin associée est positive, et des lignes en pointillés blancs pour les valeurs

negatives. Nous choisissons l'espace entre ces courbes et la valeur nulle est donc située entre une ligne noire et une ligne blanche.

Références :

- 1 M.S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976), 3, 315-320.
- 2 N. Marx, Thèse à l'Université Bordeaux 1, 2010.
- 3 A.B. Bykov, A.P. Chirkin, L.N. Demyanets, S.N. Doronin, E.A. Genkina, A.K. Ivanov-shits, I.P. Kondratyuk, B.A. Maksimov, O.K. Mel'nikov, L.N. Muradyan, V.I. Simonov V.A. Timofeeva, *Solid State Ionics* 38 (1990), 1-2, 31-52.
- 4 A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), 4, 1188-1194.
- 5 A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), 5, 1609-1613.
- 6 C. Masquelier, A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 135 (1998), 2, 228-234.
- 7 A.S. Andersson, B. Kalska, P. Jonsson, L. Haggstrom, P. Nordblad, R. Tellgren J.O. Thomas, *J. Mater. Chem.* 10 (2000), 11, 2542-2547.
- 8 J.L. Zarestky, D. Vaknin, B.C. Chakoumakos, T. Rojo, A. Goi G.E. Barberis, *J. Magn. Mater.* 234 (2001), 3, 401-408.
- 9 A.S. Andersson, B. Kalska, P. Eyob, D. Aernout, L. Häggström J.O. Thomas, *Solid State Ionics* 140 (2001), 1-2, 63--70.
- 10 G. Rousse, J. Rodriguez-Carvajal, C. Wurm C. Masquelier, *Appl. Phys. A* 74 (2002), SUPPL.I.
- 11 M. Morcrette, C. Wurm C. Masquelier, *Solid State Sci.* 4 (2002), 2, 239-246.
- 12 M. Sato, S. Tajimi, H. Okawa, K. Uematsu K. Toda, *Solid State Ionics* 152-153 (2002), 247-251.
- 13 S. Patoux, C. Wurm, M. Morcrette, G. Rousse C. Masquelier, *J. Power Sources* 119-121 (2003), 278-284.
- 14 J. Gaubicher, C. Wurm, G. Goward, C. Masquelier L. Nazar, *Chem. Mater.* 12 (2000), 11, 3240-3242.
- 15 P. Fu, Y. Zhao, Y. Dong, X. An G. Shen, *Electrochimica Acta* 52 (2006), 3, 1003-1008.
- 16 C. Chang, J. Xiang, X. Shi, X. Han, L. Yuan J. Sun, *Electrochim. Acta* 53 (2008), 5, 2232-2237.
- 17 X. Zhu, Y. Liu, L. Geng, L. Chen, H. Liu M. Cao, *Solid State Ionics* 179 (2008), 27-32, 1679-1682.
- 18 X.J. Zhu, Y.X. Liu, L.M. Geng L.B. Chen, *J. Power Sources* 184 (2008), 2, 578-582.
- 19 X.H. Rui, C. Li C.H. Chen, *Electrochim. Acta* 54 (2009), 12, 3374-3380.
- 20 T. Jiang, C. Wang, G. Chen, H. Chen, Y. Wei X. Li, *Solid State Ionics* 180 (2009), 9-10, 708-714.
- 21 N. Marx, L. Croguennec, D. Carlier, A. Wattiaux, F.L. Cras, E. Suard C. Delmas, *Dalton Trans.* 39 (2010), 21, 5108-5116.
- 22 N. Marx, L. Croguennec, D. Carlier, L. Bourgeois, P. Kubiak, F. Le Cras C. Delmas, *Chem. Mater.* 22 (2010), 5, 1854-1861.
- 23 P. Hohenberg W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964), 3B, B864-B871.
- 24 W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965), 4A, A1133-A1138.
- 25 G. Ortiz P. Ballone, *Phys. Rev. B* 44 (1991), 11, 5881-5884.
- 26 J.C. Phillips L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959), 2, 287-294.
- 27 D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990), 11, 7892-7895.
- 28 P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994), 24, 17953-17979.
- 29 G. Kresse D. Joubert, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 59 (1999), 3, 1758-1775.
- 30 G. Kresse J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996), 1, 15-50.

-
- 31 G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 64 (2001), 19, 1951341-1951349.
- 32 P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz (2001).
- 33 V.I. Anisimov, J. Zaanen O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991), 3, 943-954.
- 34 A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov J. Zaanen, *Phys. Rev. B* 52 (1995), 8.
- 35 F. Zhou, M. Cococcioni, C.A. Marianetti, D. Morgan G. Ceder, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 70 (2004), 23, 1-8.
- 36 K. Momma F. Izumi, *J. Appl. Crystallo.* 41 (2008), 3, 653-658.

PARTIE A :

Etude des phases



Partie A : Etude des phases $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M=\text{Fe}, \text{V}$)

I- Introduction

Dans cette première partie, nous allons étudier les phases monocliniques $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Fe}, \text{V}$). Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction générale, ces matériaux ont montré des performances attrayantes comme matériaux d'électrode pour batteries Li-ion et ils possèdent de plus des structures intéressantes afin de tester et d'améliorer la compréhension des signaux de RMN du ^7Li des matériaux paramagnétiques.¹

La structure de ces phases a été présentée succinctement dans la partie Généralités, et nous pouvons tout d'abord rappeler que la forme que nous étudierons ici est la forme α (monoclinique) de symétrie $\text{P}2_1/n$ (anti-Nasicon). La structure globale est un système 3D d'octaèdres de métal de transition et de tétraèdres de phosphore, partageant des sommets d'oxygène, comme nous pouvons le voir sur la [Figure A-1](#). Les polyèdres ne sont que légèrement distordus. Chaque octaèdre MO_6 est connecté par un sommet à six tétraèdres PO_4 , et chacun de ces derniers est connecté à quatre octaèdres MO_6 , formant ainsi un réseau 3D. Les phases possèdent les motifs lanterne présents dans la variété NASICON, mais avec une orientation différente et un degré de distorsion plus élevé, engendrant ainsi deux positions pour le métal de transition. Les atomes de phosphore sont distribués sur trois sites distincts. De même, les atomes de lithium sont également distribués sur trois sites que nous nommerons Li(1), Li(2) et Li(3) (environnements décrits dans la suite).¹ De plus, nous sommes, pour la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, en présence d'ions Fe^{3+} en configuration électronique haut spin octaédrique ($t_{2g}^3 e_g^2$), tandis que la phase $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ possède des ions V^{3+} en configuration électronique ($t_{2g}^2 e_g^0$).^{2,3}

La phase au vanadium a été caractérisée par RMN du ^7Li par l'équipe de Goward en 2006, et trois pics ont pu être observés, ce qui correspond effectivement aux trois différents environnements de lithium. Ces auteurs ont alors proposé une attribution de ces trois pics, en se basant sur un raisonnement sur la géométrie locale.⁴ Nous reviendrons plus en détail sur leur raisonnement en comparaison avec le nôtre.

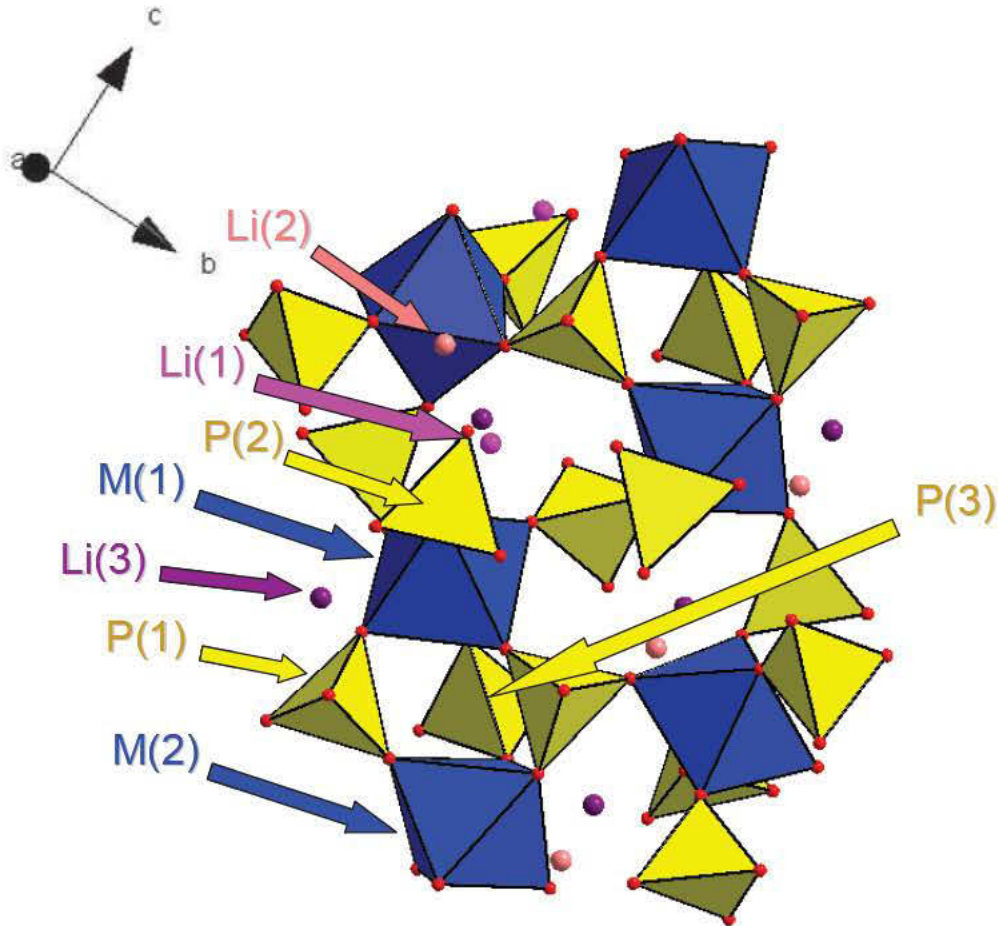


Figure A-1 : Structure de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Celle de $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ est très légèrement différente.⁵⁻⁷

Très récemment, alors que nous travaillions sur la phase au fer, Davis et Goward (2010) l'ont également étudiée par RMN du ^6Li . Sur la base du même raisonnement que pour la phase au vanadium, ils ont proposé une attribution des trois signaux obtenus aux trois sites de lithium de cette phase.⁸

Dans cette partie, nous allons donc dans un premier temps présenter les spectres de RMN acquis pour la phase au fer, puis tenter de proposer une attribution qui sera basée sur :

i) une analyse très fine de la géométrie locale pour essayer de prédire les différents transferts de spin des orbitales d du métal de transition vers l'orbitale s du lithium, en se basant sur les travaux précédents.⁹

ii) des calculs DFT donnant accès à la densité de spin **autour** du noyau grâce au code VASP.

iii) des calculs DFT donnant accès à la densité de spin **au** noyau grâce au code WIEN2k.

Nous utiliserons ensuite les résultats de ces derniers calculs (WIEN2k) ainsi que la susceptibilité magnétique expérimentale de ces matériaux afin de calculer les déplacements de RMN théoriques à 320 K.

II- Synthèse et caractérisation de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

II-1- Synthèse de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

La phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, préparée dans le cadre de la thèse de Khiem Trad à l'ICMCB par Mari-Flora Coustou au cours de son stage de master, a été synthétisée par voie solide à partir d'un mélange stoechiométrique d'oxalate de fer ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 98%, Prolabo), de phosphate d'ammonium monobasique ($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 98%, Aldrich), et d'acétate de lithium hydraté ($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 97%, Fluka). Ces précurseurs ont été mélangés à l'aide d'un broyeur planétaire (450 rpm pendant 2 h). Le mélange obtenu a reçu deux traitements thermiques : à 400 °C pendant 2 h sous air et à 800 °C pendant 12 h sous air avec broyage manuel intermédiaire.

II-2- Diffraction des rayons X sur poudre de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

La phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) grâce à un diffractomètre X'Pert Pro Panalytical avec la radiation $\text{Co K}\alpha_1$. Les données ont été collectées avec un pas de 0.02° dans le domaine angulaire 9° à 110° (2θ).

La [Figure A-2](#) montre le diffractogramme des rayons X de cette phase. Toutes les raies de diffraction peuvent être indexées dans le système monoclinique en utilisant le groupe d'espace $\text{P}2_1/n$. Nous avons préféré ce groupe d'espace (axe binaire c) à $\text{P}2_1/c$ (axe binaire b) par analogie avec la littérature.¹ L'affinement par la méthode Le Bail, réalisé sur le diagramme des rayons X sur poudre, a été fait en tenant compte de la légère impureté de Li_3PO_4 . Les paramètres de maille obtenus sont les suivants : $a = 8.5681(2) \text{ \AA}$, $b = 12.0142(2) \text{ \AA}$, $c = 8.6126(2) \text{ \AA}$, $\gamma = 90.5221(2)^\circ$. De plus, un affinement par la méthode de Rietveld nous a permis de positionner les atomes les plus lourds, et nous avons ainsi pu constater que ces positions sont les mêmes que celles données dans la littérature par Patoux et al.¹ Dans la mesure où ces auteurs ont, par ailleurs, pu placer avec précision les ions lithium

dans la structure grâce à une caractérisation par diffraction des neutrons, nous utiliserons dans la suite leurs données structurales.

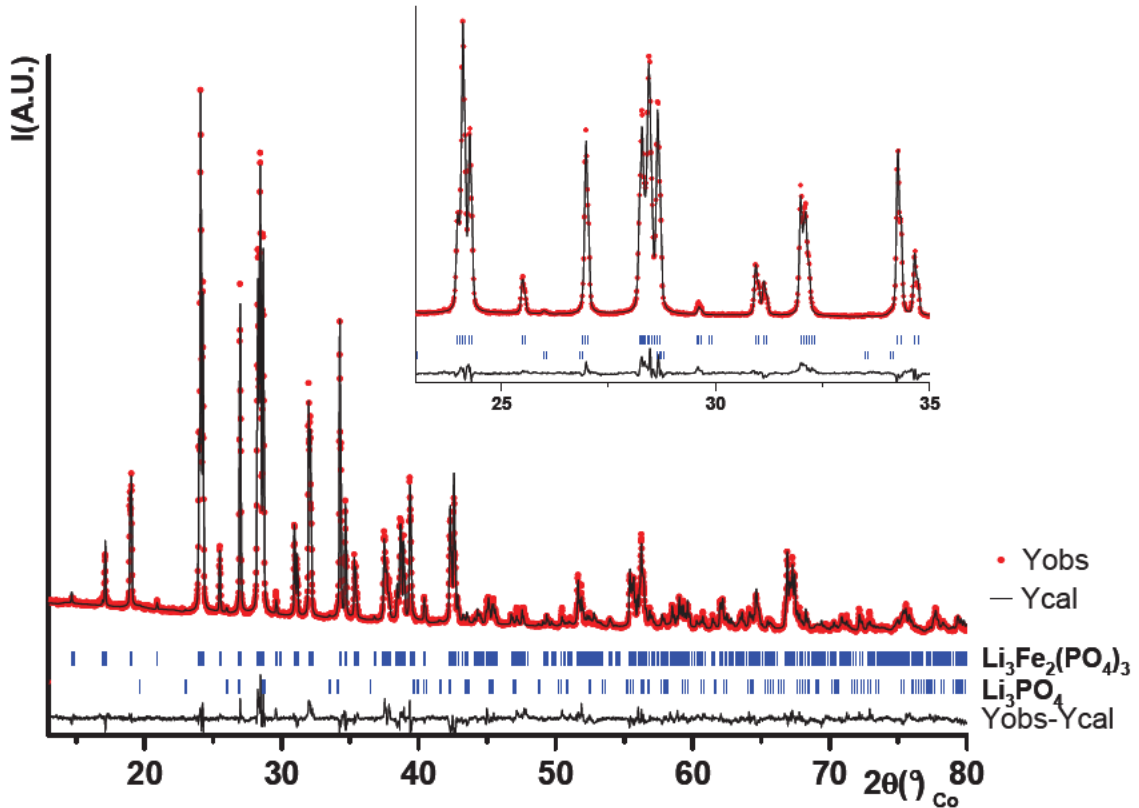


Figure A-2 : Comparaison entre diffractogramme des rayons X expérimental et calculé (méthode Le Bail) de la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Un agrandissement du graphe entre 23° (2θ) est donné dans l'encart. Les positions des pics de Bragg de la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et de Li_3PO_4 (impureté présente) sont données.

III- RMN

III-1- $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Les spectres de RMN du ^7Li de la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ont été enregistrés en rotation à l'angle magique sur un spectromètre Bruker Avance 300 à la fréquence de Larmor de 116 MHz. Nous avons utilisé des vitesses de rotation allant jusqu'à 30 kHz à l'aide d'une sonde standard 2.5 mm Bruker MAS. Les expériences ont consisté en des séquences d'impulsion simple à différentes vitesses de rotation et des séquences d'écho de Hahn à la vitesse de rotation de 30 kHz (avec une période de rotation du rotor comme délai d'écho) et une durée de pulse de 1.2 μs (ou $\tau 90^\circ$). Ces séquences sont décrites dans le chapitre

Généralités. La perte du début de la FID en impulsion simple implique un phasage du spectre à l'ordre 1 et une correction de la ligne de base pour éliminer la distorsion en $(\sin x/x)$ provoquée par le phasage. Cette correction est effectuée à l'aide du logiciel Dmfit.¹⁰ Les déplacements chimiques observés, exprimés en partie par million (ppm), sont rapportés au signal d'une solution aqueuse molaire de LiCl (référence à 0 ppm).

Les spectres obtenus avec les séquences d'impulsion simple et d'écho de Hahn sont identiques et très bien résolus. La [Figure A-3a](#) montre les spectres RMN MAS du ^7Li de la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ enregistrés avec une séquence d'impulsion simple à l'aide de deux vitesses de rotation afin de déterminer les positions exactes des signaux isotropes. Leurs positions pour les trois signaux sont clairement celles que nous pouvons observer sur la [Figure A-3b](#). Lors de la détermination de la position isotrope, nous devons prendre en compte le fait que la friction due aux flux d'air comprimés nécessaires à la rotation du rotor modifie la température de l'échantillon. Plus la température augmente, plus la susceptibilité magnétique diminue, ce qui engendre une diminution du déplacement (contact de Fermi) puisqu'il est proportionnel à la susceptibilité. La différence relative entre les déplacements pour deux vitesses différentes est de 3.2% pour le plus déplacé, 3.2% pour celui du milieu, et 2.5% pour le moins déplacé.

La [Figure A-3b](#) nous montre un agrandissement autour des pics isotropes du spectre obtenu avec une vitesse de rotation de 25 kHz. On voit distinctement les trois pics qui correspondent aux trois environnements de lithium de cette phase positionnés à 39, 89 et 189 ppm. Sur la [Figure A-4](#), sont notées les intégrations pour chaque pic isotrope (en tenant compte de ses bandes de rotation). Le résultat en pourcentage (par rapport à l'intégration totale du spectre) prouve que les trois signaux sont d'égale intensité.

Nous pouvons également observer un faible signal proche de 0 ppm attribué au lithium de l'impureté Li_3PO_4 , en accord avec les résultats de diffraction des rayons X.

Comme mentionné précédemment dans l'introduction, cette phase a fait l'objet très récemment d'une étude en RMN du ^6Li par Davis et al.⁸ Ils ont également observé trois signaux situés à 42, 102 et 216 ppm avec une vitesse de rotation de 25 kHz. Dans la mesure où nos sondes doivent être différentes, ce qui implique des températures différentes dans les rotors respectifs, nous pouvons considérer que les résultats sont identiques. En effet, la différence relative entre les déplacements pour les deux expériences est de 12.4% pour le plus déplacé, 12.6% pour celui du milieu, et 6.2% pour le moins déplacé. Par ailleurs, nous pouvons noter une quantité non négligeable d'impureté (non identifiée) présente dans leur échantillon.

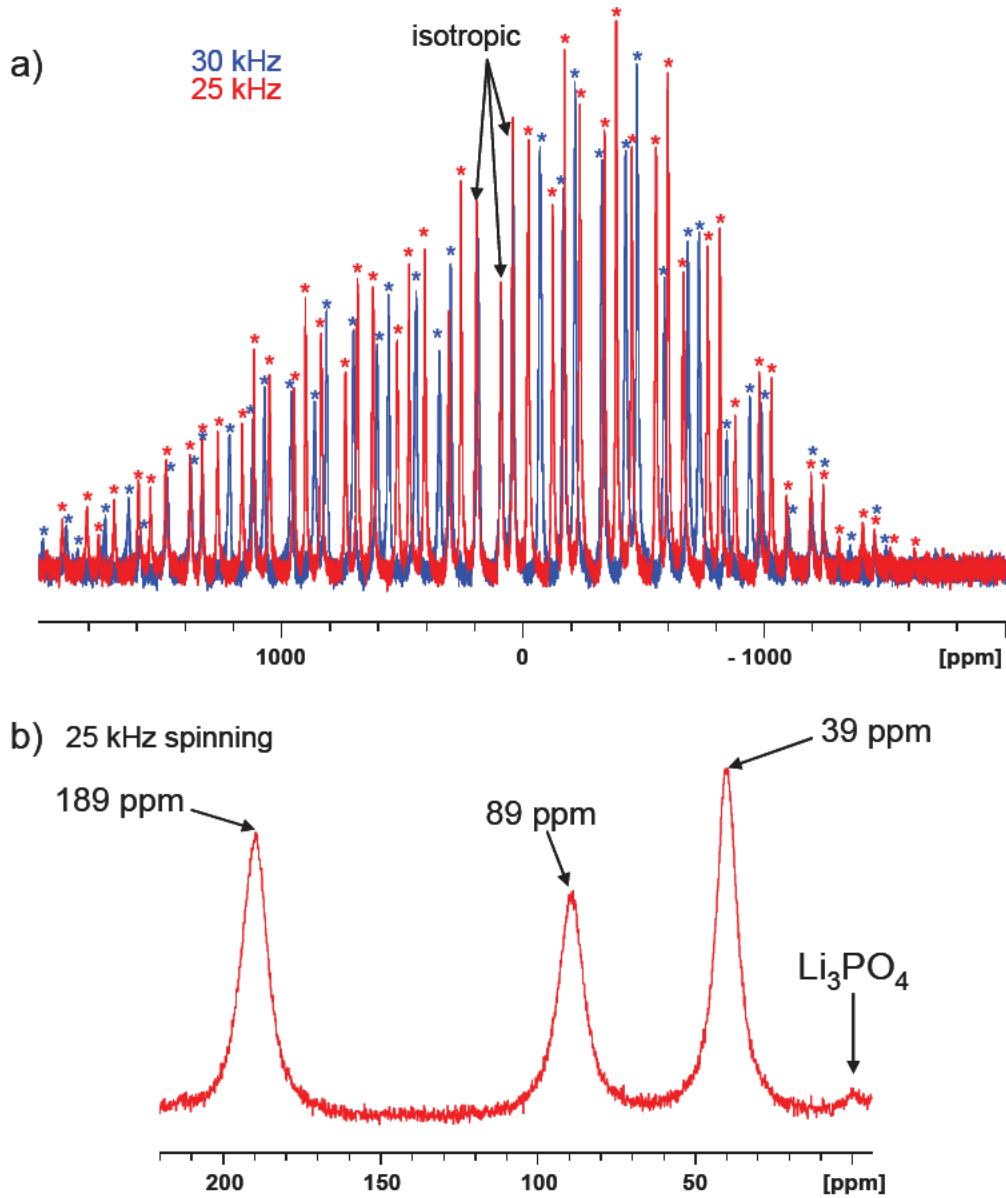


Figure A-3 : (a) Spectres de RMN (MAS) du ${}^7\text{Li}$ de la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ à 116 MHz (séquence d'impulsion simple) enregistrés à l'aide de vitesses de rotation différentes ($\nu_R = 25$ kHz et 30 kHz). Les bandes de rotation sont indiquées par des astérisques.
(b) Agrandissement du spectre à 25 kHz autour des pics isotropes.

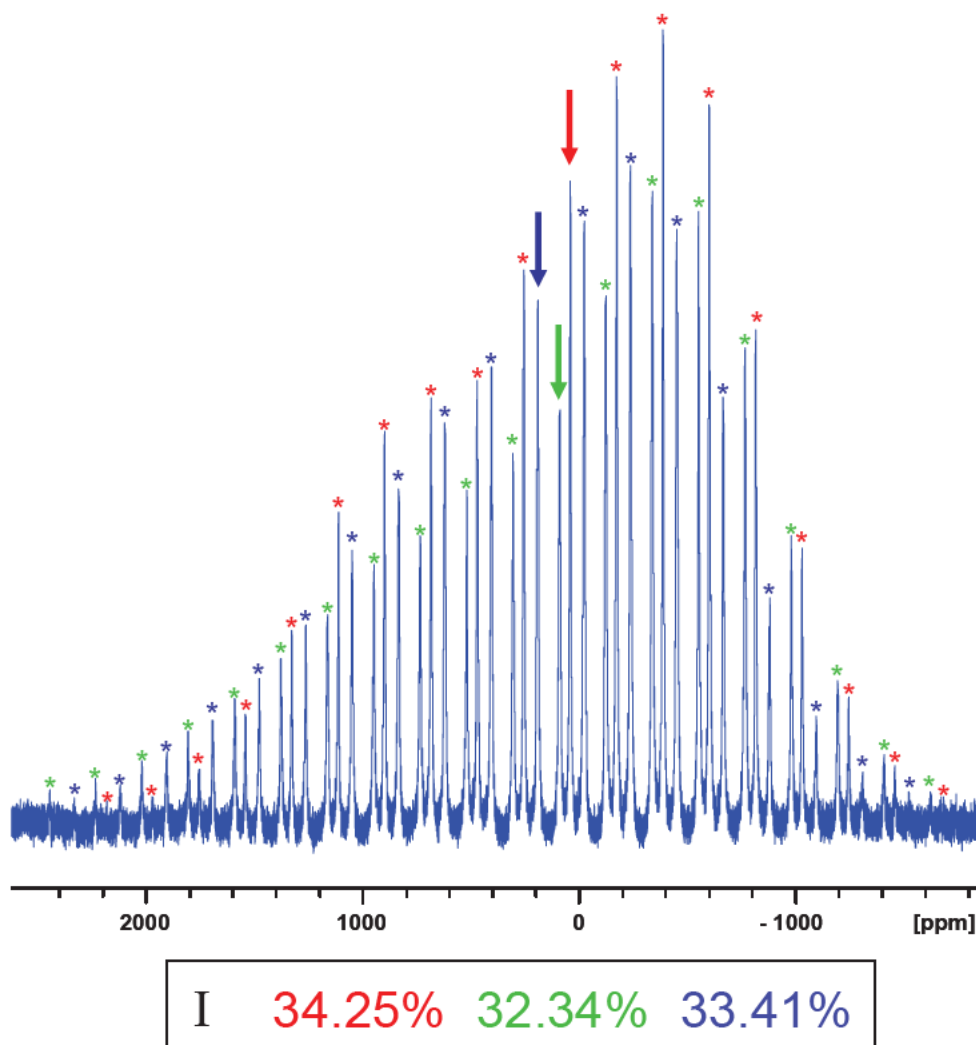


Figure A-4 : Spectres de RMN (MAS) du ^7Li de la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ à 116 MHz (séquence d'impulsion simple) à 25 kHz. Les bandes de rotation sont indiquées par des astérisques pour chacun des trois signaux isotropes. Les valeurs du bas (I) représentent les intégrations de chaque signal isotrope (en prenant en compte leurs bandes de rotation) par rapport à l'intégration totale du spectre.

III-2- $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

La phase $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ a été étudiée par RMN du ^7Li par Cahill et al. en 2006, et le spectre obtenu est présenté sur la Figure A-5.⁴ Trois pics isotropes sont présents dans le spectre et sont situés à 17, 52, et 103 ppm. Les trois sites auxquels ils ont été attribués sont nommés A, B et C, et correspondent aux sites Li(2), Li(1) et Li(3) respectivement, que nous allons décrire par la suite.

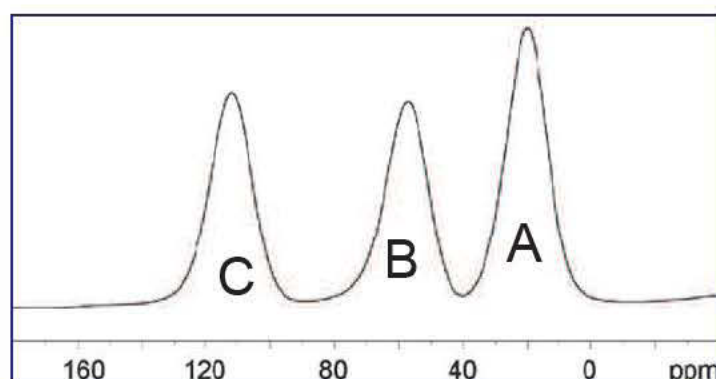


Figure A-5 : Spectres de RMN (MAS) du ^7Li de la phase $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ à 116 MHz (séquence d'impulsion simple) à une vitesse de rotation de 25 kHz. Figure tirée de la référence 7.

IV- Attribution des signaux

Deux approches seront considérées pour effectuer l'attribution des signaux de RMN du ^7Li des phases $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Fe}, \text{V}$). La première sera une analyse fine de la géométrie locale des trois environnements de lithium dans les deux phases $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, et nous tenterons ainsi d'évaluer les mécanismes de transfert de spin possible des orbitales des métaux de transition vers l'orbitale de chaque lithium afin d'en conclure une attribution. Nos propositions seront alors comparées à celles trouvées dans la littérature. La seconde approche se fera par les calculs ab initio qui ont été effectués grâce aux codes VASP et WIEN2k. Cette démarche sera décrite plus loin.

IV-1- Raisonnement sur la géométrie locale

Il existe trois environnements de lithium différents dans ces phases, comme montré sur la [Figure A-6](#) pour la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$: le site Li(1) (correspondant au B pour Cahill et al.⁴ et Davis et al.⁸) est un site tétraédrique partageant des arêtes avec deux octaèdres MO_6 ([Figure A-6a](#)); le site Li(2) (correspondant au A pour Cahill et al. et Davis et al.) est une bipyramide trigonale distordue partageant respectivement une arête et une face avec deux octaèdres MO_6 ([Figure A-6b](#)); et le site Li(3) (correspondant au C pour Cahill et al. et Davis et al.) est également une bipyramide trigonale distordue, mais partageant respectivement une face et deux sommets avec trois octaèdres MO_6 ([Figure A-6b](#)). Des environnements similaires mais avec des distances et angles légèrement différents sont observés pour la phase $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Dans l'analyse de la géométrie locale des différents environnements de lithium des deux phases étudiées ici, nous allons idéaliser la situation, puisque les orbitales t_{2g} et e_g seront considérées comme pointant vers le milieu des arêtes ou vers les sommets, respectivement, des octaèdres MO_6 . Nous ferons cette approximation durant toute cette analyse géométrique, malgré la distorsion des octaèdres MO_6 dans les deux phases. Par ailleurs, l'arrangement complexe des polyèdres dans lesquels résident les différents types de lithium implique que les positions relatives de ceux-ci par rapport à ces sommets et arêtes doivent être étudiées de façon approfondie puisque les angles $M\text{-O-Li}$ ne peuvent pas se résumer à 90° ou 180° . Dans le cas d'un partage d'arête entre le métal de transition et le lithium, idéalement, cette connexion devrait permettre le recouvrement direct entre l'orbitale t_{2g} du fer ou du vanadium et l'orbitale s du lithium, comme cela est schématisé sur la [Figure A-7a](#). Pour une distance donnée, le lithium devrait recevoir un maximum de densité de spin positive s'il est positionné sur une ligne passant par l'ion M^{3+} et le milieu de l'arête partagée. Ceci correspond à une valeur égale des deux angles $M\text{-O-Li}$ pour les deux oxygènes de l'arête partagée, et à la valeur 180° pour l'angle dièdre formé par l'ion M^{3+} , l'arête partagée, et le lithium. Nous pouvons donner un exemple afin de clarifier ceci, en examinant l'environnement du lithium Li(1) sur la [Figure A-6a](#). Ici, le transfert de densité de spin électronique provenant de $M(1)$ est attendu plus fort que celui provenant de $M(1')$ qui partage également une arête avec le même lithium car l'angle dièdre est égal à 4.6° pour $\text{Li}(1)\text{-O}3/\text{O}11\text{-M}(1)$, alors qu'il vaut 22.9° pour $\text{Li}(1)\text{-O}1/\text{O}9\text{-M}(1')$ (plus la valeur est proche de 0, plus le transfert est attendu fort).

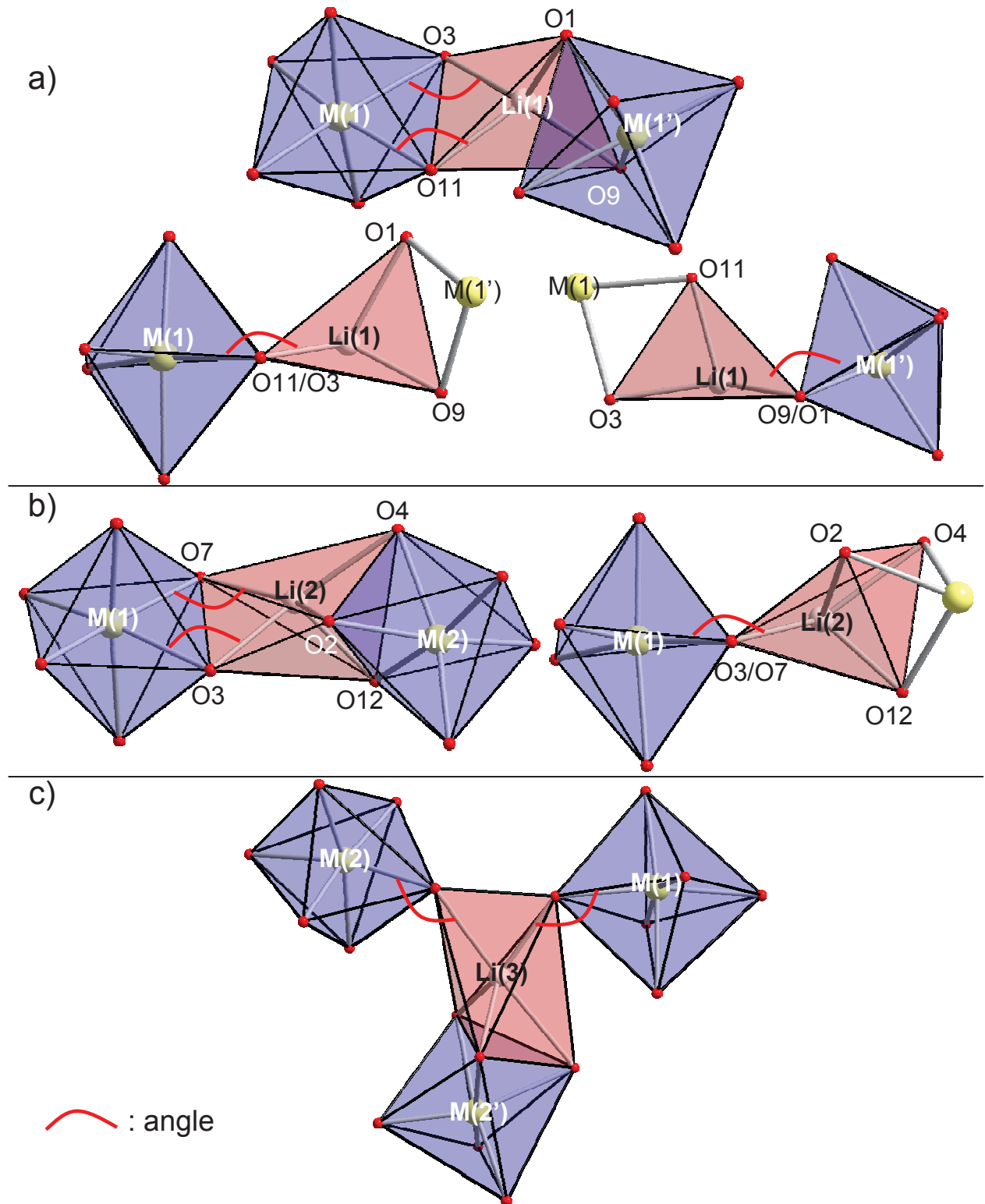


Figure A-6 : Environnement des trois types de lithium pour $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ montrant la géométrie locale et les angles diédraux (en rouge) : (a) Li(1) ; (b) Li(2) ; (c) Li(3).

Toutes les valeurs de ces angles sont données pour les deux composés dans le [Tableau A-1](#), ainsi que les amplitudes attendues des transferts qui en résultent, en dernière colonne.

En ce qui concerne l'éventuelle délocalisation des spins électroniques de type e_g du fer, une situation idéale serait une connexion Fe-O-Li à 180° , comme cela est schématisé sur la [Figure A-7b](#). Ce n'est pas le cas de Li(1) puisque il n'y a aucune connexion par partage de sommet. Cependant des calculs sur la structure idéale spinelle de LiNi_2O_4 ont suggéré qu'un angle $M\text{-O-Li}$ à 120° avec un lithium en site tétraédrique mène également à un fort transfert à partir des orbitales e_g .¹¹ Les angles $M\text{-O-Li}$, en considérant chaque oxygène de l'arête partagée comme un sommet dans le composé au fer, sont dans tous les cas très loin de cette valeur ([Tableau A-1](#)), suggérant un effet très faible des électrons célibataires e_g du fer.

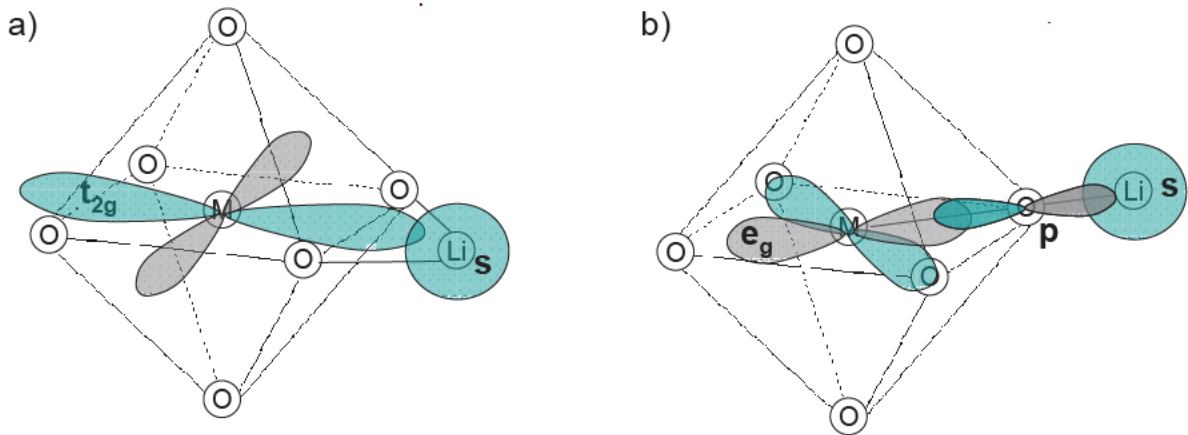


Figure A-7 : Schématisation d'un transfert par délocalisation de spin électronique entre a) l'orbitale t_{2g} du métal de transition M en configuration octaédrique et l'orbitale s du lithium Li (partage d'arête entre les polyèdres MO_6 et le lithium et angles $M\text{-O-Li}$ de 90°) et b) l'orbitale e_g du métal de transition M en configuration octaédrique et l'orbitale s du lithium via l'oxygène (partage de sommet entre les polyèdres MO_6 et le lithium et angles $M\text{-O-Li}$ de 180°).

Pour le site de lithium Li(2) ([Figure A-6b](#) pour le composé au fer), un octaèdre MO_6 présente également une connexion avec partage d'arête avec le polyèdre de lithium, ce qui conduit au même type de transfert que pour Li(1). Les angles à prendre en compte sont également répertoriés dans le [Tableau A-1](#), ainsi que le transfert attendu résultant. De plus, la connexion par partage de face avec un autre MO_6 devrait donner un très faible transfert des orbitales t_{2g} . Cependant, la complexité des différents polyèdres de lithium nous encourage à prendre en compte les trois arêtes de cette face pour envisager un éventuel transfert. Ceci est également résumé dans le [Tableau A-1](#). Comme pour le Li(1), il n'y a aucune connexion par

le sommet qui pourrait permettre un fort transfert de densité de spin électronique des orbitales de type e_g dans le composé au fer (ou des spins de l'orbitale e_g liante polarisée dans le composé au vanadium); cependant, les angles $M\text{-O-Li}$ pour chaque oxygène de la face partagée sont également considérés dans le [Tableau A-1](#) en envisageant la possibilité d'un tel transfert.

En ce qui concerne le dernier site, Li(3) ([Figure A-6c](#) pour le composé au fer), la face partagée avec $M(3)\text{O}_6$ est analysée de la même manière que pour Li(2). De plus, des connexions par les sommets sont également présentes, avec deux autres octaèdres MO_6 . Pour le composé au fer, cela permettrait un transfert des spins électroniques de la e_g^* , bien que les angles $M\text{-O-Li}$ dévient de 180° et que la géométrie des orbitales 2p de l'oxygène ne soit pas connue ici (le lithium n'est pas dans un octaèdre). Pour la phase au vanadium, en l'absence de spin électronique sur les orbitales e_g^* , l'orbitale e_g liante polarisée peut transférer une densité de spin négativement polarisée au lithium. Ici encore, la géométrie locale pour ces mécanismes de transfert est reportée dans le [Tableau A-1](#).

Le [Tableau A-1](#) regroupe donc toutes les informations pour une analyse globale des mécanismes de transfert possibles. Nous avons corrélié les mécanismes connus avec les arguments discutés plus haut, et nous avons donné une classification des effets attendus. Bien évidemment, une telle analyse est en partie arbitraire ou intuitive. Cependant, elle nous permet de proposer une attribution des signaux de RMN observés pour chaque phase :

- i) pour la phase $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, nous proposons donc l'attribution suivante : $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li2}) > \delta(\text{Li3})$ (δ étant le déplacement de RMN)
- ii) pour la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, nous proposons en revanche l'attribution suivante : $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li2})$, bien que la différence entre Li(2) et Li(3) ne soit pas si flagrante puisque cela dépend fortement de la force relative des deux mécanismes de délocalisation différents (de l'orbitale e_g et de l'orbitale t_{2g}), et que les géométries locales de ces deux sites ne sont pas dans des configurations idéales.

Il faut à nouveau noter que dans cette analyse, nous avons considéré que les orbitales t_{2g} pointent vers le milieu des arêtes des octaèdres MO_6 et les orbitales e_g et e_g^* vont à la rencontre des ligands d'oxygène. Cela ne prend donc pas en compte les distorsions des octaèdres MO_6 dans la géométrie des orbitales. Dans le cas du vanadium, cette analyse considère également qu'il existe une occupation équivalente des trois orbitales t_{2g} par les deux électrons disponibles. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

Partie A : Etude des phases $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M=\text{Fe}, \text{V}$)

| | | $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ | | | | $\text{V}^{3+} (t_{2g}^2 e_g^0)$ | | |
|-------|--------------|---|--------------------------|---|--|---|---|--------------------|
| | contact with | distance (Å) | type | pivot | difference between the two M-O-Li angles (deg) | dihedral angle (deg) (deviation from planar 180°) | deviation from 180° in corner sharing (deg) | expected transfer |
| Li(1) | M(1) | 3.025 | edge corner corner | $\text{O}_3\text{-O}_{11}$ O_3 O_{11} | 5.1 | 4.6 | 79.8 84.0 | S+ vww- vww- |
| | M(1') | 3.020 | edge corner corner | $\text{O}_1\text{-O}_9$ O_1 O_9 | 5.8 | 22.9 | 85.8 80.1 | m+ vww- vww- |
| Li(2) | M(1) | 2.998 | edge corner corner | $\text{O}_3\text{-O}_7$ O_3 O_7 | 8.4 | 14.3 | 87.8 79.4 | m+ vww- vww- |
| | M(2) | 2.884 | edge | $\text{O}_2\text{-O}_4$ | 5.9 | 67.2 | | w+ |
| | | | edge | $\text{O}_4\text{-O}_{12}$ | 7.1 | 23.3 | | m+ |
| | | | edge | $\text{O}_2\text{-O}_{12}$ | 13 | 49.1 | | w+ |
| | | | corner | O_2 | | | 101.6 | vww- |
| | | | corner | O_4 | | | 95.7 | vww- |
| | | corner | O_{12} | | | 88.5 | vww- | |
| Li(3) | M(2) | 3.546 | corner | O_{11} | | | 70.9 | vww- |
| | M(1) | 3.534 | corner | O_2 | | | 54.4 | vww- |
| | M(2') | 2.774 | edge | $\text{O}_4\text{-O}_8$ | 0.8 | 26.8 | | m+ |
| | | | edge | $\text{O}_4\text{-O}_{12}$ | 13.1 | 76.7 | | vw+ |
| | | | edge | $\text{O}_8\text{-O}_{12}$ | 13.9 | 70.7 | | vw+ |
| | | | corner | O_4 | | | 94.2 | vww- |
| | | corner | O_8 | | | 93.4 | vww- | |
| | | corner | O_{12} | | | 107.3 | vww- | |
| | | $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ | | | | $\text{Fe}^{3+} (t_{2g}^3 e_g^2)$ | | |
| | contact with | distance (Å) | type | pivot | difference between the two M-O-Li angles (deg) | dihedral angle (deg) (deviation from planar 180°) | deviation from 180° in corner sharing (deg) | expected transfer |
| Li(1) | M(1) | 3.035 | edge corner corner | $\text{O}_3\text{-O}_{11}$ O_3 O_{11} | 1.4 | 9.6 | 82.9 81.4 | S+ vw+ vw+ |
| | M(1') | 2.85 | edge corner corner | $\text{O}_1\text{-O}_9$ O_1 O_9 | 3.5 | 31.3 | 89.7 86.2 | w+ vw+ vw+ |
| Li(2) | M(1) | 3.02 | edge corner corner | $\text{O}_3\text{-O}_7$ O_3 O_7 | 6.5 | 13.7 | 86.4 79.9 | w+ vw+ vw+ |
| | M(2) | 2.821 | edge | $\text{O}_2\text{-O}_4$ | 5.5 | 70.7 | | vw+ |
| | | | edge | $\text{O}_2\text{-O}_{12}$ | 13.3 | 47.3 | | vw+ |
| | | | edge | $\text{O}_4\text{-O}_{12}$ | 7.8 | 56.2 | | vw+ |
| | | | corner | O_2 | | | 102.7 | vww+ |
| | | | corner | O_4 | | | 97.2 | vww+ |
| | | corner | O_{12} | | | 89.5 | vw+ | |
| Li(3) | M(1) | 3.692 | corner | O_2 | | | 55.6 | w+ |
| | M(2) | 2.712 | corner | O_{11} | | | 67.9 | w+ |
| | M(2') | 3.481 | edge | $\text{O}_4\text{-O}_8$ | 4.9 | 31.1 | | w+ |
| | | | edge | $\text{O}_4\text{-O}_{12}$ | 8.3 | 78.7 | | vw+ |
| | | | edge | $\text{O}_8\text{-O}_{12}$ | 13.2 | 68.2 | | vw+ |
| | | | corner | O_4 | | | 98.6 | vww+ |
| | | corner | O_8 | | | 93.7 | vww+ | |
| | | corner | O_{12} | | | 106.9 | vww+ | |

Tableau A-1 : Estimation du signe et de l'intensité du transfert de densité de spin pour chaque lithium dans $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ par rapport aux contacts avec chaque métal de transition M (s, strong ; m, medium ; w, weak ; v, very). Pour les contacts par arête, la différence entre les deux angles M-O-Li et la déviation à 180° de l'angle diédral sont données. Pour les contacts par sommet, la déviation à 180° de l'angle M-O-Li est donnée.

Nous pouvons à présent comparer nos propositions avec celles données par Cahill et al.⁴ et Davis et al.⁸ pour les deux matériaux. Ces auteurs débutent leur raisonnement en exposant les mécanismes, en particulier à partir des travaux antérieurs de l'ICMCB, de transfert de spin électronique par délocalisation et polarisation. Ces mécanismes, rappelons-le à nouveau, sont décrits dans l'introduction générale. Cependant, dans leur analyse de la géométrie locale, ils négligent l'effet de la connexion à 180° entre l'octaèdre MO_6 et le lithium (partage de sommet) et ont omis de regarder en détail la géométrie locale pour les connexions à partage d'arête entre l'octaèdre MO_6 et le lithium. De plus, les distances et angles qu'ils indiquent diffèrent des valeurs données par la diffraction des neutrons effectuée par Patoux et al.¹ Les attributions données dans ces papiers sont, ainsi, pour les deux phases : $\delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li2})$ (où δ est le déplacement de RMN), c'est-à-dire différentes de celles que nous venons de proposer.

IV-2- Calculs

La seconde approche est la réalisation de calculs ab initio. Pour effectuer ces calculs, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les deux codes présentés dans la partie Généralités ont été utilisés ici : VASP avec la méthode des pseudopotentiels sur le supercalculateur du pôle M3PEC de l'université Bordeaux 1,¹² et WIEN2k avec la méthode FP-LAPW sur le supercalculateur de l'IMN (Nantes).¹³

La maille unitaire est composée de 80 atomes pour les deux matériaux (symétrie $\text{P2}_1/n$). Le nombre de points k de l'espace réciproque est de $4 \times 4 \times 4$ pour le code VASP et de $3 \times 2 \times 3$ pour le code WIEN2k. Les structures ont été entièrement relaxées avec VASP (paramètres de maille et positions atomiques) avec une base d'ondes planes limitée à 450 eV pour les deux phases. Les structures obtenues ont alors été importées pour être traitées par WIEN2k. Les calculs LAPW ont été faits en utilisant les rayons des sphères muffin-tin suivantes : Li : 1.8, Fe : 1.87, P : 1.44, O : 1.44 u.a. pour $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et Li : 1.81, V : 1.89, P : 1.46, O : 1.38 u.a. pour $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Le paramètre $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$, défini dans la partie Généralités, a été fixé à 7.5 pour les deux matériaux. Tous les calculs ont été effectués en considérant la polarisation de spin et, par ailleurs, un alignement de tous les spins des métaux de transition en accord avec de précédents travaux, car ces composés sont paramagnétiques dans la zone de température correspondant à la mesure de RMN.

Nous avons utilisé les approximations GGA et GGA+U, avec des valeurs pour U de 3 et 4.9 eV. Cette dernière valeur a été déterminée de façon ab initio pour un ion Fe^{3+} haut spin dans l'olivine FePO_4 .¹⁴ Dans la mesure où aucune valeur n'a été pour le moment déterminée pour des ions V^{3+} , nous avons également pris une valeur de 3 eV dans nos calculs, afin de vérifier l'effet du U sur les résultats. Nous allons ainsi pouvoir comparer les calculs GGA et GGA+U afin de mettre en évidence l'effet de la localisation électronique sur la prédiction de la quantité de spin transféré sur le noyau de lithium, même si la valeur de U est peut-être surestimée. Pour les deux phases, les calculs ont donc été effectués avec les méthodes GGA et GGA+U, et avec les valeurs $U = 3$ et 4.9 eV.

IV-2-1- VASP

Grâce aux calculs réalisés avec le code VASP, nous pouvons extraire la densité de spin électronique autour du noyau (intégrée dans une sphère autour de chaque noyau en utilisant le rayon ionique de chaque élément donné par les tables de Shannon¹⁵). Cette densité, comme nous l'avons vu dans la partie Généralités, possède le même signe et est proportionnelle (pour différents sites dans un même matériau) au déplacement de RMN (contact). Cette méthode ne peut pas être quantitative puisque le déplacement de RMN est principalement dû à la présence d'un spin électronique sur le noyau (et dans l'orbitale s) mais, en revanche, nous permet de déterminer le signe et l'intensité relative des différents déplacements (toujours pour différents sites dans un même matériau).⁹ Dans la mesure où les trois ions lithium sont situés dans des sites de coordinance différente, il est donc difficile de définir un unique rayon ionique. Nous avons donc fait varier le rayon de la sphère d'intégration afin de mettre en évidence son influence sur le calcul de la densité autour du noyau.

Le [Tableau A-2](#) montre les paramètres de maille et les distances Li-O et M-O obtenues après relaxation de la structure par les méthodes GGA et GGA+U. Les valeurs expérimentales sont également données pour comparaison. Pour les deux phases, les calculs surestiment légèrement les paramètres de maille. Alors que, pour $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, l'optimisation de géométrie obtenue grâce à la méthode GGA+U ($U = 4.9$ eV) donne des résultats plus proches des valeurs expérimentales, pour $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, nous observons un meilleur accord avec la méthode GGA pure. Cependant, les valeurs expérimentales sont obtenues à température ambiante, tandis que les calculs sont effectués pour un état figé à 0 K, et nous ne pouvons donc pas trancher sur l'efficacité de la méthode à ce stade.

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | γ (deg) | $d_{\text{M}(1)\text{-O}}$ (Å) | $d_{\text{M}(2)\text{-O}}$ (Å) | $d_{\text{Li-O}}$ (Å) | V (Å ³) | |
|---|---------|---------|---------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ | exp | 8.571 | 12.017 | 8.616 | 90.52 | 1.905 | 1.896 | 887 | |
| | | | | | | 1.991 | 1.906 | | Li(1) 1.907/1.918/1.985/2.015 |
| | | | | | | 1.996 | 2.014 | | Li(2) 1.874/1.946/2.08/2.102/2.456 |
| | | | | | | 2.003 | 2.035 | | |
| | | | | | | 2.063 | 2.093 | | Li(3) 1.896/1.952/1.988/2.367/2.435 |
| | | | | | | 2.082 | 2.167 | | |
| | GGA | 8.669 | 12.201 | 8.746 | 90.51 | 1.879 | 1.888 | 925.17 | |
| | | | | | | 2.035 | 1.891 | | Li(1) 1.958/1.970/1.972/1.978 |
| | | | | | | 2.036 x 2 | 2.038 | | Li(2) 1.918/1.960/2.109/2.127/2.461 |
| | | | | | | 2.097 | 2.055 | | |
| | | | | | | 2.178 | 2.189 | | Li(3) 1.933/1.940/1.970/2.266/2.495 |
| | | | | | | 2.262 | 2.262 | | |
| GGA+U ($U_{\text{eff}} = 3$ eV) | 8.663 | 12.163 | 8.729 | 90.55 | 1.891 | 1.897 | 919.81 | | |
| | | | | | 2.025 | 1.898 | | Li(1) 1.962/1.964/1.973/1.984 | |
| | | | | | 2.029 | 2.026 | | Li(2) 1.925/1.948/2.122/2.128/2.448 | |
| | | | | | 2.030 | 2.046 | | | |
| | | | | | 2.082 | 2.155 | | Li(3) 1.929/1.942/1.979/2.256/2.504 | |
| | | | | | 2.134 | 2.214 | | | |
| GGA+U ($U_{\text{eff}} = 4.9$ eV) | 8.656 | 12.140 | 8.708 | 90.48 | 1.895 | 1.906 | 915.13 | | |
| | | | | | 2.011 | 1.909 | | Li(1) 1.960/1.973/1.975/1.978 | |
| | | | | | 2.018 | 2.020 | | Li(2) 1.918/1.946/2.129/2.132/2.478 | |
| | | | | | 2.025 | 2.039 | | | |
| | | | | | 2.084 | 2.122 | | Li(3) 1.939/1.947/1.975/2.371/2.399 | |
| | | | | | 2.110 | 2.174 | | | |
| $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ | exp | 8.605 | 12.038 | 8.591 | 90.60 | 1.863 | 1.873 | 890 | |
| | | | | | | 1.987 | 1.896 | | Li(1) 1.844/1.957/2.030/2.114 |
| | | | | | | 1.990 | 1.984 | | Li(2) 1.907/1.960/2.092/2.121/2.504 |
| | | | | | | 2.010 | 2.020 | | |
| | | | | | | 2.040 | 2.068 | | Li(3) 1.882/1.968/2.057/2.294/2.560 |
| | | | | | | 2.069 | 2.177 | | |
| | GGA | 8.706 | 12.122 | 8.7012 | 90.54 | 1.913 | 1.904 | 918.27 | |
| | | | | | | 1.995 | 1.945 | | Li(1) 1.957/1.966/1.981/1.989 |
| | | | | | | 2.021 | 2.014 | | Li(2) 1.929/1.952/2.153/2.188/2.484 |
| | | | | | | 2.028 | 2.033 | | |
| | | | | | | 2.064 | 2.069 | | Li(3) 1.972/1.983/1.990/2.168/2.667 |
| | | | | | | 2.078 | 2.117 | | |
| GGA+U ($U_{\text{eff}} = 3$ eV) | 8.728 | 12.203 | 8.741 | 90.65 | 1.950 | 1.938 | 931.05 | | |
| | | | | | 2.036 | 1.989 | | Li(1) 1.951/1.985/1.992/1.997 | |
| | | | | | 2.043 | 2.034 | | Li(2) 1.932/1.956/2.151/2.181/2.555 | |
| | | | | | 2.059 | 2.060 | | | |
| | | | | | 2.062 | 2.084 | | Li(3) 1.977 x 2/1.990/2.210/2.615 | |
| | | | | | 2.111 | 2.153 | | | |
| GGA+U ($U_{\text{eff}} = 4.9$ eV) | 8.773 | 12.234 | 8.769 | 90.55 | 1.967 | 1.964 | 941.23 | | |
| | | | | | 2.050 | 2.001 | | Li(1) 1.951/1.978/1.982/2.008 | |
| | | | | | 2.056 | 2.045 | | Li(2) 1.924/1.950/2.161/2.247/2.529 | |
| | | | | | 2.068 | 2.080 | | | |
| | | | | | 2.079 | 2.103 | | Li(3) 1.977/1.978/1.981/2.173/2.672 | |
| | | | | | 2.126 | 2.154 | | | |

Tableau A-2 : Paramètres de maille et distances Li-O et M-O obtenus par relaxation à l'aide des méthodes GGA et GGA+U, comparés aux valeurs expérimentales de la référence 1.

Les [Figures A-8a et A-9](#) nous montrent les densités d'état de spin polarisé total (Total DOS) obtenues avec les méthodes GGA et GGA+U pour $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ respectivement. Les DOS partielles pour les deux types de fer sont également montrées sur la [Figure A-8b](#) (nous reviendrons sur ce point en détail dans le cas de la phase au vanadium).

Pour $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, avec les deux méthodes GGA et GGA+U, nous n'observons aucune réelle séparation entre les niveaux qui possèdent un fort caractère p de l'oxygène et les niveaux qui possèdent un fort caractère t_{2g} (up) du fer. Les DOS partielles calculées pour Fe(1) et Fe(2) ([Figure A-8b](#)) sont très similaires et en accord avec la configuration de spin attendue pour des ions Fe^{3+} haut spin en sites octaédriques ($t_{2g}^3 e_g^2$), puisque le niveau de Fermi est situé au-dessus des orbitales « up » e_g pour chaque fer. L'augmentation de la valeur de U (de 0 à 4.9 eV) agrandit, comme attendu, la largeur du gap au-dessus du niveau de Fermi de 1.1 à 2.5 eV.

Pour $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, la DOS dépend fortement de la méthode de calcul : avec GGA, le niveau de Fermi se situe aux 2/3 des bandes t_{2g} up du vanadium, ce qui est en accord avec la configuration de spin attendue pour des ions V^{3+} en sites octaédriques (t_{2g}^2) ([Figure A-9](#)). Lorsque nous utilisons la méthode GGA+U, un gap apparaît autour du niveau de Fermi, séparant la bande t_{2g} en niveaux pleins et niveaux vides de part et d'autre du niveau de Fermi. L'intégration de la DOS nous montre bien que deux tiers des niveaux t_{2g} sont occupés et que un tiers est vide. Lorsque nous augmentons la valeur de U, le gap augmente de 1.6 eV pour $U = 3$ eV à 2.6 eV pour $U = 4.9$ eV. De plus, ajouter le terme U dans le calcul induit un déplacement des niveaux t_{2g} up vers les plus basses énergies, qui se confondent alors avec les niveaux à fort caractère p, pour $U = 4.9$ eV. Pour savoir quelle orbitale t_{2g} parmi les trois est déstabilisée et vide par le calcul GGA+U, nous avons calculé les DOS partielles 3d pour les deux types de vanadium par projection sur des fonctions mathématiques adaptées, en sélectionnant les axes x , y et z ([Figure A-10](#)). Dans la mesure où les octaèdres de vanadium ne sont pas réguliers, la base orthonormée (x, y, z) choisie diffère légèrement des directions V-O. Avec la méthode GGA simple, l'analyse des DOS projetées nous confirme l'équivalence relative des trois orbitales t_{2g} et le remplissage global aux 2/3. Avec la méthode GGA+U, les projections des DOS sur les orbitales d_{xy} , d_{yz} , et d_{xz} indiquent que pour V(1), le niveau vide est d_{yz} , conduisant à la configuration $(d_{xy}^1, d_{xz}^1, d_{yz}^0)$, tandis que le niveau vide pour V(2) est d_{xy} , conduisant à la configuration $(d_{yz}^1, d_{xz}^1, d_{xy}^0)$. Les orientations des axes considérés pour les deux types de vanadium sont définies sur la [Figure A-11](#).

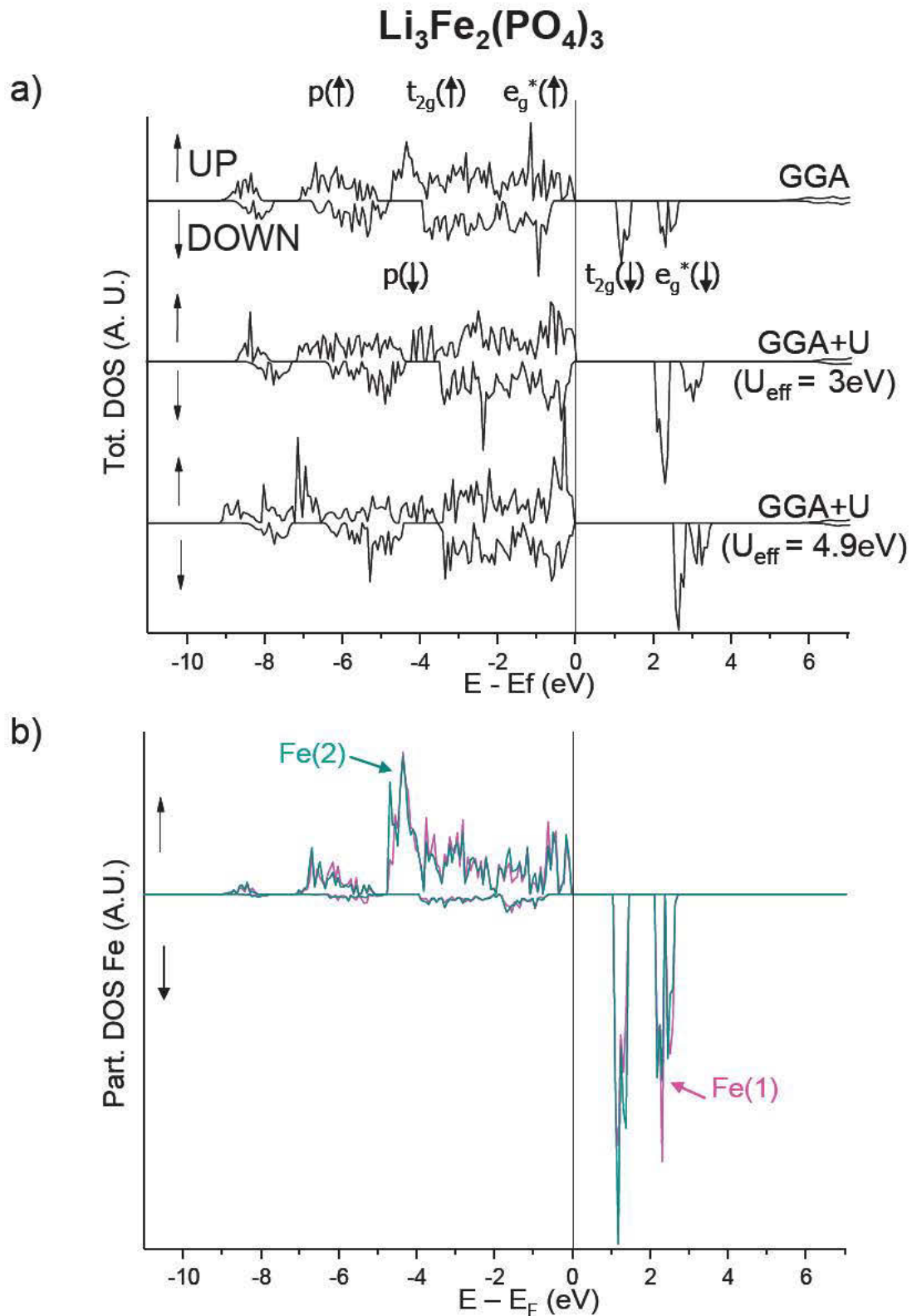


Figure A-8 : (a) DOS totales de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ obtenues grâce aux calculs GGA et GGA+U ($U = 3$ and 4.9 eV). (b) DOS partielles du Fe(1) et du Fe(2) pour $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ obtenues par les calculs GGA. Les flèches dirigées vers le haut correspondent aux « spins up » tandis que celles dirigées vers le bas correspondent aux « spins down ».

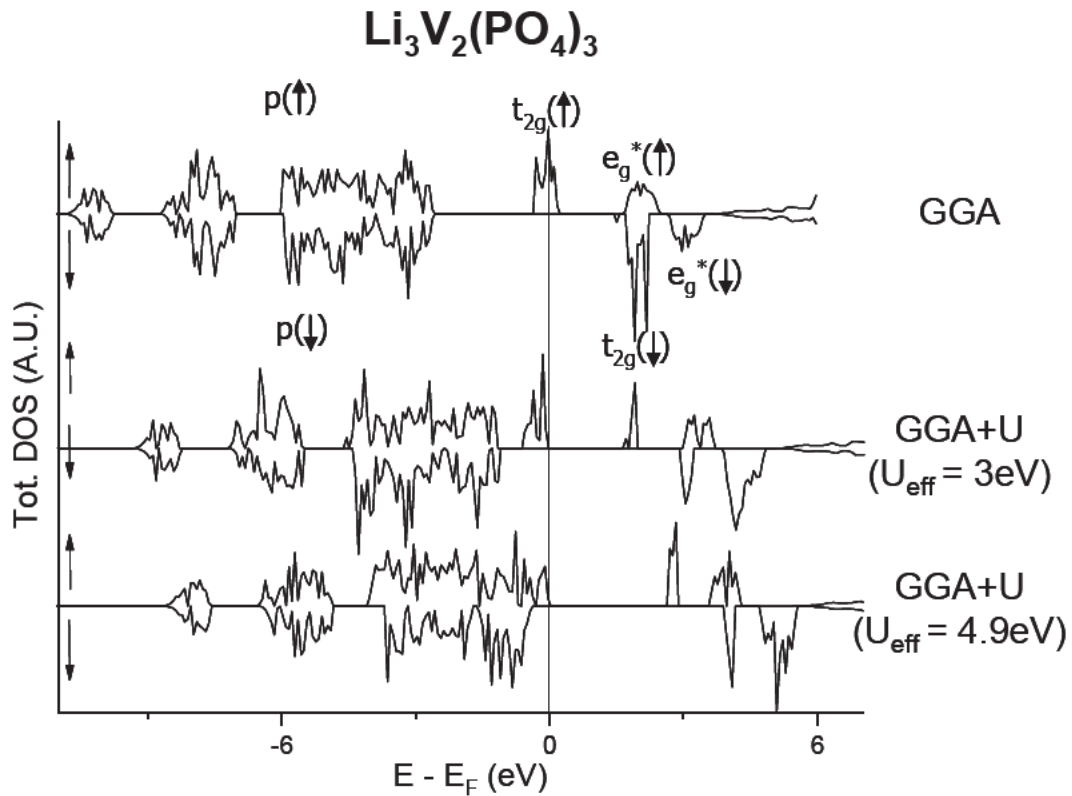


Figure A-9 : DOS Totales de $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ obtenues grâce aux calculs GGA et GGA+U ($U = 3$ and 4.9 eV).

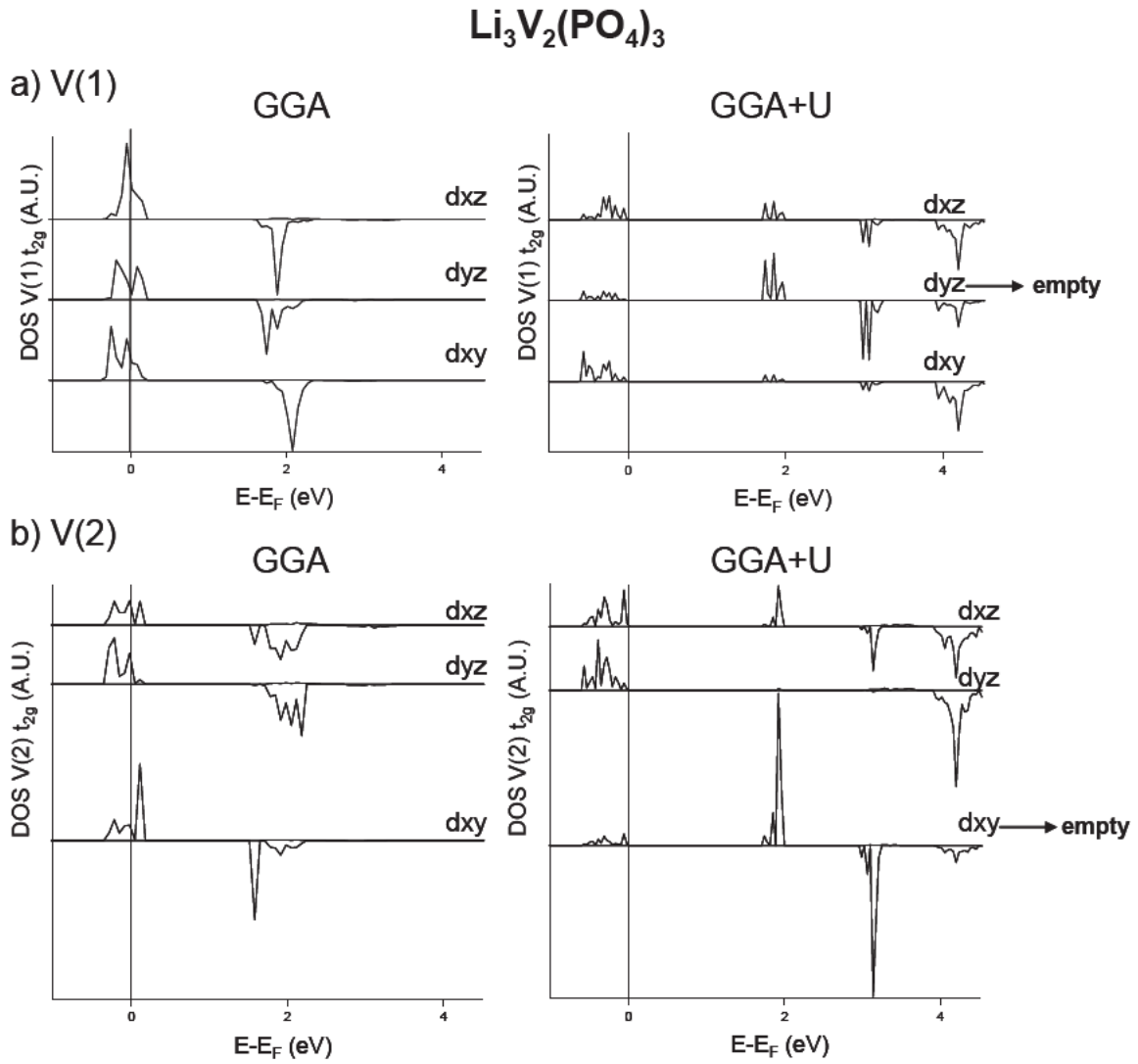


Figure A-10 : DOS partielles projetées (t_{2g}) sur les V(1) et V(2), obtenues avec les calculs GGA et GGA+U ($U = 3$ eV) pour $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

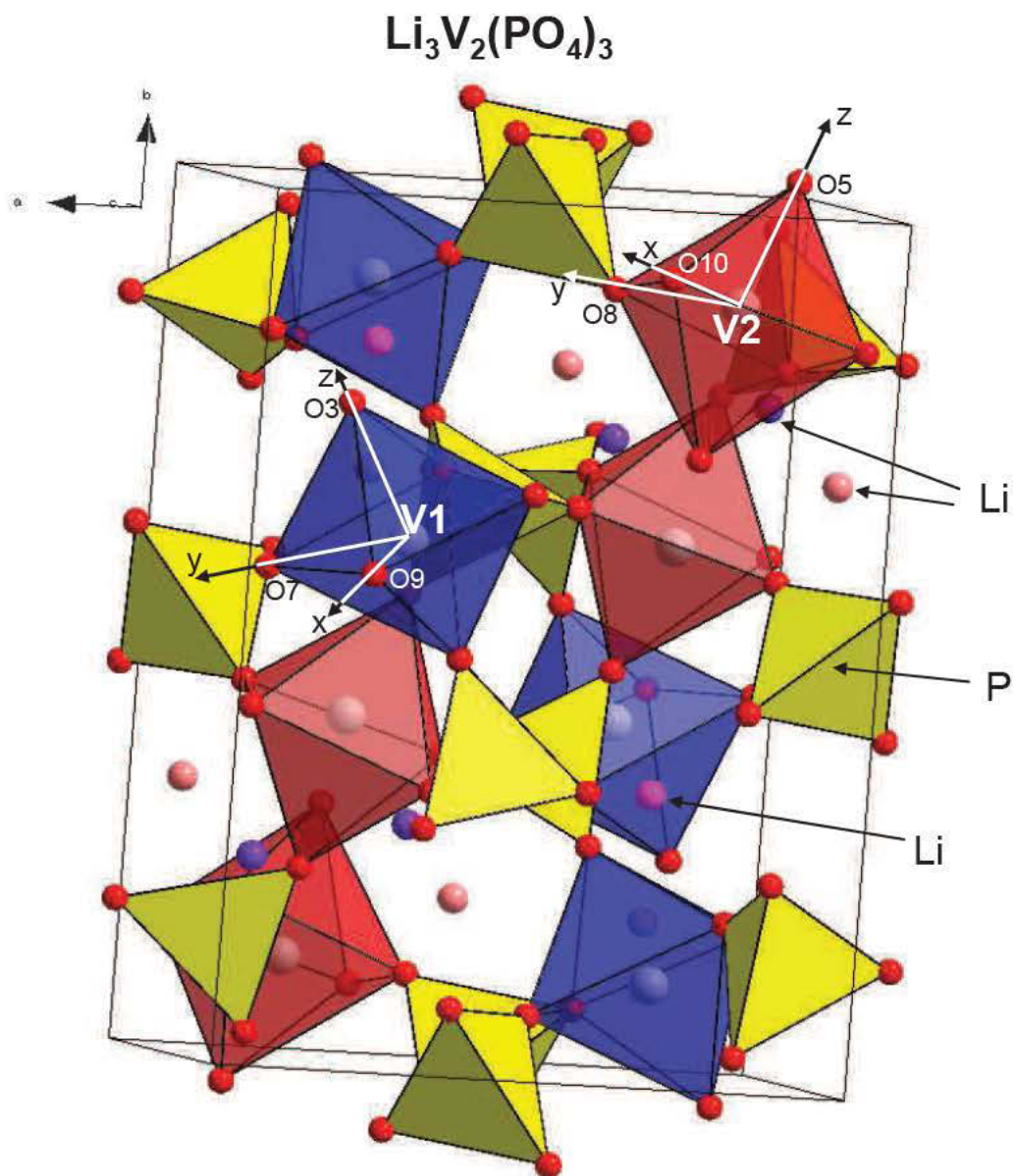


Figure A-11 : Orientations prises pour obtenir les DOS projetées sur les deux types de vanadium dans $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Dans un second temps, nous avons calculé les densités de spin (par les méthodes GGA et GGA+U) autour de chaque lithium dans $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, afin d'attribuer les signaux de RMN. Comme le champ hyperfin n'est pas directement accessible dans cette approche, le spin électronique est intégré dans des sphères autour de chaque ion lithium. Nous avons également fait varier le rayon de la sphère d'intégration, puisque la coordinence des ions lithium change d'un site à l'autre. Les [Figures A-12a et A-13a](#) montrent l'intégration de la quantité de spin ou « net spin » autour de chaque lithium en fonction du rayon de la sphère (r) utilisée pour $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Sur les [Figures A-12b et A-13b](#), les valeurs des « net spin » sont présentées pour trois rayons particuliers : $r = 0.6, 0.7, \text{ et } 0.8 \text{ \AA}$ (le rayon ionique pour un ion Li^+ situé dans un site de coordinence quatre est de 0.59 \AA et il est de 0.76 \AA pour un ion Li^+ situé dans un site de coordinence six d'après les tables de Shannon¹⁵).

Nous pouvons voir, sur les [Figures 12a&b](#), que pour $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ l'attribution ne dépend ni du rayon de la sphère d'intégration, ni de la méthode utilisée (GGA ou GGA+U). En valeur absolue, le plus grand déplacement est attendu pour le lithium qui est entouré de la plus grande quantité et donc densité de spin. Pour $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, ces calculs conduisent donc à l'attribution suivante $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li2})$, ce qui est en accord avec notre raisonnement sur la géométrie locale présenté précédemment (paragraphe A-IV-1). Nous pouvons cependant noter que les densités de spin calculées autour des lithiums Li(2) et Li(3) sont relativement proches.

Pour $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, la valeur du « net spin » calculée autour de chaque ion lithium dépend fortement de la méthode utilisée (GGA ou GGA+U) ([Figures 13a&b](#)) et, pour une même méthode, dépend également très légèrement du rayon de la sphère d'intégration. La méthode GGA donne l'attribution suivante $\delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li2}) > \delta(\text{Li1})$, alors que la méthode GGA+U donne l'attribution $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li2})$ ou $\delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li2})$, en fonction du rayon et de la valeur de U.

La forte influence de la méthode sur le résultat du calcul doit être discutée en corrélation avec les DOS partielles des ions V^{3+} . Les environnements locaux des deux types de vanadium avec les directions (x, y, z) choisies pour la projection des DOS ([Figure A-10](#)) sont montrés sur la [Figure A-14](#) (comme indiqué plus haut). Avec la méthode GGA simple, nous trouvons les trois orbitales t_{2g} équivalentes et remplies aux $2/3$; alors qu'avec la méthode GGA+U, nous trouvons les configurations de spin $(d_{xy}^1, d_{xz}^1, d_{yz}^0)$ et $(d_{yz}^1, d_{xz}^1, d_{xy}^0)$ pour V(1) et V(2) respectivement.

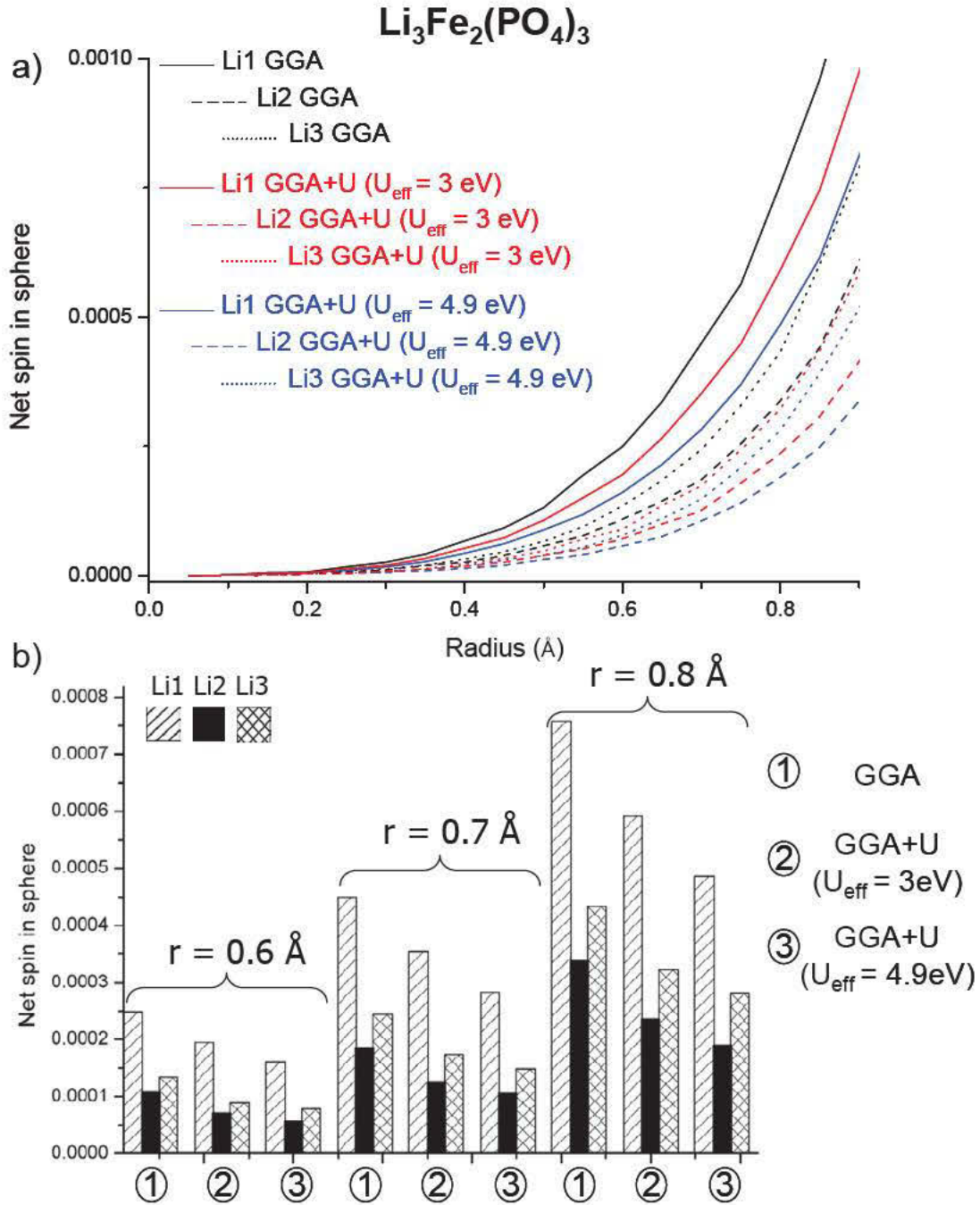


Figure A-12 : Intégration du spin électronique dans des sphères de rayon r (« net spin ») autour des trois noyaux de lithium obtenue avec les méthodes GGA et GGA+U ($U = 3$ et 4.9 eV) pour $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. (a) Courbe du « net spin » en fonction du rayon et (b) Valeurs du « net spin » pour trois rayons particuliers et pour chaque méthode.

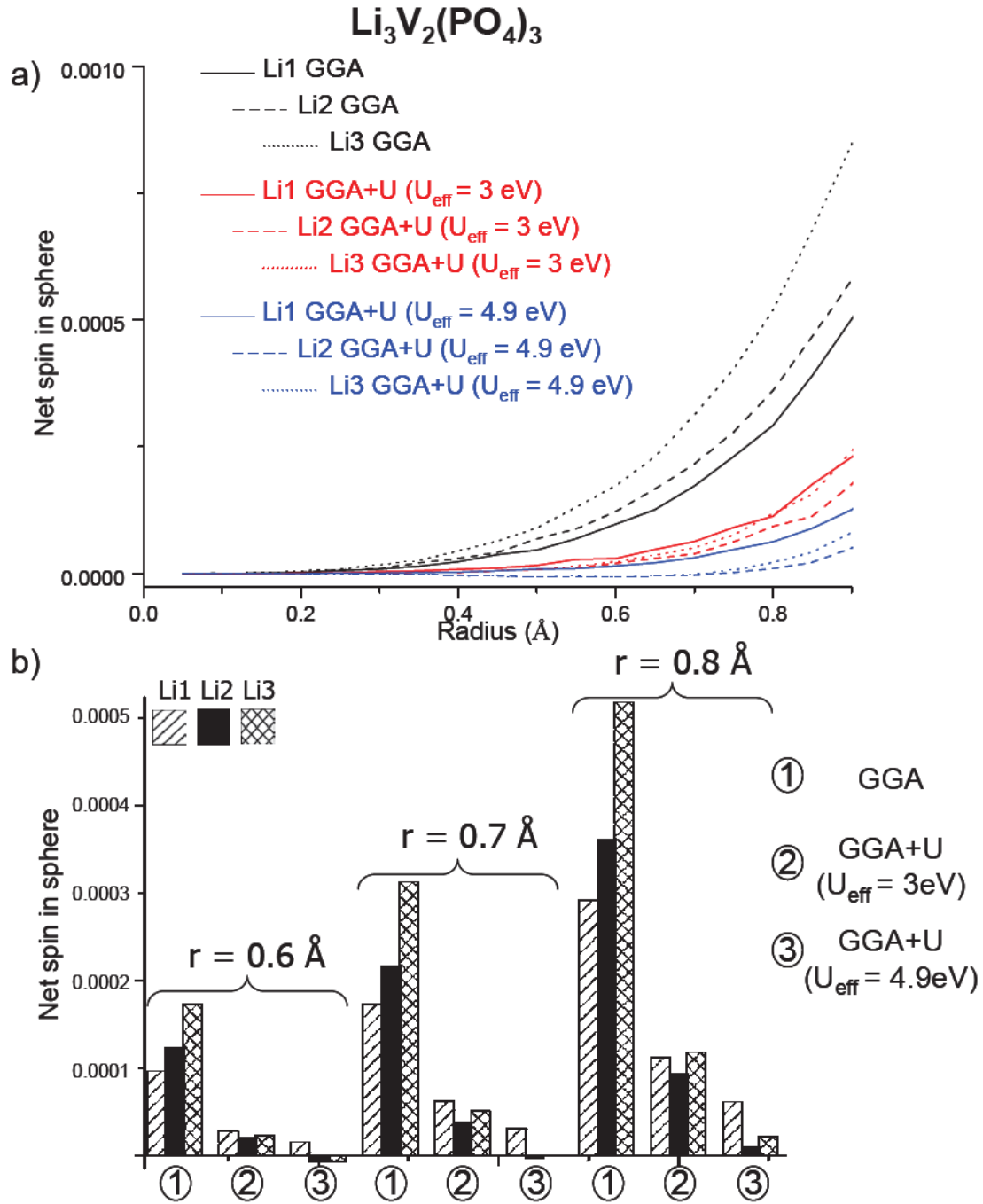


Figure A-13 : Intégration du spin électronique dans des sphères de rayon r (« net spin ») autour des trois noyaux de lithium obtenue avec les méthodes GGA et GGA+U ($U = 3$ et 4.9 eV) pour $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. (a) Courbe du « net spin » en fonction du rayon et (b) Valeurs du « net spin » pour trois rayons particuliers et pour chaque méthode.

Cela signifie donc que parmi les transferts possibles identifiés précédemment, ceux impliquant une orbitale t_{2g} dont le taux d'occupation augmente en passant de la méthode GGA à GGA+U, vont se voir renforcés, tandis que ceux impliquant l'orbitale t_{2g} , qui devient vide par la méthode GGA+U, ne seront plus opérants. Comme nous le montre la [Figure A-14](#), l'orbitale vide d_{yz} de V(1) et l'orbitale vide d_{xy} de V(2) pointent toutes deux vers Li(2). Nous pouvons donc reprendre le [Tableau A-1](#) et corriger par les mentions « transfert fort » ou « aucun transfert possible » pour les mécanismes concernés, comme nous pouvons le voir sur le [Tableau A-3](#). En particulier, Li(2), qui est lié avec M(1) (pivot O(3)-O(7)) et avec M(2) (pivot O(2)-O(12)), ne reçoit plus de transfert de spin par ce mécanisme. Cependant, les effets de V(2) vers Li(2) (connexion par la face) sont attendus plus faibles que ceux de V(1) (partage d'arête). Ces corrections nous permettent de réviser l'attribution basée sur la géométrie locale pour cette phase et de considérer Li(2) comme étant moins déplacé par rapport à notre première analyse, alors que les autres transferts de spin devraient être, a contrario, renforcés. Cela nous mène à considérer que Li(2) et Li(3) reçoivent une densité de spin environ similaire, Li(1) étant toujours le plus déplacé.

➤ Pour résumer, pour la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, notre analyse sur la géométrie locale donne l'attribution $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li2})$ pour les déplacements de RMN du ^7Li , et l'attribution donnée par les calculs avec le code VASP (indépendamment du rayon de la sphère d'intégration) est également $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li2})$.

➤ Pour $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, notre analyse de la géométrie locale (en prenant en compte les orbitales vides déterminées par les calculs DFT) nous amènent à l'attribution $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li3}) \sim \delta(\text{Li2})$. Cependant, les calculs DFT du spin transféré ne nous permettent pas pour le moment de conclure quant à l'attribution, puisque celle-ci dépend du rayon de la sphère d'intégration choisi et de la méthode utilisée.

Les paramètres de maille et positions atomiques obtenus après relaxation effectués grâce à VASP ont été ensuite utilisés avec le code WIEN2k, décrit dans la partie Généralités, et nous allons à présent présenter ces résultats.

| | | | | $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ | $\text{V}^{3+} (t_{2g}^2 e_g^0)$ | | | |
|-------|--------------|-----------------|--------|--|--|---|---|-------------------|
| | contact with | distance (Å) | type | pivot | difference between the two M-O-Li angles (deg) | dihedral angle (deg) (deviation from planar 180°) | deviation from 180° in corner sharing (deg) | expected transfer |
| Li(1) | M(1) | 3.025 | edge | $\text{O}_3\text{-O}_{11}$ | 5.1 | 4.6 | 79.8 | S+ |
| | | | corner | O_3 | | | | 79.8 |
| | corner | O_{11} | 84.0 | vvw- | | | | |
| Li(2) | M(1') | 3.020 | edge | $\text{O}_1\text{-O}_9$ | 5.8 | 22.9 | 85.8 | m+ |
| | | | corner | O_1 | | | | 80.1 |
| | corner | O_9 | 80.1 | vvw- | | | | |
| Li(2) | M(1) | 2.998 | edge | $\text{O}_3\text{-O}_7$ | 8.4 | 14.3 | 87.8 | 0 |
| | | | corner | O_3 | | | | 79.4 |
| | corner | O_7 | 79.4 | vvw- | | | | |
| | M(2) | 2.884 | edge | $\text{O}_2\text{-O}_4$ | 5.9 | 67.2 | | w+ |
| | | | edge | $\text{O}_4\text{-O}_{12}$ | 7.1 | 23.3 | | m+ |
| | | | edge | $\text{O}_2\text{-O}_{12}$ | 13 | 49.1 | | 0 |
| Li(3) | M(2) | 3.546 | corner | O_{11} | | | 101.6 | vvw- |
| | M(1) | 3.534 | corner | O_2 | | | 95.7 | vvw- |
| | M(2') | 2.774 | edge | $\text{O}_4\text{-O}_8$ | 0.8 | 26.8 | | 88.5 |
| Li(3) | M(2) | 3.546 | corner | O_{11} | | | 70.9 | vvw- |
| | | | corner | O_2 | | | 54.4 | vvw- |
| | M(1) | 2.774 | edge | $\text{O}_4\text{-O}_8$ | 13.1 | 76.7 | | m+ |
| | | | edge | $\text{O}_4\text{-O}_{12}$ | 13.9 | 70.7 | | w+ |
| | | | edge | $\text{O}_8\text{-O}_{12}$ | 13.9 | 70.7 | | w+ |
| Li(3) | M(2) | 3.546 | corner | O_4 | | | 94.2 | vvw- |
| | | | corner | O_8 | | | 93.4 | vvw- |
| | | | corner | O_{12} | | | 107.3 | vvw- |

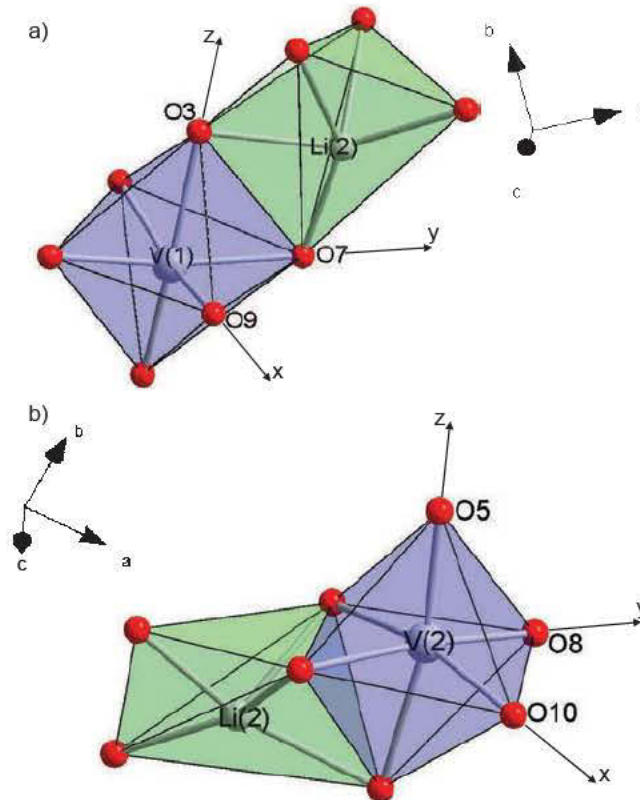
 Tableau A-3 : Révision du tableau A-I avec les nouvelles données d'orbitales t_{2g} vides.


Figure A-14 : Polyèdres de lithium entourant les deux types d'octaèdres de vanadium dans $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: (a) $\text{V}(1)$ partage une arête avec $\text{Li}(2)$, ce qui conduit à un recouvrement avec l'orbitale vide d_{yz} . $\text{V}(1)$ partage également des arêtes avec deux $\text{Li}(1)$, ainsi qu'un sommet avec un $\text{Li}(3)$ (non montrés ici pour la clarté de la figure). (b) $\text{V}(2)$ partage une face avec $\text{Li}(2)$ conduisant un recouvrement faible avec l'orbitale vide d_{xy} . $\text{V}(2)$ partage également un sommet avec un $\text{Li}(3)$ et une face avec un autre $\text{Li}(3)$ (non montrés ici pour la clarté de la figure).

IV-2-2- WIEN2k

Grâce aux calculs effectués en utilisant le code WIEN2k, nous avons directement accès à la densité de spin électronique au noyau de lithium. A la différence de VASP, cette densité est en effet prise au noyau et non pas dans une sphère autour du noyau. Le code WIEN2k nous permet de calculer cette densité de spin électronique de deux façons différentes, et le résultat est soit la densité de spin au premier point de la grille radiale (le plus proche du noyau), soit la densité de spin moyenne $\rho_{\text{HFF}}^i(0)$ dans une couronne entre ce premier point de la grille radiale et jusqu'au rayon de Thomas. Cette dernière est utilisée classiquement pour calculer le champ hyperfin HFF d'après l'équation suivante :¹⁶

$$\text{HFF}^i = \frac{8\pi_0}{3} \mu_B \frac{\rho_{\text{HFF}}^i(0)}{e} \quad (\text{A-1})$$

(où e est la charge électronique)

Les deux valeurs ont été considérées, mais dans la mesure où la différence entre les deux est négligeable (moins de 2.6%), nous utiliserons $\rho_{\text{HFF}}^i(0)$ par la suite.

La [Figure A-15](#) nous montre les densités d'état de spin total (Total DOS) obtenues avec les méthodes GGA et GGA+U pour $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ avec le code WIEN2k. Ces DOS sont tout à fait comparables à celles obtenues grâce au code VASP et les conclusions restent donc les mêmes, en particulier, pour les deux phases, l'ouverture de gap lorsque le terme U est ajouté, ainsi que des ions Fe^{3+} haut spin ($t_{2g}^3 e_g^2$) pour la phase au fer et V^{3+} ($t_{2g}^2 e_g^0$) pour la phase au vanadium. Notons que, pour la phase au vanadium, nous n'avons considéré que la valeur de 3 eV pour le terme U.

La [Figure A-16](#) montre les résultats obtenus pour les densités de spin sur les trois ions lithium avec le code WIEN2k pour les différentes méthodes de calcul (GGA et GGA+U), pour la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus avec VASP, ainsi qu'aux résultats expérimentaux. Ici, le code WIEN2k nous permet de nous affranchir du choix du rayon de la sphère d'intégration, puisque la densité de spin est bien calculée dans une sphère de la taille du noyau. Comme pour VASP, nous remarquons que l'ajout du terme U ne change pas l'attribution. En revanche, l'attribution issue des calculs WIEN2k : $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li2}) > \delta(\text{Li3})$, est différente de celle issue des calculs VASP : $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li2})$. Notons cependant ici encore, que les densités obtenues pour les atomes de lithium Li(2) et Li(3) sont proches.

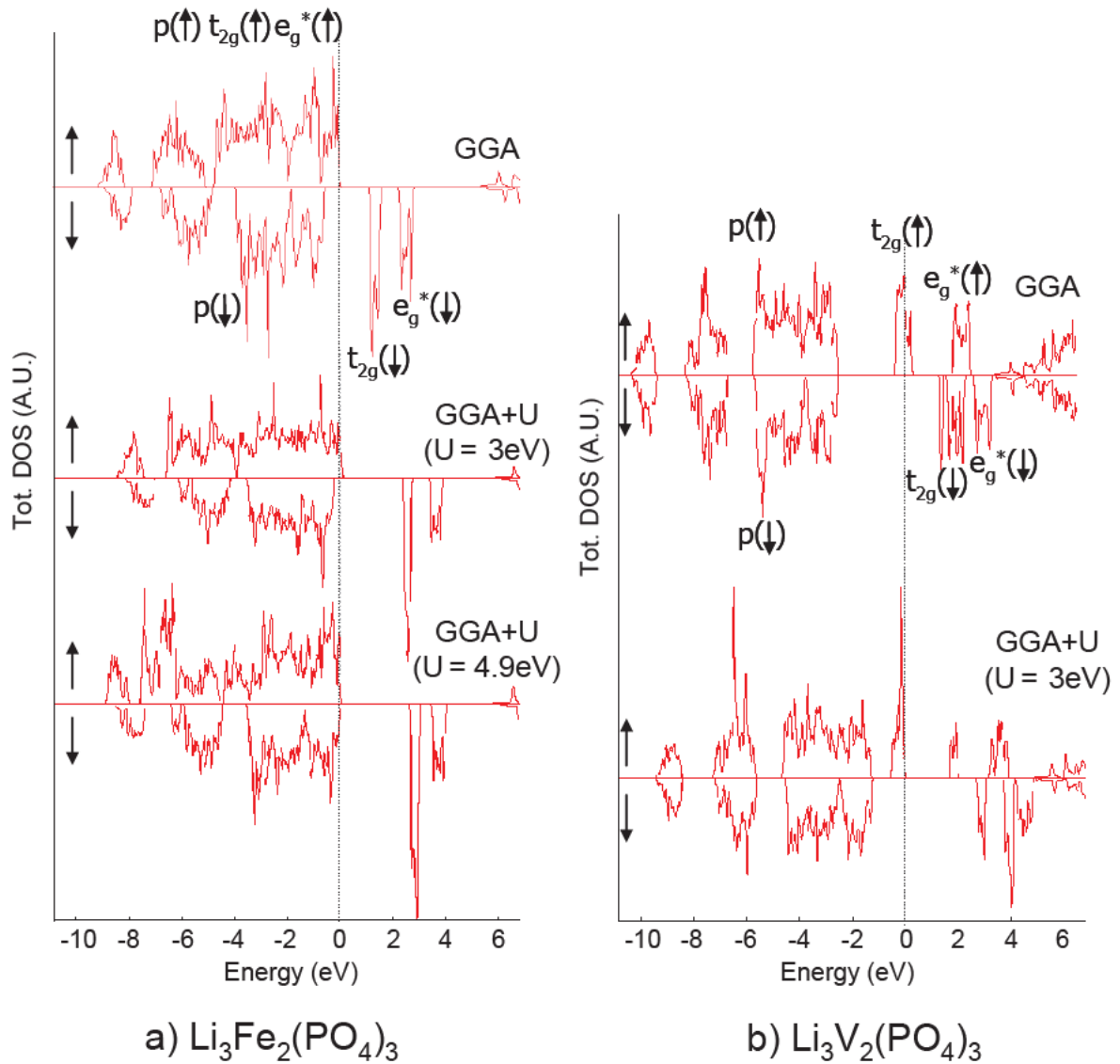


Figure A-15 : DOS Totales obtenues avec WIEN2k pour (a) $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec les méthodes GGA et GGA+U ($U = 3$ et 4.9 eV) et (b) $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ avec les méthodes GGA et GGA+U ($U = 3$ eV)

Sur la [Figure A-16](#), les rapports I/II correspondent au rapport entre la valeur la plus haute (I) et la valeur intermédiaire (II), soit du déplacement de RMN, soit de la densité de spin calculée avec WIEN2k, et les rapports I/III correspondent au rapport entre la valeur la plus haute (I) et la valeur la plus basse (III). Les termes I, II et III ne désignent donc pas les environnements de lithium, mais bien les valeurs de déplacements de RMN pour les valeurs expérimentales, et les valeurs de densité de spin électronique pour les calculs même si, dans le cas présent, I, II et III se confondent avec Li(1), Li(2) et Li(3) pour les calculs. Ces rapports I/II et I/III sont donc donnés pour les résultats des calculs et comparés aux rapports des résultats expérimentaux. Nous pouvons observer que les rapports obtenus par les calculs sont différents et plus bas que les valeurs expérimentales.

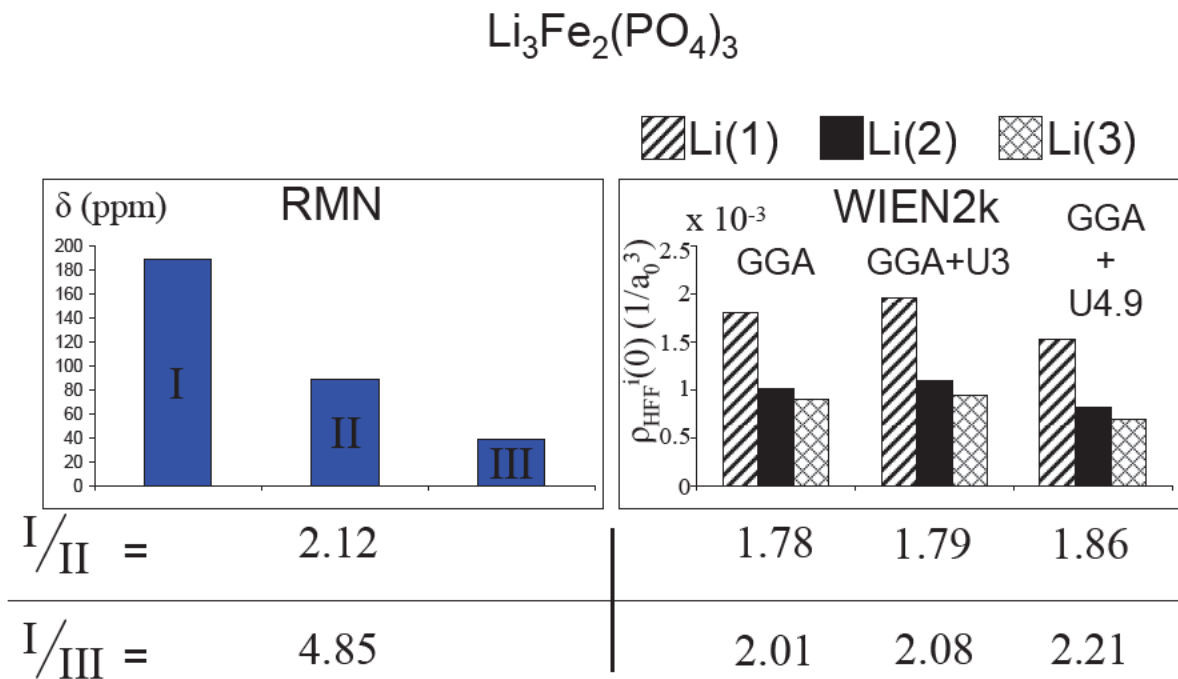


Figure A-16 : Comparaison entre les résultats de RMN expérimentaux (gauche) et les densités de spin obtenues avec WIEN2k pour chaque lithium (droite), et avec les méthodes GGA et GGA+U ($U = 3$ et 4.9 eV), pour la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

La [Figure A-17](#) montre les résultats obtenus pour les densités de spin sur les trois ions lithium avec le code WIEN2k pour les différentes méthodes de calcul (GGA et GGA+U), et pour la phase $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Ces résultats sont, ici aussi, comparés aux résultats expérimentaux. Le problème du rayon de la sphère d'intégration est évidemment évité à nouveau grâce au

code WIEN2k. De plus, le passage de GGA à GGA+U, avec WIEN2k, ne change pas l'attribution, contrairement à ce que nous avons observé avec VASP. Les rapports I/II et I/III sont également donnés dans la Figure A-17 et ils sont, avec la méthode GGA, relativement proches des rapports expérimentaux, tandis qu'ils sont très éloignés de ces derniers lorsque la méthode GGA+U est utilisée. L'attribution donnée grâce au code WIEN2k est donc : $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li2})$.

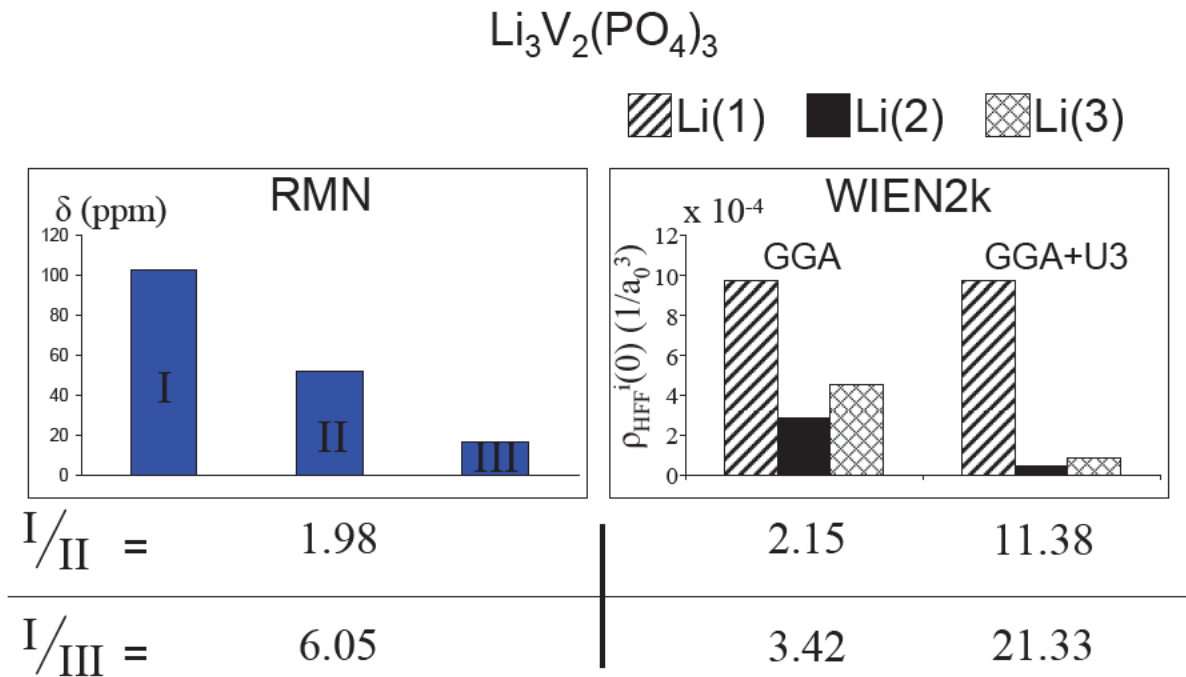


Figure A-17 : Comparaison entre les résultats de RMN expérimentaux (gauche) et les densités de spin obtenues avec WIEN2k pour chaque lithium (droite), et avec les méthodes GGA et GGA+U ($U = 3 \text{ eV}$), pour la phase $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Nous pouvons enfin utiliser les densités de spin électronique $\rho_{\text{HFF}}^i(0)$ aux noyaux que nous venons d'obtenir grâce aux calculs effectués avec le code WIEN2k afin de calculer les déplacements de RMN théoriques (en fonction de la méthode utilisée) présentés dans le Tableau A-4. Nous avons effectué les calculs grâce à deux approches. La première est celle de Mali et al.¹⁷ qui considère un magnétisme de type simple Curie et dont l'équation a été donnée dans l'introduction générale (I-6). En revanche, ces auteurs ont utilisé la constante de couplage hyperfin pour calculer le déplacement de RMN. Ayant accès directement à la

densité de spin au noyau (présentée précédemment), nous avons introduit dans l'équation (I-6) l'expression de la constante de Fermi A^i donnée également en introduction générale (équation (I-3)). Nous avons donc utilisé l'équation résultante suivante pour nos calculs :

$$\delta^i = \frac{\mu_0 g_e^2 \mu_B^2 (S+1)}{9kT} \rho^i(0) \quad (\text{A-1})$$

La deuxième approche est l'utilisation de la susceptibilité magnétique expérimentale pour calculer le déplacement de RMN, grâce à l'équation suivante (donnée également dans l'introduction générale) :

$$\delta^i_{iso} = \frac{1}{3S} \rho^i(0) \chi_M \quad (\text{I-4})$$

Nous pouvons trouver dans la littérature les comportements magnétiques des deux matériaux présentés par Goni et al.¹⁸ pour la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et Cahill et al.¹⁹ pour la phase $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Pour la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Goni et al. donnent les valeurs du paramètre de Weiss ($\theta = -55$ K) et du moment effectif ($\mu_{\text{eff}} = 5.4 \mu_B$). Ce dernier nous permet de calculer la constante de Curie ($C = 3.644 \text{ emu.K.mol}^{-1}$). Nous pouvons donc calculer la susceptibilité magnétique à la température de l'expérience de RMN, en supposant un magnétisme de type Curie-Weiss ($\chi = C / (T-\theta)$). En revanche, ni la constante de Curie, ni le moment effectif ne sont donnés par Cahill et al. pour la phase $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Seule la variation de la susceptibilité magnétique expérimentale en fonction de la température jusqu'à 300 K, ainsi que la valeur du paramètre de Weiss ($\theta = -37$ K) sont fournis. Comme nous voulons la susceptibilité magnétique pour une température plus élevée, nous avons utilisé la valeur fournie à 300 K et le paramètre de Weiss afin d'en extraire (en considérant un magnétisme de type Curie-Weiss) la valeur de la constante de Curie ($C = 1.011 \text{ emu.K.mol}^{-1}$) et de calculer ainsi la susceptibilité à la température de l'expérience de RMN. Pour faire l'estimation de la température dans le rotor servant à l'expérience de RMN, un échantillon de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sous forme de poudre et un processus de calibration décrit dans la littérature²⁰ ont été utilisés (il y a un gradient de température plutôt large d'environ 20 K, mais 320 K correspond à la plus grande partie du signal). Dans nos conditions expérimentales, la température de l'échantillon dans un rotor tournant à 30 kHz a ainsi été estimée être égale à 320 K. Les résultats obtenus grâce à ces calculs (Tableau A-4) sont comparés aux valeurs expérimentales du déplacement de RMN pour chaque composé.

Dans ce Tableau A-4, pour la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, les déplacements de RMN calculés pour chaque lithium en prenant en compte la susceptibilité magnétique du matériau sont plus proches des données expérimentales que ceux calculés avec la même approche que Mali et al.,

en considérant un magnétisme de type simple Curie. Pour la phase $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, il est plus difficile de conclure sur l'efficacité de la méthode de calcul, puisque le déplacement de RMN du lithium Li(1) est apparemment plus proche de la valeur expérimentale en supposant un comportement magnétique simple Curie, tandis que les deux autres types de lithium sont a priori mieux approximés lorsque la valeur de la susceptibilité magnétique est prise en compte ainsi qu'en utilisant la méthode GGA+U.

| | Experimental δ (ppm) | | Nucleus | δ (ppm) Assuming Curie law | δ (ppm) With experimental Susceptibility |
|---|--------------------------------|----------|---------|---|--|
| $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ | 189 89 39 | GGA | Li(1) | 421.8 | 327.8 |
| | | | Li(2) | 237.3 | 184.4 |
| | | | Li(3) | 209.6 | 162.9 |
| | | GGA+U3 | Li(1) | 458.5 | 356.4 |
| | | | Li(2) | 256.1 | 199.1 |
| | | | Li(3) | 218 | 169.4 |
| | | GGA+U4.9 | Li(1) | 358.2 | 278.4 |
| | | | Li(2) | 193 | 150 |
| | | | Li(3) | 162.1 | 126 |
| $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ | 103 52 17 | GGA | Li(1) | 152.3 | 129.3 |
| | | | Li(2) | 44.5 | 37.8 |
| | | | Li(3) | 70.8 | 60.1 |
| | | GGA+U3 | Li(1) | 152.8 | 129.8 |
| | | | Li(2) | 7.16 | 6.1 |
| | | | Li(3) | 13.4 | 11.4 |

Tableau A-4 : Valeurs calculées du déplacement de RMN obtenues d'après les valeurs des densités de spin calculées avec le code WIEN2k ($\rho_{\text{HFF}}^i(0)$) pour les deux matériaux. Les calculs ont été effectués à 320 K en supposant une loi de Curie ou en incluant la susceptibilité expérimentale^{18, 19} et avec les approximations GGA et GGA+U ($U = 3$ et 4.9 eV pour $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $U = 3$ eV pour $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$).

Pour la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, le calcul du déplacement de RMN a également été effectué récemment par Kim et al.²¹ La méthode de calcul utilisée dans cette étude a été présentée en introduction générale. Les auteurs utilisent, rappelons-le, le code de calcul LCAO nommé CRYSTAL06 avec des fonctionnelles d'échange-corrélation hybrides B3LYP. Ils ont donné plusieurs résultats, en fonction de la base utilisée pour le calcul, et ces résultats

sont proches de ceux que nous venons de présenter. Pour cette phase, quelle que soit la base utilisée, ils proposent la même attribution des sites de lithium que celle que nous venons de présenter grâce aux calculs effectués avec le code WIEN2k.

V- Conclusion

Le [Tableau A-5](#) résume les résultats obtenus par les différentes méthodes de calculs et par l'analyse des géométries locales.

En tout état de cause, pour la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, d'après nos études, le signal du lithium Li(1) est attendu le plus déplacé en accord avec les calculs effectués par Kim et al.²¹ et en désaccord avec l'attribution proposée par Davis et al.⁸ En revanche, pour les environnements de lithium Li(2) et Li(3), les valeurs trouvées sont très proches, et ici encore, l'attribution est en accord avec celle proposée d'après les calculs de Kim et al.²¹

Pour la phase au vanadium, nous avons la même différence avec Cahill et al.⁴ que pour la phase au fer (position de l'environnement de lithium Li(1)) mais il n'existe à ce jour pas d'autres calculs que le nôtre.

| | Raisonnement | VASP | WIEN2k | Littérature |
|---|---|---|--|--|
| $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ | $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li2})$ | $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li2})$ | $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li2}) > \delta(\text{Li3})$ | Davis et al. : $\delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li2})$ Kim et al. : $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li2}) > \delta(\text{Li3})$ |
| $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ | $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li3}) \sim \delta(\text{Li2})$ | <ul style="list-style-type: none"> • GGA (pour tout r): $\delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li2})$ • GGA+U3 $r=0.6/0.7\text{Å}$ $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li2})$ • GGA+U4.9 (pour tout r) $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li2})$ | $\delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li2})$ | Cahill et al. : $\delta(\text{Li3}) > \delta(\text{Li1}) > \delta(\text{Li2})$ |

Tableau A-5 : Récapitulatif des différentes attributions obtenues par les différentes méthodes (calculs et raisonnement) et comparées avec la littérature.

➤ Cependant, les deux études de Davis et al.⁸ (phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$) et de Cahill et al.⁴ ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) sont chacune confortées par des expériences 2D d'échange de RMN du Li.

Un papier très récent de Cabana et al. présente une étude sur la mobilité des ions lithium dans la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.²² Sur la base d'expériences de RMN du ^7Li à différentes températures, les auteurs montrent la diffusion s'effectuant dans cette structure. Ils se basent sur les travaux de Kim et al.,²¹ et leurs conclusions confirment l'attribution des différents environnements de lithium donnée par Kim et al., qui correspond à celle que nous avons proposée grâce aux calculs effectués avec le code WIEN2k. Cabana et al. réfutent donc l'attribution donnée par Davis et al.⁸. Qui plus est, leurs conclusions sur la mobilité des ions lithium dans la structure est en accord avec l'étude des facteurs d'agitation thermique effectuée par Patoux et al.¹ (ions lithium Li(2) et Li(3) plus mobiles). Cependant, une incertitude réside dans la dénomination des sites de lithium prise par Kim et al. et Cabana et al. bien que tout porte à croire qu'elle soit la même que celle que nous avons considérée (c'est-à-dire celle de Patoux et al.¹).

➤ Même si nous obtenons une information telle que la quantité de spin transférée sur le noyau sondé, en l'occurrence le lithium dans notre cas, nous n'avons pas plus d'information quant aux mécanismes par lesquels la densité de spin est transmise du métal de transition vers le lithium, ce que nous pouvons corrélérer à la nature même de la liaison chimique dans ces composés. La méthode qui nous permettrait de visualiser ces mécanismes est l'obtention de cartes de densité de spin à partir des calculs DFT. Elles n'ont pas été tracées pour ce système puisque les résultats des calculs sont particulièrement complexes. En revanche, nous verrons dans la suite de ce manuscrit, qu'il a été possible d'en tracer pour d'autres systèmes et qu'elles s'avèrent très utiles pour la compréhension des mécanismes.

➤ Cependant, sur la base des connaissances déjà acquises dans le groupe sur les mécanismes de transfert de spin possibles (appelés transferts par délocalisation et polarisation), l'analyse locale des recouvrements envisageables des orbitales t_{2g} et e_g avec le lithium (éventuellement via l'oxygène) a pu être faite pour la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, en dépit de l'arrangement local plutôt complexe des métaux de transition autour des différents types de lithium. Il est de plus très clair, d'après ce travail, que dans des cas complexes comme $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, cette méthode est valide uniquement quand la configuration électronique exacte du métal de transition est connue. Plus précisément, l'occupation de chacune des orbitales dans l'environnement de chaque lithium doit être déterminée. Ceci est rendu réalisable grâce

aux calculs ab initio en analysant finement les DOS projetées sur chacune des orbitales des différents métaux de transition (code VASP).

➤ L'origine des différentes attributions issues des calculs (VASP et WIEN2k) pour la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ n'est pas encore comprise. La nature des méthodes est différente pour les deux (pseudopotentiels ou tous électrons), et la taille d'intégration considérée dans VASP est le problème central. Cette question est en cours d'étude actuellement (en particulier test de différentes tailles de sphères d'intégration avec WIEN2k) dans le cadre de l'ANR LoCharATMO en coopération avec l'IMN (Nantes).

➤ Des calculs utilisant des fonctionnelles hybrides dans l'approche de la DFT sont utiles pour trancher sur l'attribution des environnements de lithium. En effet, cette approche introduite par Axel Becke en 1993,²³ consiste en une combinaison de la théorie Hartree-Fock et de la DFT et permettrait de mieux comprendre la liaison moléculaire. Kim et al., rappelons-le, ont effectué des calculs en utilisant des fonctionnelles hybrides, avec le code CRYSTAL06. Cependant, lorsque des fonctionnelles hybrides sont utilisées dans ce code, elles sont appliquées à tous les atomes. Avec le code WIEN2k, en revanche, il est possible de cibler leur application à certains types d'atome et de faire des tests afin d'optimiser le résultat. Ce travail, actuellement en cours, est réalisé ici encore dans le cadre de l'ANR LoCharATMO à l'IMN.

Références :

1. S. Patoux, C. Wurm, M. Morcrette, G. Rousse, C. Masquelier, *J. Power Sources* 119-121 (2003), 278-284.
2. G. Rousse, J. Rodriguez-Carvajal, C. Wurm, C. Masquelier, *Chem. Mater.* 13 (2001), 12, 4527-4536.
3. L.S. Cahill, C.W. Kirby, G.R. Goward, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), 6, 2215-2221.
4. L.S. Cahill, R.P. Chapman, J.F. Britten, G.R. Goward, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), 14, 7171-7177.
5. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), 4, 1188-1194.
6. C. Masquelier, A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 135 (1998), 2, 228-234.
7. J. Gaubicher, C. Wurm, G. Goward, C. Masquelier, L. Nazar, *Chem. Mater.* 12 (2000), 11, 3240-3242.
8. L.J.M. Davis, I. Heinmaa, G.R. Goward, *Chem. Mater.* 22 (2010), 3, 769-775.
9. D. Carlier, M. Ménétrier, C.P. Grey, C. Delmas, G. Ceder, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 67 (2003), 17, 1741031-17410314.
10. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Res. Chem.* 40 (2002), 1, 70-76.
11. C. Chazel, M. Ménétrier, D. Carlier, L. Croguennec, C. Delmas, *Chem. Mater.* 19 (2007), 17, 4166-4173.
12. G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996), 1, 15-50.
13. K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002), 1-2, 71-76.
14. F. Zhou, M. Cococcioni, C.A. Marianetti, D. Morgan, G. Ceder, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 70 (2004), 23, 1-8.
15. R.D. Shannon, *Acta Cryst. Sec. A* 32 (1976), SEP1, 751-767.
16. P. Novak http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/
17. G. Mali, A. Meden, R. Dominko, *Chem. Commun.* 46 (2010), 19, 3306-3308.
18. A. Goni, L. Lezama, N.O. Moreno, L. Fournès, R. Olazcuaga, G.E. Barberis, T. Rojo, *Chem. Mater.* 12 (2000), 1, 62-66.
19. L.S. Cahill, R.P. Chapman, C.W. Kirby, G.R. Goward, *Appl. Magn. Reson.* 32 (2007), 4, 565-581.
20. C. Chazel, M. Ménétrier, L. Croguennec, C. Delmas, *Magn. Res. Chem.* 43 (2005), 10, 849-857.
21. J. Kim, D.S. Middlemiss, N.A. Chernova, B.Y.X. Zhu, C. Masquelier, C.P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010), 47, 16825-16840.
22. J. Cabana, J. Shirakawa, M. Nakayama, M. Wakihara, C.P. Grey, *J. Mater. Chem.* 21 (2011), 27, 10012-10020.
23. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993), 2, 1372-1377.

PARTIE B :

Etude des phases

$\text{LiMPO}_4 \cdot \text{OH}$

($M = \text{Fe}, \text{Mn}$)

$\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$)

Partie B : Etude des phases $\text{LiMPO}_4\cdot\text{OH}$ ($M=\text{Fe}, \text{Mn}$) et $\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$)

I- Introduction

Comme nous l'avons mentionné en introduction générale, les phases $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ (qui correspond au minéral Tavorite) et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ont fait l'objet de la thèse de Nicolas Marx en 2010.¹⁻³ $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ a été obtenue par échange ionique H^+/Li^+ à partir de $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ (synthèse que l'on décrira par la suite). Ces phases ont été étudiées structurellement par diffraction des rayons X et diffraction des neutrons afin de localiser les atomes d'hydrogène, et elles ont de plus été testées comme matériaux d'électrode pour batterie Li-ion.³ La phase $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ est décrite par une maille triclinique $P-1$, tandis que la phase $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ est décrite par une maille monoclinique $C2/c$. La phase $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$, présentée sur la [Figure B-I-1a](#), possède deux positions pour le fer tandis qu'une seule position est observée dans $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ([Figure B-I-1b](#)).^{1, 2} Les atomes de lithium de la phase $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ sont situés dans les tunnels le long de l'axe c et occupent un site unique. Les atomes de phosphore, dans les deux structures, occupent également un seul site. Les deux atomes d'hydrogène présents dans $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ainsi que celui présent dans $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ sont reliés aux atomes d'oxygène pontants entre deux octaèdres adjacents FeO_6 dans les chaînes. De plus, dans $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, ils induisent un fort affaiblissement de la liaison antagoniste O-Fe, conduisant à une forte distorsion des octaèdres FeO_6 , par rapport à ceux de $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$.

La littérature montre que les phases $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ possèdent les mêmes structures que les phases au fer précédemment décrites.⁴⁻⁹ De même, la structure de $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ est similaire à celle de $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.^{10, 11}

L'étude par RMN des phases au fer a d'abord débuté par une simple vérification du nombre de sites de lithium, de phosphore et de proton, ainsi qu'une éventuelle mise en évidence de défauts ou encore d'atomes de lithium résiduels dans $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ dus à un échange incomplet. Nous verrons donc par la suite que malgré la grande similitude entre les deux matériaux (structures similaires, ions Fe^{3+} en configuration électronique Haut Spin dans

les deux cas), les spectres de RMN obtenus sont très différents, ce qui a éveillé notre curiosité.

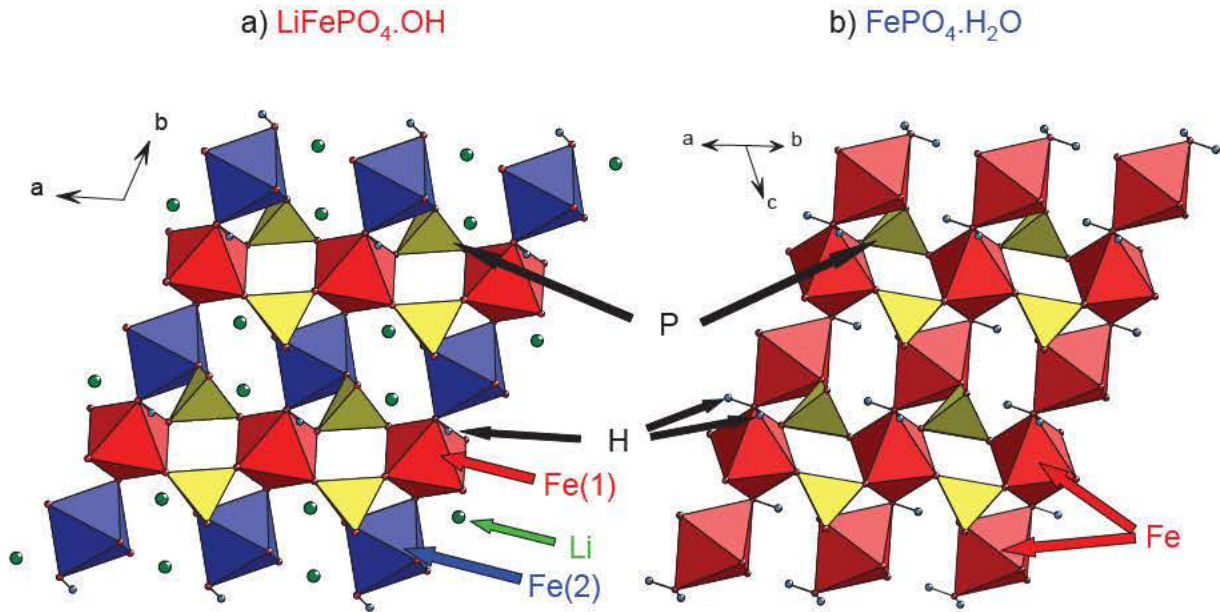


Figure B-I-1 : Structures de a) $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$ ¹ et b) $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²

Comme nous en avons discuté en introduction générale, plusieurs groupes de recherche s'intéressent actuellement à reproduire les déplacements de RMN (de contact) des matériaux paramagnétiques.^{12, 13} Ces matériaux sont donc d'excellents sujets d'étude dans ce contexte mais, pour vérifier la précision de notre approche, il faut la tester sur une série de matériaux. Nous avons donc entrepris cette étude pour les phases au fer (Fe^{3+} , $3d^5$), au manganèse (Mn^{3+} , $3d^4$) et à la phase $\text{VPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (V^{3+} , $3d^2$).

Comme décrit dans l'introduction générale, tous ces matériaux paramagnétiques donnent lieu à des spectres de RMN gouvernés par les interactions entre spin nucléaire et électronique. Nous pouvons rappeler ici que le déplacement de RMN de contact de Fermi peut être relié à la susceptibilité magnétique χ_M (ramenée à une mole d'ion magnétique) comme dans l'équation (B-1) ci-dessous :¹⁴

$$\delta_{iso}^i = \frac{1}{3S} \rho^i(0) \chi_M \quad (\text{B-1})$$

avec S , le nombre quantique de spin et $\rho^i(0)$, la densité de spin électronique au noyau i .

Dans cette partie, nous allons donc commencer par présenter les propriétés magnétiques ainsi que la caractérisation par RMN du ^7Li , du ^{31}P et du ^1H des systèmes

étudiés. Nous appliquerons ensuite la méthode des pseudopotentiels (développée dans le groupe et présentée dans la partie Généralités) pour estimer les densités de spin électronique **autour du noyau** à 0 K grâce à VASP,¹⁵ que l'on comparera aux valeurs de densité **au noyau** à 0 K obtenues grâce au code WIEN2k (méthode FP-LAPW)¹⁶ avec les approximations GGA et GGA+U (décrites dans la partie Généralités). Nous en déduirons ensuite les déplacements de RMN (à la température de l'expérience) en utilisant la susceptibilité magnétique expérimentale et discuterons des résultats en comparant avec l'expérience. Dans un second temps, nous tenterons d'expliquer les mécanismes de transferts de spin électronique grâce aux calculs et à l'obtention de cartes de densités de spin à partir de ces calculs.

II- Résultats et calculs

II-1- Phases $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}/\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

II-1-1- Synthèse des matériaux

La phase $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ a été obtenue par synthèse hydrothermale¹⁷ par Nicolas Marx au cours de sa thèse. $\text{FePO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (97%, Fluka) et $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (97%, Fluka) ont été utilisés comme précurseurs. Ils ont été mélangés avec un rapport molaire de 1:4 dans l'eau dans un réacteur Parr de 600 mL à 170°C et pendant 24 h. La poudre jaune-vert obtenue a été séchée à 80°C pendant une nuit.

$\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, a également été synthétisée par Nicolas Marx et a été obtenue à partir de $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ grâce à un échange Li^+/H^+ comme cela est décrit dans la référence 2. Une poudre de $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ en suspension a été préparée dans l'eau et maintenue à une température modérée (~ 60°C), avec un excès ($\text{H}^+/\text{Li}^+ \sim 4$) d'acide nitrique (65%), pendant une semaine. Après filtration et séchage pendant une nuit à 80°C, un solide gris-vert clair a été obtenu : la phase $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ pure. De plus, cet échange est totalement réversible.

II-1-2- Magnétisme

Nous avons effectué des mesures de susceptibilité magnétique statique sur les deux matériaux ($\chi(T) = M(T)/H$ ($H = 1 \text{ T}$)) entre 5 et 350 K avec un magnétomètre à SQUID (Quantum Design). L'expérience de « zero field cooled » a été réalisée en refroidissant à champ nul l'échantillon jusqu'à 5 K et en le chauffant ensuite en imposant le champ. La

contribution diamagnétique a été corrigée en utilisant les valeurs atomiques données par Bain et al.,¹⁸ et nous obtenons alors uniquement la contribution paramagnétique de la susceptibilité, χ_M .

Sur la [Figure B-II-1](#), nous pouvons voir l'évolution de l'inverse de la susceptibilité molaire en fonction de la température, enregistrée sous un champ magnétique de 1 T, pour les deux matériaux $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Ces courbes montrent l'apparition d'interactions antiferromagnétiques à basse température pour les deux composés bien que la transition vers un régime paramagnétique soit plutôt complexe comme le mentionnent déjà Pizzaro et al. dans le cas de $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$.¹⁹ Il est clair que ce composé n'adopte toujours pas, au-delà de 350 K, un comportement de type Curie-Weiss. Une mesure de la susceptibilité magnétique à plus haute température a en effet été effectuée (de 305 à 700 K) mais un comportement de type Curie-Weiss n'a toujours pas été observé (la phase est stable jusqu'à 753 K). Cependant, l'utilisation d'un appareillage différent ne nous a malheureusement pas permis de « raccorder » les deux courbes. De ce fait aucune constante de Curie n'a pu être déterminée pour ce matériau.

En ce qui concerne $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, un paramagnétisme de type Curie-Weiss apparaît au-delà de 180 K, induisant une constante de Curie d'environ $2.7 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, beaucoup plus basse que la valeur théorique pour un ion Fe^{3+} haut spin en configuration octaédrique ($C_{\text{theo.}} = [n(n+2)/8]\cdot n_{\text{Fe}^{3+}}$, avec $n=5$ qui donne $4.4 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$), mais cependant beaucoup plus forte que $1.9 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, la valeur théorique pour une configuration de spin intermédiaire hypothétique qui pourrait résulter de l'élongation des octaèdres FeO_6 ($[d_{xz}d_{yz}]^3 d_{xy}^1 d_{z^2}^1$; $n=3$). Nous pouvons ajouter que cette phase commence à se décomposer avant 400 K,³ c'est pourquoi l'extension des mesures magnétiques à plus haute température (qui requiert, comme déjà mentionné plus haut, un dispositif expérimental différent) n'a pas été tentée.

Pour les deux matériaux, si nous considérons le caractère unidimensionnel des chaînes FeO_6 , un comportement magnétique plus complexe peut être attendu et il serait intéressant de l'étudier en détail, bien que cela ne soit pas l'objectif dans ce contexte. Cependant, nous avons conclu, grâce à cette caractérisation magnétique, que ces deux matériaux possèdent des ions Fe^{3+} haut spin, comme cela avait déjà été suggéré par la caractérisation Mössbauer.^{1, 3} L'information importante est que le comportement magnétique complexe rend difficile, en particulier pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$, le calcul de la susceptibilité, ou même la modélisation suivant une loi de type Curie-Weiss, à la température de l'expérience de RMN.

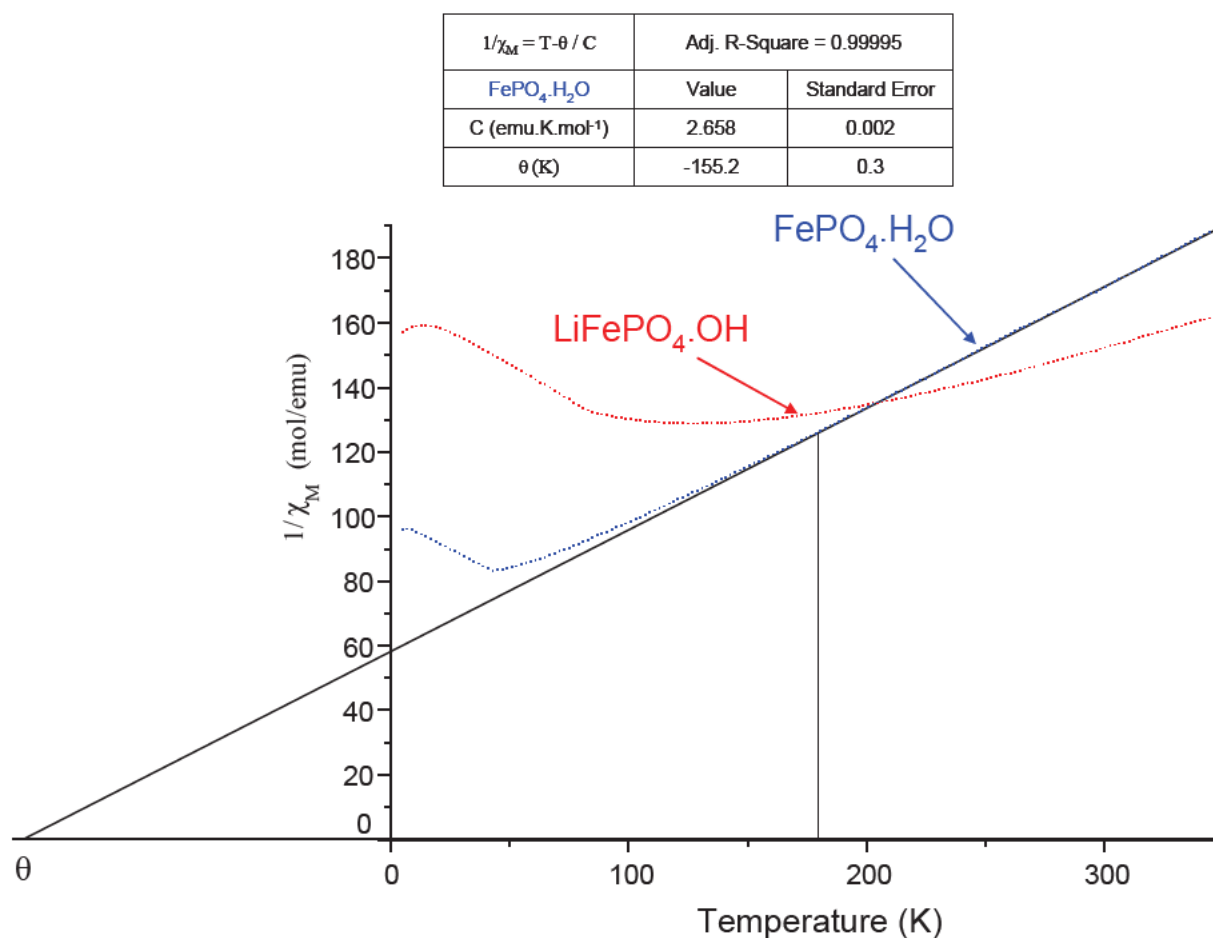


Figure B-II-1 : Inverse de la susceptibilité magnétique ($1/\chi_M$) entre 5 et 350 K pour $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$. L'ajustement (fit) de la courbe de type Curie-Weiss et le tableau des paramètres sont également donnés pour $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

II-1-3- RMN

Les spectres de RMN MAS des noyaux ^7Li , ^{31}P et ^1H ont été enregistrés en rotation à l'angle magique sur un spectromètre Bruker Avance III, munis d'un aimant de 2.35 T, aux fréquences de Larmor de 38, 40 et 100 MHz, respectivement. Nous avons utilisé des vitesses de rotation allant jusqu'à 30 kHz au moyen d'une sonde MAS standard utilisant des rotors de diamètre 2.5 mm. Des séquences d'impulsion simple et d'écho de Hahn (une période de rotation du rotor pour délai d'écho) à différentes vitesses de rotation ont été utilisées avec une durée d'impulsion de 1.2 μs (angle de déviation de l'aimantation $\tau 90^\circ$) pour les trois noyaux. Les déplacements chimiques observés, exprimés en partie par million (ppm), sont rapportés au signal d'une solution aqueuse molaire de LiCl (référence à 0 ppm) pour le ^7Li , à celui de

$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (référence à -50.8 ppm) pour le ^{31}P (référence secondaire pour H_3PO_4 85%), et à celui de H_2O (référence à 4.7 ppm) pour le ^1H (référence secondaire pour le TMS).

II-1-3-1- RMN du ^7Li

Les spectres de RMN MAS du ^7Li acquis avec les séquences d'impulsion simple et d'écho de Hahn sont identiques et très bien résolus. La Figure B-II-2 présente le spectre de RMN MAS du ^7Li pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ enregistré avec une séquence d'écho de Hahn. La position du signal isotrope est sans nul doute à 214 ppm et cet unique signal correspond au seul site de lithium dans cette structure.

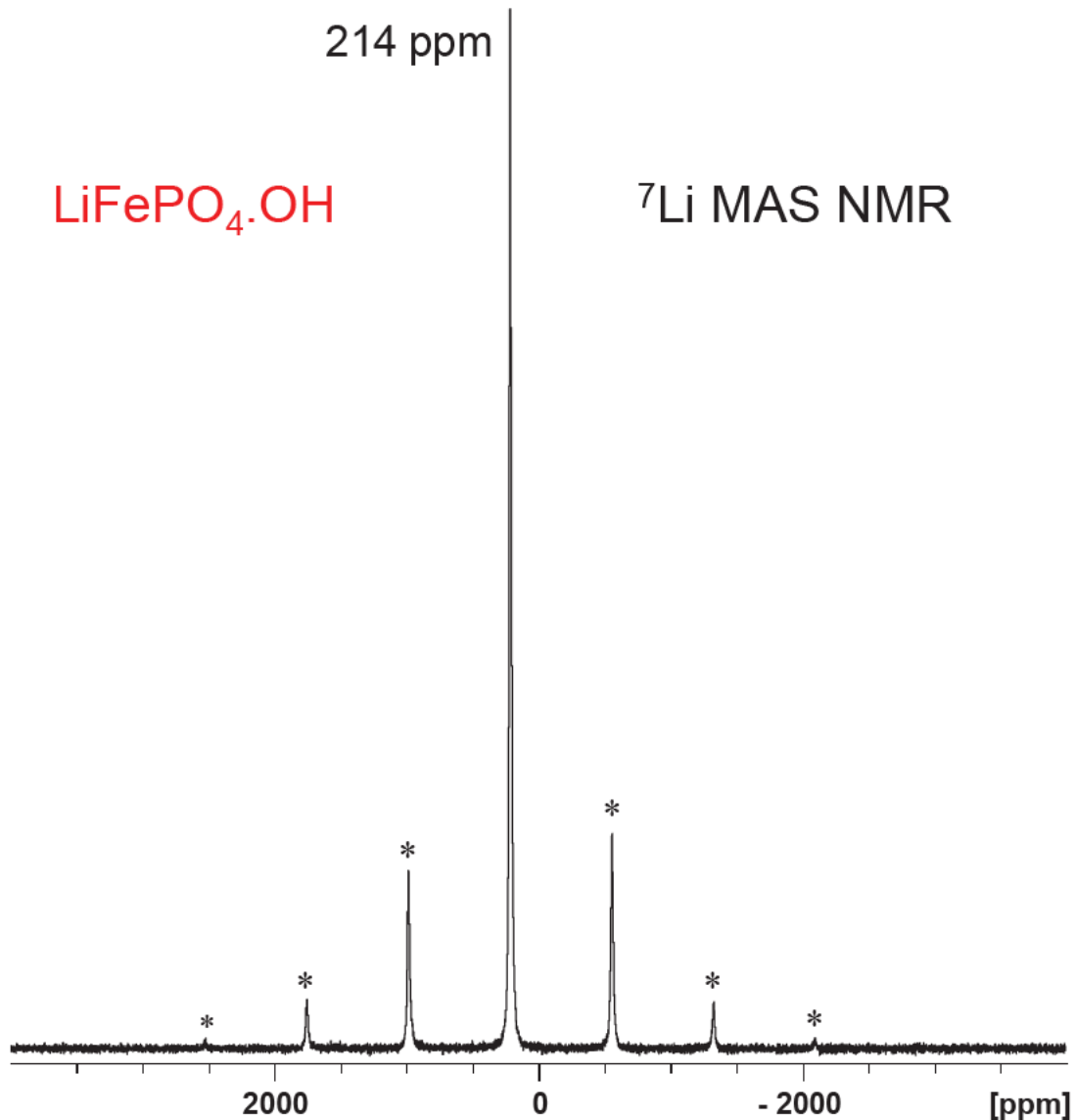


Figure B-II-2 : Spectre de RMN MAS du ^7Li (écho de Hahn) pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ à 38 MHz (30 kHz). Les bandes de rotation sont notées avec des astérisques.

II-1-3-2- RMN du ^{31}P

Les spectres de RMN MAS du ^{31}P pour les deux phases $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont présentés sur la [Figure B-II-3a](#). Comme prévu pour ces structures (un seul site de phosphore dans chacune), un seul signal est observé dans chaque cas. Cependant, bien que les structures de ces deux matériaux soient très similaires, les déplacements de RMN du ^{31}P sont très différents : 11066 ppm pour $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et 7498 ppm pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$.

Sur la [Figure B-II-3a](#), les spectres sont tracés avec un facteur d'échelle qui prend en compte la masse molaire, la masse de l'échantillon, le nombre d'atomes sondés présents dans la formule chimique, le gain du récepteur et le nombre de scans. C'est donc avec surprise que nous nous apercevons que le spectre de $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ est beaucoup plus intense que celui de $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Afin de comprendre cette différence, nous avons effectué des mesures de temps de relaxation T2, en faisant varier le délai de refocalisation de l'expérience d'écho de Hahn pour des expériences en statique et en rotation de l'échantillon à l'angle magique. Ainsi, si nous faisons varier le délai de refocalisation, nous obtenons des courbes de l'intégration des spectres en fonction de ce délai, comme celles montrées sur la [Figure B-II-3b](#). L'intégration diminue de façon exponentielle avec l'augmentation du délai, avec T2 (le temps de relaxation spin-spin) comme constante. Nous effectuons donc un ajustement de la courbe selon l'équation $y = A \cdot \exp(-x/T2)$, comme indiqué sur la [Figure B-II-3b](#), afin d'extraire la valeur de T2. D'après les mesures effectuées sans rotation de l'échantillon ([Figure B-II-3b](#)), une valeur de T2 beaucoup plus courte pour $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($T2 \sim 30 \mu\text{s}$) que pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ ($T2 \sim 70 \mu\text{s}$) a été obtenue. Nous avons également vérifié que les expériences MAS conduisaient aux mêmes résultats, même si, bien évidemment, la synchronisation nécessaire du délai de refocalisation avec un nombre entier de périodes de rotation du rotor permet l'enregistrement de moins de points. Dans la mesure où le délai de refocalisation utilisé pour l'expérience MAS de la [Figure B-II-3a](#) (une période de rotation du rotor) est de $33.33 \mu\text{s}$ pour une vitesse de rotation de 30 kHz, valeur proche du temps de relaxation T2 du ^{31}P dans $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, l'intensité de l'écho enregistré pour ce composé est donc faible. L'intensité enregistrée pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$, qui possède un temps de relaxation T2 plus long est donc logiquement plus forte. Si nous considérons que le processus de relaxation T2 est principalement dû aux interactions dipolaires homonucléaires, une valeur plus élevée du T2 est en effet attendue pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$, puisque cette phase présente des distances P-P plus grandes que celles nous trouvons dans la phase $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{P-P}}(\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}) = 4.77 \text{ \AA}$ et $d_{\text{P-P}}(\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}) = 3.93 \text{ \AA}$).^{1,2}

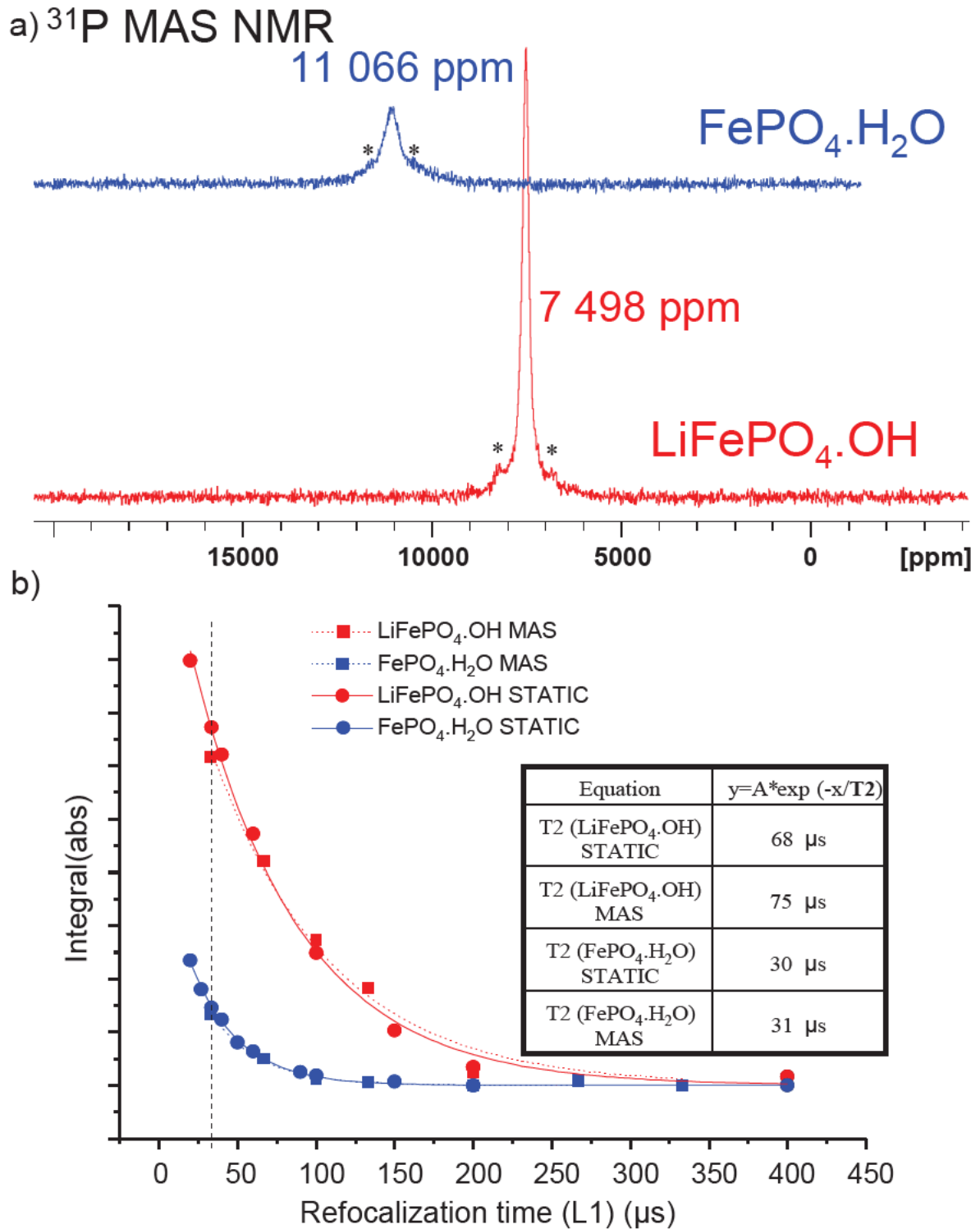


Figure B-II-3 : a) Spectres de RMN MAS du ^{31}P (échos de Hahn) pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 40 MHz (30 kHz). Les bandes de rotation sont notées par des astérisques.

b) Mesures de T_2 d'après les expériences de RMN du ^{31}P statique et MAS. La ligne en pointillés montre le délai d'écho utilisé dans l'expérience synchronisée d'écho de Hahn MAS (33.33 μs).

II-1-3-3- RMN du ^1H

Les spectres de RMN MAS du ^1H sont présentés sur la [Figure B-II-4](#) pour les phases $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$. L'utilisation d'expériences d'écho de Hahn permet l'obtention de spectres très bien résolus avec une séparation satisfaisante des bandes de rotation grâce à la combinaison de la relativement haute vitesse de rotation (30 kHz) et du champ faible (2.35 T). Nous pouvons cependant noter la présence constante d'un signal parasite malgré la séquence d'écho de Hahn, même dans le cas d'une sonde vide. Ce signal parasite est dû principalement aux groupements de surface OH dans l'environnement de la bobine. Pour $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, le pic principal est attribué à l'environnement du ^1H dans cette structure, mais un pic très peu intense est également présent vers 161 ppm, et correspond au signal du ^1H de $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$. Ce signal peut en effet être dû à la présence résiduelle du précurseur $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ qui n'a pas été détecté par diffraction des rayons X, ni même par la diffraction des neutrons. Il peut également être dû à des ions locaux Li^+ résiduels après un échange H^+/Li^+ incomplet. Nous pouvons cependant préciser qu'aucun signal en résonance du ^7Li n'a été observé par RMN pour $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Nous avons de plus utilisé deux vitesses de rotation afin de déterminer la position exacte des signaux isotropes pour les deux matériaux, comme le montre la [Figure B-II-5](#) : 161.6 ppm pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et -59.8 ppm pour $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, à la vitesse de rotation de 30 kHz. Nous pouvons noter que le spectre de RMN du ^1H du signal parasite acquis sans échantillon dans la sonde est présent sur les [Figures B-II-5a&b](#) (vert). Pour les deux matériaux, nous pouvons observer une légère différence de déplacement entre les deux vitesses de rotation, et ceci est expliqué par le fait que plus on augmente la vitesse de rotation, plus la température augmente dans le rotor, à cause des frottements du flux de gaz (qui crée la rotation), ce qui induit que le déplacement de contact de Fermi diminue en valeur absolue avec la diminution de la susceptibilité magnétique.

Un seul signal est donc observé pour chacun des deux matériaux, en accord avec l'étude par diffraction des neutrons.^{1,2}

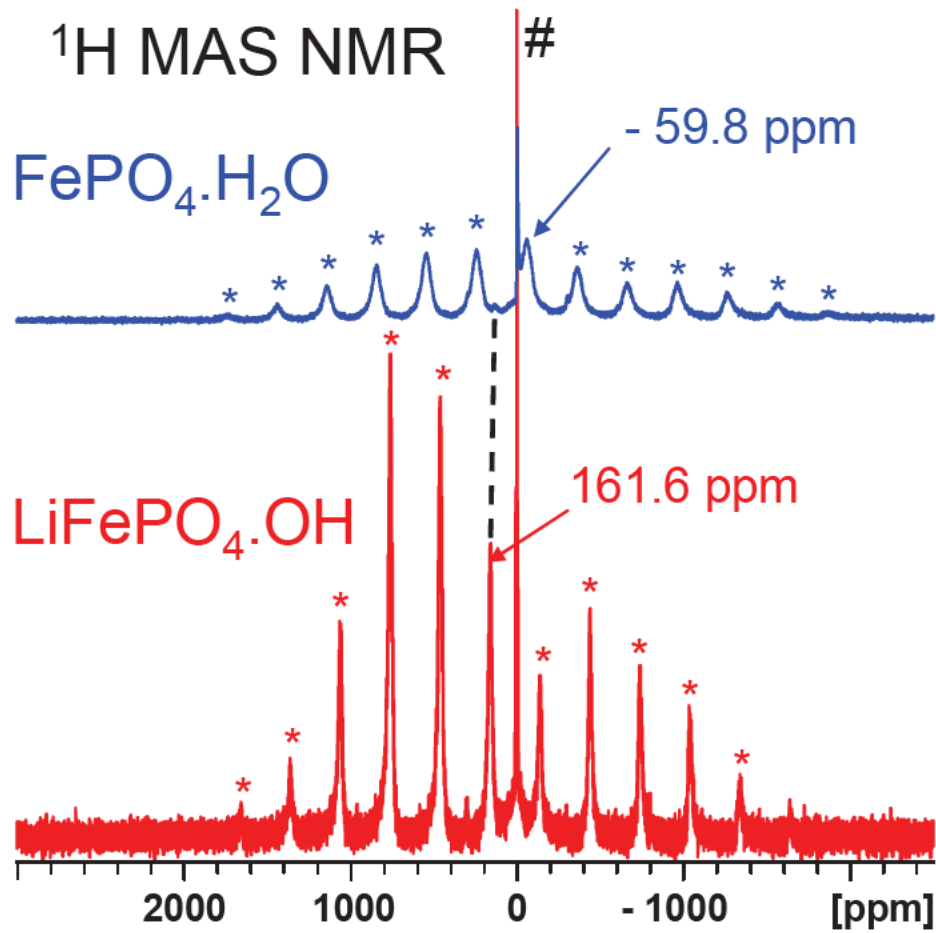


Figure B-II-4: Spectres de RMN MAS du ^1H (échos de Hahn) pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 100 MHz (30 kHz). Les bandes de rotation sont notées par des astérisques. Le signal de sonde parasite est noté par #. La ligne en pointillés montre probablement une trace de $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ (impureté) dans $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

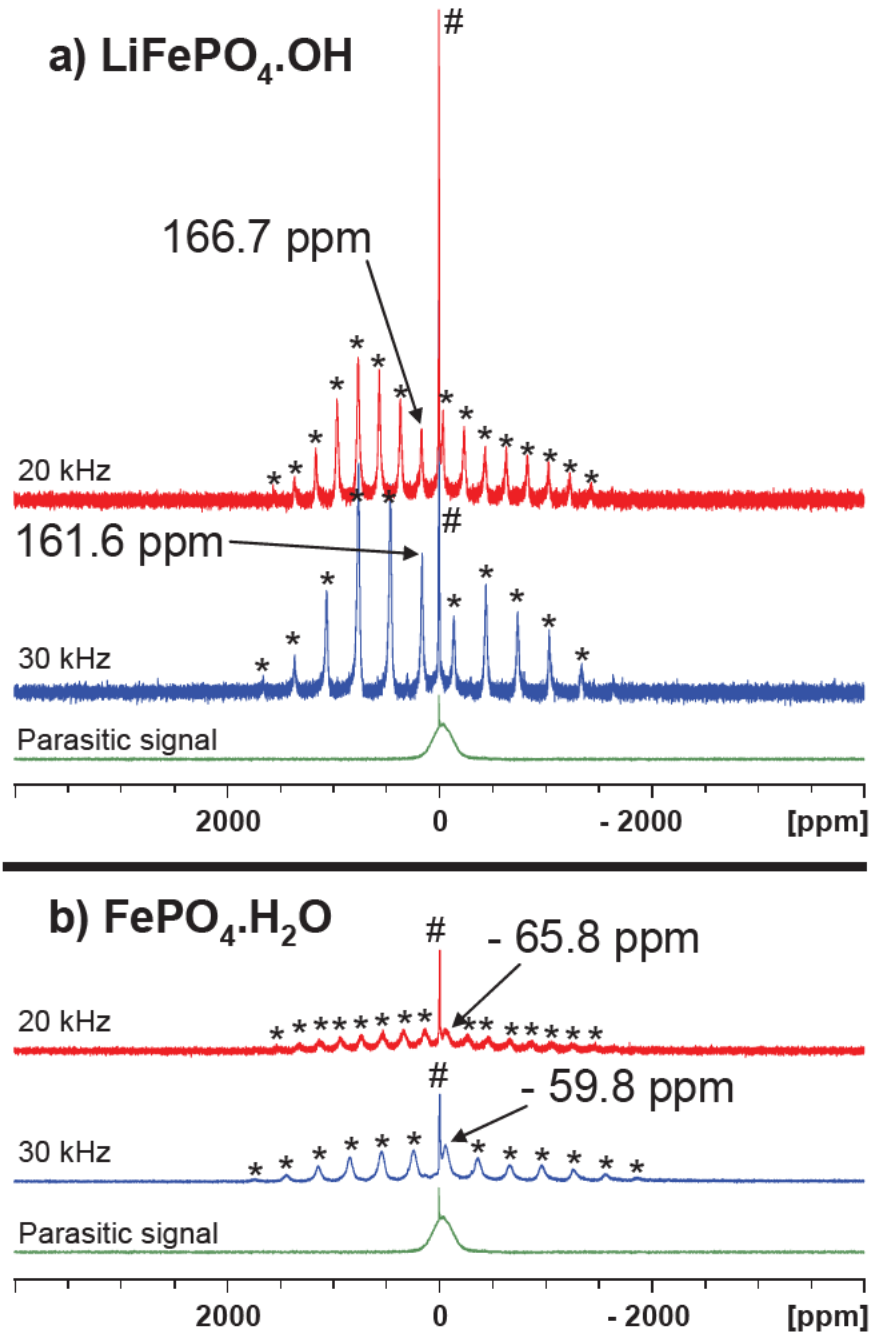


Figure B-II-5: Spectres de RMN MAS du ^1H pour a) $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et b) $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 100 MHz (échos de Hahn) à différentes vitesses de rotation: ($v_R = 20 \text{ kHz}$ et 30 kHz). Les bandes de rotation sont notées par des astérisques. Le signal parasite est noté par #.

II-1-4- Calculs

Les calculs ab initio ont tous été effectués avec la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les deux codes de calculs présentés dans la partie Généralités ont été utilisés : VASP (sur le supercalculateur du pôle M3PEC de l'université Bordeaux 1) et WIEN2k (sur le supercalculateur de l'IMN à Nantes).

Les mailles unitaires contiennent 18 et 36 atomes pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ (groupe d'espace $P-1$) et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (groupe d'espace $C2/c$), respectivement. Le nombre de points k de l'espace réciproque est de $4\times 4\times 4$ pour le code VASP et de $3\times 2\times 3$ pour le code WIEN2k. Les structures ont été entièrement relaxées avec VASP (paramètres de maille et positions atomiques) avec une base d'ondes planes d'énergie limitée (supérieure) à 450 eV. Les structures relaxées ont alors été importées pour être traitées par le code WIEN2k. Les calculs FP-LAPW ont été effectués avec les rayons des sphères de muffin-tin suivantes pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$: Li: 1.86, Fe: 1.95, P: 1.46, O: 1.23, H: 0.66 u.a. et pour $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$: Fe: 1.91, P: 1.45, O: 1.26, H: 0.68 u.a.. Le paramètre $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$, défini dans la partie Généralités, a été fixé à 3.5 pour les deux composés. Tous les calculs ont été effectués en considérant la polarisation de spin et, par ailleurs, un couplage ferromagnétique entre les métaux de transition, en accord avec de précédents travaux, car ces composés sont paramagnétiques à température ambiante. Nous avons de plus utilisé les approximations de la densité locale GGA et GGA+U. La valeur de 4.9 eV pour U a été utilisée, valeur déterminée de façon ab initio pour l'ion Fe^{3+} haut spin dans l'olivine FePO_4 .²⁰ Nous avons comparé les calculs de type GGA et GGA+U (comme cela a été suggéré dans la partie Généralités) afin de mettre en évidence l'effet de la localisation des électrons sur la quantité et la polarisation (prédites par le calcul) du spin transféré sur le noyau de lithium. C'est pourquoi, même si la valeur choisie pour U dans cette étude n'est pas optimale, les principaux effets de la localisation électronique sur les paramètres calculés seront tout de même observés.

Nous pouvons trouver dans le [Tableau B-II-1](#) les paramètres de la maille relaxée pour la phase triclinique $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ ($P-1$) et pour la phase monoclinique $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($C2/c$), obtenus avec les méthodes GGA et GGA+U et le code VASP et comparés aux mailles expérimentales des deux phases. Les paramètres de maille sont légèrement surestimés pour les deux phases. Dans les deux cas, le calcul effectué avec la méthode GGA+U donne des paramètres de maille plus proches que ceux obtenus avec la méthode GGA, mais les calculs sont effectués pour un état hypothétique à 0 K alors que les valeurs expérimentales sont obtenues à température ambiante, et nous ne pouvons pas considérer que l'une des méthodes

soit meilleure que l'autre d'après ces remarques. Quels que soient le type de calcul (VASP ou WIEN2k) et l'approximation (GGA ou GGA+U), des ions Fe^{3+} haut spin sont obtenus, comme le montre le tracé des DOS partielles de la [Figure B-II-6](#). En effet, dans tous les cas, la configuration du fer est confirmée ($t_{2g}^3 e_g^2$) puisque le niveau de Fermi se situe en-dessous des orbitales t_{2g} (down) qui sont donc vides pour chaque fer et pour chaque matériau. De plus, nous pouvons noter que pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$, les DOS partielles des deux types de fer de cette structure sont quasi-identiques.

| | | a (Å) | b (Å) | c (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) | V (Å ³) |
|-------------------------------------|-------|----------|----------|----------|--------------|-------------|--------------|---------------------|
| LiFePO ₄ ·OH | Exp. | 5.352(8) | 7.289(6) | 5.118(7) | 109.35(9) | 97.73(3) | 106.35(9) | 174.98(3) |
| | GGA | 5.432 | 7.416 | 5.161 | 109.07 | 98.28 | 106.16 | 182.29 |
| | GGA+U | 5.407 | 7.363 | 5.150 | 108.98 | 98.15 | 106.32 | 179.84 |
| FePO ₄ ·H ₂ O | Exp. | 6.708(2) | 7.761(2) | 7.382(2) | - | 115.08(2) | - | 348.1(2) |
| | GGA | 6.678 | 7.964 | 7.513 | - | 113.90 | - | 365.32 |
| | GGA+U | 6.650 | 7.922 | 7.461 | - | 114.25 | - | 358.41 |

Tableau B-II-1 : Paramètres des mailles relaxées pour LiFePO₄·OH (groupe d'espace triclinique P-1) et pour FePO₄·H₂O (groupe d'espace monoclinique C2/c) obtenus par les méthodes GGA et GGA+U avec VASP et comparés avec les valeurs expérimentales des référence 1 et 2.

Nous avons vu précédemment dans la partie A qu'avec la méthode VASP, nous extrayons du calcul l'intégration du nombre de spins dans une sphère en utilisant le rayon ionique comme rayon de sphère pour chaque élément, donné par la table de Shannon.²¹ Ici, les rayons que nous avons utilisés sont 0.7, 0.45 et 0.2 Å pour le lithium, le phosphore et l'hydrogène, respectivement. Pour le lithium, puisque les tables de Shannon donnent les rayons ioniques pour des ions Li^+ dans des sites de coordinence (oxygénée) quatre (0.59 Å) ou six (0.76 Å), mais aucune valeur pour un ion Li^+ en coordinence (oxygénée) cinq, nous avons estimé qu'une valeur intermédiaire de 0.7 Å était convenable. Pour le phosphore, dans la mesure où cet atome n'est, a priori, pas complètement ionique dans un groupement PO_4 , nous avons décidé de ne pas prendre la valeur du rayon ionique. Nous avons alors décidé de considérer le rayon du phosphore comme environ un tiers de la distance P-O (1.5 Å), soit un rayon de 0.45 Å. En ce qui concerne l'hydrogène, comme la table de Shannon renseigne une valeur négative du rayon ionique et qu'ici aussi l'hydrogène dans un groupement OH n'est pas totalement ionique, nous avons estimé qu'une valeur de rayon de 0.2 Å était convenable (le rayon atomique étant de 0.25 Å). Si nous divisons donc cette quantité (net spin) par le volume de la sphère, nous obtenons la densité de spin électronique autour du noyau, $\rho^i(r_i)$.

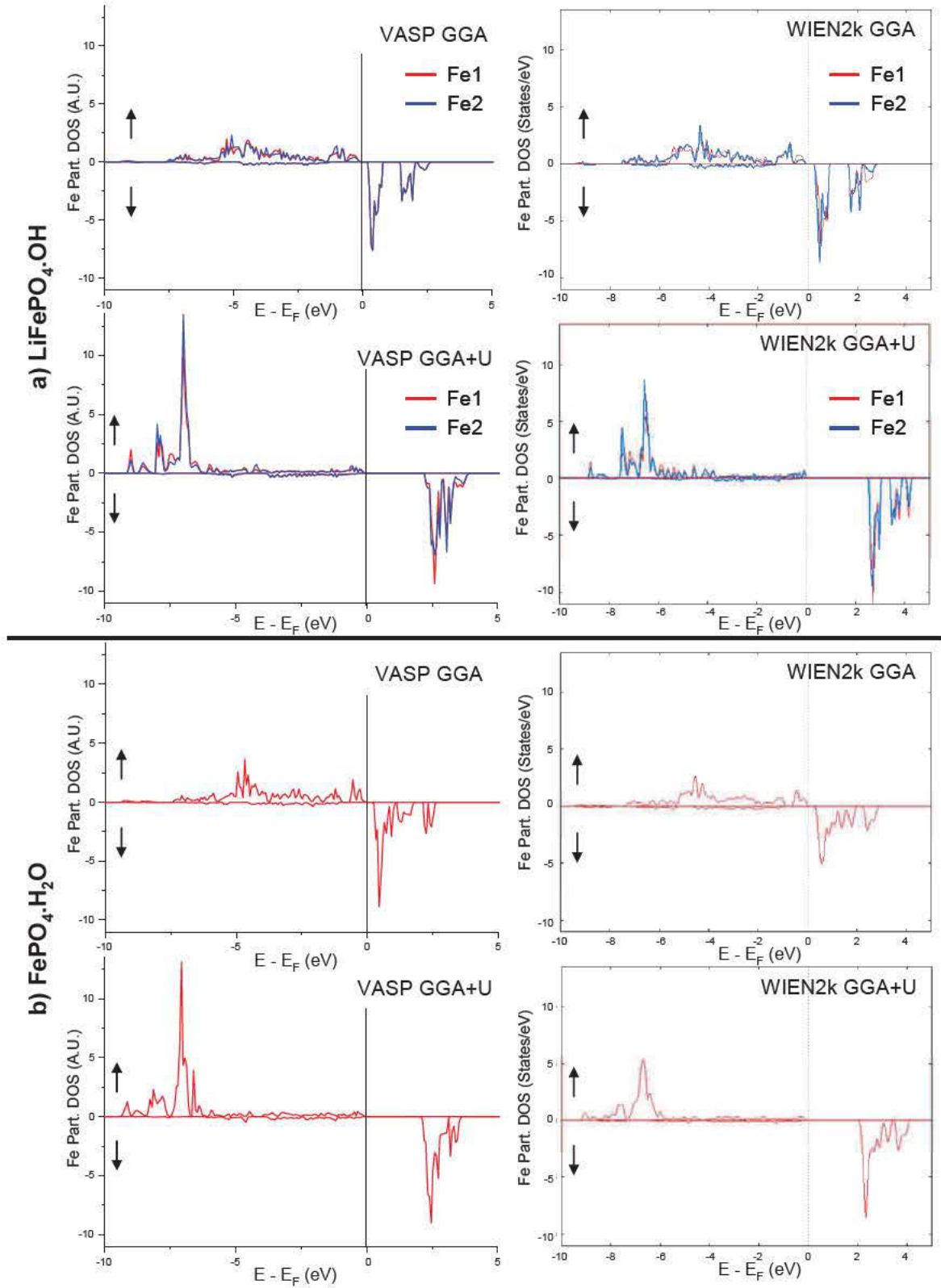


Figure B-II-6 : DOS partielles du fer pour a) $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ (deux sites de fer) et b) $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (un seul site de fer) avec les méthodes GGA et GGA+U ($U = 4.9 \text{ eV}$) et avec les codes VASP (gauche) et WIEN2k (droite).

Comme le déplacement de contact de Fermi (à une température donnée) est proportionnel à la densité de spin au noyau (Equation B-1), cette approche devrait fournir une assez bonne estimation des valeurs relatives de déplacement de RMN pour un composé donné et, dans une certaine mesure (comme nous en discuterons plus tard), nous permettre une comparaison des deux composés.

Nous avons également vu dans la partie A qu'avec la méthode WIEN2k, nous avons accès à deux résultats de densité de spin électronique au noyau : i) la densité de spin au premier point de la grille radiale (le plus proche du noyau) au noyau, et ii) la densité de spin moyenne $\rho_{\text{HFF}}^i(0)$ dans une couronne allant de ce premier point de la grille radiale jusqu'à son rayon de Thomas. Cette dernière quantité est classiquement utilisée pour calculer le champ hyperfin, HFF, d'après l'équation (B-2) suivante (également déjà donnée dans la partie A) :²²

$$\text{HFF}^i = \frac{8\pi_0}{3} \mu_B \frac{\rho_{\text{HFF}}^i(0)}{e} \quad (\text{B-2})$$

(où e est la charge de l'électron)

Les deux valeurs ont été ici aussi considérées mais, comme dans la partie A, la différence entre les deux étant négligeable (moins de 3.6%), seule $\rho_{\text{HFF}}^i(0)$ sera utilisée dans la suite. Le déplacement de contact de Fermi peut alors être déduit de l'équation (B-1), à condition de connaître la susceptibilité magnétique. Les paramètres suivants sont utilisés dans notre calcul : $T = 320 \text{ K}$ et $S = 5/2$ (pour l'ion Fe^{3+}).

Le [Tableau B-II-2](#) donne les valeurs des densités de spin calculées avec VASP et WIEN2k pour chaque noyau considéré. Elles sont exprimées en unité de rayon de Bohr ($1/a_0^3$). Comme les densités obtenues avec VASP sont des moyennes dans des sphères plutôt larges, elles sont naturellement plus faibles que celles obtenues avec WIEN2k. Le fait d'ajouter le terme U aux calculs conduit, pour les deux méthodes, à la décroissance des valeurs de densité de spin autour des noyaux de ^7Li et de ^{31}P , ce qui était un effet attendu de la croissance de la localisation électronique dans les orbitales d des ions Fe^{3+} , affaiblissant ainsi le mécanisme de type délocalisation. Pour le proton, c'est également vrai, excepté pour les calculs avec WIEN2k pour la phase $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$, où la méthode GGA+ U conduit à une valeur de densité de spin légèrement plus élevée que la méthode pure GGA.

La [Figure B-II-7](#) présente les mêmes données que le [Tableau B-II-2](#), pour les noyaux communs aux deux matériaux, avec une représentation graphique, en les comparant aux déplacements de RMN (avec bien évidemment une échelle arbitraire). Puisque les densités de spin calculées sont données pour une situation hypothétique à 0 K avec un magnétisme saturé

(tous les spins alignés de façon ferromagnétique), nous ne pouvons évidemment pas nous attendre à ce qu'elles simulent une situation à température ambiante de façon quantitative. En effet, à la température de la mesure de RMN, la situation est telle qu'il y a une transition entre des interactions antiferromagnétiques à un état paramagnétique. Cette situation est, qui plus est, clairement plus avancée pour $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Néanmoins, il est clair que ces densités de spin (calculées à 0 K) donnent le bon signe pour les déplacements de contact de Fermi dans tous les cas. Par ailleurs, nous pouvons observer, pour tous les noyaux, que les valeurs obtenues pour les deux phases sont très cohérentes pour les deux méthodes, avec ou sans paramètre U , puisqu'elles conduisent à des ratios relativement similaires des densités de spin. Cela valide la stratégie consistant à utiliser le code VASP (moins gourmand en ressources informatiques) avec les potentiels PAW, et d'intégrer dans une sphère de la taille du cation autour du noyau, pour faire une classification des densités de spin électronique autour du noyau pour un noyau donné (bien que la valeur absolue soit sans signification) comme cela a déjà été discuté dans la littérature.^{13, 23}

La seconde série de résultats est le calcul du déplacement de RMN d'après les équations (B-1) et (B-2), avec les valeurs de $\rho_{HFF}^i(0)$ obtenues d'après les calculs effectués avec WIEN2k et en tenant compte des susceptibilités magnétiques expérimentales connues à une température donnée. Par comparaison et afin d'utiliser la même approche que celle de Mali et al.¹² et également dans la même optique que dans la partie A, nous avons également effectué les calculs de déplacement de RMN en supposant un magnétisme de type simple Curie. L'équation (B-3) suivante (également donnée dans la partie A) a alors été utilisée :

$$\delta^i = \frac{\mu_0 g_e^2 \mu_B^2 (S+1)}{9kT} \rho^i(0) \quad (\text{B-3})$$

où k est la constante de Boltzmann.

Nous avons vu dans la partie A que dans nos conditions expérimentales, la température de l'échantillon dans un rotor tournant à une vitesse de 30 kHz a été estimée être égale à 320 K d'après un processus de calibration décrit dans la littérature.²⁴ Les déplacements de RMN déduits des calculs utilisant les méthodes GGA et GGA+ U ($U = 4.9$ eV) sont donnés dans le [Tableau B-II-3](#) et dans la [Figure B-II-8](#).

| Nucleus | | Spin density $\rho(r_i)$ (VASP) ($1/a_0^3$) | Spin density $\rho_{\text{HFF}}(0)$ (Wien2k) ($1/a_0^3$) |
|-------------------------------------|-----------------|--|---|
| LiFePO ₄ ·OH | ⁷ Li | GGA | $8.76 \cdot 10^{-5}$ |
| | | GGA+U | $5.62 \cdot 10^{-5}$ |
| | ³¹ P | GGA | $4.34 \cdot 10^{-4}$ |
| | | GGA+U | $3.34 \cdot 10^{-4}$ |
| | ¹ H | GGA | $6.98 \cdot 10^{-4}$ |
| | | GGA+U | $5.88 \cdot 10^{-4}$ |
| FePO ₄ ·H ₂ O | ³¹ P | GGA | $4.80 \cdot 10^{-4}$ |
| | | GGA+U | $3.37 \cdot 10^{-4}$ |
| | ¹ H | GGA | $-2.34 \cdot 10^{-4}$ |
| | | GGA+U | $-1.55 \cdot 10^{-4}$ |

Tableau B-II-2: Densités de spin calculées avec VASP (rayon d'intégration: $r_i(^{31}\text{P}) = 0.85 a_0$, $r_i(^1\text{H}) = 0.38 a_0$ et $r_i(^7\text{Li}) = 1.32 a_0$) et WIEN2k pour les noyaux sondés dans les deux matériaux LiFePO₄·OH et FePO₄·H₂O et avec les méthodes GGA ou GGA+U ($U=4.9$ eV).

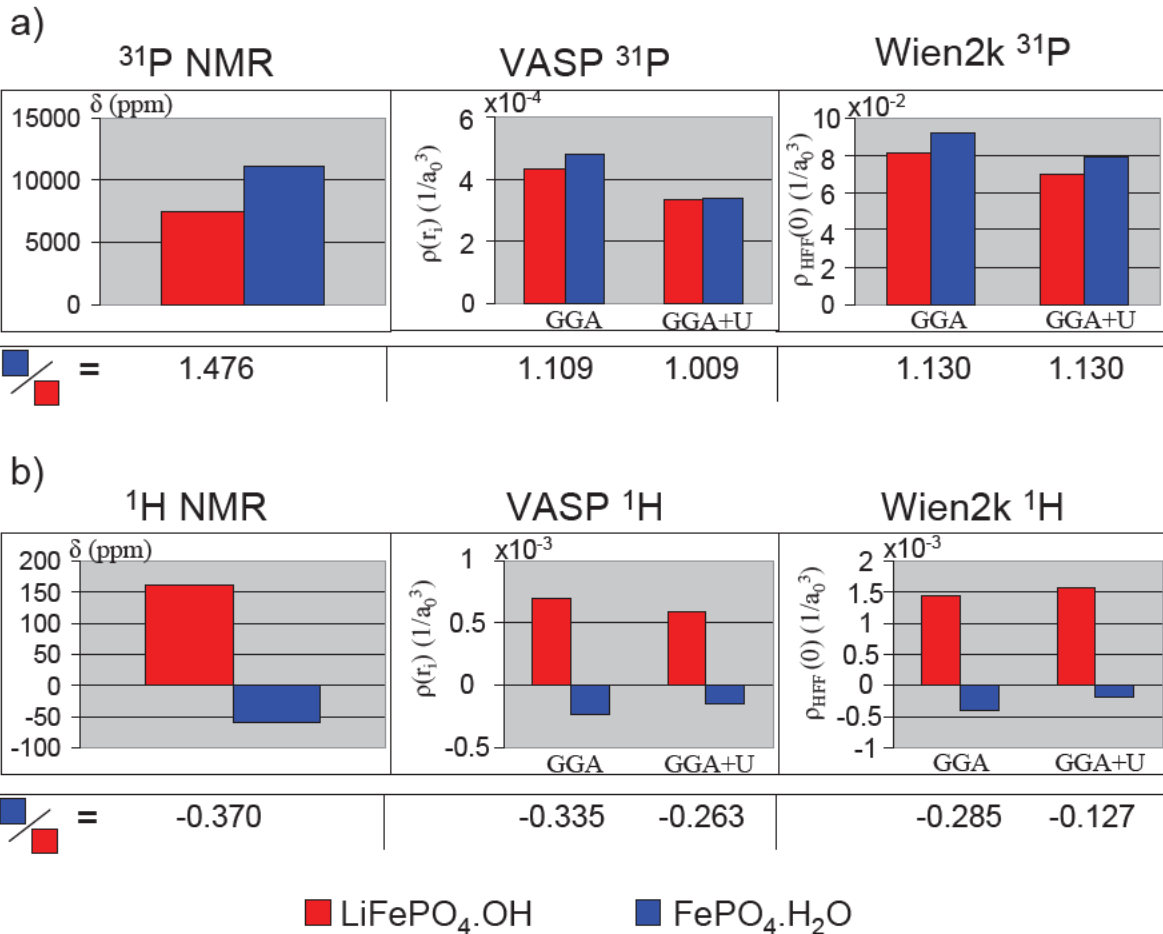


Figure B-II-7 : Densités de spin autour de chaque noyau (a) ³¹P et b) ¹H) obtenues avec les méthodes GGA et GGA+U et avec les codes VASP (rayon d'intégration $r_i(^{31}\text{P}) = 0.85 a_0$ et $r_i(^1\text{H}) = 0.38 a_0$) et WIEN2k pour les deux matériaux avec une comparaison (échelle arbitraire) avec les résultats de RMN expérimentaux.

| | Nucleus | Experimental δ (ppm) | | δ (ppm) Assuming Curie law | δ (ppm) With experimental Susceptibility |
|--|-----------------|--------------------------------|-------|---|--|
| $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ | ^7Li | 214 | GGA | 848 | 396 |
| | | | GGA+U | 627 | 293 |
| | ^{31}P | 7 498 | GGA | 20 873 | 9 752 |
| | | | GGA+U | 17 835 | 8 333 |
| | ^1H | 161.6 | GGA | 371 | 173 |
| | | | GGA+U | 400 | 187 |
| $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | ^{31}P | 11 066 | GGA | 23 618 | 9 653 |
| | | | GGA+U | 20 177 | 8 245 |
| | ^1H | -59.8 | GGA | -106 | -43 |
| | | | GGA+U | -51 | -21 |

Tableau B-II-3 : Valeurs calculées du déplacement de RMN obtenues d'après les valeurs des densités de spin calculées avec le code WIEN2k ($\rho_{\text{HFF}}^i(0)$) pour les deux matériaux. Les calculs ont été effectués à 320 K en supposant une loi de Curie ou en incluant la susceptibilité expérimentale et avec les approximations GGA et GGA+U.

➤ Commençons par discuter les résultats obtenus pour la phase **$\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$** . Pour le noyau de ^7Li , les valeurs calculées du déplacement de RMN à 320 K (Figure B-II-8 et Tableau B-II-3) sont beaucoup plus proches de la valeur expérimentale quand la susceptibilité magnétique expérimentale est prise en compte (avec les équations (B-1&2)), ce qui était prévu puisque le comportement magnétique de cette phase est effectivement très loin du type Curie. De plus, la méthode GGA+U améliore significativement la concordance.

Pour le noyau de ^{31}P , les mêmes observations peuvent être faites : utiliser la susceptibilité magnétique expérimentale et le terme U conduit à un accord satisfaisant du déplacement de RMN calculé avec l'expérience (Figure B-II-8 et Tableau B-II-3).

Pour le noyau ^1H , nous pouvons observer que l'effet du U sur ce noyau est opposé à son effet sur les deux autres noyaux et l'accord semble meilleur sans l'utilisation du terme U.

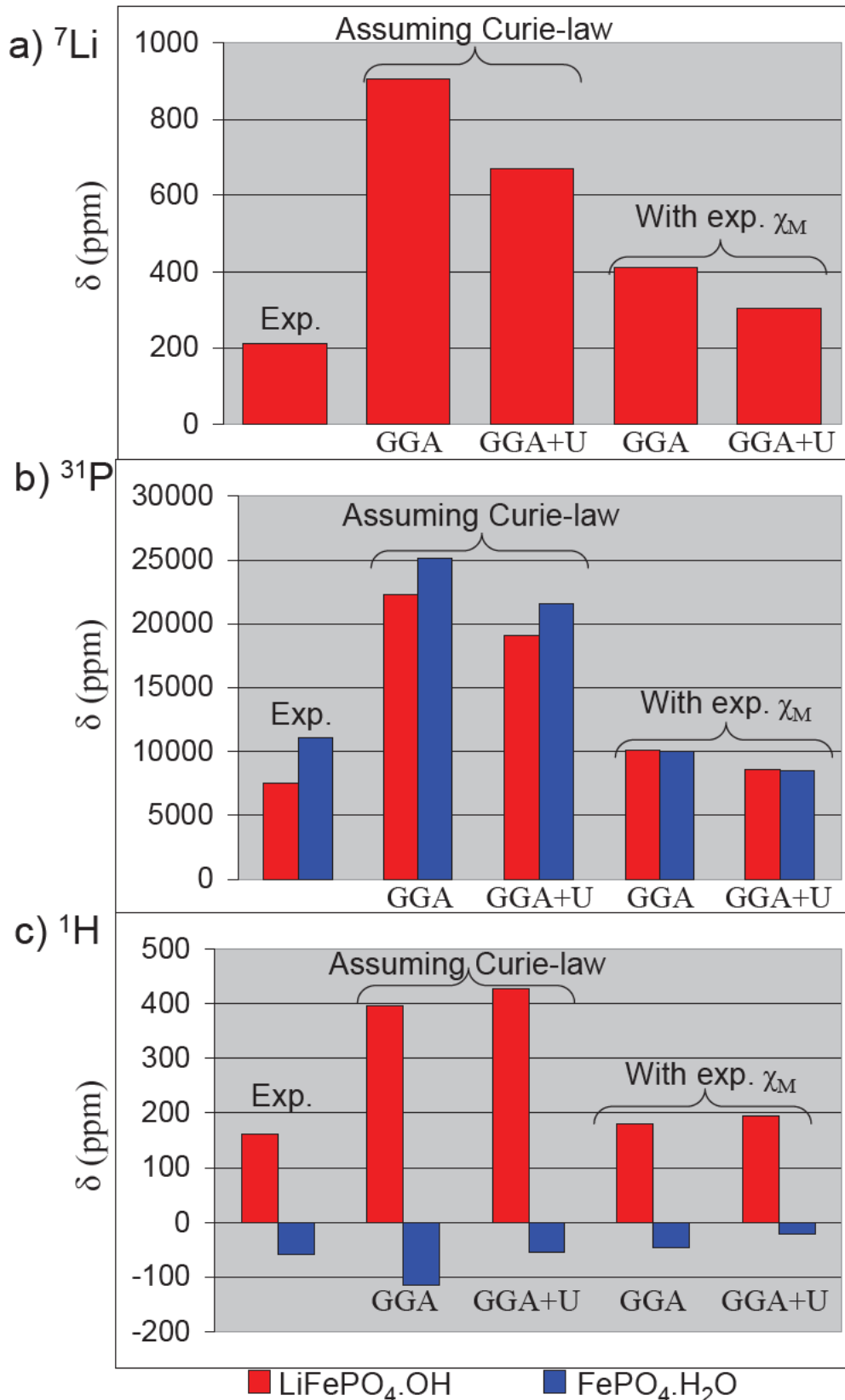


Figure B-II-8: Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées du déplacement de RMN obtenues à partir des valeurs de densité de spin calculées avec le code WIEN2k ($\rho_{\text{HFF}}(0)$) pour les deux matériaux. Les calculs ont été effectués à 320 K en supposant une loi de Curie ou en incluant la susceptibilité expérimentale et avec les approximations GGA et GGA+U.

➤ En ce qui concerne la phase **$\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$** , nous pouvons faire les observations suivantes. Pour le noyau de ^{31}P , les valeurs calculées en supposant un magnétisme de type Curie sont encore une fois en très mauvais accord avec les valeurs expérimentales. Dans la mesure où ce composé est moins loin d'un comportement de type Curie-Weiss, nous pouvons tenter d'effectuer un ajustement, et cela conduit à une valeur de la constante de Curie C_{exp} significativement différente de la valeur théorique C_{th} et à une température de Weiss plutôt élevée. Cependant, ce comportement est, dans tous les cas, très différent d'un comportement de type Curie. C'est donc sans surprise que la concordance est à nouveau meilleure quand nous utilisons la susceptibilité expérimentale mais, contrairement à $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$, l'accord le plus proche est obtenu avec la méthode pure GGA. Une autre différence est que la valeur calculée par la méthode GGA est déjà plus basse que la valeur expérimentale, et donc que l'ajout du terme U diminue encore plus la valeur de la densité au noyau et par tant la valeur du déplacement de RMN calculé.

Pour le noyau ^1H , la caractéristique la plus remarquable concerne la reproduction du signe négatif (comme nous l'avons déjà mentionné d'après les densités de spin) et, comme pour le noyau de ^{31}P , le meilleur (et plutôt bon) accord est obtenu avec la méthode pure GGA. Cependant, la situation est plutôt complexe puisque, peut-être de façon fortuite, la méthode GGA+ U avec le magnétisme de type Curie (ce qui n'est pas expérimentalement réel) conduit à une adéquation apparente et, comme pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$, l'effet du U est d'augmenter la densité de spin transférée par polarisation positive sur le proton.

II-1-5- Discussion

➤ Pour la phase **$\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$** , l'accord entre les valeurs calculées et expérimentales du déplacement de RMN est généralement plutôt bon quand le calcul est effectué à partir de la susceptibilité magnétique expérimentale et de la densité de spin obtenue en utilisant la méthode GGA+ U (avec une valeur de U que nous avons considérée comme étant un choix judicieux pour un ion Fe^{3+} haut spin en site octaédrique, puisque c'est la valeur calculée pour le fer dans l'olivine FePO_4^{25}). Bien que l'effet du terme U sur les protons ne soit pas intuitif, cela tend à valider la stratégie de calcul. En particulier, il est important de rappeler que le comportement complexe du magnétisme macroscopique de ce composé exclut tout calcul de la susceptibilité.

➤ En revanche, pour $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, nous obtenons un meilleur accord en utilisant la susceptibilité expérimentale avec la méthode pure GGA. Une explication possible de ce phénomène serait que, dans ce composé, la nature des ions Fe^{3+} ne requiert pas l'utilisation de terme U. Nous pouvons proposer comme explication que le fait que les liaisons Fe-O (perpendiculaires à la chaîne d'octaèdres FeO_6) soient plus courtes implique que ces interactions Fe-O soient plus covalentes. En conséquence, une méthode moins corrélée (sans la valeur de U) semble être plus appropriée pour la description du potentiel d'échange-corrélation. Une autre explication serait que, dans ce composé, et malgré le comportement du magnétisme macroscopique plus proche d'un type Curie-Weiss, le transfert de la densité de spin électronique responsable du déplacement de contact des noyaux de phosphore et d'hydrogène ne survient pas à travers un couplage avec le magnétisme macroscopique, comme insinué par l'équation (I-2) (donnée en introduction générale). En fait, les noyaux de phosphore et d'hydrogène sont en effet couplés à (c'est-à-dire reçoivent de la densité de spin électronique de) une somme d'ions Fe^{3+} individuels dans leur voisinage. Si ces derniers possèdent des spins électroniques avec une polarisation qui ne reflète pas le magnétisme macroscopique moyen, ce qui est attendu si des interactions locales entre les ions Fe^{3+} subsistent, alors le déplacement de RMN ne suit pas le magnétisme macroscopique et le concept de constante de couplage comme défini dans l'équation (I-2) est à reconsidérer. Une vérification possible, mais qui ne donnera pas nécessairement de conclusion, serait de comparer la variation en température des déplacements de RMN individuels avec celle du magnétisme macroscopique. La question de savoir si les ions paramagnétiques qui sont couplés au noyau sondé par RMN suivent ou non le magnétisme macroscopique est bien évidemment d'intérêt crucial dans la stratégie de calcul des déplacements de contact. En fait, si nous considérons le comportement magnétique relativement complexe de la phase $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$, il apparaît même surprenant rétrospectivement que les déplacements de contact de Fermi calculés en utilisant le magnétisme macroscopique reproduisent si bien les valeurs expérimentales. Puisque de nombreux paramètres peuvent être ajustés dans n'importe quel processus calculatoire (en particulier le paramètre U dans notre cas, bien qu'il n'ait pas été ajusté mais choisi comme décrit précédemment), il faut faire extrêmement attention à la possibilité qu'une telle concordance soit due à de fortuites annulations de plusieurs erreurs. En conséquence, il est important que de plus amples efforts soient consacrés à appliquer ces stratégies à un grand nombre de systèmes pour renforcer l'analyse.

➤ Le fait d'obtenir des déplacements de RMN très différents (et pour la plupart reproduits par les calculs) pour les spectres de RMN du ^1H et du ^{31}P pour les phases $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ est frappante puisque les deux matériaux possèdent la même configuration électronique pour l'ion Fe^{3+} haut spin ainsi que des structures similaires. Nous analyserons, dans la partie B-III, l'origine de ce phénomène.

II-2- Phases $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}/\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Mn}, \text{V}$)

II-2-1- Synthèse et caractérisation des matériaux

La phase $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ a été obtenue par la même méthode que celle décrite par Aranda et al.⁹ et synthétisée dans le cadre de la thèse de Nicolas Marx.³ L'échantillon a été préparé en ajoutant lentement, à température ambiante, H_3PO_4 (83%) à une suspension aqueuse de carbonate de manganèse (II) hydraté avec un rapport molaire $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{MnCO}_3$ de 3:1. Après largage de CO_2 , de l'acide nitrique a été ajouté et le produit de réaction a été chauffé jusqu'à ébullition pour oxyder le Mn (II) en Mn (III), ce qui résulte en l'émission de NO_2 et la formation d'un précipité vert foncé après une heure. Le produit a été filtré et séché à 80°C pendant une nuit.

$\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$, quant à elle, a été obtenue à partir de $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ grâce à un échange H^+/Li^+ , comme cela est décrit par Aranda et al.²⁶ et également synthétisée par Nicolas Marx.³ $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ a été broyée avec un excès ($\text{Li}^+/\text{Mn}^{3+} \sim 4$) de nitrate de lithium LiNO_3 , et le mélange a été chauffé à 200°C pendant deux semaines. Après lavage à l'eau et filtration, le produit a été séché à 80°C pendant une nuit.

$\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisée par l'équipe de Rennes (ENSCR) dans le cadre de L'ANR LoCharATMO. L'échantillon a été préparé par traitement hydrothermal. Un mélange de VCl_3 , H_3PO_4 (85%) et d'eau (rapport molaire 2:7:110) a été chauffé à 220°C dans une cellule en téflon placée dans un réacteur Parr pendant 35h. La précipité vert résultant a été filtré, rincé et séché à l'air.

Nous avons par ailleurs tenté d'obtenir la phase analogue $\text{LiVPO}_4\cdot\text{OH}$ à partir de $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ par échange H^+/Li^+ . La poudre de $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ a été insérée dans un mélange aqueux de chlorure de lithium (98%, Fluka) et d'hydroxyde de lithium (99%, Aldrich) avec un excès ($\text{Li}^+/\text{H}^+ \sim 10$) et maintenu à 100°C pendant une semaine. Après lavage à l'eau, filtration et séchage pendant une nuit à 80°C , un solide gris-vert clair a été obtenu. Après caractérisation par diffraction des rayons X et malgré plusieurs tentatives (allongement du

temps de synthèse), des traces de $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont toujours présentes et le composé obtenu ne semble pas être une structure connue. En effet, le diagramme des rayons X est très différent de ceux des composés analogues au fer et au manganèse, et sa structure n'a, à ce jour, pas encore pu être résolue. Nous ne discuterons donc pas la caractérisation par RMN de ce composé.

Les phases $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ont été caractérisées par diffraction des rayons X dans le cadre de la thèse de Nicolas Marx, et les diffractogrammes sont présentés sur la [Figure B-II-9](#). Ils ont été acquis sur un diffractomètre Siemens D5000 sur poudre avec la radiation $\text{Cu K}\alpha$ avec un pas de 0.02° et dans le domaine angulaire $2\theta = 5-80^\circ$ à température ambiante. Nous pouvons remarquer une impureté de Li_3PO_4 pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$.

Toutes les réflexions concernant $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ ([Figure B-II-9a](#)) peuvent être indexées dans le groupe d'espace $P-1$ (ce groupe d'espace a été préféré à $C-1$ par analogie au choix d'Aranda et al.,²⁷ afin d'être cohérent avec la phase au fer). L'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ a été réalisé en considérant deux phases, pour tenir compte de l'impureté mineure de Li_3PO_4 : cela a conduit aux paramètres de maille ($a = 5.4493(2) \text{ \AA}$, $b = 7.1089(3) \text{ \AA}$, $c = 5.1229(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 108.191(1)^\circ$, $\beta = 101.289(1)^\circ$, $\gamma = 106.240(2)^\circ$) et à des positions similaires à celles données par Aranda et al.²⁷ Toutes les réflexions concernant la phase $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ([Figure B-II-9b](#)) peuvent être indexées dans le groupe d'espace $C2/c$. L'affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ conduit aux paramètres de maille ($a = 6.922(1) \text{ \AA}$, $b = 7.472(1) \text{ \AA}$, $c = 7.364(1) \text{ \AA}$, $\beta = 112.32(1)^\circ$) et aux mêmes positions que celles données par Aranda et al.²⁷ Les positions atomiques données par Aranda et al. pour les deux matériaux ont donc été utilisées dans les calculs.

La phase $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ a également été caractérisée par diffraction des rayons X sur un diffractomètre Siemens D5000 sur poudre avec la radiation $\text{Cu K}\alpha$ avec un pas de 0.02° et dans le domaine angulaire $2\theta = 5-80^\circ$ à température ambiante ([Figure B-II-10](#)).

Toutes les réflexions concernant $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ peuvent être indexées dans le groupe d'espace $C2/c$. L'affinement par la méthode Le Bail du diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ donne les paramètres de maille ($a = 6.699(1) \text{ \AA}$, $b = 7.795(1) \text{ \AA}$, $c = 7.354(1) \text{ \AA}$, $\beta = 115.24(1)^\circ$) qui correspondent globalement aux paramètres donnés dans la littérature.^{10, 11} La référence 10 donne les positions atomiques utilisées dans les calculs.

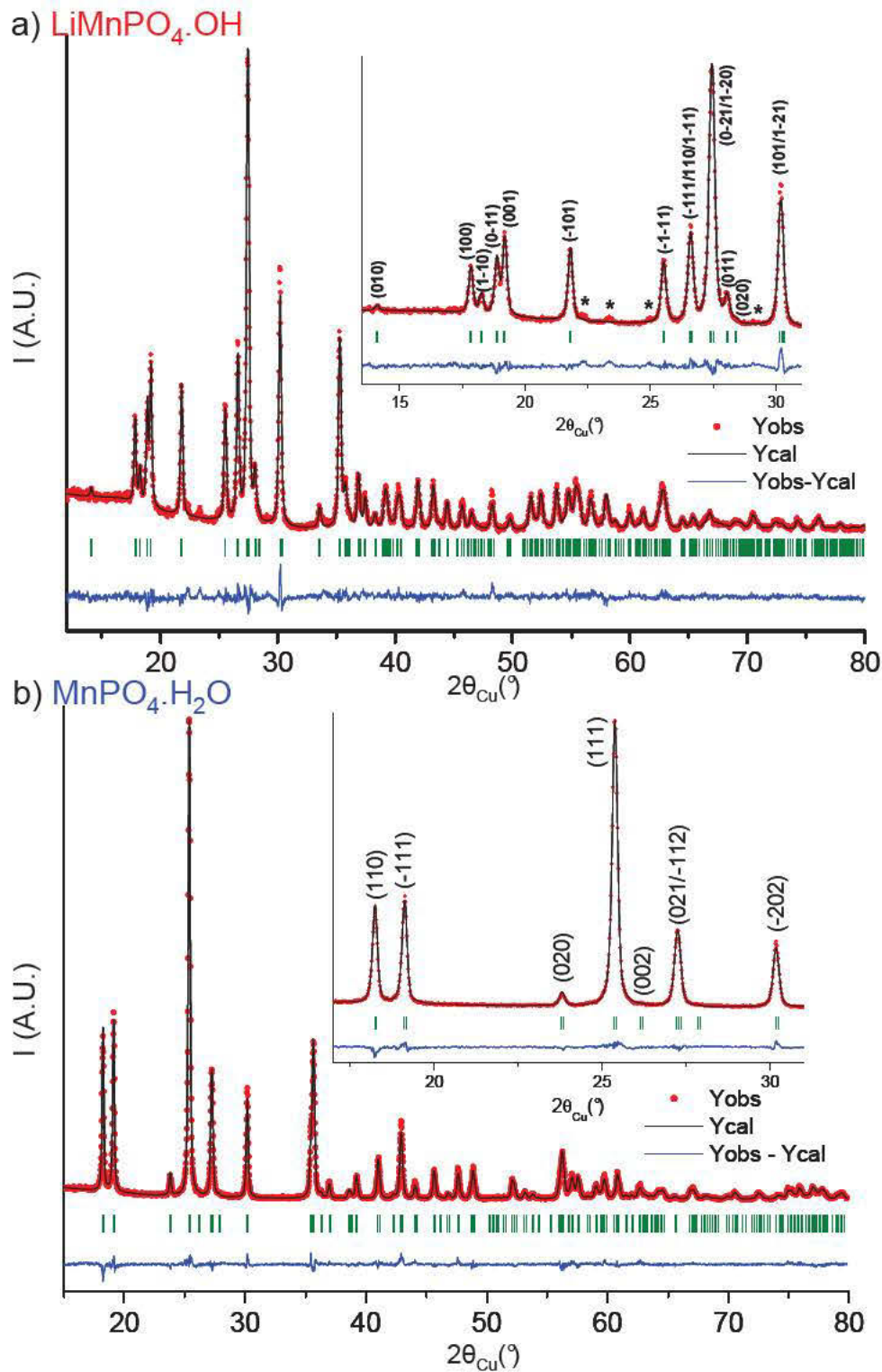


Figure B-II-9 : Diagrammes de diffraction des rayons X de a) $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$ et b) $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenus par N. Marx. Un agrandissement des graphes dans le domaine $13.5\text{-}31^{\circ}$ (2θ) et $17\text{-}31^{\circ}$ (2θ) pour $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$ et $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ respectivement sont donnés dans les encarts. L'impureté de Li_3PO_4 est indiquée par une étoile pour a).

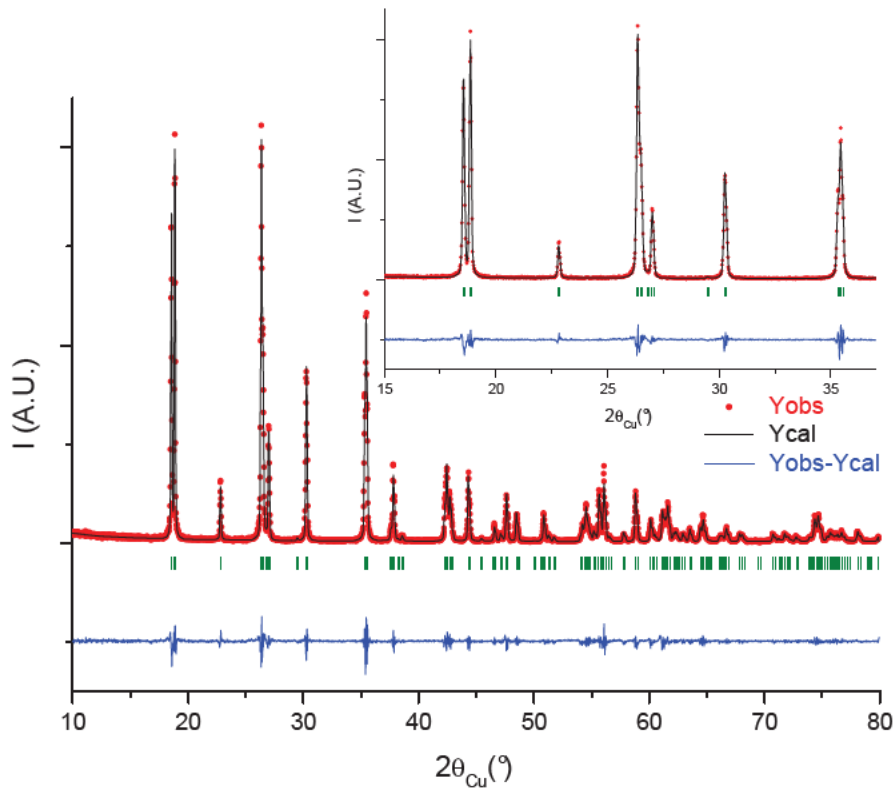


Figure B-II-10 : Diagramme de diffraction des rayons X de $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Un agrandissement du graphe dans le domaine $15\text{-}37^\circ$ (2θ) est donné dans l'encart.

II-2-2- Magnétisme

La susceptibilité magnétique molaire statique $\chi = M/H$ ($H = 10\,000$ Oe) a été mesurée entre 5 et 350 K avec un magnétomètre SQUID (Quantum Design) pour les trois matériaux. La susceptibilité sous « zero-field cooled » a été obtenue en refroidissant l'échantillon sous champ nul jusqu'à 5 K et en chauffant ensuite avec application du champ. Les courbes de « zero-field cooled » et de « field cooled » (refroidissement sous champ) sont totalement identiques. Un premier ajustement (fit) de la courbe $\chi = f(T)$ a été fait en utilisant l'équation

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} + \chi_0, \text{ avec } \chi_0 \text{ la contribution expérimentale indépendante de la température. La}$$

susceptibilité corrigée $\chi_M = \chi - \chi_0$ a ensuite été tracée sous la forme $1/\chi_M = f(T)$ ce qui permet de déterminer la gamme de température dans laquelle un comportement de type

Curie-Weiss est observé. Les paramètres magnétiques (C, θ) sont obtenus par ajustement en utilisant l'équation $1/\chi_M = f(T)$ dans la gamme appropriée.

Nous pouvons voir, dans le [Tableau B-II-4](#), que la contribution expérimentale indépendante de la température χ_0 pour les deux phases au manganèse est négative et proche de la contribution diamagnétique, χ_{dia} , calculée comme dans la référence 18 (et comme pour la phase au fer) à partir des atomes individuels.¹⁸ Pour la phase au vanadium, la contribution indépendante de la température ajustée sur la courbe (χ_0) est faible mais positive.

| | χ (320K) (emu/mol) | χ_0 (emu/mol) | χ_{dia} (emu/mol) |
|--|-------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ | $81.7 \cdot 10^{-4}$ | $-81.7 \cdot 10^{-6}$ | $-72.0 \cdot 10^{-6}$ |
| $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | $74.5 \cdot 10^{-4}$ | $-35.5 \cdot 10^{-6}$ | $-71.0 \cdot 10^{-6}$ |
| $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | $28.4 \cdot 10^{-4}$ | $64.3 \cdot 10^{-6}$ | $-71.0 \cdot 10^{-6}$ |

Tableau B-II-4 : Comparaison entre les susceptibilités expérimentales à 320 K (température de l'expérience de RMN, à la vitesse de rotation de 30 kHz), la contribution expérimentale indépendante de la température χ_0 , et la contribution diamagnétique calculée χ_{dia} .

La variation de l'inverse de la susceptibilité molaire (corrigée de χ_0) en fonction de la température, enregistrée sous un champ magnétique de 1 T, est ainsi tracée pour les trois matériaux sur la [Figure B-II-11](#). La [Figure B-II-11a](#) montre clairement l'apparition d'interactions antiferromagnétiques à basse température, comme cela a déjà été mentionné par Aranda et al.²⁷ pour les phases $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Un paramagnétisme de type Curie-Weiss apparaît pour des températures au-delà de 50 K pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ et 150 K pour $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, donnant des constantes de Curie égales à 2.7 et 2.8 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement. Cela correspond bien à la valeur théorique pour un ion Mn^{3+} haut spin ($C_{\text{theo.}} = 3 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec $C_{\text{theo.}} = [n(n+2)/8] \cdot n_{\text{Mn}}^{3+}$ et $n=4$ pour les deux composés). Nous pouvons cependant noter que l'impureté de Li_3PO_4 dans $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ a été négligée dans les calculs et nous supposons que cela n'influence que très légèrement la susceptibilité magnétique molaire du matériau.

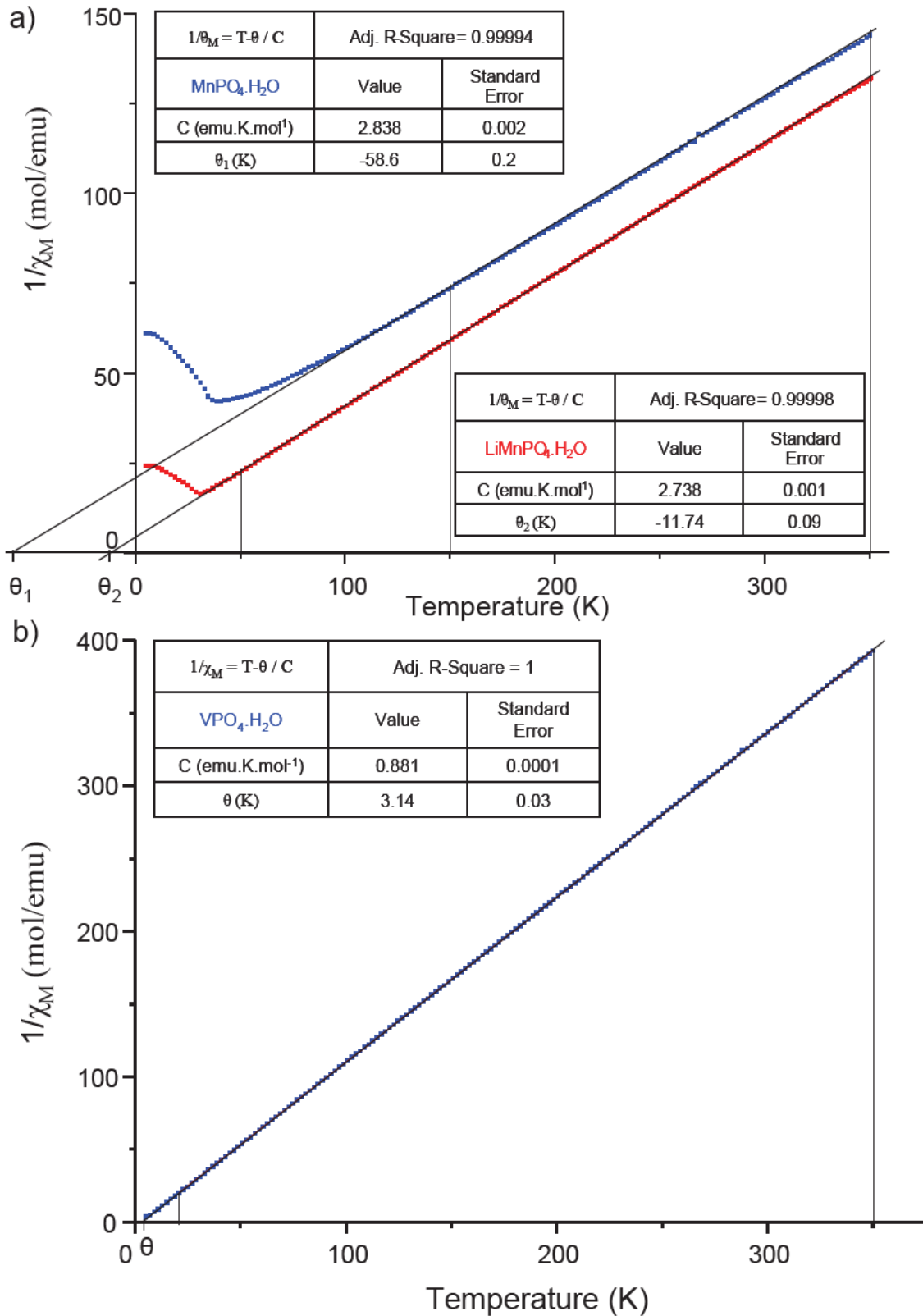


Figure B-II-11 : Inverse de la susceptibilité magnétique expérimentale obtenue entre 5 et 350 K pour a) $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (bleu) et $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ (rouge), et b) $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Les « fits » de type Curie-Weiss et les tableaux des paramètres sont aussi donnés.

En ce qui concerne la phase $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, un paramagnétisme de type Curie-Weiss apparaît également de façon nette pour des températures au-delà de 20 K, avec une très légère déviation à la linéarité pour des températures plus basses, comme nous pouvons l'observer sur la [Figure B-II-11b](#). Cela conduit à une constante de Curie égale à environ $0.9 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ici encore, cette valeur correspond à la valeur théorique pour un ion V^{3+} ($C_{\text{theo.}} = 1 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$) et correspond également aux résultats de Vaughey et al. ($C = 0.91 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\theta = 1.0 \text{ K}$).¹⁰

Les matériaux $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$, $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ peuvent donc être décrits par des comportements de type Curie-Weiss avec des « fits » convaincants, et montrent un magnétisme beaucoup moins complexe que celui des phases au fer. C'est pourquoi, pour le calcul du déplacement de RMN à température expérimentale (que nous verrons plus loin), nous pourrions utiliser de manière indifférente la susceptibilité expérimentale ou bien la valeur calculée à partir des paramètres expérimentaux Curie-Weiss.

II-2-3- RMN

Les spectres de RMN MAS du ^7Li , ^{31}P et ^1H ont été enregistrés dans les mêmes conditions que pour les phases au fer.

II-2-3-1- RMN du ^7Li

Les spectres de RMN MAS du ^7Li acquis avec des séquences d'impulsion simple et d'écho de Hahn sont identiques et très bien résolus. La [Figure B-II-12](#) montre le spectre de RMN MAS du ^7Li enregistré avec une séquence d'écho de Hahn pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$. La position du signal isotrope est sans ambiguïté positionné à 340 ppm et correspond au seul environnement de lithium de cette phase. Nous notons à nouveau ici la présence de traces de l'impureté de Li_3PO_4 en accord avec les résultats de diffraction des rayons X ([Figure B-II-9](#)).

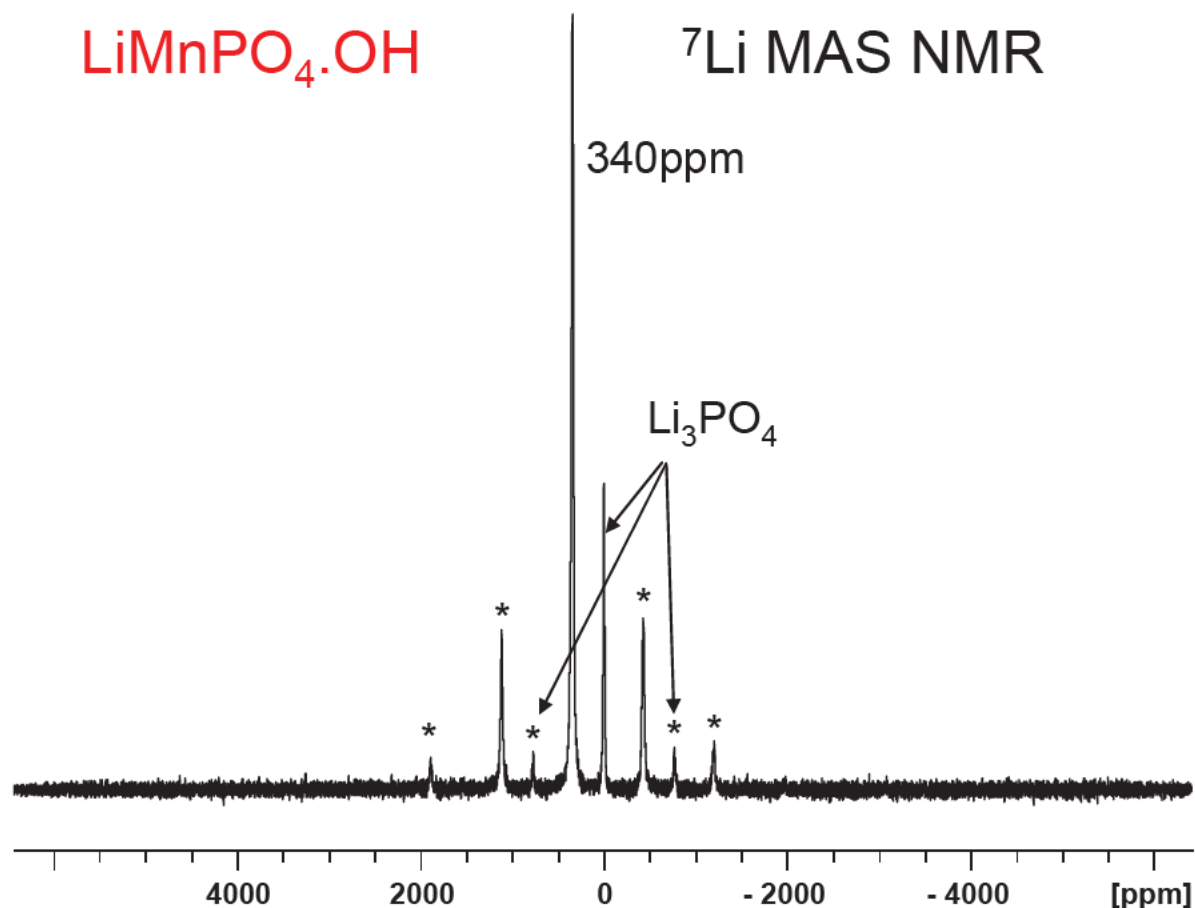


Figure B-II-12 : Spectre de RMN MAS du ${}^7\text{Li}$ (écho de Hahn) de la phase $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ à 38 MHz (vitesse de rotation de 30 kHz). Les bandes de rotation sont notées avec des astérisques. Les pics correspondants à une impureté dans le spectre sont ceux de Li_3PO_4 .

II-2-3-2- RMN du ${}^{31}\text{P}$

Les spectres de RMN MAS du ${}^{31}\text{P}$ obtenus pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ acquis avec des séquences d'écho de Hahn sont présentés par la [Figure B-II-13](#). Les deux matériaux possèdent un seul environnement de phosphore et il est donc logique de trouver un seul signal isotrope de RMN du ${}^{31}\text{P}$ pour chaque phase, positionnés à 8484 et 7767 ppm pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, respectivement.

$\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ a également été étudié par RMN du ${}^{31}\text{P}$ dans les mêmes conditions que les autres composés. Cependant, dans ces conditions, aucun signal n'a pu être observé.

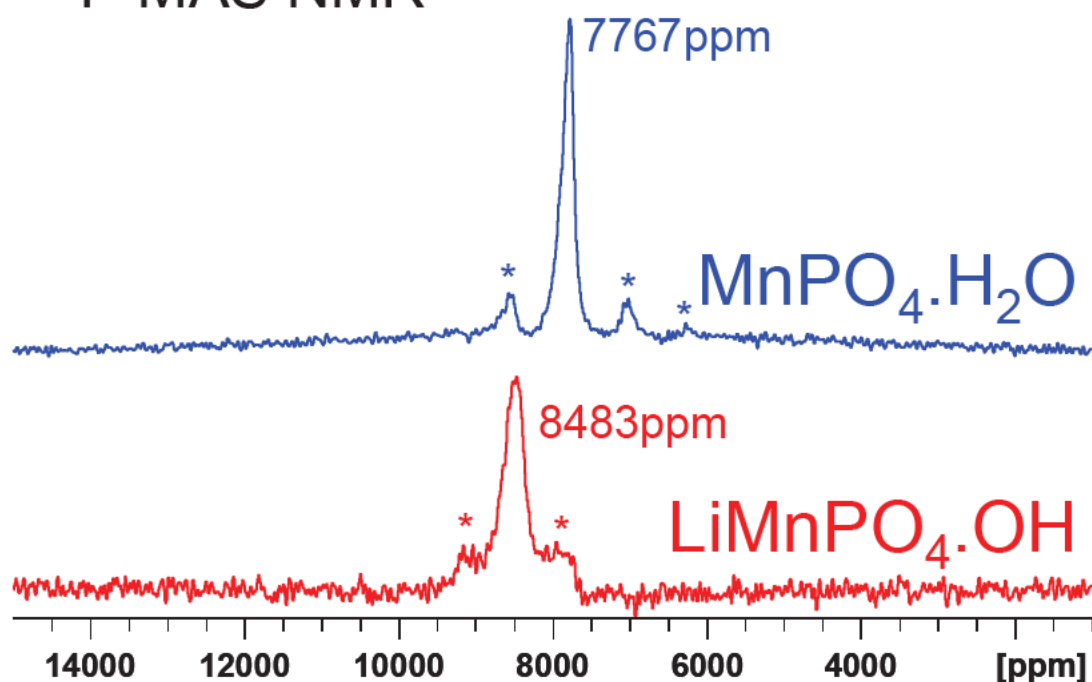
^{31}P MAS NMR

Figure B-II-13 : Spectres de RMN MAS du ^{31}P (écho de Hahn) de $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 40 MHz (vitesse de rotation de 30 kHz). Les bandes de rotation sont notées avec des astérisques.

II-2-3-3- RMN du ^1H

Les spectres de RMN MAS du ^1H (écho de Hahn) pour les trois matériaux sont présentés sur les Figures B-II-14&15, montrant des spectres très bien résolus et une séparation des bandes de rotation satisfaisante. Un signal parasite avec ses bandes de rotation est toujours présent (même quand la sonde est vide) et probablement dû à de l'eau adsorbée et/ou des groupements OH de surface (Figure B-II-14&15) comme dans le cas des phases au fer.

Deux ou trois vitesses de rotation différentes ont été utilisées afin de déterminer la position des signaux isotropes pour les trois matériaux, comme nous pouvons l'observer sur les Figures B-II-15&16. Les signaux isotropes sont sans ambiguïté ceux indiqués sur les figures par des traits noirs. Pour chaque matériau et comme dans le cas des phases au fer, nous pouvons observer une différence de déplacement entre les deux ou trois vitesses de rotation, et ceci peut être expliqué ici encore par le fait que l'accélération de la vitesse de rotation induit une augmentation de la température dans le rotor à cause des frottements du flux de gaz (qui crée la rotation), ce qui induit que le déplacement de contact de Fermi diminue en valeur absolue avec la diminution de la susceptibilité magnétique.

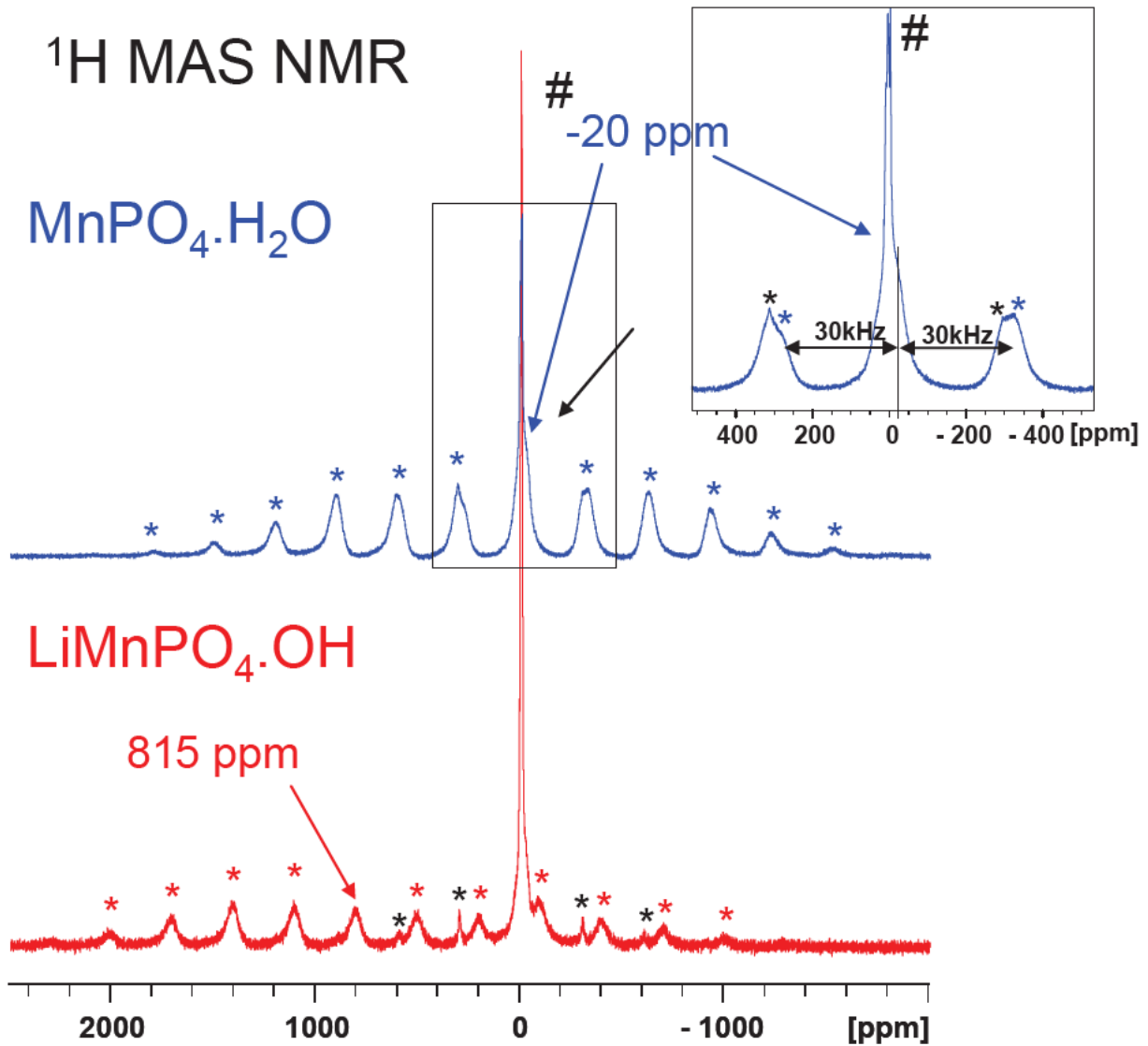


Figure B-II-14 : Spectres de RMN MAS du ^1H (écho de Hahn) de $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 100 MHz (vitesse de rotation de 30 kHz). Les bandes de rotation sont notées par des astérisques. Un agrandissement du spectre de $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ est donné dans l'encart.

Le signal parasite est noté par #.

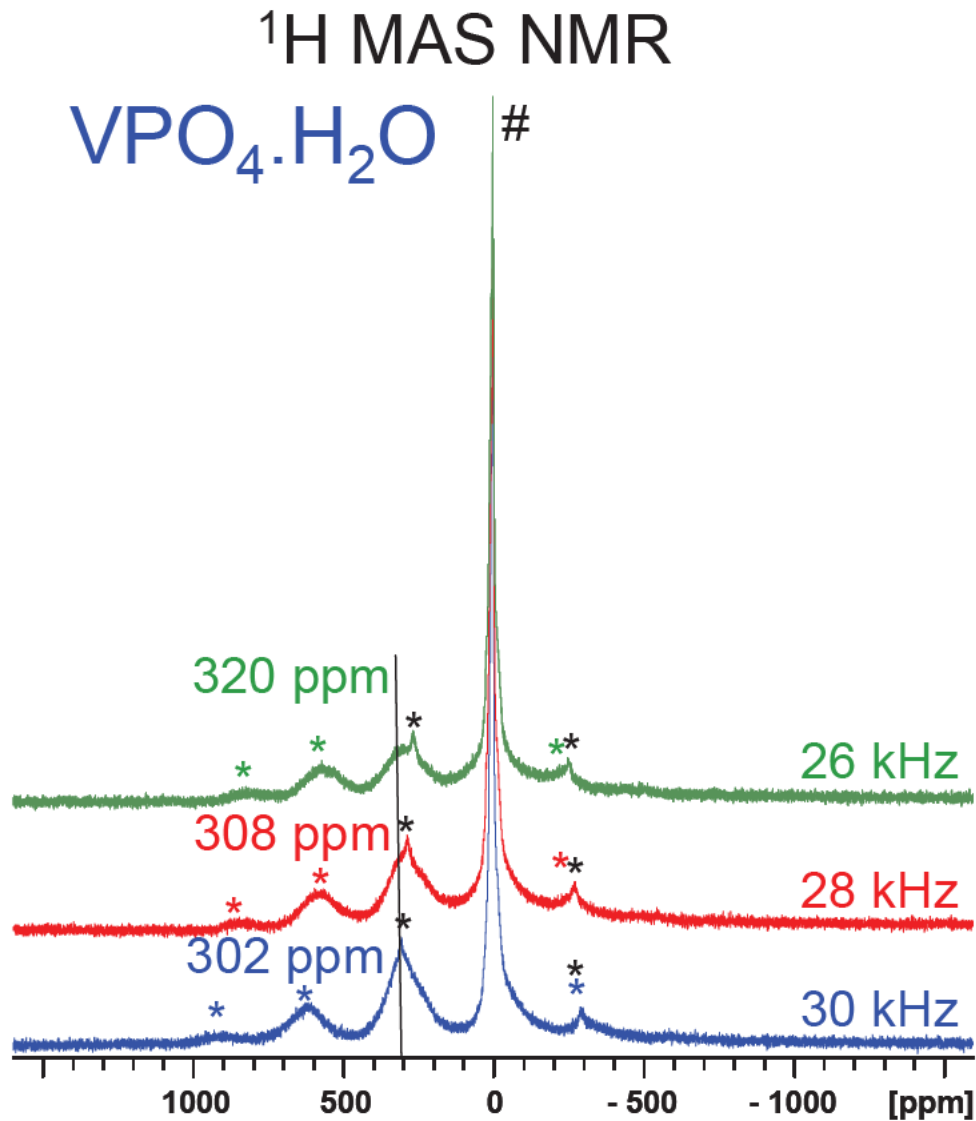


Figure B-II-15 : Spectre de RMN MAS du ^1H (echo de Hahn) de $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 100 MHz avec différentes vitesses de rotation (26-28-30 kHz). Les bandes de rotation sont notées par des astérisques.

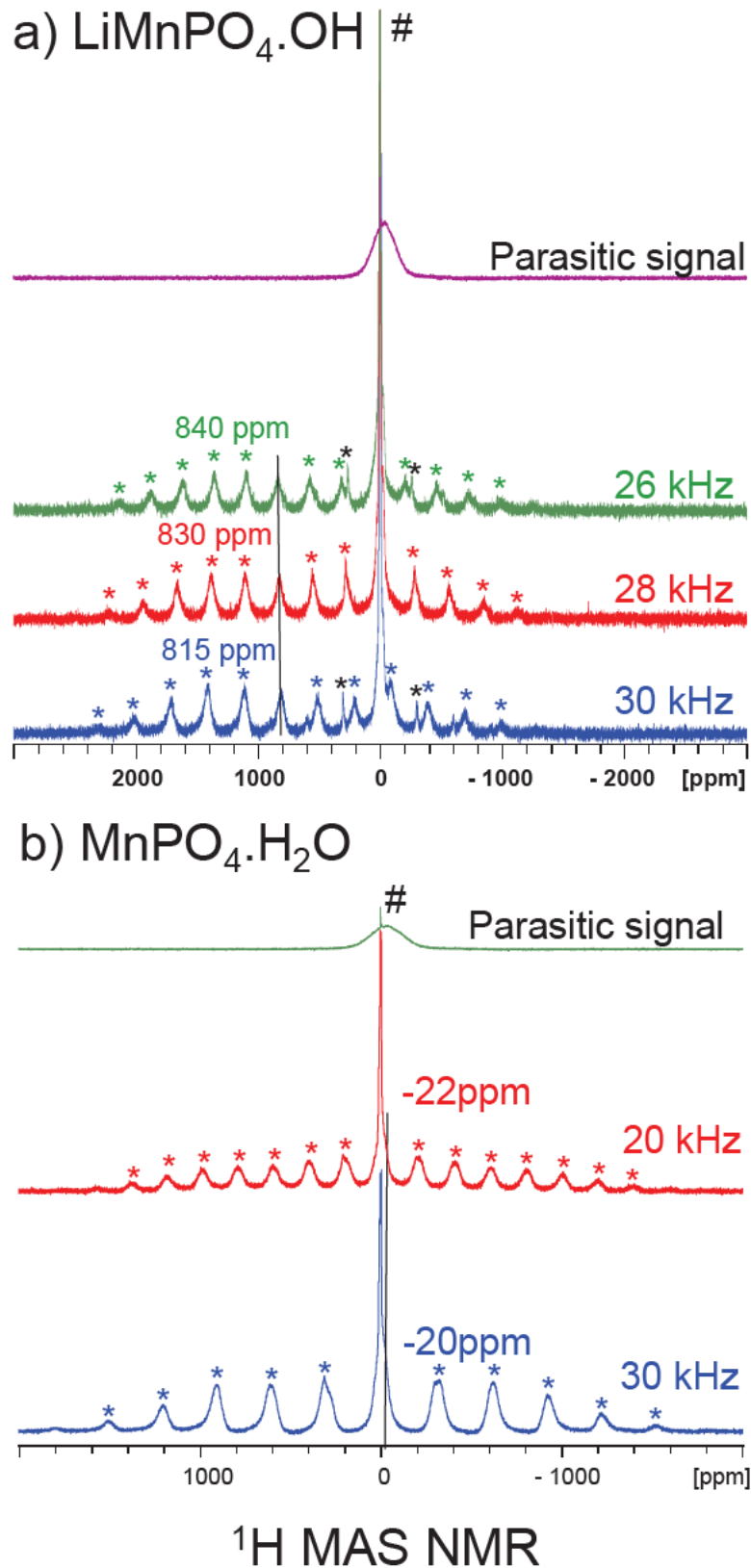


Figure B-II-16 : Spectres de RMN MAS du ^1H de a) $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ et b) $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 100 MHz (écho de Hahn) à différentes vitesses de rotation: ($\nu_R = 26, 28$ et 30 kHz pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ et $\nu_R = 20$ et 30 kHz pour $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$). Les bandes de rotation sont notées avec des astérisques (colorées pour celles du signal du matériau, noires pour celles du signal parasite). Le signal parasite est indiqué par #.

Les signaux isotropes pour ces trois phases sont situés à 815 ppm pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$, environ -20 ppm pour $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et 302 ppm pour $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, pour une vitesse de rotation de 30 kHz (Figure B-II-14&15). Comme pour les phases au fer, ces spectres suggèrent un seul environnement de proton dans chaque matériau, bien que cela n'ait pas pu être observé par la diffraction des rayons X.

Comme nous l'avons dit dans le paragraphe précédent, aucun signal de RMN du ^{31}P n'a pu être observé pour la phase $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, probablement à cause d'une largeur excessive. Cela semble cohérent avec la largeur du signal du ^1H pour $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ par rapport à la largeur des signaux des phases au manganèse (et également à celle des signaux des phases au fer). La raison de cet élargissement reste encore inconnue.

II-2-4- Calculs

Les calculs ab initio ont été effectués dans les mêmes conditions que pour les phases au fer. Nous pouvons cependant noter que comme les positions des protons, pour les trois composés, ne sont pas connues, nous avons choisi de prendre comme données initiales les positions expérimentales des protons des phases au fer, puisque les structures sont très similaires. Toutes les positions atomiques ont été relaxées avec VASP et le résultat a été introduit dans WIEN2k. Avec le code WIEN2k, les rayons des sphères atomiques des atomes de lithium, manganèse, phosphore, oxygène et hydrogène utilisés pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ étaient de 1.85, 1.88, 1.45, 1.30 et 0.63 a.u. respectivement ; pour $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, ils étaient de 1.89, 1.45, 1.29 et 0.62 a.u. pour les atomes de manganèse, phosphore, oxygène et hydrogène, respectivement, et pour $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, ils étaient de 1.92, 1.45, 1.30 et 0.62 a.u. pour les atomes de vanadium, phosphore, oxygène et hydrogène, respectivement.

Les approximations GGA et GGA+U ont été utilisées pour le potentiel d'échange-corrélation. Nous avons choisi pour les phases au manganèse une valeur de U de 5 eV, car cette valeur a été déterminée de manière ab initio pour l'ion Mn^{3+} dans l'olivine MnPO_4 .²⁰ Pour $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, nous avons arbitrairement choisi une valeur de U de 3 eV car aucune valeur n'a été déterminée de façon ab initio pour l'ion V^{3+} . Comparer les calculs GGA et GGA+U a le même but que pour les phases au fer (mise en évidence de l'effet de localisation électronique et de la polarisation sur les quantités prédites de transfert de spin sur le noyau sondé).

Le Tableau B-II-5 présente les paramètres des mailles relaxées des phases $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$, $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, obtenus avec les méthodes GGA et GGA+U avec

le code VASP, ainsi que les valeurs expérimentales correspondantes.^{10, 27} Pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$, le calcul surestime légèrement les paramètres de maille. Pour les phases $\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}, \text{V}$), les paramètres de maille b et c sont légèrement surestimés tandis que les paramètres a sont légèrement sous-estimés mais, globalement, les volumes sont légèrement surestimés par le calcul. Ces remarques sont en accord avec la tendance générale de l'approximation du code VASP à surestimer les longueurs de liaisons dans les composés.

Il faut garder en mémoire que les positions des protons en entrée du calcul sont ceux de $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Cependant, après relaxation avec VASP, les positions des protons ont très peu changé, et les distances O-H calculées pour les trois composés comme les angles H-O-H calculés dans $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ semblent raisonnables (Tableau B-II-5). Les distances M-O sont également présentées pour les phases au manganèse.

Comme pour les phases au fer, avec la méthode VASP, la densité de spin électronique autour du noyau, $\rho^i(r_i)$, est extraite pour chaque élément lithium, phosphore et proton (intégration du nombre de spin dans une sphère en utilisant les mêmes rayons que dans le cas des phases au fer, c'est-à-dire 0.7, 0.45 et 0.2 Å pour le lithium, le phosphore et le proton, respectivement, divisé par le volume de la sphère). Avec la méthode WIEN2k, en revanche (et toujours comme pour les phases au fer), nous utilisons la densité de spin au noyau $\rho_{\text{HFF}}^i(0)$ utilisée pour calculer le champ hyperfin d'après l'équation (B-2).

Le Tableau B-II-6 présente les densités de spin, exprimées en unité de rayon de Bohr ($1/a_0^3$), obtenues à 0 K à partir des intégrations obtenues avec VASP comme décrit ci-dessus et à partir de $\rho_{\text{HFF}}^i(0)$ obtenue avec WIEN2k. Mis à part pour le proton, les valeurs obtenues avec VASP sont plus faibles que celles obtenues avec WIEN2k, ce qui est dû à la méthode d'estimation grossière dans VASP des rayons de sphères beaucoup plus grands pour l'intégration. L'utilisation du terme U dans les calculs conduit à une diminution des valeurs de densité de spin autour des noyaux de ^7Li et de ^{31}P et cela est corrélé à l'augmentation de la localisation électronique dans les orbitales d des ions M , et donc à un transfert moindre quand la délocalisation de spin domine le déplacement de contact de Fermi (déplacement large et positif). Cette observation est également valide pour le noyau de ^1H dans $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, mais pas dans les phases au manganèse. En effet, pour les phases $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, la méthode GGA+U conduit (avec VASP pour les deux composés et avec WIEN2k pour $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) à une densité de spin légèrement plus élevée qu'avec la méthode pure GGA. Nous pouvons également noter que les densités de spin calculées avec les deux codes autour du proton pour $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont positives mais très faibles par rapport aux autres phases.

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) | V (Å ³) | d _{M1-O} (Å) | d _{M2-O} (Å) | d _{O-H} (Å) | H-O-H (°) | |
|--|----------------------|-----------|-----------|--------------|-------------|--------------|---------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|--------|
| $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ | Exp. ⁽²⁷⁾ | 5.4493(2) | 7.1089(3) | 5.1229(2) | 108.191(1) | 101.289(1) | 106.240(2) | 172.08(1) | 1.973x2 1.976x2 2.280x2 | 1.923x2 2.023x2 2.196x2 | - | - |
| | GGA | 5.553 | 7.149 | 5.171 | 107.73 | 101.95 | 106.01 | 178.20 | 1.929x2 1.972x2 2.287x2 | 1.893x2 1.981x2 2.232x2 | 1.028 | - |
| | GGA+U | 5.548 | 7.218 | 5.165 | 107.72 | 101.33 | 106.15 | 180.08 | 1.961x2 1.998x2 2.254x2 | 1.925x2 2.010x2 2.216x2 | 1.026 | - |
| $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | Exp. ⁽²⁷⁾ | 6.912(1) | 7.470(1) | 7.357(1) | - | 112.30(1) | - | 351.4(1) | 1.885x2 1.908x2 2.285x2 | - | - | - |
| | GGA | 6.862 | 7.691 | 7.497 | - | 111.47 | - | 368.18 | 1.901x2 1.935x2 2.328x2 | - | 1.015 | 109.61 |
| | GGA+U | 6.859 | 7.755 | 7.494 | - | 112.06 | - | 369.44 | 1.927x2 1.964x2 2.309x2 | - | 1.016 | 109.67 |
| $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | Exp. ⁽¹⁰⁾ | 6.7097(2) | 7.7901(2) | 7.3585(2) | - | 115.27(1) | - | 347.82 | 1.917x2 1.996x2 2.151x2 | - | - | - |
| | GGA | 6.652 | 7.965 | 7.422 | - | 114.71 | - | 357.28 | 1.923x2 2.014x2 2.171x2 | - | 1.022 | 108.71 |
| | GGA+U | 6.689 | 7.989 | 7.482 | - | 114.49 | - | 363.81 | 1.951x2 2.033x2 2.199x2 | - | 1.035 | 109.82 |

Tableau B-II-5 : Paramètres des mailles relaxées de $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ (groupe d'espace triclinique P-1), $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (groupe d'espace monoclinique C2/c) obtenus par les méthodes GGA et GGA+U avec VASP en comparaison avec les données expérimentales des références 27 et 10.

| | Nucleus | | Spin density $\rho^i(r_i)$ (VASP) ($1/a_0^3$) | Spin density $\rho_{\text{HFF}}^i(0)$ (Wien2k) ($1/a_0^3$) | |
|--|---------------------------------------|-----------------|--|---|---------------------|
| $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ | ^7Li | GGA | $2.52\cdot 10^{-4}$ | $2.47\cdot 10^{-3}$ | |
| | | GGA+U | $1.40\cdot 10^{-4}$ | $1.85\cdot 10^{-3}$ | |
| | ^{31}P | GGA | $2.40\cdot 10^{-4}$ | $6.82\cdot 10^{-2}$ | |
| | | GGA+U | $1.43\cdot 10^{-4}$ | $5.08\cdot 10^{-2}$ | |
| | ^1H | GGA | $8.78\cdot 10^{-3}$ | $4.49\cdot 10^{-3}$ | |
| | | GGA+U | $9.33\cdot 10^{-3}$ | $3.90\cdot 10^{-3}$ | |
| $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | ^{31}P | GGA | $1.86\cdot 10^{-4}$ | $7.66\cdot 10^{-2}$ | |
| | | GGA+U | $0.95\cdot 10^{-4}$ | $5.52\cdot 10^{-2}$ | |
| | ^1H | GGA | $0.04\cdot 10^{-3}$ | $0.10\cdot 10^{-3}$ | |
| | | GGA+U | $0.07\cdot 10^{-3}$ | $0.20\cdot 10^{-3}$ | |
| | $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | ^{31}P | GGA | $2.15\cdot 10^{-4}$ | $7.71\cdot 10^{-2}$ |
| | | | GGA+U | $1.69\cdot 10^{-4}$ | $5.24\cdot 10^{-2}$ |
| ^1H | | GGA | $5.25\cdot 10^{-3}$ | $2.86\cdot 10^{-3}$ | |
| | | GGA+U | $3.94\cdot 10^{-3}$ | $2.25\cdot 10^{-3}$ | |

Tableau B-II-6 : Densités de spin calculées avec VASP (rayons d'intégration : $r_i(^{31}\text{P}) = 0.85 a_0$, $r_i(^1\text{H}) = 0.38 a_0$ et $r_i(^7\text{Li}) = 1.32 a_0$) et WIEN2k pour les noyaux sondés dans les trois matériaux.

La Figure B-II-17 présente les mêmes données que le Tableau B-II-6, pour les noyaux communs aux trois composés, sous la forme de graphiques afin de mettre en valeur l'intensité relative pour les trois composés. La même chose est montrée pour les déplacements de RMN expérimentaux en ppm. Comme nous pouvons le voir d'après ce tracé, les densités de spin calculées avec VASP aussi bien qu'avec WIEN2k à 0 K possèdent le même signe que les déplacements de RMN pour le ^{31}P ainsi que le bon ordre entre les deux phases au manganèse. Pour le proton, nous obtenons également le même signe et le même ordre pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. En ce qui concerne la phase $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, la densité de spin qui est trouvée autour du proton est très basse, en accord avec le déplacement observé, bien que le signe soit mauvais.

Nous pouvons utiliser les densités de spin $\rho_{\text{HFF}}^i(0)$ aux noyaux à partir des calculs effectués avec WIEN2k (GGA et GGA+U) ainsi que la susceptibilité magnétique afin de calculer le déplacement de RMN de contact de Fermi grâce à l'équation (B-1), ce qui nous donne les résultats du Tableau B-II-7 représentés graphiquement sur la Figure B-II-18.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la susceptibilité expérimentale est identique, dans les cas présents, aux valeurs calculées à partir des paramètres d'ajustement de type Curie-Weiss, pour chaque composé. A cause de l'influence négligeable de la contribution χ_0 dans ces composés (Tableau B-II-4), nous ne l'avons pas réinsérée dans les valeurs de susceptibilité. La température choisie pour ces calculs, afin de reproduire au mieux l'expérience, est de 320 K, comme pour les phases au fer. Toujours comme pour les phases au fer, le calcul a également été réalisé en supposant un magnétisme de type Curie en utilisant l'équation (B-3), dont les résultats sont présentés dans le Tableau B-II-7, afin de faire l'analogie avec l'étude de Mali et al.¹²

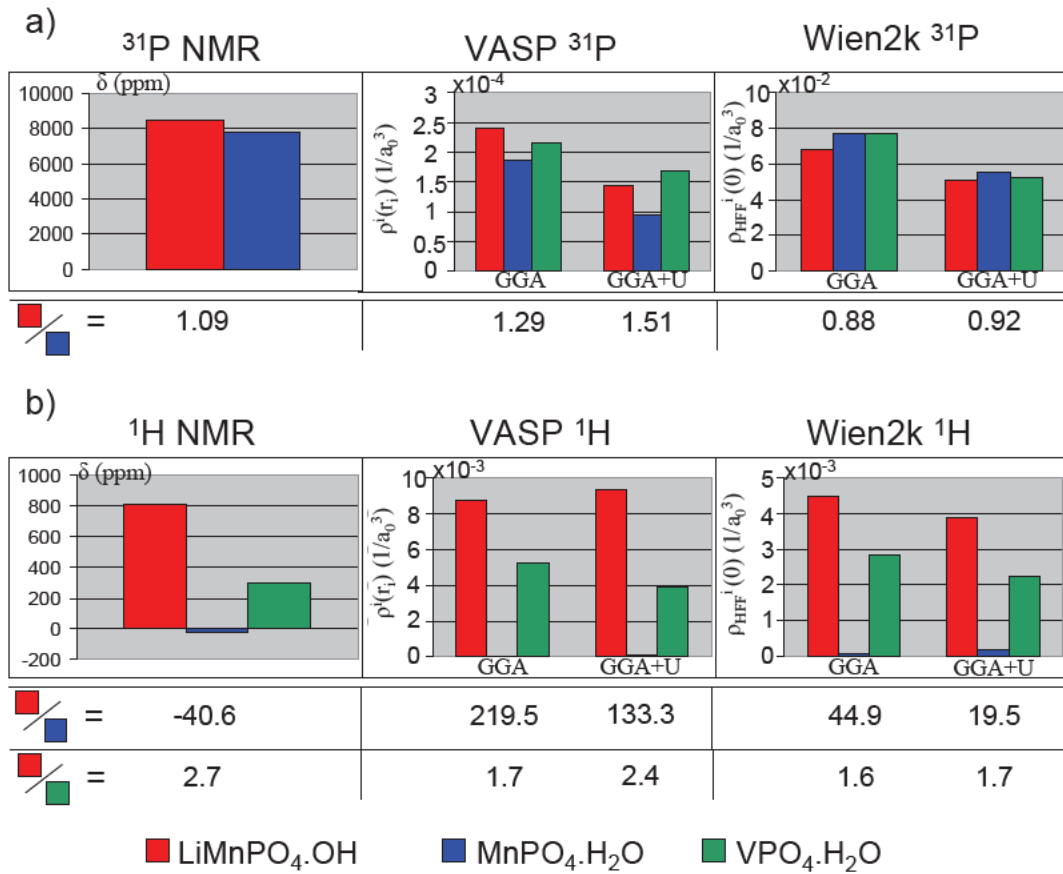


Figure B-II-17 : Densités de spin autour de chaque noyau (a) ^{31}P et b) ^1H) obtenues avec les méthodes GGA et GGA+U et avec les codes VASP (rayons d'intégration : $r_i(^{31}\text{P}) = 0.85 a_0$ et $r_i(^1\text{H}) = 0.38 a_0$) et WIEN2k pour les trois matériaux. Une comparaison avec les résultats expérimentaux de RMN est faite en utilisant une unité arbitraire.

| | Nucleus | Experimental δ (ppm) | | δ (ppm) Assuming ideal Curie law | δ (ppm) With experimental Susceptibility |
|--|-----------------|--------------------------------|-------|--|--|
| $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ | ^7Li | 340 | GGA | 579 | 478 |
| | | | GGA+U | 435 | 359 |
| | ^{31}P | 8 483 | GGA | 16 020 | 13 208 |
| | | | GGA+U | 11 920 | 9 828 |
| | ^1H | 815 | GGA | 1 054 | 869 |
| | | | GGA+U | 915 | 754 |
| $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | ^{31}P | 7 767 | GGA | 17 977 | 13 472 |
| | | | GGA+U | 12 968 | 9 718 |
| | ^1H | -20 | GGA | 24 | 18 |
| | | | GGA+U | 47 | 36 |
| $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | ^{31}P | Not observed | GGA | 12 068 | 9 907 |
| | | | GGA+U | 8 202 | 6 734 |
| | ^1H | 302 | GGA | 449 | 368 |
| | | | GGA+U | 353 | 290 |

Tableau B-II-7 : Valeurs expérimentales et calculées du déplacement de RMN de contact de Fermi obtenues à partir des valeurs de densité de spin calculées avec le code WIEN2k ($\rho_{HFF}^i(0)$) et avec les approximations GGA et GGA+U pour les trois matériaux. Les calculs ont été effectués en considérant une température expérimentale $T = 320$ K et en supposant soit des lois de Curie idéales, soit en utilisant les susceptibilités expérimentales.

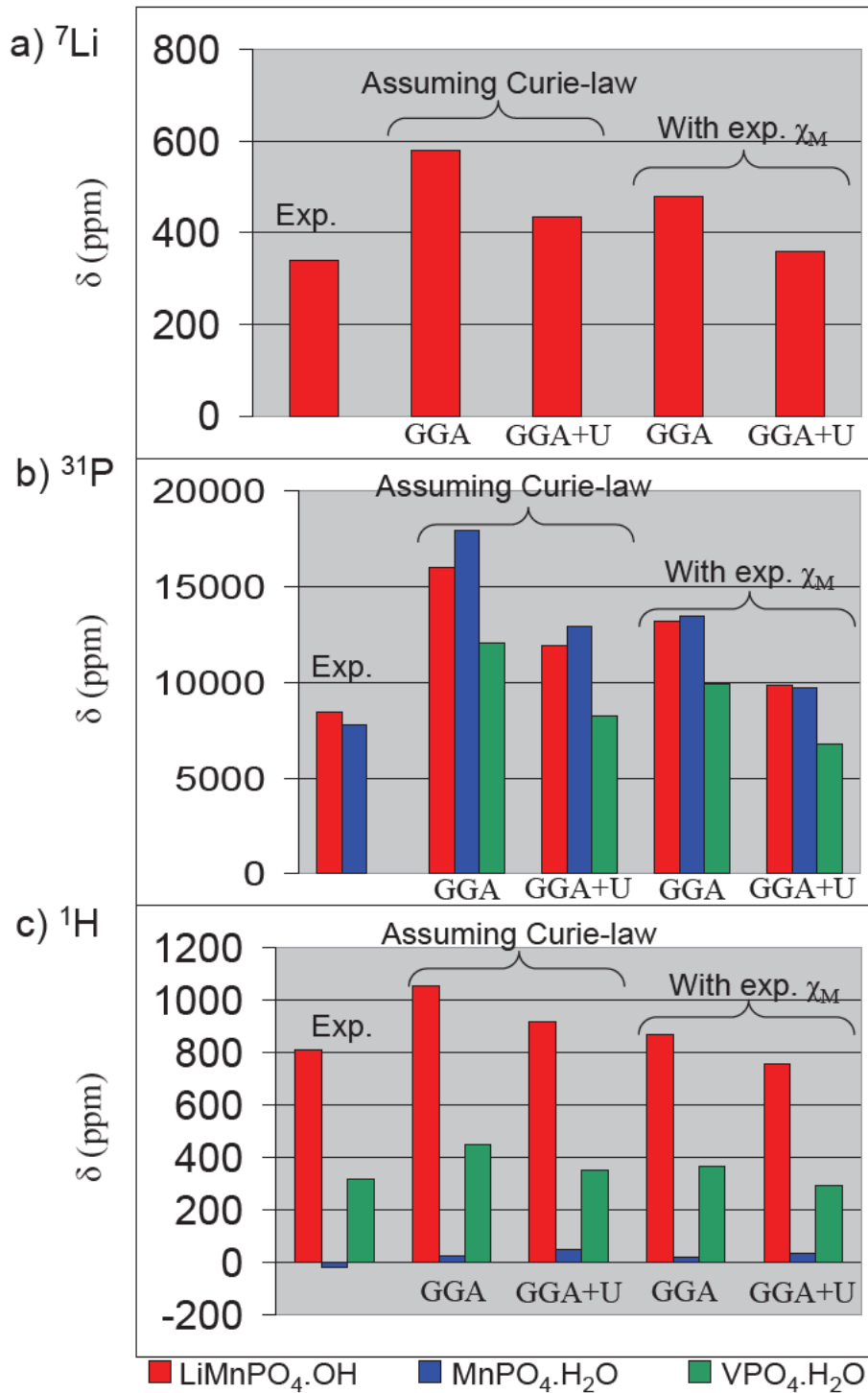


Figure B-II-18 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées du déplacement de RMN de contact de Fermi obtenues à partir des valeurs de densité de spin calculées avec le code WIEN2k ($\rho_{\text{HFF}}^i(0)$) pour les trois matériaux. Les calculs ont été effectués en considérant $T = 320 \text{ K}$ soit en supposant une loi de type idéale Curie ou bien en utilisant la susceptibilité expérimentale et avec les approximations GGA et GGA+U.

➤ **$\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$** . En ce qui concerne le noyau de ^7Li , la [Figure B-II-18a](#) et le [Tableau B-II-7](#) présentent les valeurs calculées du déplacement à 320 K, et nous pouvons observer un meilleur accord entre les valeurs calculées et expérimentales quand la susceptibilité magnétique expérimentale est prise en compte (avec les équations (B-1&2)). Cette observation est évidente puisque cette phase montre un comportement magnétique très loin du type Curie. De plus, la méthode GGA+U donne un meilleur accord entre la valeur calculée et expérimentale que la méthode simple GGA. Les résultats concernant le noyau de ^{31}P sont également présentés sur la [Figure B-II-18b](#) et dans le [Tableau B-II-7](#), et des remarques similaires peuvent être faites : la valeur la plus proche (9828 ppm par rapport à la valeur expérimentale 8483 ppm) est obtenue en tenant compte de la susceptibilité magnétique expérimentale et en utilisant la méthode GGA+U. Pour le noyau de ^1H , sur la [Figure B-II-18c](#) et dans le [Tableau B-II-7](#), en utilisant la susceptibilité expérimentale, la valeur expérimentale de l'expérience de RMN se situe entre les valeurs estimées avec les méthodes GGA et GGA+U.

➤ **$\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$** . Pour le noyau de ^{31}P , comme pour la phase $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ ci-dessus, l'utilisation de la susceptibilité expérimentale et de la méthode GGA+U donne un meilleur accord ([Figure B-II-18b](#) et [Tableau B-II-7](#)). En effet, comme cette phase possède un comportement magnétique très loin du type Curie, les valeurs obtenues en utilisant la susceptibilité expérimentale sont bien évidemment les plus proches des valeurs expérimentales. Pour le noyau de ^1H , comme nous l'avons déjà mentionné, les valeurs calculées sont très légèrement positives au lieu de très légèrement négatives. La valeur la plus proche est obtenue en prenant en compte la susceptibilité expérimentale et en utilisant la méthode GGA+U. Bien que nous n'obtenions pas le bon signe (contrairement au cas de la phase $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) l'accord est tout de même plutôt bon, puisque la différence avec l'expérience est similaire au cas du fer ; ceci suggère cependant que la balance entre les mécanismes de polarisation et de délocalisation est plutôt délicate dans ce cas, à cause de la faible interaction globale.

➤ **$\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$** . La [Figure B-II-18c](#) et le [Tableau B-II-7](#) montrent que, pour le noyau de ^1H , le meilleur accord est obtenu avec la méthode GGA+U et avec la prise en compte de la susceptibilité expérimentale. Le calcul de type Curie en utilisant la méthode GGA+U n'est dans ce cas pas aussi éloigné que pour les autres matériaux, et ceci peut être expliqué par son comportement magnétique. En effet, ce matériau montre un comportement de type quasi Curie, mais la constante de Curie expérimentale est légèrement différente de la constante théorique (supposée dans le cas du calcul Curie).

Nous pouvons noter que le déplacement prédit pour le noyau de ^{31}P (Tableau B-II-7) est situé autour de 6000 ppm (sur la base du meilleur accord observé pour les autres composés). Ceci suggère que la raison pour laquelle nous n'avons pas observé le signal du noyau de ^{31}P pour cette phase $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans notre expérience de RMN n'est pas une fenêtre spectrale trop petite ou mal située, mais plutôt une largeur excessive de signal, raison à laquelle nous avons fait allusion plus haut.

➤ Enfin, lorsque nous comparons les deux phases au manganèse et en ce qui concerne le noyau de ^{31}P (Figure B-II-18b), le bon ordre entre les deux phases ($\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ plus déplacé que $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) est obtenu uniquement lorsque nous prenons en compte la susceptibilité magnétique de chaque matériau. Donc, même pour des matériaux qui obéissent de façon proche à un magnétisme de type Curie-Weiss, il est important d'utiliser la susceptibilité expérimentale pour extraire les bons paramètres C et θ .

II-2-5- Discussion

Dans l'ensemble, les déplacements de RMN calculés à partir des densités de spin obtenues par le code WIEN2k (GGA+U) et en tenant compte de la susceptibilité expérimentale, comme dans le cas des phases au fer, sont assez proches des déplacements mesurés pour les trois phases et pour les trois noyaux. Cependant, les résultats les moins nets sont ceux obtenus pour le noyau de ^1H où l'effet du terme U est moins bénéfique pour les trois composés.

Il semble que le comportement magnétique relativement simple des trois composés conduit à une modélisation des déplacements de RMN de contact de Fermi plutôt simple par rapport au cas des phases au fer où la question de la susceptibilité locale par rapport à la susceptibilité de « bulk » se pose (en particulier pour $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$). Cependant, il est important de rappeler qu'une caractérisation détaillée des échantillons est nécessaire, soit pour mesurer la susceptibilité à la température de la mesure de RMN, soit pour déterminer les paramètres de Curie-Weiss exacts pour la calculer à cette température.

Les déplacements de RMN du ^{31}P pour les phases au manganèse sont différents pour les deux matériaux, et les calculs reproduisent assez bien cette différence. De plus, les calculs reproduisent l'ordre opposé entre les deux phases au fer d'une part et les deux phases au manganèse d'autre part.

De même, les environnements des atomes d'hydrogène sont similaires pour les trois composés $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$, $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, même si il n'y a pas encore de

détermination expérimentale. Pour ce noyau, nous pouvons observer une très grande différence de grandeur et de signe pour les déplacements chimiques entre les phases $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (et reproduite dans la majorité des cas), de façon similaire au cas du fer. En revanche, le déplacement de RMN du proton dans $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (ici encore reproduit par les calculs de façon très correcte) est fort et positif, contrairement aux deux autres composés $\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$).

Comme pour le cas du fer, il est donc de grand intérêt de comprendre les mécanismes qui conduisent à tous ces déplacements de contact de Fermi, pour les différents métaux de transition aux configurations électroniques variées dans cette famille de phases isostructurales. Tous ces mécanismes peuvent être approchés en analysant la géométrie locale et les liaisons comme cela a été fait dans la Partie A, mais également en étudiant les cartes de densités de spin établies à partir des calculs. Ces approches complémentaires vont à présent être présentées pour ces phases $\text{LiMPO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

III- Mécanismes

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la description des mécanismes de transfert de spin qui se produisent dans les matériaux de type $\text{LiMPO}_4\cdot\text{OH}/\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Pour chaque système étudié, nous commencerons par analyser les densités d'états obtenues grâce aux calculs. Dans un second temps et comme dans la partie A pour les phases $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, nous regarderons l'environnement local des noyaux sondés dans les phases étudiées. Enfin, nous pourrons aller plus loin et utiliser les calculs DFT présentés précédemment dans la partie B-II (et qui reproduisent correctement les déplacements des signaux de RMN) pour tracer des cartes 3D de densité de charges ainsi que des cartes 3D et 2D de densité de spin. Ces cartes ont toutes été obtenues grâce au logiciel VESTA (présenté dans la partie Généralités) de visualisation 3D à partir des calculs de WIEN2k.²⁸

III-1- Phases $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}/\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

III-1-1- Comparaison des environnements locaux pour les deux phases

Le fait que nous obtenions des déplacements de RMN différents (pour le ^{31}P et le ^1H) pour les deux phases $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ nous a amenés à comparer leurs structures cristallographiques afin de comprendre leurs différences sur un plan cristallographique. Pour

cela, la **Figure B-III-1** présente l'enchaînement des octaèdres FeO_6 pour les deux phases. Les deux structures sont relativement similaires, et il faut regarder en détail pour pouvoir aller plus loin. Nous pouvons considérer que, de par la présence de deux liaisons O-H covalentes dans le groupement H_2O pour la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la liaison antagoniste O-Fe est affaiblie, conduisant à des distances Fe-O (oxygène pontant entre deux octaèdres) plus grandes dans cette phase, comme nous pouvons le constater grâce au **Tableau B-III-1** (distances longues en bleu). Par répercussion, les liaisons Fe-O du plan carré de l'octaèdre sont renforcées, et sont effectivement plus courtes dans la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que dans la phase $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$. Nous avons donc une force de covalence différente dans les deux phases, ce qui nous aidera à la compréhension dans la suite de cette partie.

Dans la suite de cette étude, nous considérerons l'axe formé par le fer et l'oxygène pontant entre deux octaèdres FeO_6 comme l'axe z. De même, les axes Fe-O situés dans le plan carré de l'octaèdre FeO_6 représentent le plan xOy.

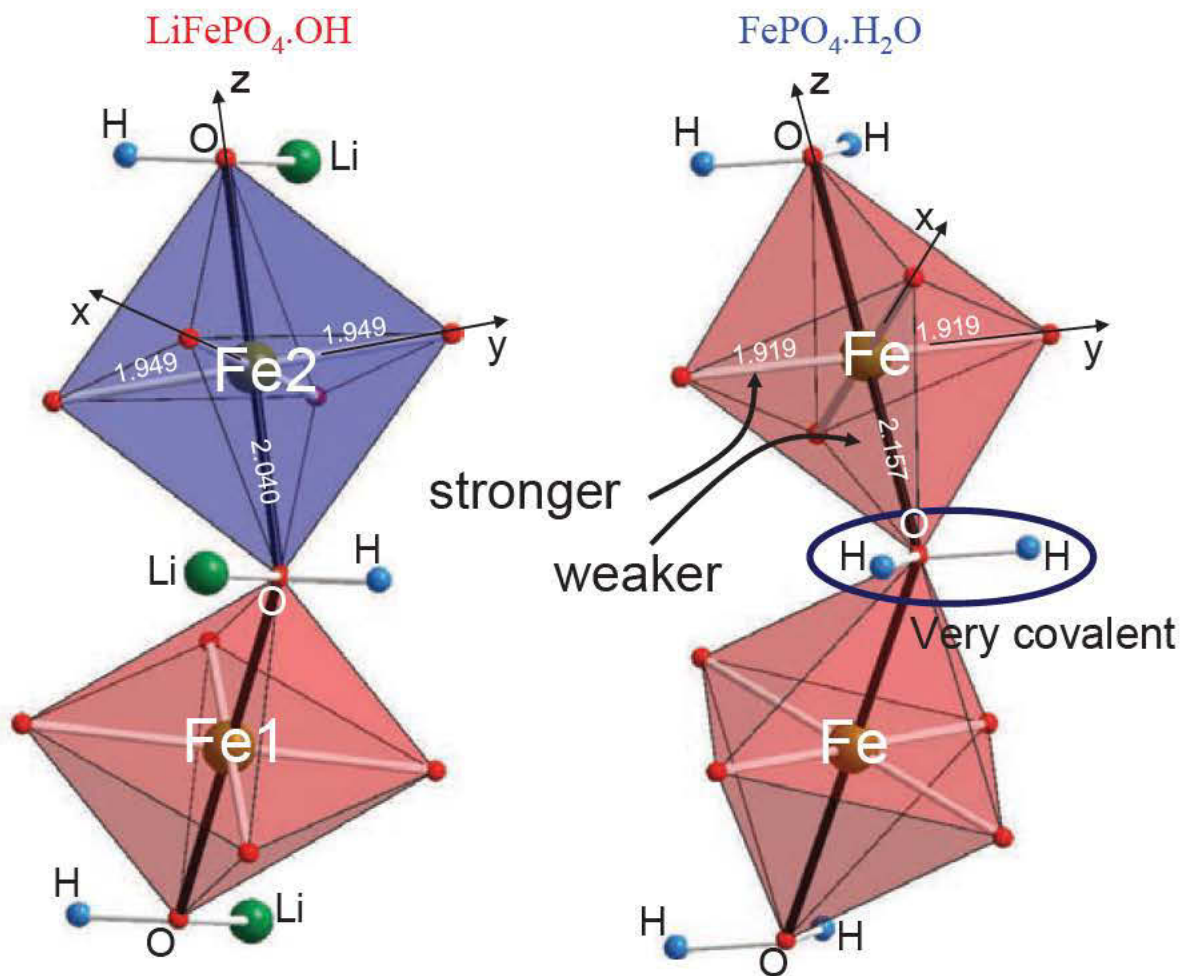


Figure B-III-1 : Détail d'un enchaînement de deux octaèdres FeO_6 pour les deux matériaux $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$ et $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les distances interatomiques sont données en Å.

| | Distances Fe-O (Å) | |
|--|----------------------------------|----------------------------------|
| $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 1.919 x2 1.991 x2 2.157 x2 | |
| $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ | Fe1 | Fe2 |
| | 1.982 x4 2.011 x2 | 1.949 x2 2.014 x2 2.040 x2 |

Tableau B-III-1 : Distances Fe-O dans les phases $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ d'après les références 1 et 2.^{1,2}

Grâce aux calculs de type DFT, nous avons accès aux DOS, et pouvons alors comparer les deux matériaux. Les DOS obtenues avec WIEN2k, avec les méthodes GGA et GGA+U ($U = 4.9$ eV) pour les deux matériaux $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont présentées sur les [Figures B-III-2&3](#). Lorsque le terme U est ajouté au calcul, nous pouvons voir sur les DOS (présentées sur la [Figure B-III-3](#)) qu'il y a une ouverture de gap entre les niveaux pleins et les niveaux vides, effet prévisible dû à la localisation créée par U. Nous pouvons également observer que les niveaux d du fer dans les deux phases sont alors beaucoup plus hybridés avec les niveaux à forte contribution p de l'oxygène lorsque le terme U est ajouté.

Comme évoqué au paragraphe B-II-1-4, nous avons ici, grâce aux DOS, et quelle que soit la méthode GGA ou GGA+U, la confirmation de la présence d'ions Fe^{3+} en configuration haut spin ($t_{2g}^3 e_g^2$) en site octaédrique puisque le niveau de Fermi est situé au-dessus des orbitales « up » e_g du fer dans les deux phases. Par ailleurs, nous pouvons noter que sur la [Figure B-III-2](#), trois domaines d'énergie (E1, E2, et E3) sont distinguables pour le calcul de type GGA, ce qui nous servira à analyser plus finement les transferts de spin. La [Figure B-III-4](#) présente en particulier les DOS partielles des atomes d'hydrogène et de phosphore pour les deux matériaux. Nous pouvons en particulier remarquer sur ces DOS que le domaine d'énergie E1, pour les deux phases, correspond aux groupements PO_4 . En ce qui concerne l'hydrogène, les états à fort caractère s de l'hydrogène ne sont pas dans les mêmes domaines énergétiques : les états sont situés dans le domaine E2 pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ tandis qu'ils sont situés plutôt dans le domaine E1 pour $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Ceci traduit un changement profond de la nature de la liaison O-H entre les deux phases. Ces observations seront très utiles dans la suite de ce manuscrit.

Dans la suite de cette étude, nous utiliserons ainsi les résultats issus des calculs GGA et non pas GGA+U. En effet, même si les valeurs numériques calculées précédemment dans la partie B-II pour le déplacement de RMN des trois noyaux sont parfois meilleures avec GGA+U, il est difficile d'effectuer la segmentation en énergie comme nous pouvons le faire sur les DOS issues du calcul GGA, or cette segmentation sera utile pour la compréhension des mécanismes de transfert. Cependant, la méthode GGA nous permet tout de même de mettre en évidence les mécanismes de transfert de spin vers les noyaux de lithium, de phosphore et d'hydrogène, dans la mesure où les résultats numériques de la densité de spin sur ces trois noyaux sont du même ordre de grandeur entre les méthodes GGA et GGA+U (cf. paragraphe B-II-1-4).

Toujours dans l'optique de comprendre la différence entre ces deux phases, nous pouvons nous intéresser à un domaine énergétique en particulier : le domaine E3, défini sur la [Figure B-III-2](#) pour chacun des deux matériaux. Il est intéressant de tracer des cartes 3D de densité de spin dans ce domaine, et nous obtenons alors la [Figure B-III-5](#).

Sur cette figure, nous pouvons voir, pour la phase **$\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$** , que dans ce domaine d'énergie, il y a toutes les orbitales e_g autour des ions fer. En effet, les orbitales e_g (d_{z^2} dans l'axe z et $d_{x^2-y^2}$ dans le plan xOy) pointent vers les sommets des octaèdres (directions x, y et z de chaque FeO_6) et, ici, une densité de spin est présente et pointe vers tous les atomes d'oxygène de l'octaèdre. Les deux niveaux e_g sont donc très proches en énergie dans ce domaine E3.

Par contre, pour la phase **$\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$** , le spin contenu dans l'orbitale d_{z^2} , qui devrait pointer en direction de l'axe z (défini précédemment comme étant l'axe d'élongation de l'octaèdre FeO_6 et représenté sur la figure), est absent dans ce domaine d'énergie. Dans la mesure où la densité d'état pour cette phase décrit l'ion Fe^{3+} comme ayant les niveaux e_g pleins en spin up, l'orbitale d_{z^2} est donc plus basse en énergie (donc présente dans le domaine E2), c'est-à-dire stabilisée.

Ces niveaux $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont notés sur les DOS sur la [Figure B-III-2](#), et nous pouvons corrélérer cette observation avec celle sur la covalence des liaisons dans ces deux matériaux. Dans la mesure où l'orbitale antiliante d_{z^2} dans $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ est stabilisée, elle est donc impliquée dans une liaison Fe-O moins covalente que dans le cas de $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$, ce qui est également relié à une distance plus longue dans $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ que dans $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$. En effet, ces orbitales e_g étant antiliantes, le niveau d_{z^2} est donc stabilisé car il y a moins de recouvrement avec les orbitales p ; le niveau $d_{x^2-y^2}$ quant à lui est plus antiliant (plus haut en énergie) car il y a un recouvrement plus fort avec les orbitales p.

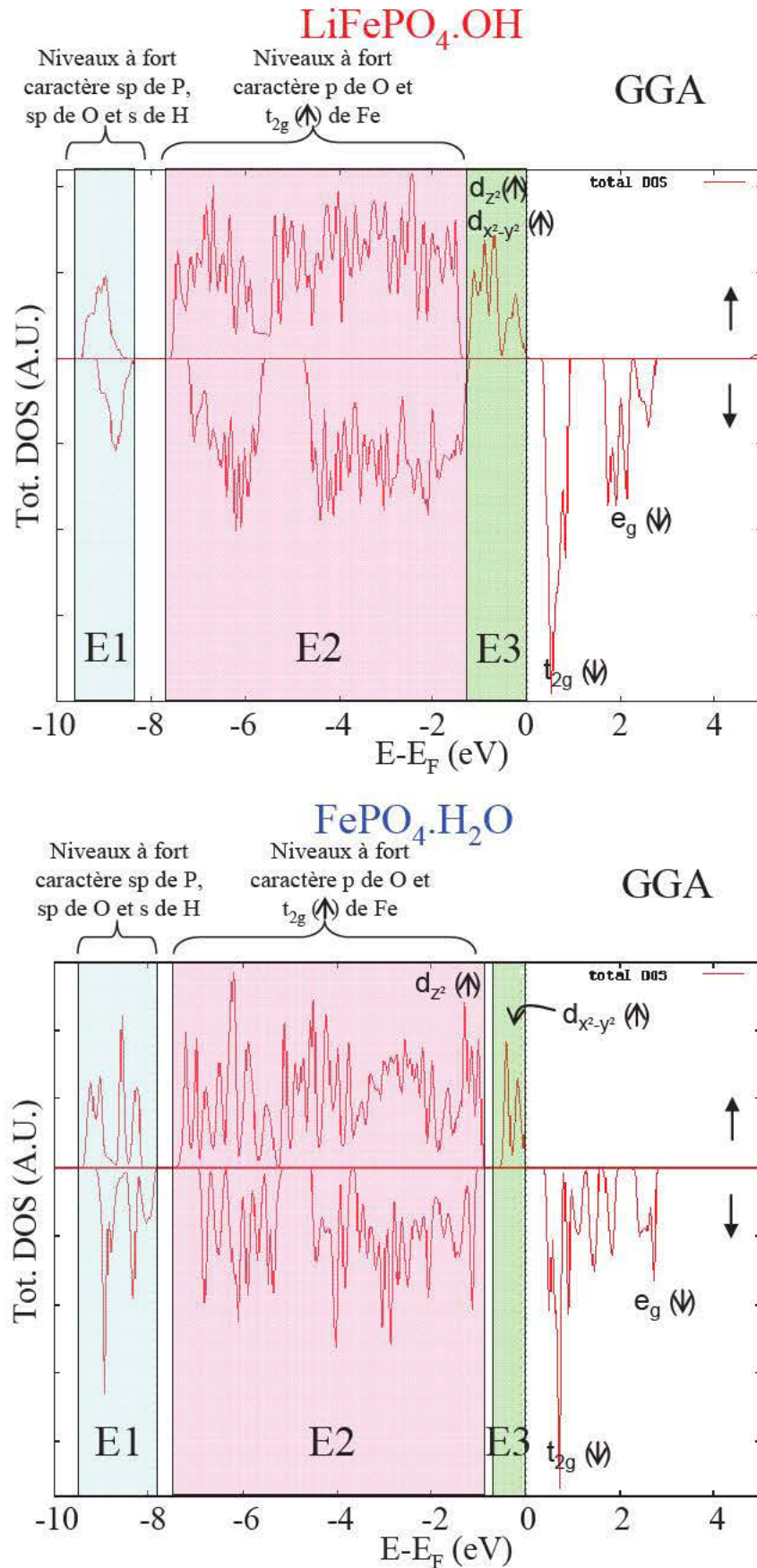


Figure B-III-2 : DOS Totales pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ obtenues avec le code WIEN2k et l'approximation GGA.

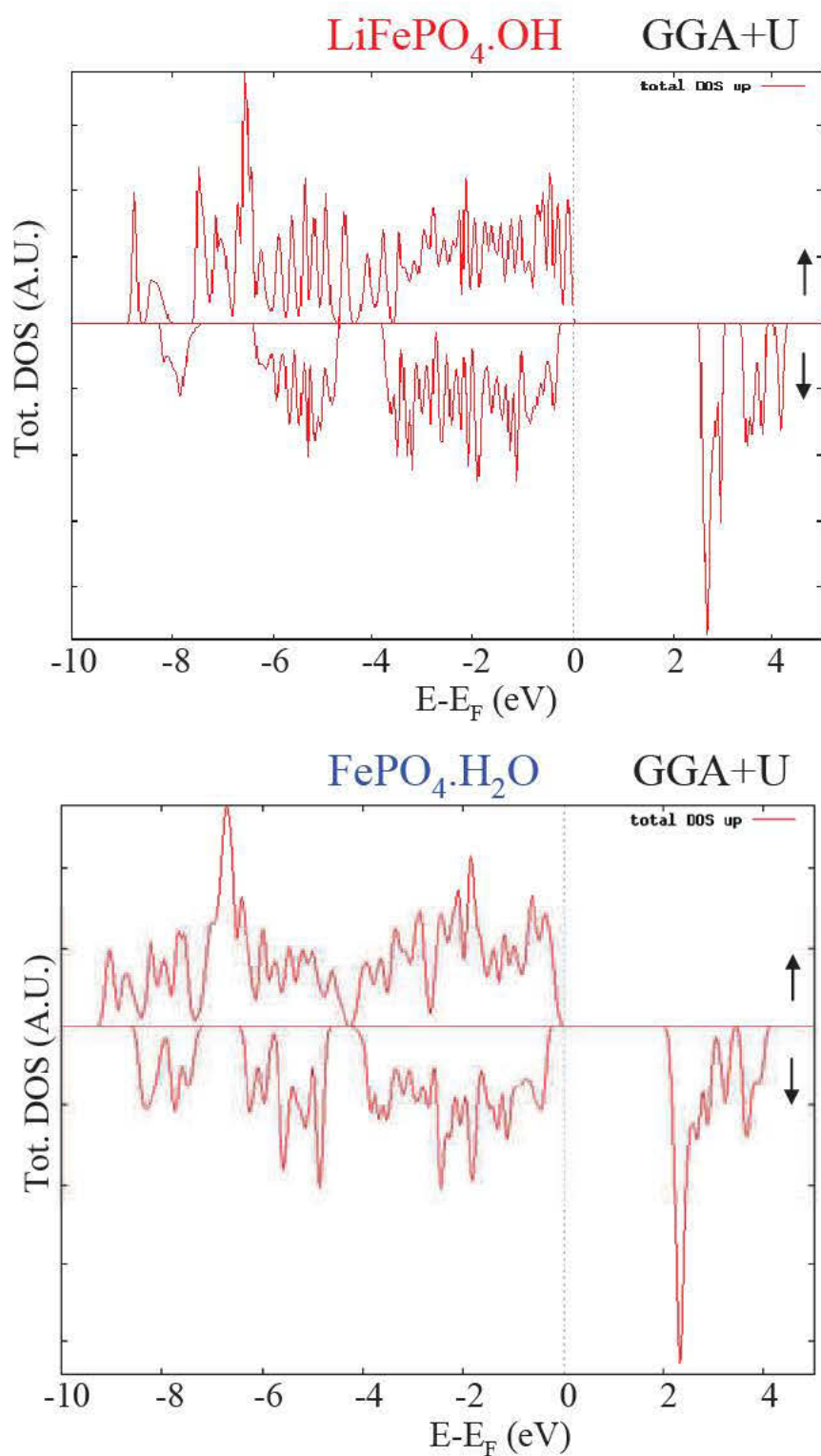


Figure B-III-3 : DOS Totales pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ obtenues avec le code WIEN2k et l'approximation GGA+U.

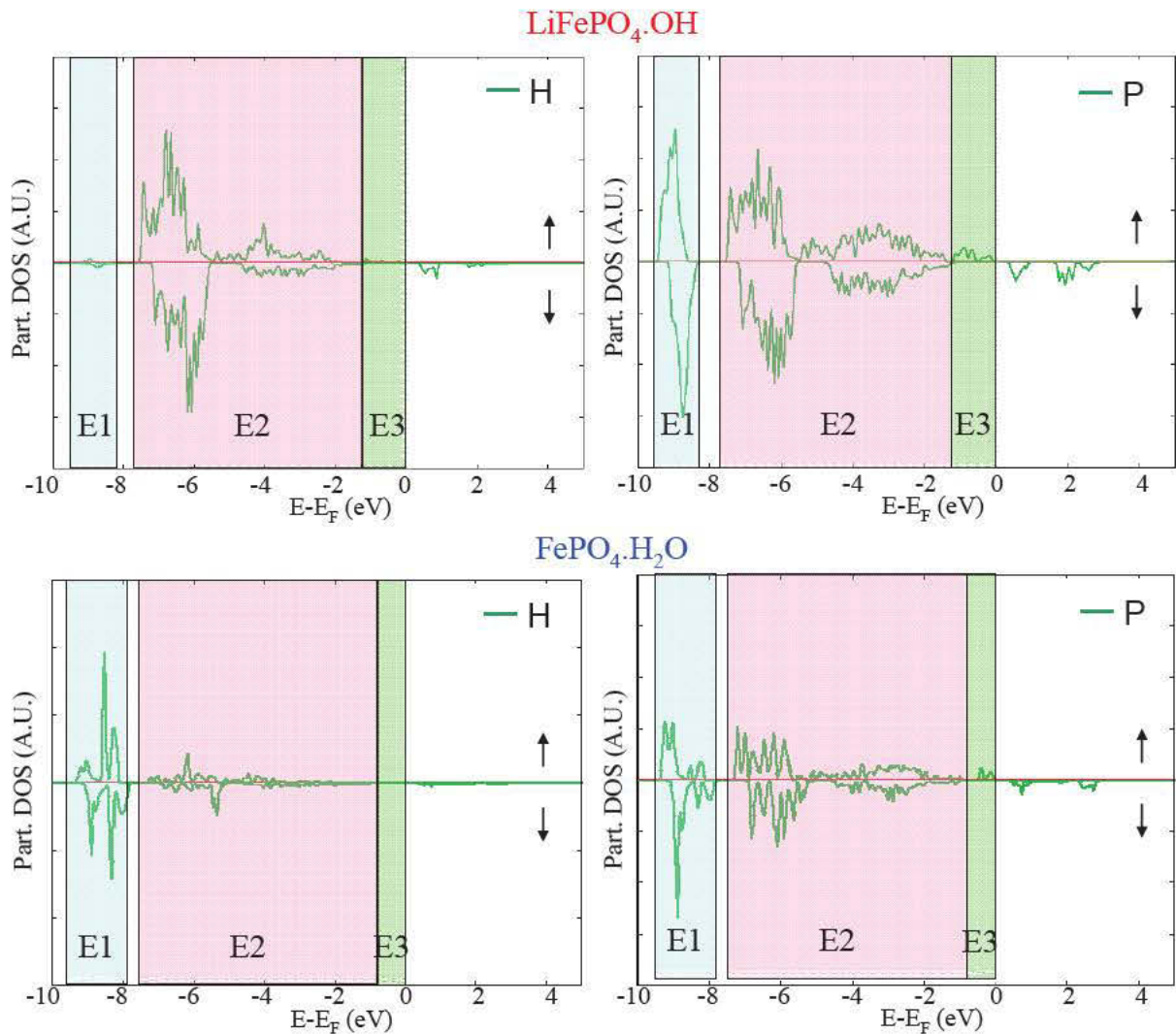


Figure B-III-4 : DOS partielles des noyaux d'hydrogène (gauche) et de phosphore (droite) pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ (haut) et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (droite) obtenues avec le code WIEN2k et l'approximation GGA.

Ces cartes de densité de spin nous ont donc permis d'observer l'orientation des orbitales e_g dans les octaédres de fer. Les DOS, quant à elles, nous permettent d'effectuer un découpage en énergie, qui va nous être utile pour la suite. Nous pouvons à présent nous focaliser sur les différents noyaux sondés en RMN.

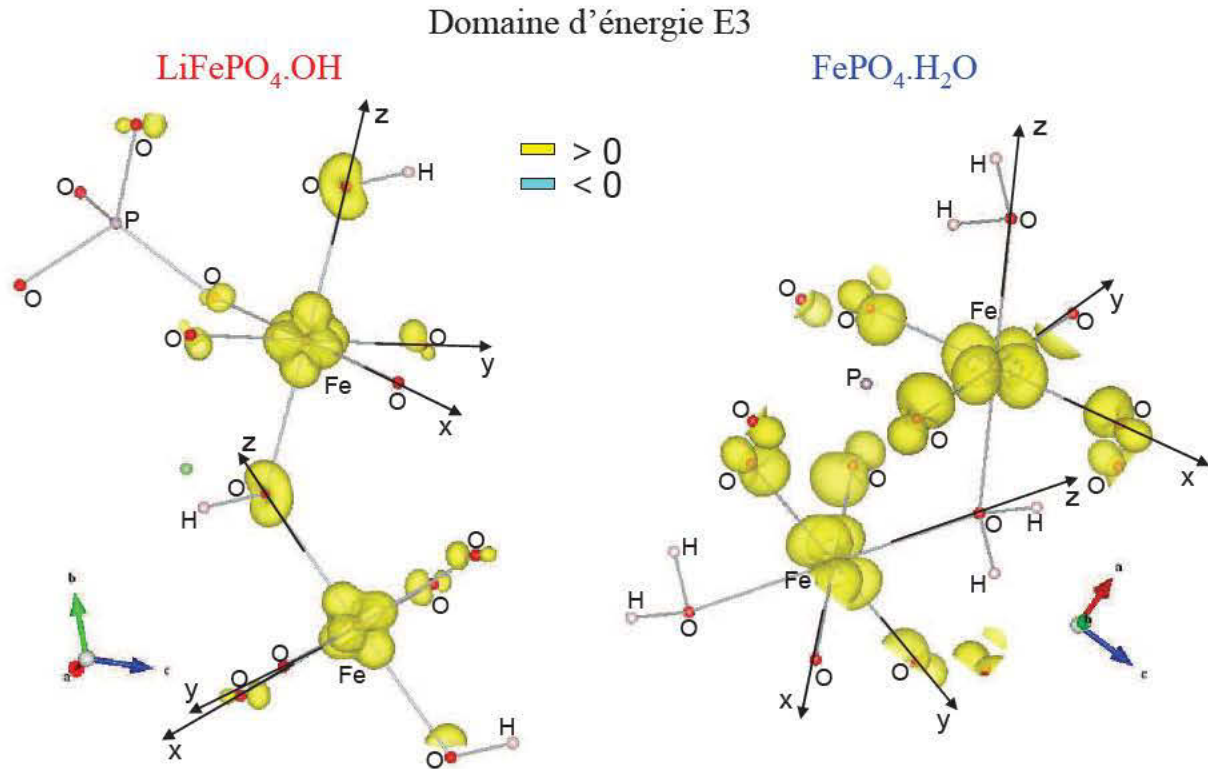


Figure B-III-5 : Cartes 3D de densité de spin dans le domaine d'énergie E3 obtenues avec le logiciel VESTA et d'après les calculs GGA de WIEN2k.

III-1-2- RMN du ^7Li pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$

Nous allons à présent nous intéresser au noyau de lithium dans la phase $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$. Rappelons que le déplacement de RMN du ^7Li pour cette phase est de 214 ppm. Examinons tout d'abord l'environnement de ce noyau, montré sur la Figure B-III-6. Le lithium est situé en site de coordinence (oxygénée) cinq, entouré de quatre octaèdres FeO_6 : deux partageant une arête et deux partageant un sommet avec le site du lithium. Toutes les orbitales d de l'ion Fe^{3+} portant un spin électronique, les mécanismes de transfert de spin du fer vers le lithium qui sont attendus ici (d'après les travaux précédents rappelés dans l'introduction générale) sont la délocalisation par une orbitale t_{2g} pour les deux ions fer partageant une arête (éventuellement via l'oxygène), et la délocalisation par une orbitale e_g via l'oxygène pour les deux ions fer partageant un sommet. Sur les Figures B-III-6a&b sont schématisés ces mécanismes pour deux des quatre ions fer environnant le lithium. Nous pouvons faire également la même analyse de la géométrie locale que celle faite dans la Partie A, résumée dans les tableaux de la Figure B-III-6 (droite). Si nous comparons avec les valeurs du Tableau A-1 (Partie A), nous pouvons conclure que la configuration géométrique est

globalement plus favorable à la délocalisation dans cette phase que dans les phases $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (la déviation à 180° de l'angle Fe-O-Li dans le partage de sommet entre l'octaèdre FeO_6 et le polyèdre de lithium ainsi que les angles diédraux dans le partage d'arête entre l'octaèdre FeO_6 et le polyèdre de lithium, sont plus proches de 0). De plus, comme nous l'avons rappelé dans l'introduction générale, un transfert, quoique plus faible, est également possible dans le cas de situations différentes du cas idéal à 180° entre l'octaèdre de métal de transition et le polyèdre de lithium, comme par exemple avec un angle de 120° pour M-O-Li quand le métal de transition M partage un sommet avec le lithium en site tétraédrique.²⁹

Afin de mettre en évidence les mécanismes prédominants de délocalisation de spin vers le lithium dans cette phase, nous avons tracé une carte 3D de densité de spin, montrée sur la [Figure B-III-7](#). Comme nous l'avons présenté dans la partie Généralités, le logiciel VESTA trace pour une valeur choisie d'isosurface (identique pour les valeurs positives et négatives et exprimée en nombre de spin par a_0^3 , a_0 étant le rayon de Bohr, unité qui ne sera pas notée dans les figures) une « coque vide » qui délimite tous les lieux portant une valeur de densité de spin supérieures au critère choisi. Dans la mesure où nous coupons la maille pour la représentation, nous pouvons voir l'intérieur de ces coques (comme nous pouvons l'apercevoir autour de l'oxygène à gauche du fer sur les [Figures B-III-7a&b](#)). Plus on diminue cette valeur d'isosurface, plus la coque va être grande, puisqu'on trace la limite pour des densités de spin plus petites. Ainsi, sur les [Figures B-IV-7a&b](#) sont présentées deux cartes 3D de densité de spin tracées avec deux valeurs différentes pour l'isosurface. Nous pouvons voir que sur la [Figure B-III-7a](#), puisque la valeur d'isosurface est élevée, nous ne pouvons voir les mécanismes de transfert de spin. Cependant, si nous diminuons la valeur d'isosurface, puisque des valeurs de densité plus faibles sont englobées, nous distinguons moins bien cette frontière, et il y a de plus en plus de « coques » vides.

Quoi qu'il en soit, la carte 3D, montrée sur la [Figure B-III-7a](#), nous confirme bien qu'une densité de spin positive est présente sur le lithium mais, en revanche, ne nous renseigne pas sur la provenance de ce spin positif. Pour pouvoir voir plus en détail, il faut tracer des cartes 2D de densité de spin, dans des plans sélectionnés, comme par exemple dans ce cas, les plans Fe-arête-Li ou Fe-O-Li (quand le fer partage un sommet avec le lithium), car les cartes 2D nous apportent une information supplémentaire. En effet, nous pouvons sélectionner plusieurs courbes de niveau, et donc mettre en évidence de façon plus fine les différents niveaux de densités de spin et les transferts possibles.

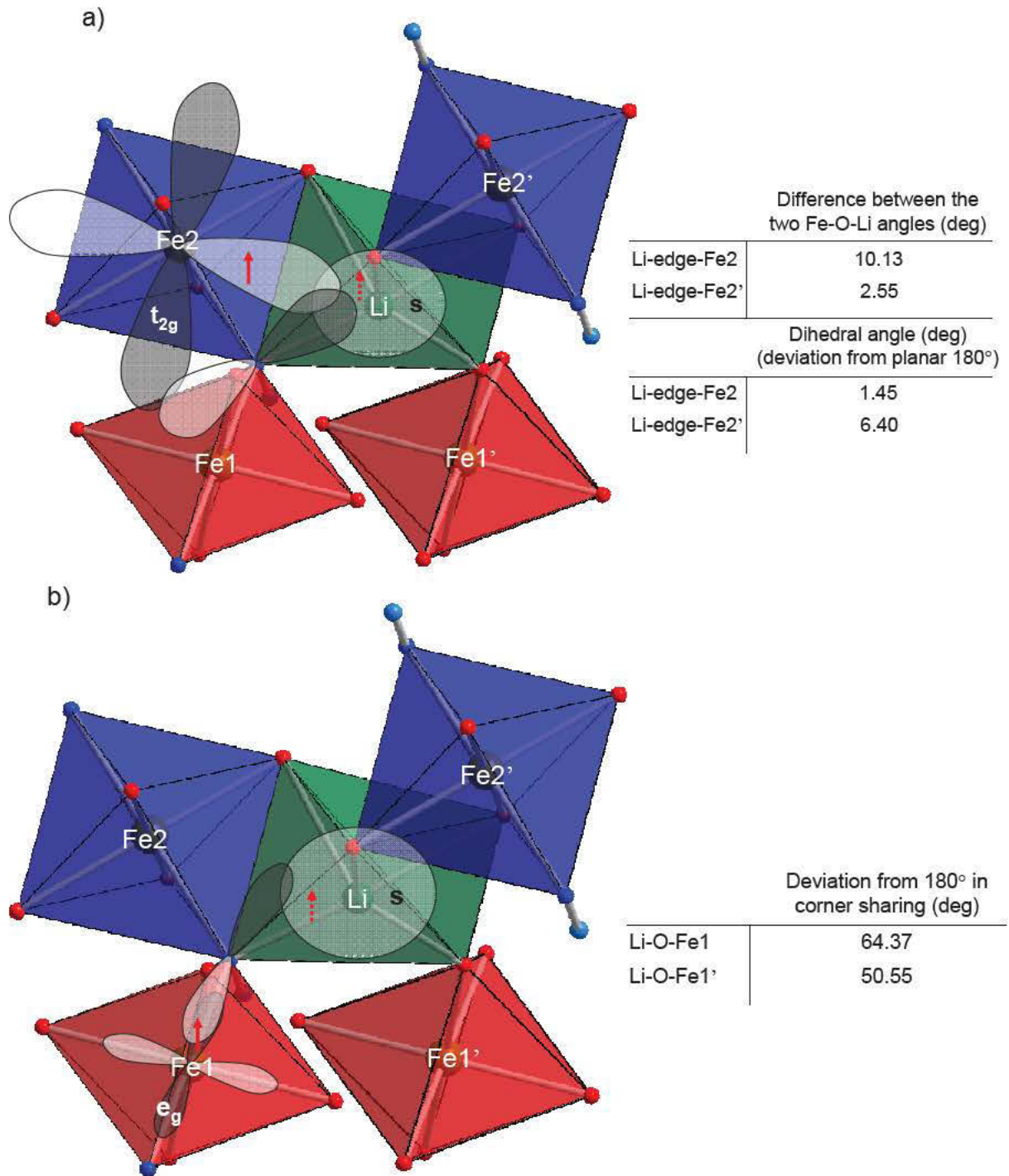


Figure B-III-6 : A gauche, octaèdres FeO_6 environnant le lithium Li dans $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ (d'après la référence 2), avec les deux mécanismes présumés schématisés (a) délocalisation du spin par l'orbitale t_{2g} de Fe2 vers le Li et b) délocalisation du spin de l'orbitale e_g de Fe1 vers le Li via l'oxygène). A droite, tableaux donnant a) les différences entre les deux angles Fe-O-Li et les angles diédraux quand le fer partage une arête avec le Li et b) les déviations à 180° des angles Fe-O-Li quand le fer partage un sommet avec le Li .

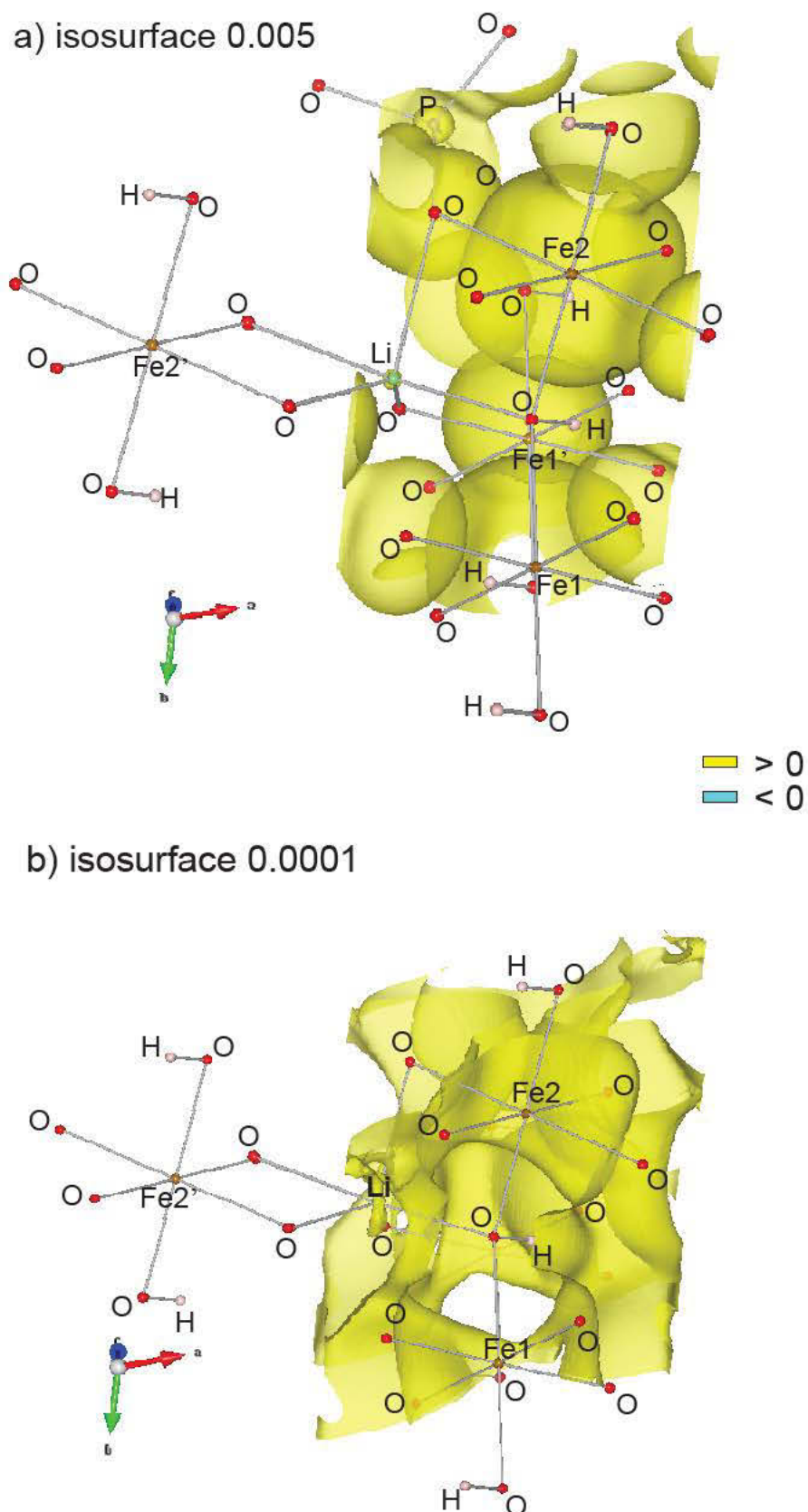


Figure B-III-7 : Cartes 3D de densité de spin obtenue avec VESTA et l'approximation GGA de WIEN2k pour $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$, avec centrage de la densité de spin sur un lithium (et un seul fer environnant) pour des isosurfaces de a) 0.005 et b) 0.001.

Des cartes 2D de densité de spin ont donc été tracées, et sont présentées sur les [Figures B-III-8&9](#) pour la phase $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$. Quatre plans ont été choisis, en fonction des quatre ions fer environnant le lithium.

Sur la [Figure B-III-8](#), où nous avons considéré la DOS dans tout le domaine d'énergie, les cartes 3 et 4 correspondent aux plans Fe2-arête-Li. Les mécanismes supposés de transfert de spin de ces ions fer vers le lithium étaient des délocalisations de spin de l'orbitale t_{2g} de chaque fer vers le lithium. Sur ces cartes, nous pouvons en effet clairement voir les orbitales t_{2g} des deux Fe2, qui pointent directement vers le lithium, bien qu'une densité de spin négative soit plus ou moins présente dans cet axe, ce qui laisse penser que ce transfert s'effectue via l'oxygène.

Les cartes 1 et 2, quant à elles, correspondent aux plans Fe1-O-Li (partage de sommet). Les mécanismes que nous supposons pour ces ions fer étaient des délocalisations de spin de l'orbitale e_g de chaque fer vers le lithium via l'oxygène. Cependant, sur la [Figure B-III-8](#), la mise en évidence d'un mécanisme est encore plus difficile que sur les cartes 3 et 4.

Afin de confirmer (ou au contraire infirmer) les mécanismes de transfert présumés, il faut se focaliser dans les domaines d'énergie qui possèdent un fort caractère de l'orbitale considérée. Ainsi, pour le mécanisme de délocalisation de spin d'une orbitale t_{2g} vers le lithium, nous considérerons le domaine d'énergie E2, et pour le mécanisme de délocalisation de spin d'une orbitale e_g vers le lithium, nous considérerons le domaine d'énergie E3.

Si nous nous focalisons dans le domaine d'énergie E2 où il y a donc une forte contribution des orbitales t_{2g} du fer, nous obtenons les cartes présentées sur la [Figure B-III-9](#) (haut). Nous observons ici, pour les plans 3 et 4, qu'il y a effectivement une forte participation des atomes d'oxygène dans le transfert des orbitales t_{2g} vers le lithium.

En ce qui concerne le Fe1 (carte 1), nous pouvons observer une légère participation de l'oxygène dans le transfert à partir des orbitales t_{2g} du Fe1, même si cet effet est beaucoup plus faible que dans le cas de Fe2' (carte 3). Pour le Fe1' (carte 2), le lobe de l'orbitale p ne pointe pas directement vers le lithium, et l'effet est donc encore plus négligeable. En conséquence, pour ces deux atomes de fer de type Fe1, nous considérerons uniquement le mécanisme majoritaire que nous allons décrire ci-dessous.

Si nous regardons à présent le domaine d'énergie E3, toujours sur la [Figure B-III-9](#) (bas), nous voyons de façon très nette la contribution des orbitales e_g dans les plans 1 et 2 (Fe1 et Fe1'). Pour chaque plan, l'orbitale e_g pointe vers l'oxygène et le transfert de spin d'une orbitale e_g vers le lithium via l'oxygène est mis en évidence.

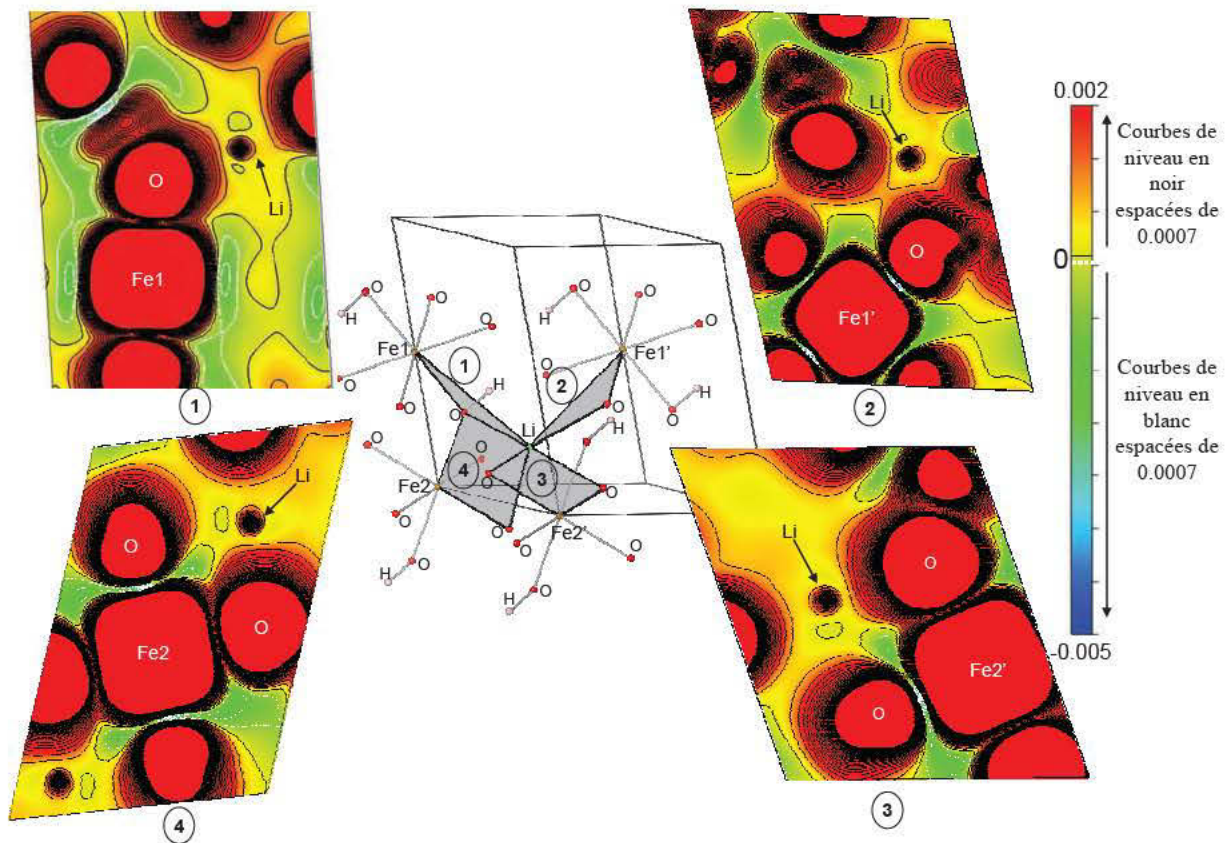


Figure B-III-8 : Cartes 2D de densité de spin pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ dans les différents plans Fe-O-Li. L'échelle de couleur est donnée à droite et le « 0 » se situe entre la dernière ligne de contours (trait blanc) entourant les valeurs de densité de spin à polarisation négative et la première ligne (trait noir) entourant les valeurs de densité de spin à polarisation positive.

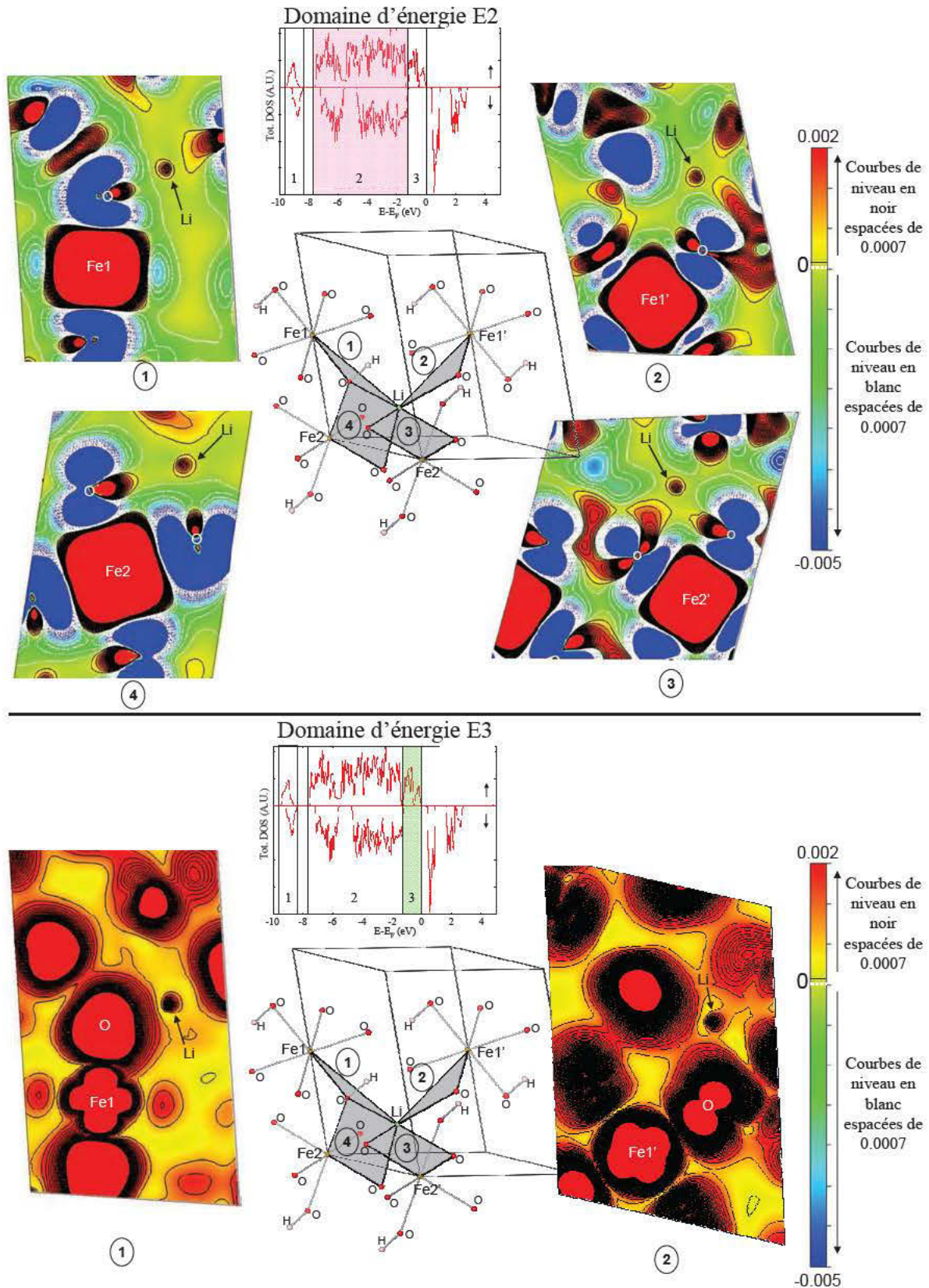


Figure B-III-9 : Cartes 2D de densité de spin pour $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$ dans les différents plans Fe-O-Li dans les domaines d'énergie E2 (haut) et E3 (bas). L'échelle de couleur est donnée à droite de chaque domaine et le « 0 » se situe entre la dernière ligne de contours (trait blanc) entourant les valeurs de densité de spin à polarisation négative et la première ligne (trait noir) entourant les valeurs de densité de spin à polarisation positive.

Les deux autres plans (3 et 4) ne sont pas montrés ici dans le domaine d'énergie E3 puisque aucun transfert n'a été distingué.

Les mécanismes que nous avons ainsi mis en évidence sont résumés sur la Figure B-III-10 sous forme de schémas (dont les angles et distances ne sont donc pas à l'échelle). En résumé, pour le lithium dans $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$, il y a un seul type de transfert à partir de Fe2 et Fe2' (octaèdres FeO_6 partageant une arête avec le site de lithium) qui est la délocalisation par l'orbitale t_{2g} du fer vers le lithium, à la fois directement et via l'oxygène. A partir des Fe1 et Fe1' (octaèdres FeO_6 partageant un sommet avec le site de lithium), il y a un mécanisme majoritaire qui est la délocalisation par l'orbitale e_g du fer vers le lithium via l'oxygène ; le Fe1 transmet également une très légère densité de spin au lithium par son orbitale t_{2g} via l'oxygène, transfert que nous ne retrouvons pas pour Fe1' puisque le lithium n'est pas dans l'axe.

Ainsi, il y a bien une somme de transferts de densité de spin à polarisation positive des ions fer environnant le lithium, ce qui conduit à un signal de RMN à déplacement fortement positif.

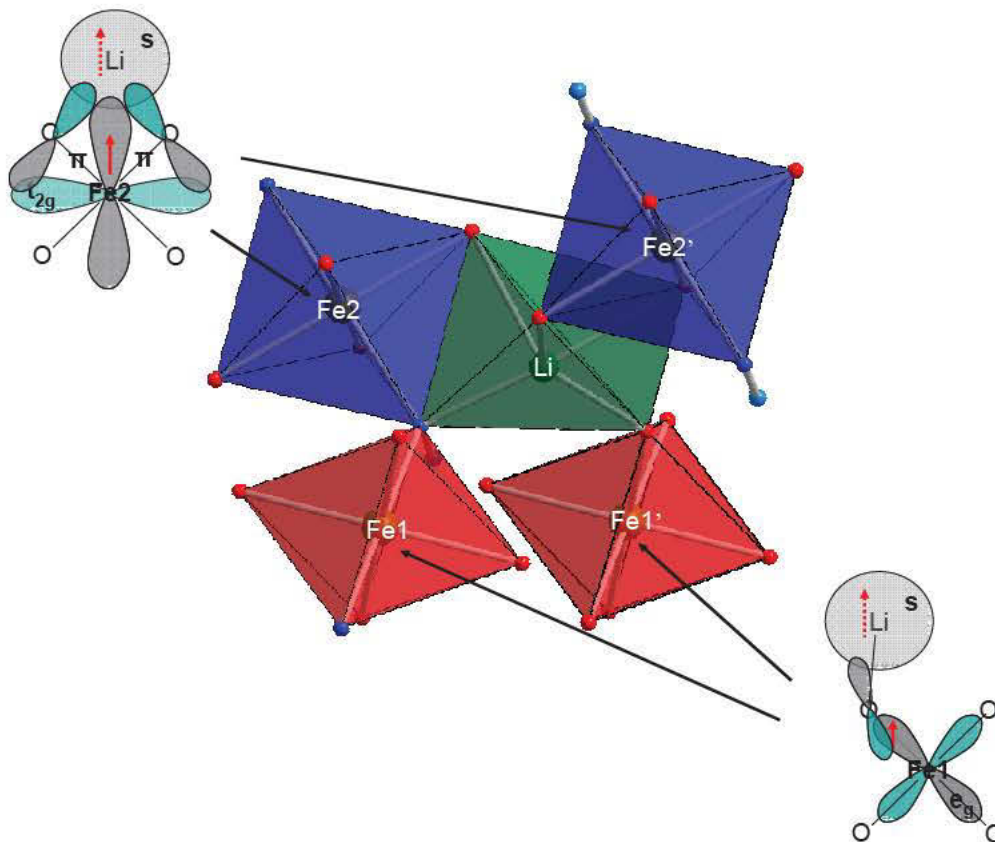


Figure B-III-10 : Mécanismes majoritaires mis en évidence pour la phase $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ pour la RMN du ${}^7\text{Li}$.

III-1-3- RMN du ^{31}P

Intéressons nous à présent au noyau de phosphore dans les deux phases $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$ et $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Rappelons les déplacements de RMN du ^{31}P pour ces deux phases : 7498 et 11066 ppm pour $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$ et $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectivement. Les environnements de phosphore sont présentés sur la Figure B-III-11 pour les deux phases. Dans les deux cas, le phosphore est situé dans un site tétraédrique, entouré de quatre octaèdres FeO_6 . Les octaèdres de fer et les tétraèdres de phosphore sont reliés entre eux dans tous les cas par les sommets. Le mécanisme de transfert de spin qui s'effectue ici est donc a priori une délocalisation de l'orbitale e_g du fer vers le phosphore via l'oxygène comme illustré sur la Figure B-III-12. Sur cette figure, seule l'orbitale 2s du phosphore est représentée, puisque c'est elle qui recouvre le noyau et provoque donc l'interaction hyperfine. Cependant, cette orbitale est en fait fortement engagée dans une hybridation sp^3 pour former le tétraèdre PO_4 . Les angles Fe-O-P sont notés sur la figure et sont tous loin du cas idéal à 180° et se rapprochent plutôt de 120° . Le fort déplacement de RMN obtenu dans les deux cas (et reproduit par les calculs) suggère que cette délocalisation est bien faisable et efficace.

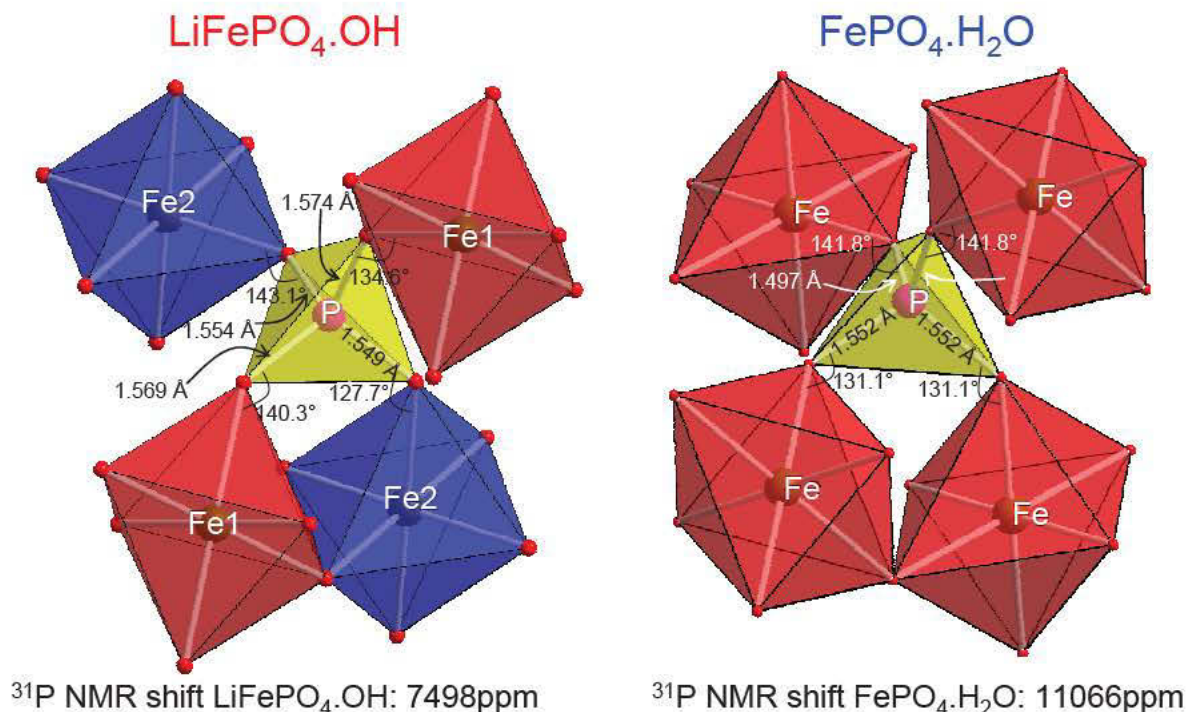


Figure B-III-11 : Environnements en FeO_6 des atomes de phosphore dans les phases $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$ et $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (d'après les références 1 et 2). Les différenciations des différents Fe1 et Fe2 n'est pas nécessairement la même que pour l'étude du noyau de lithium.

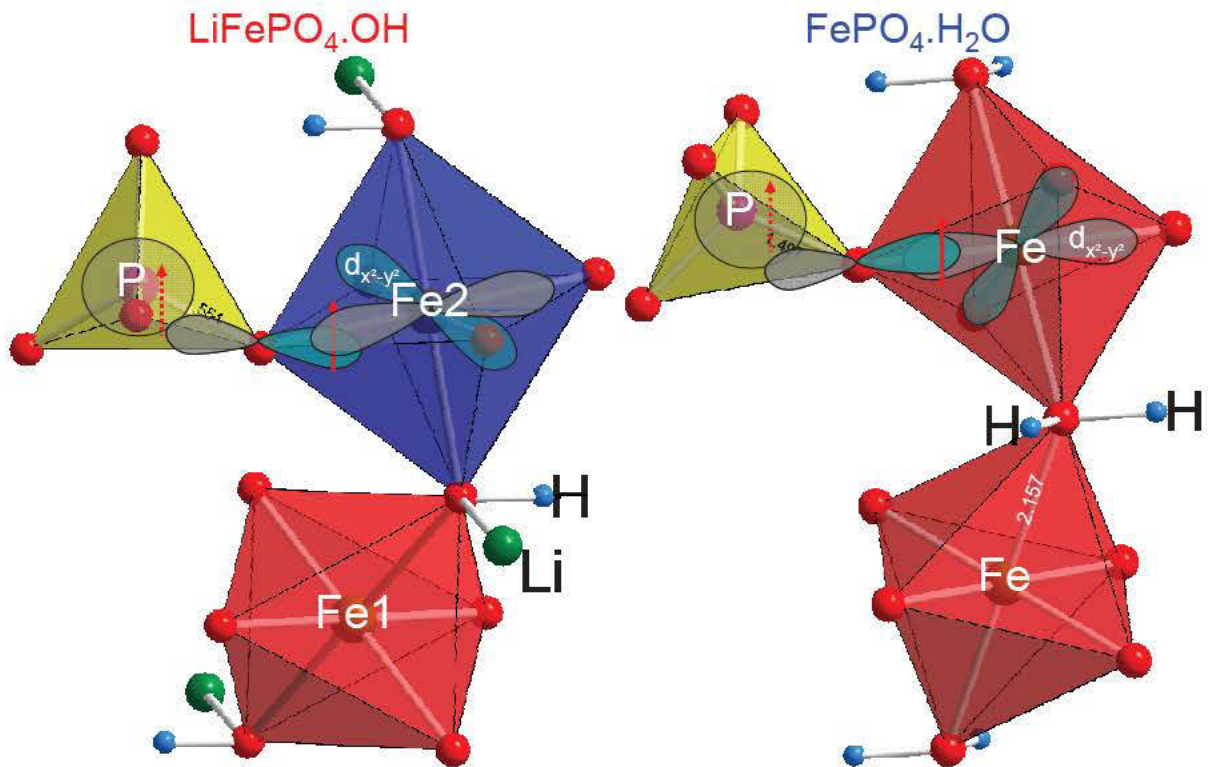


Figure B-III-12 : Mécanismes présumés de délocalisation de spin de l'orbitale e_g du fer vers l'orbitale s du phosphore. Un seul octaèdre parmi les quatre connectés au tétraèdre PO_4 est représenté.

Nous pouvons également remarquer que les deux environnements dans ces matériaux sont très similaires, et pourtant, les déplacements de RMN sont très différents. Il est donc utile d'analyser les mécanismes de transfert de spin pour pouvoir comprendre cette différence.

La Figure B-III-13 présente les cartes 3D de densité de spin pour les deux matériaux (avec la même valeur d'isosurface), en focalisant sur une liaison Fe-O-P. La seule constatation que ces cartes nous apportent est qu'il y a une présence plus forte de spin autour de la liaison P-O de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que dans l'autre phase. Cependant, ceci ne nous donne aucune nouvelle information quant aux mécanismes. Pour pouvoir aller plus loin dans la compréhension de ces mécanismes, il faut regarder les Figures B-III-14&15 qui montrent les cartes 2D de densité de spin dans chacun des plans Fe-O-P matérialisés sur les figures.

Comme dans le cas du lithium, pour les deux phases, la présence d'une densité de spin sur le phosphore résulte de la somme des transferts de spin à partir des quatre ions fer environnant le phosphore (Figure B-III-14). Ici, la densité de spin est clairement transférée du fer vers le phosphore via l'oxygène (la déformation de la densité autour de l'oxygène en témoigne), pour les deux matériaux. Les cartes de la Figure B-III-14 ont été tracées en considérant les DOS dans tout le domaine énergétique, ce qui signifie que nous ne pouvons faire la distinction entre les différentes orbitales d du fer.

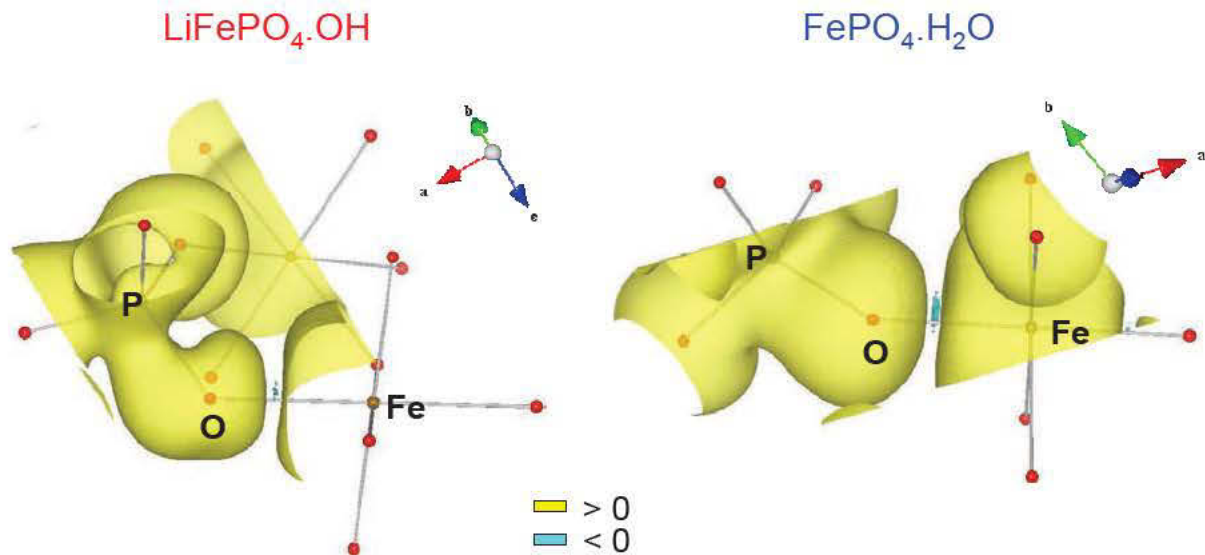


Figure B-III-13 : Cartes 3D de densités de spin obtenues avec VESTA et l'approximation GGA de WIEN2k pour les deux matériaux $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$ et $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Focalisation sur une liaison Fe-O-P. La même valeur d'isosurface est utilisée pour les deux matériaux.

➤ Pour la phase $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$, les cartes 2D de densité de spin dans le domaine d'énergie E3 dans les différents plans Fe-O-P ont été tracées (Figure B-III-15 (haut)). Pour cette phase, la forme des orbitales e_g autour du fer est complexe car, dans ce domaine d'énergie, les deux orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont présentes. Dans ces plans, par la géométrie des sites, nous savons que c'est l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ qui est orientée vers l'oxygène. Sur la carte 1 de la Figure B-III-15 (haut) pour laquelle le plan carré de l'octaèdre FeO_6 se trouve presque en entier dans le plan de la carte, nous pouvons clairement voir cette orbitale, mais dans les autres cas, il y a un mélange des deux types d'orbitale et cela est moins distinguable. Nous avons donc à nouveau ici un transfert des orbitales $d_{x^2-y^2}$ des quatre ions fer environnants vers le phosphore via l'oxygène.

➤ Dans le cas de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nous pouvons séparer les deux orbitales e_g puisqu'elles sont situées dans des domaines d'énergie différents. En effet, l'étude des DOS, réalisée dans la partie B-III-1-1, a montré que seule l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ était située dans le domaine d'énergie E3 (Figure B-III-2). Les cartes 2D de densité de spin dans ce domaine énergétique sont donc présentées sur la Figure B-III-15 (bas). Au vu de la forme de la densité présente autour de chacun des atomes d'oxygène reliant le fer au phosphore (sur les quatre cartes), un transfert de spin de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du fer vers le phosphore via l'oxygène est tout à fait visible. Nous pouvons noter que la forme des orbitales $d_{x^2-y^2}$ dans chaque cas dépend de la présence ou non, dans le plan de la carte, des trois autres atomes d'oxygène du plan carré (xOy) de l'octaèdre FeO_6 .

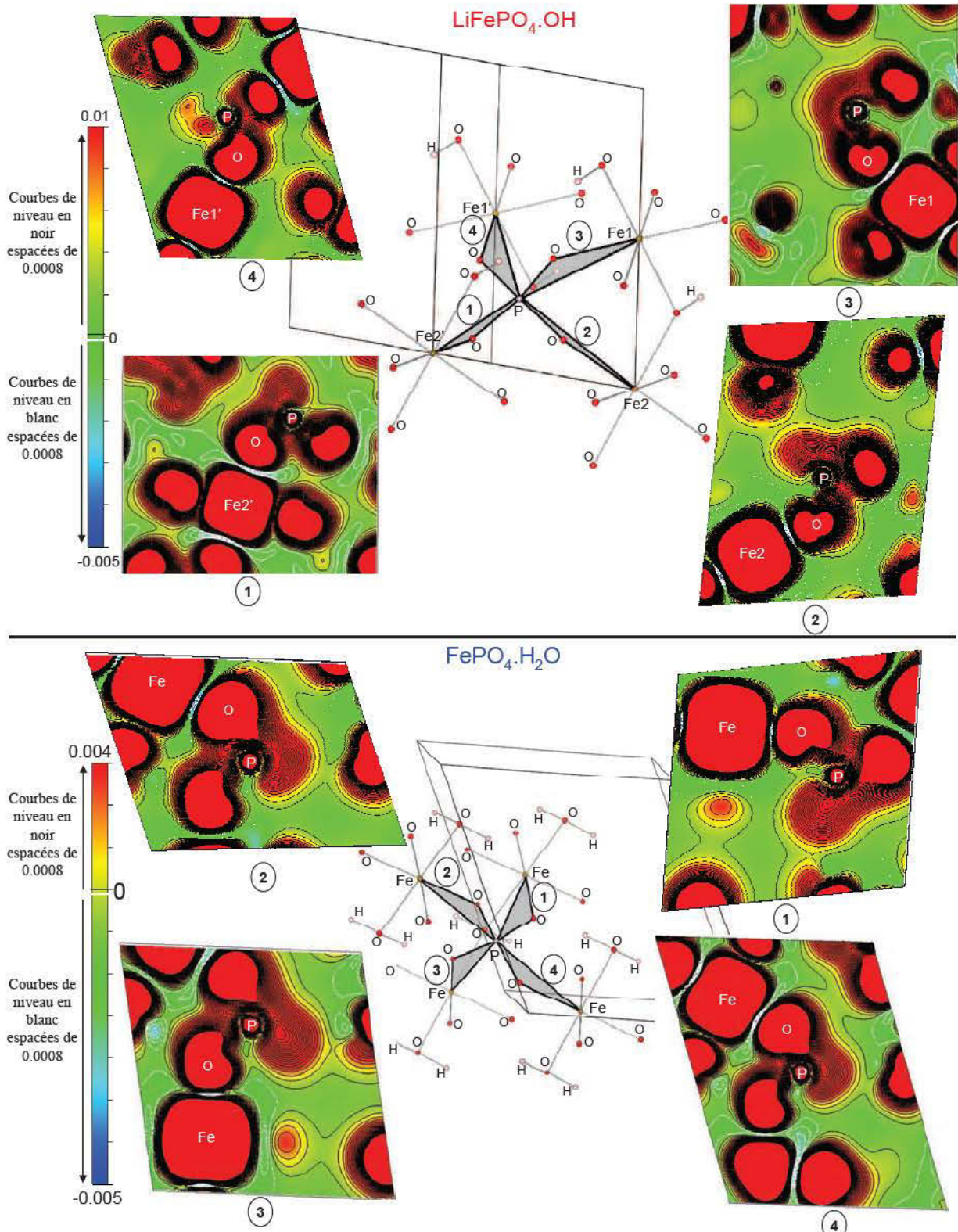


Figure B-III-14 : Cartes 2D de densité de spin pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ (haut) et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (bas) dans les différents plans Fe-O-P. L'échelle de couleur est donnée à gauche et le « 0 » se situe entre la dernière ligne de contours (trait blanc) entourant les valeurs de densité de spin à polarisation négative et la première ligne (trait noir) entourant les valeurs de densité de spin à polarisation positive.

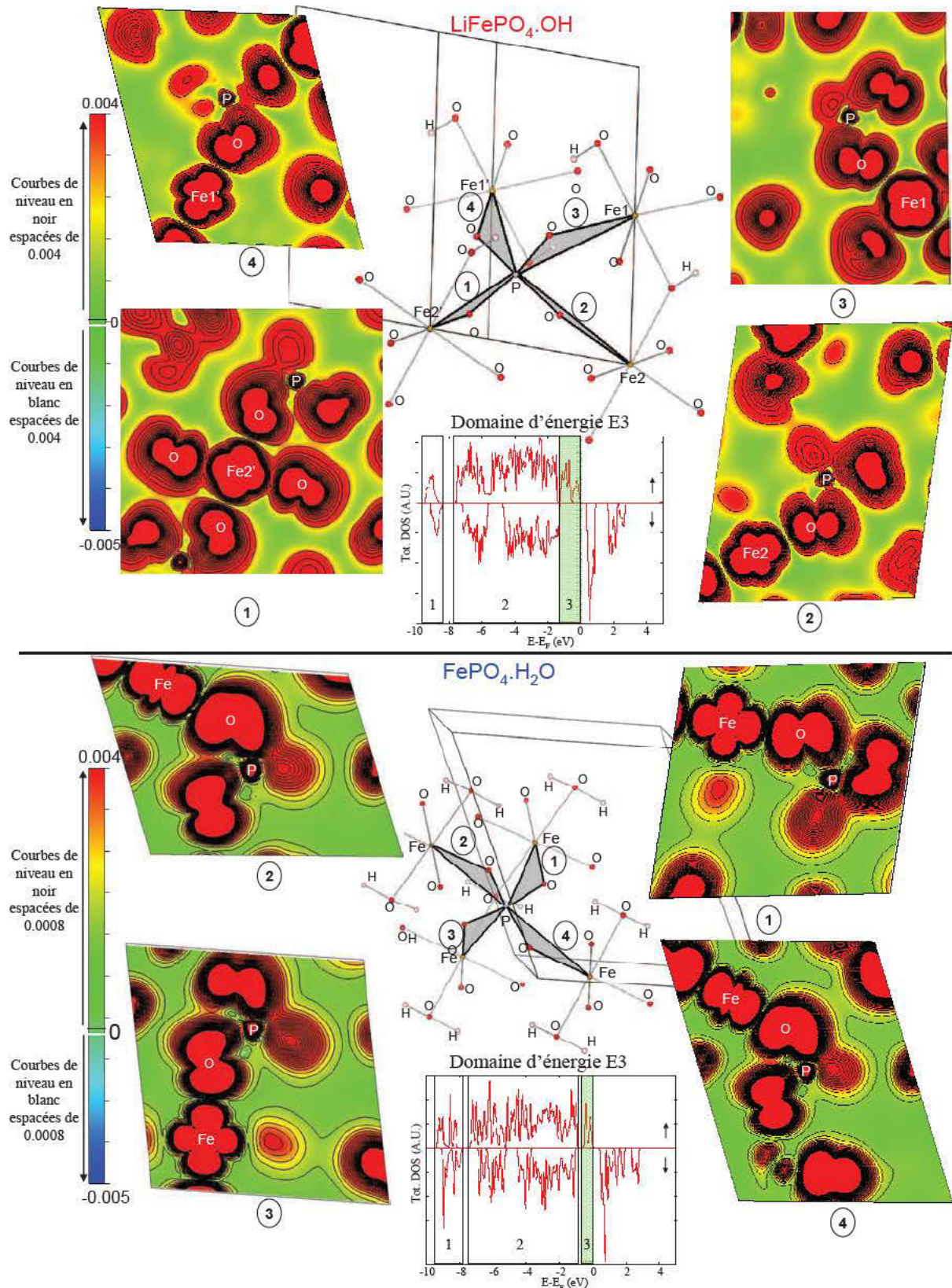


Figure B-III-15 : Cartes 2D de densité de spin pour $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$ (haut) et $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bas) dans les différents plans Fe-O-P, dans le domaine d'énergie E3. L'échelle de couleur est donnée à gauche et le « 0 » se situe entre la dernière ligne de contours (trait blanc) entourant les valeurs de densité de spin à polarisation négative et la première ligne (trait noir) entourant les valeurs de densité de spin à polarisation positive.

La [Figure B-III-16](#) résume le mécanisme de recouvrement mis en évidence par les cartes de densité de spin. Grâce à ces cartes 2D, nous pouvons comprendre les mécanismes de transfert de spin vers le phosphore, ce qui explique l'observation d'un signal positif en RMN, mais en revanche, nous n'avons à ce stade toujours pas mis en évidence un transfert plus fort pour $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ que pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$.

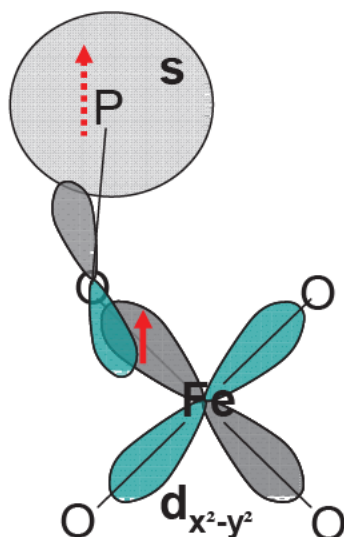


Figure B-III-16 : Schématisation du mécanisme mis en évidence de transfert de spin par délocalisation de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du fer vers le phosphore via l'oxygène.

Pour cela, nous avons tracé des cartes 3D de densité de charges, présentées sur la [Figure B-III-17](#) pour les deux matériaux (gauche et droite de la figure), en considérant deux orientations différentes (haut et bas de la figure). La valeur d'isosurface tracée ici est la même pour les deux matériaux, afin de pouvoir les comparer. Nous pouvons observer ici que sur la première vue (haut), la liaison Fe-O impliquant l'oxygène lié au proton est plus forte dans $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ que dans $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. En effet, une densité électronique plus élevée est présente entre ces deux atomes dans $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$, ce qui correspond, comme nous l'avons vu précédemment dans la partie B-III-1-1, à une hybridation plus forte et à une liaison plus courte dans $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$. La liaison antagoniste Fe-O impliquant l'oxygène lié au phosphore est alors affaiblie (densité électronique plus faible entre ces deux atomes) dans $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ par rapport à $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Ici encore, ceci est corroboré par la distance Fe-P, plus longue dans $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ que dans $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Comme le mécanisme de transfert mis en évidence précédemment est un mécanisme par délocalisation, impliquant les orbitales $d_{x^2-y^2}$ du fer, (s, p) de l'oxygène et (s, p) du phosphore, le transfert de spin est donc assuré par les recouvrements

d'orbitales formant les liaisons chimiques ainsi visualisées, c'est-à-dire la covalence des liaisons. Ce transfert de spin est donc moins fort pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ que pour $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, en accord avec les observations de RMN et les calculs. Nous pouvons ainsi noter que les cartes de densité de charges confortent clairement le raisonnement sur les forces de liaisons présenté dans le paragraphe B-III-1-1.

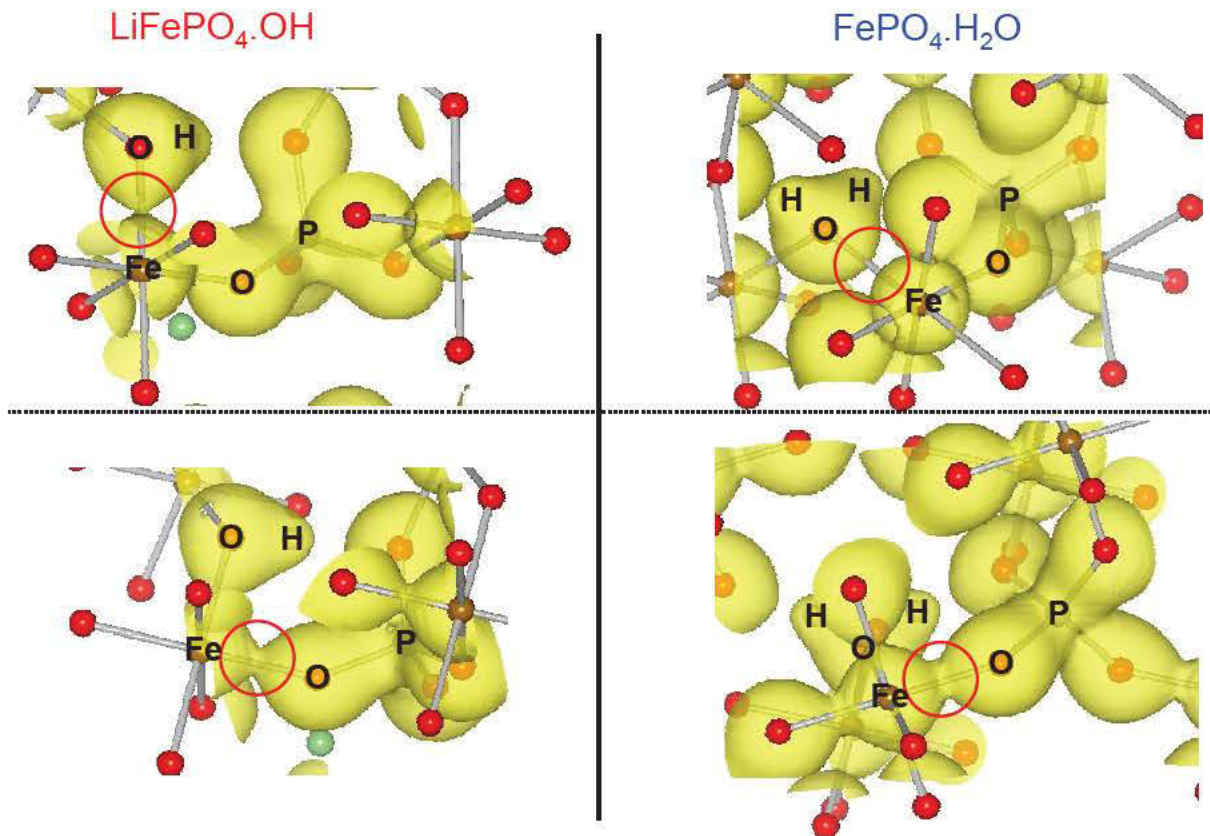


Figure B-III-17 : Cartes 3D de densité de charges pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ (gauche) et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (droite) pour deux orientations différentes (haut et bas).

III-1-4- RMN du ^1H

Nous allons tenter à présent de comprendre les mécanismes de transfert de spin vers l'hydrogène. Sur les Figures B-III-18&19, sont représentés les environnements des noyaux d'hydrogène dans les deux matériaux. Dans $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$, l'hydrogène est lié à l'oxygène pontant entre deux octaèdres FeO_6 , alors que dans $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, deux atomes d'hydrogène sont liés à ce même type d'oxygène.

Rappelons tout d'abord que les déplacements de RMN pour ces deux matériaux sont de signes opposés : situés vers 160 et -60 ppm, pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$,

respectivement, suggérant donc l'implication de mécanismes de transfert de spin de nature différente.

➤ Pour **$\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$** , comme le déplacement de RMN observé pour le proton est positif, un mécanisme de transfert de spin par délocalisation est attendu. D'après la géométrie autour du proton, son orbitale s recevrait la somme des transferts de spin des orbitales t_{2g} des deux ions fer qui l'entourent, comme nous l'avons schématisé sur la [Figure B-III-18a](#) pour un des deux ions fer avoisinant l'hydrogène. Une carte 3D de densité de spin est également montrée sur la [Figure B-III-18b](#) (focalisée sur le même enchaînement de deux octaèdres de fer que représenté en a), et nous pouvons voir qu'il y a bien une densité de spin positive sur l'hydrogène. En revanche, cette observation ne nous renseigne pas sur le mécanisme mis en jeu ici. Nous avons donc regardé les cartes 2D de densité de spin dans les plans Fe-O-H (décrits sur la [Figure B-III-18a](#)) et elles sont représentées sur la [Figure B-III-18c](#).

Sur ces cartes 2D, nous voyons clairement que l'orbitale t_{2g} de chacun des ions fer environnants pointe vers le noyau d'hydrogène, impliquant des orbitales de l'oxygène, ce qui confirmerait la délocalisation vers l'hydrogène, responsable du déplacement positif en RMN. Nous avons tracé, dans le domaine d'énergie E2, c'est-à-dire dans le domaine où se situent les orbitales t_{2g} , une carte 3D de densité de spin, présentée sur la [Figure B-III-18d](#). Nous pouvons observer sur cette carte un recouvrement latéral de type π entre l'orbitale t_{2g} du fer et l'orbitale p de l'oxygène et ceci nous permet d'affirmer qu'il y a une participation de l'oxygène dans ce mécanisme, comme cela a été observé précédemment pour tous les autres mécanismes de transfert de spin par délocalisation d'une orbitale t_{2g} du fer. Nous pouvons noter par ailleurs sur cette carte la présence d'une densité de spin négative autour de l'oxygène pontant entre deux octaèdres FeO_6 . Cette densité résulte du mécanisme de polarisation des niveaux e_g liants par les spins dans les orbitales d (de plus haute énergie) du fer.

➤ En ce qui concerne la phase **$\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$** , nous pouvons commencer par faire une supposition sur le mécanisme de transfert de spin. La [Figure B-III-19](#) résume cette hypothèse. Si nous considérons les orbitales moléculaires formées dans la molécule H_2O , qui sont présentées à gauche sur la figure, on trouve l'orbitale p_z (encerclée en rouge), perpendiculaire au plan de la molécule. Cette orbitale p_z et l'orbitale d_{z^2} du fer (portant un spin électronique), qui est située dans l'axe d'élongation comme nous l'avons défini plus haut (axe z), se recouvrent, formant un niveau liant entièrement occupé et un niveau antiliant (à fort caractère d_{z^2} du fer) portant le spin électronique. Ce niveau antiliant va pouvoir polariser les niveaux de plus basses énergies de la molécule H_2O , transférant ainsi une densité de spin négative sur les atomes d'hydrogène.

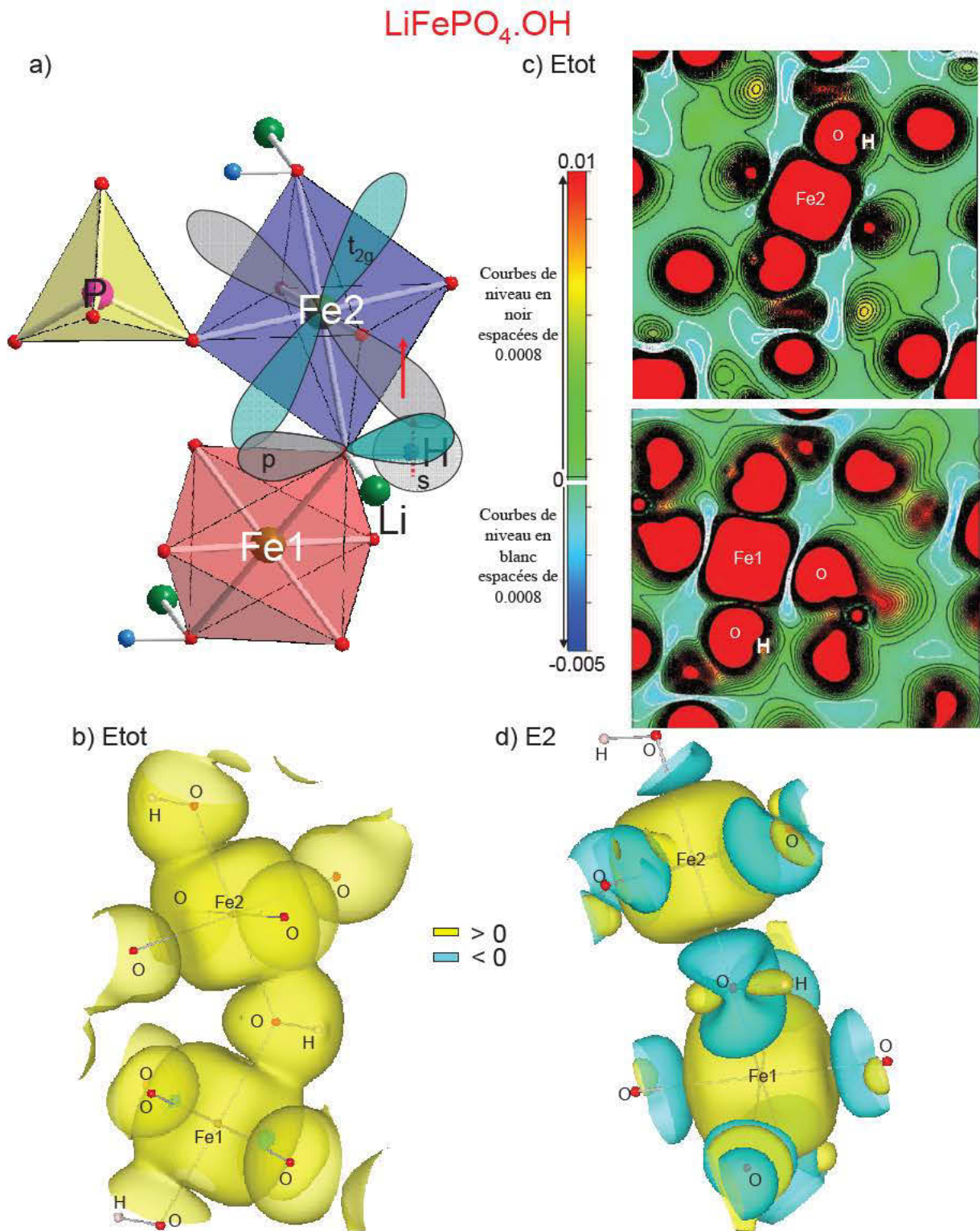


Figure B-III-18 : a) Environnement de l'hydrogène dans $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et mécanisme présumé de transfert de spin ; b&d) cartes 3D de densité de spin pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ tracées dans tout le domaine énergétique (b) et dans le domaine E2 (d) ; c) cartes 2D de densité de spin pour $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ dans les différents plans Fe-O-H tracées dans tout le domaine d'énergie. L'échelle de couleur est donnée au milieu et le « 0 » se situe entre la dernière ligne de contours (trait blanc) entourant les valeurs de densité de spin à polarisation négative et la première ligne (trait noir) entourant les valeurs de densité de spin à polarisation positive.

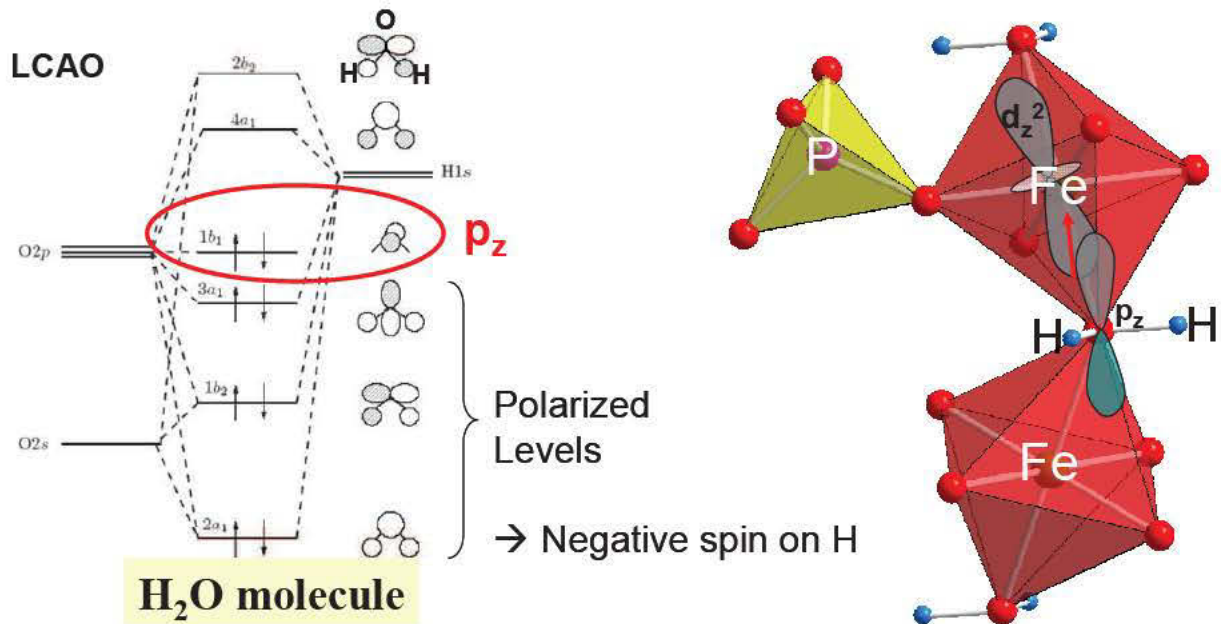


Figure B-III-19 : Hypothèse de mécanisme de transfert de spin du fer vers l'hydrogène dans $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Pour pouvoir confirmer cette hypothèse, nous pouvons regarder les cartes 3D et 2D (dans le plan H-O-H) de densité de spin, comme montré sur la Figure B-III-20a. En considérant les DOS dans tout le domaine énergétique, nous pouvons voir la présence d'une densité de spin négative sur les noyaux d'hydrogène, sur la carte 3D (gauche) aussi bien que sur la carte 2D (droite). Cependant, celles-ci nous confirment uniquement cette présence, mais pas la provenance de ce spin négatif. D'après l'observation des DOS partielles (Figure B-III-4) qui indiquaient la forte présence des niveaux 1s de l'hydrogène dans le domaine E1, nous avons tracé les cartes 3D et 2D dans le plan H-O-H (Figure B-III-20b) dans ce domaine d'énergie (nous avons vérifié qu'il n'y avait effectivement pas de densité de spin négative autour des atomes d'hydrogène ailleurs que dans le domaine d'énergie E1). Nous pouvons remarquer, sur la carte 3D, que la forme de la densité de spin négative entourant le groupement H_2O rappelle fortement l'orbitale nommée $1b_2$ dans le modèle d'orbitales moléculaires présenté sur la Figure B-III-19. Cette orbitale moléculaire est donc effectivement polarisée (par un mécanisme de polarisation tel que décrit dans l'introduction) et est responsable de la densité de spin négative transférée aux noyaux d'hydrogène.

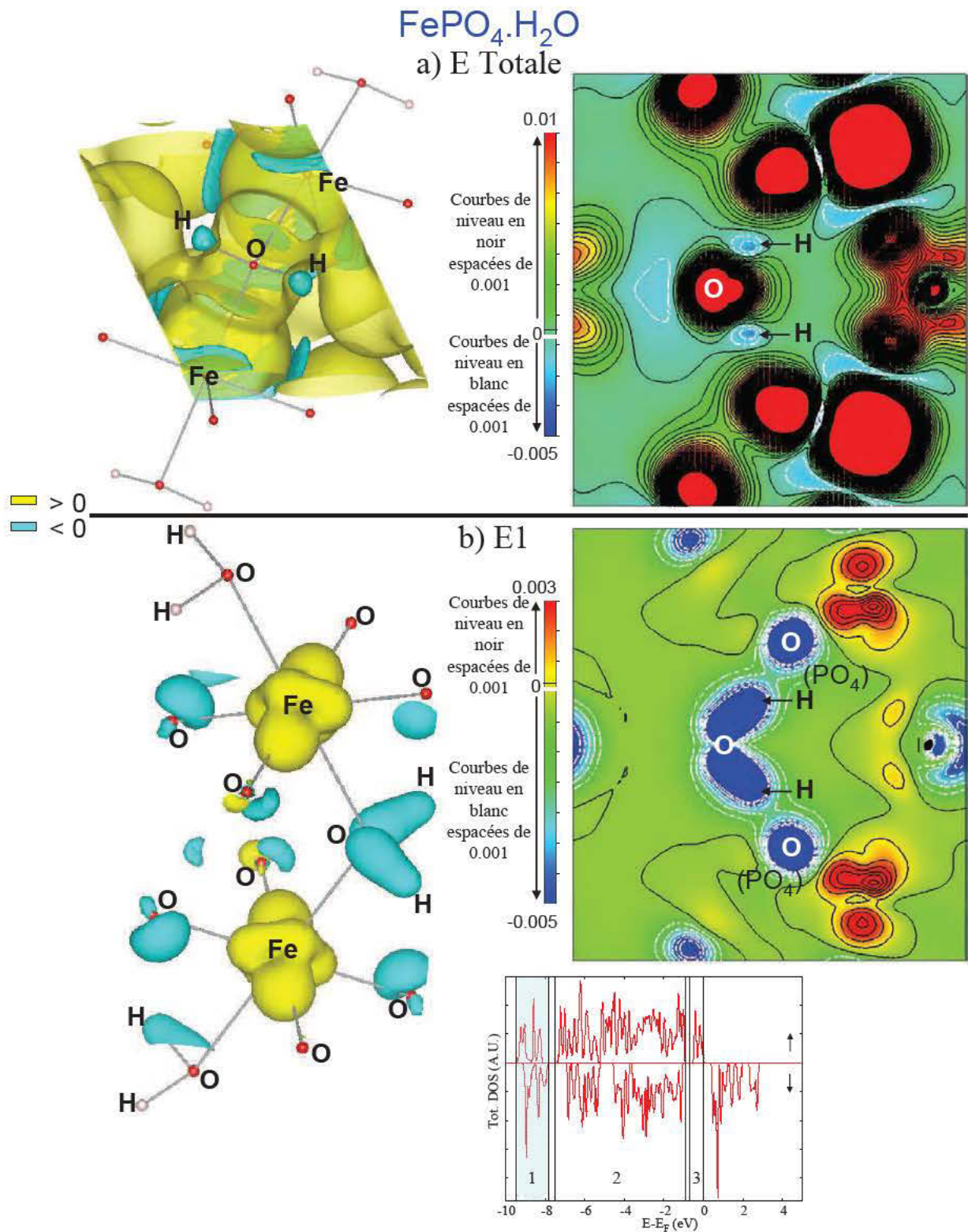


Figure B-III-20 : Cartes 3D et 2D (dans le plan H-O-H) de densité de spin en considérant l'énergie a) dans sa totalité et b) dans la portion d'énergie E1, pour $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

De plus, sur la [Figure B-III-20b](#), nous pouvons remarquer une autre zone de densité de spin négative près des deux atomes d'hydrogène (en bleu), toujours, donc, dans le domaine d'énergie E1. Celle-ci provient clairement des atomes d'oxygène des groupements PO_4 qui peuvent présenter une liaison hydrogène avec le proton. Avec les cartes 2D, nous pouvons ainsi voir que la densité de spin négative provient en premier lieu de l'oxygène lié au fer, puis, secondairement, de cette liaison hydrogène, comme le montre la [Figure B-III-21](#). En effet, à gauche de la figure, la carte 3D de densité de spin est tracée avec une valeur d'isosurface de 0.004, et nous pouvons observer une densité de spin négative sur les noyaux d'hydrogène provenant de l'oxygène lié aux deux octaèdres FeO_6 . Si nous diminuons l'isosurface jusqu'à une valeur de 0.002, c'est-à-dire que nous visualisons des densités plus faibles, nous observons alors sur la figure (à droite) qu'une densité de spin négative (plus faible) est transférée au noyau d'hydrogène, à partir de l'oxygène du groupement PO_4 le plus proche (partie encerclée). Une liaison hydrogène est donc bien présente, mais n'est que de faible influence sur le transfert de spin électronique vers l'hydrogène. Notons cependant que le mécanisme conduisant à une densité négative sur les atomes d'oxygène des groupements PO_4 dans le domaine d'énergie E1 n'a pas été analysé.

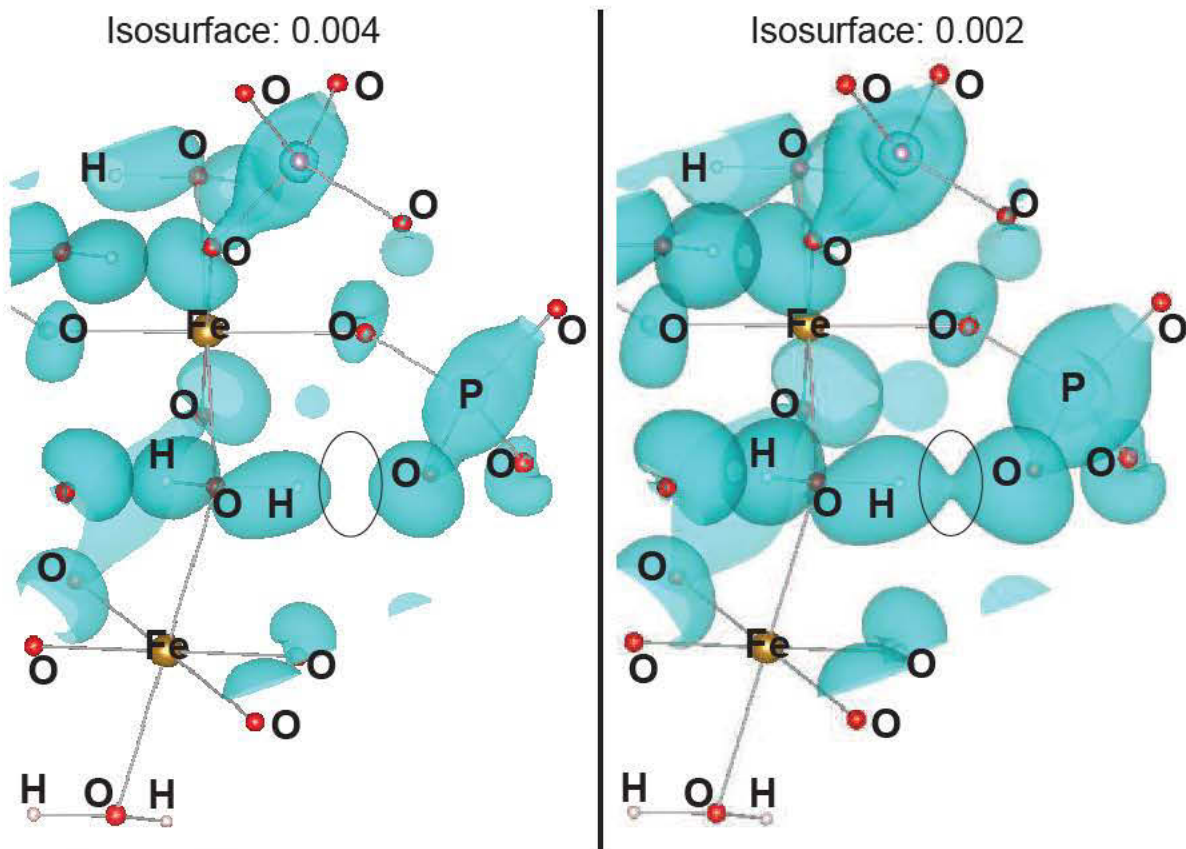


Figure B-III-21 : Carte 3D de densité de spin centrée sur la partie H_2O de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La partie positive de la densité de spin n'a pas été représentée pour plus de clarté. La partie encerclée correspond à la liaison hydrogène.

Les mécanismes de transfert que nous venons de mettre en évidence pour la phase $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont résumés sur la [Figure B-III-22](#) sous forme de schémas.

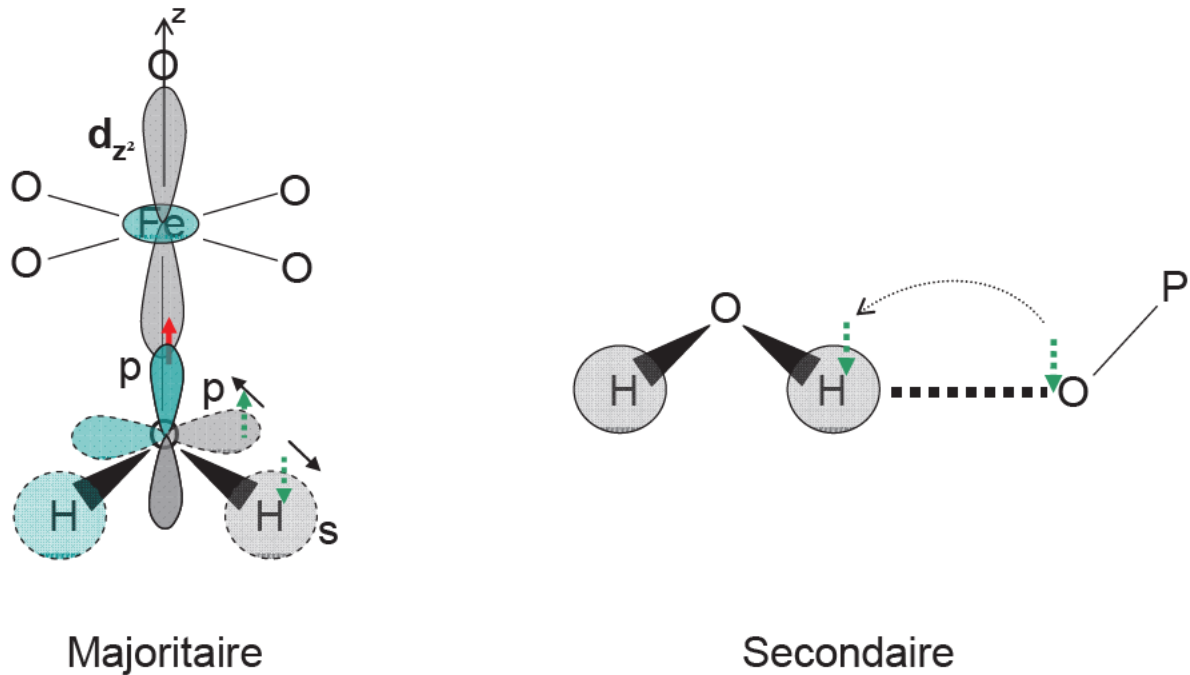


Figure B-III-22 : Schématisation des mécanismes mis en évidence de transfert de spin par polarisation (majoritaire) et liaison hydrogène (secondaire).

➤ Nous avons donc mis en évidence des mécanismes de transfert de spin du fer sur le noyau d'hydrogène très différents entre la phase $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (polarisation de l'orbitale moléculaire p de la molécule H_2O) et la phase $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ (délocalisation d'une orbitale t_{2g} du fer vers l'orbitale s de l'hydrogène). Ceci est en plein accord avec l'observation faite sur les DOS partielles (Figure B-III-4) révélant la présence des orbitales 1s des atomes d'hydrogène dans des domaines énergétiques très différents pour les deux phases.

III-2- Phases $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}/\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

Etudions à présent les phases **$\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$** et **$\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$** . Dans ces deux phases, comme nous l'avons vu précédemment (partie Généralités), nous sommes en présence d'ions Mn^{3+} en configuration octaédrique, et il y a une forte distorsion de ces octaèdres MnO_6 (quatre liaisons courtes dans le plan carré). Ceci est naturellement dû à l'effet Jahn-Teller³⁰ (comme nous l'avons vu dans la partie Généralités) de l'ion Mn^{3+} possédant une configuration électronique haut spin $t_{2g}^3 e_g^1$ avec un seul électron sur le niveau e_g , et qui conduit à une levée de dégénérescence des niveaux $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , et par conséquent à une distorsion géométrique importante pour diminuer l'énergie de la structure, la rendant ainsi très stable.

Par rapport aux phases au fer, on a donc une distorsion des octaèdres MO_6 plus prononcée pour les phases au manganèse. Sur la [Figure B-III-23](#), nous pouvons voir une comparaison des structures locales entre les phases au fer et les phases au manganèse. La différence notable entre ces phases est l'orientation des axes d'élongation des octaèdres de métal de transition. En effet, pour la phase $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$, l'axe d'élongation est orienté vers les PO_4 , tandis que pour toutes les autres phases, l'axe d'élongation est orienté le long des chaînes d'octaèdres. Pour la phase $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, l'effet de liaison antagoniste dû au groupement H_2O qui a tendance à créer une liaison longue dans l'axe des chaînes (comme dans le cas de la phase au fer) semble induire naturellement la direction de la distorsion Jahn-Teller. Pour la phase $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$, l'effet de liaison antagoniste, bien que dû à une seule liaison OH, existe sans doute également (comme dans le cas de la phase au fer). Cependant, pour une raison structurale non élucidée, la distorsion Jahn-Teller se fait dans une direction perpendiculaire. Ceci aura une influence importante dans la suite du raisonnement. De plus, dans le [Tableau B-III-2](#), les distances Mn-O dans les octaèdres sont comparées aux distances Fe-O pour les deux types de phases. Les distances courtes Mn-O sont globalement plus petites que les distances courtes Fe-O, et les distances longues (élongation) Mn-O sont nettement plus longues que les distances longues Fe-O (notées en bleu dans le tableau). De même, les distorsions des octaèdres sont données pour chaque phase, et nous montrent bien que les phases au manganèse possèdent des octaèdres de métaux de transition beaucoup plus distordus que ceux des phases au fer.

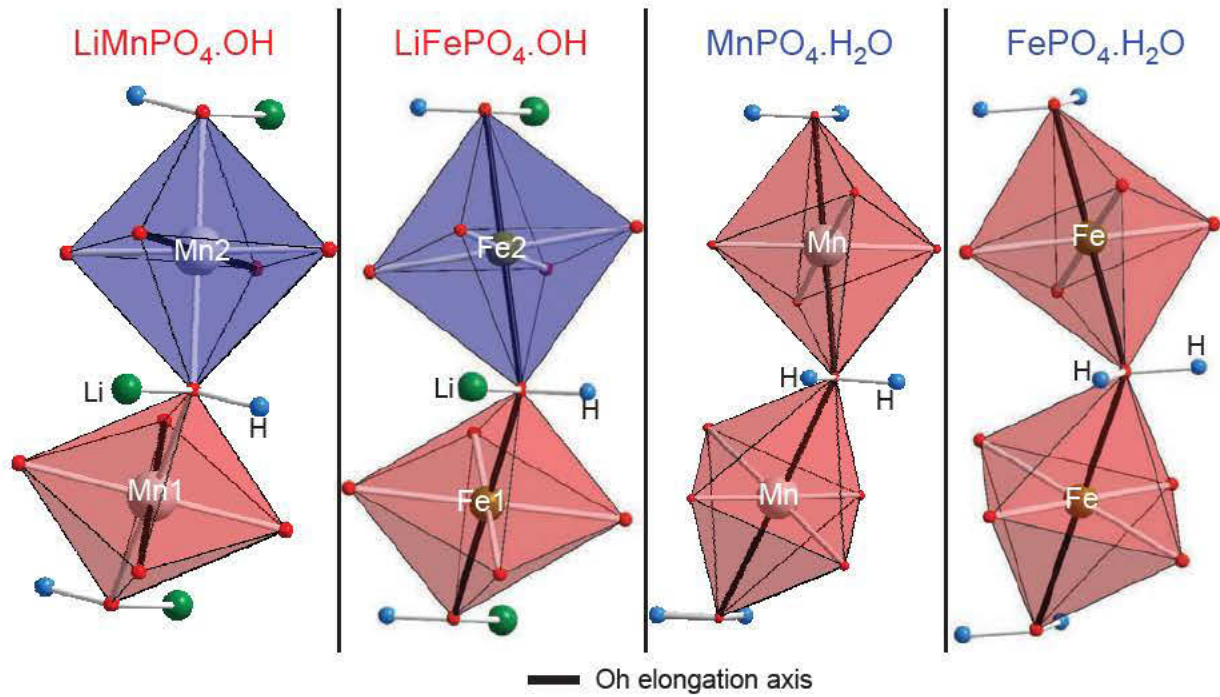


Figure B-III-23 : Comparaison des orientations des axes d'élongation dans les octaèdres de métaux de transition entre les phases $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$, $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$ et $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

| | Distances M-O (Å) | |
|--|-------------------------|-----------------------|
| | Mn1 | Mn2 |
| $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$ | 1.973 x2 | 1.923 x2 |
| | 1.976 x2 | 2.023 x2 |
| | 2.280 x2 | 2.196 x2 |
| | Distorsion (Δ) | |
| | 4.81×10^{-3} | 3.03×10^{-3} |
| $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$ | Fe1 | Fe2 |
| | 1.982 x4 | 1.949 x2 |
| | 2.011 x2 | 2.014 x2 |
| | | 2.040 x2 |
| | Distorsion (Δ) | |
| | 1.7×10^{-3} | 2.7×10^{-3} |
| $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 1.885 x2 | |
| | 1.908 x2 | |
| | 2.285 x2 | |
| | Distorsion (Δ) | |
| | 9.489×10^{-3} | |
| $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 1.919 x2 | |
| | 1.991 x2 | |
| | 2.157 x2 | |
| | Distorsion (Δ) | |
| | 2.8×10^{-3} | |

Tableau B-III-2 : Distances M-O dans les octaèdres de métaux de transition M et distorsion des octaèdres (Δ).

Distorsion calculée avec la formule $\Delta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{d_i - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right)^2$, où d_i est la longueur de la liaison i , $\langle d \rangle$ la longueur de liaison moyenne et N le nombre de liaisons.

III-2-1- Etude des densités d'états

Comme pour les phases au fer, nous avons analysé les DOS pour ces deux matériaux, grâce aux calculs effectués avec WIEN2k et l'approximation GGA. Ici encore, nous utilisons les résultats de GGA bien que les valeurs numériques des déplacements de RMN obtenues avec GGA+U ($U = 5 \text{ eV}$) soient plus proches des valeurs expérimentales (Partie B-II). Cependant, les DOS obtenues avec la méthode GGA+U ne nous permettent pas d'effectuer un découpage en énergie, puisque les états se superposent ici encore beaucoup après l'ajout du U.

➤ Pour la phase **$\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$** , nous remarquons en effet sur les [Figures B-III-24a&b](#), présentant les DOS totale et partielles (de chacun des deux types de manganèse), qu'il existe trois domaines d'énergie distincts, globalement comme pour les phases au fer. Le premier, E1, correspond aux niveaux à fort caractère (s, p) du phosphore (groupements PO_4), s de l'hydrogène et (s, p) de l'oxygène (groupements OH). Le second, E2, regroupe toutes les contributions à fort caractère p des atomes d'oxygène ainsi que les niveaux t_{2g} (up) des atomes de manganèse (comme indiqué sur les DOS partielles à droite). Quant au troisième domaine, E3, il correspond aux niveaux d_{z^2} (up) des atomes de manganèse, et nous pouvons remarquer que les deux orbitales d_{z^2} ne sont pas situées à la même énergie pour Mn1 et Mn2 : l'orbitale d_{z^2} de Mn2 est plus basse en énergie que celle de Mn1. Ce domaine d'énergie E3 a donc été divisé en deux parties, E3-bis et E3-ter. Sur la [Figure B-III-24c](#), nous pouvons trouver les cartes 3D de densité de spin pour ces deux domaines d'énergie. Nous pouvons en effet vérifier que quand l'orbitale qui a la forme d'une orbitale d_{z^2} (en fixant l'axe z dans la direction d'élongation des octaèdres de manganèse, qui n'est plus la direction des chaînes d'octaèdres comme dans le cas du fer ; les axes x, y et z étant représentés sur la [Figure B-III-24c](#)) pour le Mn1 est visible par le spin qu'elle contient, l'orbitale d_{z^2} du Mn2 n'est pas visible, et inversement. C'est donc une orbitale d_{z^2} qui porte le spin pour chaque manganèse, tandis que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ (up) vide est située au-dessus du niveau de Fermi. Les niveaux t_{2g} , quant à eux, sont situés dans le domaine E2, à plus basse énergie.

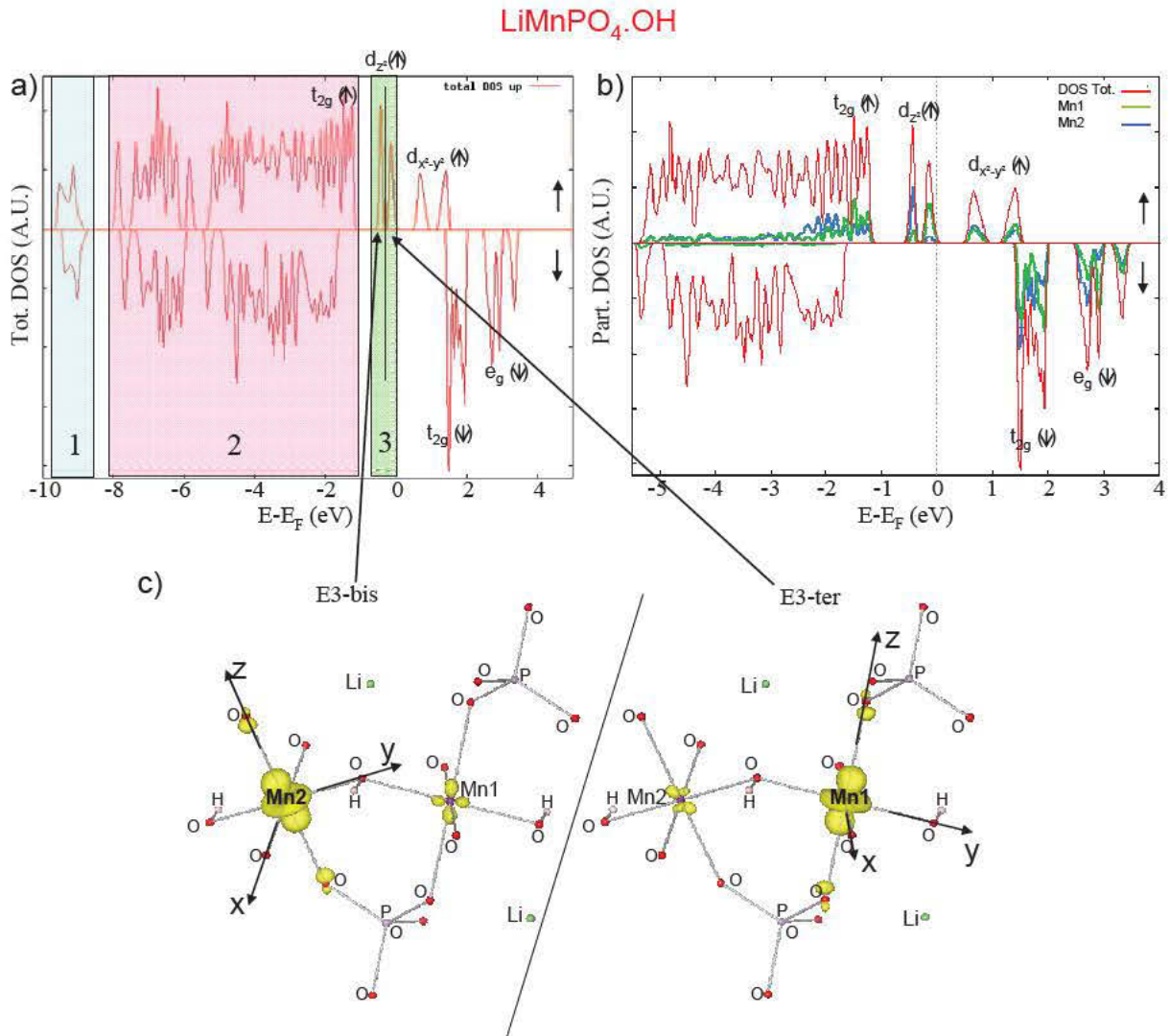


Figure B-III-24 : a) DOS totale (gauche) et b) DOS partielles pour les deux types de manganèse (droite) pour la phase $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$ avec la méthode GGA et le code WIEN2k ; c) Cartes 3D de densité de spin, tracées pour les domaines d'énergie E3bis et E3ter, pour la phase $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$.

➤ Observons à présent la phase $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les DOS totale et partielle (un seul type de manganèse est présent) pour cette phase sont présentées sur la Figure B-III-25a&b. Comme précédemment, nous pouvons effectuer un découpage en énergie, et obtenir trois domaines distincts : E1, E2 et E3. Le domaine E1 correspond aux contributions des groupements PO_4 à basse énergie et H_2O à plus haute énergie. Le domaine E2 possède un fort caractère p des atomes d'oxygène, ainsi qu'une contribution d'orbitales d du manganèse. La carte 3D de densité de spin correspondant au domaine E3 est présentée sur la Figure B-III-25c. Nous pouvons voir ici que seule l'orbitale d_{z^2} du manganèse est présente (les axes x, y et z sont notés sur la figure et l'axe z est orienté dans la direction d'élongation de

octaèdres de manganèse), ce qui implique que l'orbitale portant le spin est ici encore la d_{z^2} ; l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est plus haute en énergie et au-dessus du niveau de Fermi ; toutes les orbitales t_{2g} sont dans le domaine d'énergie E2.

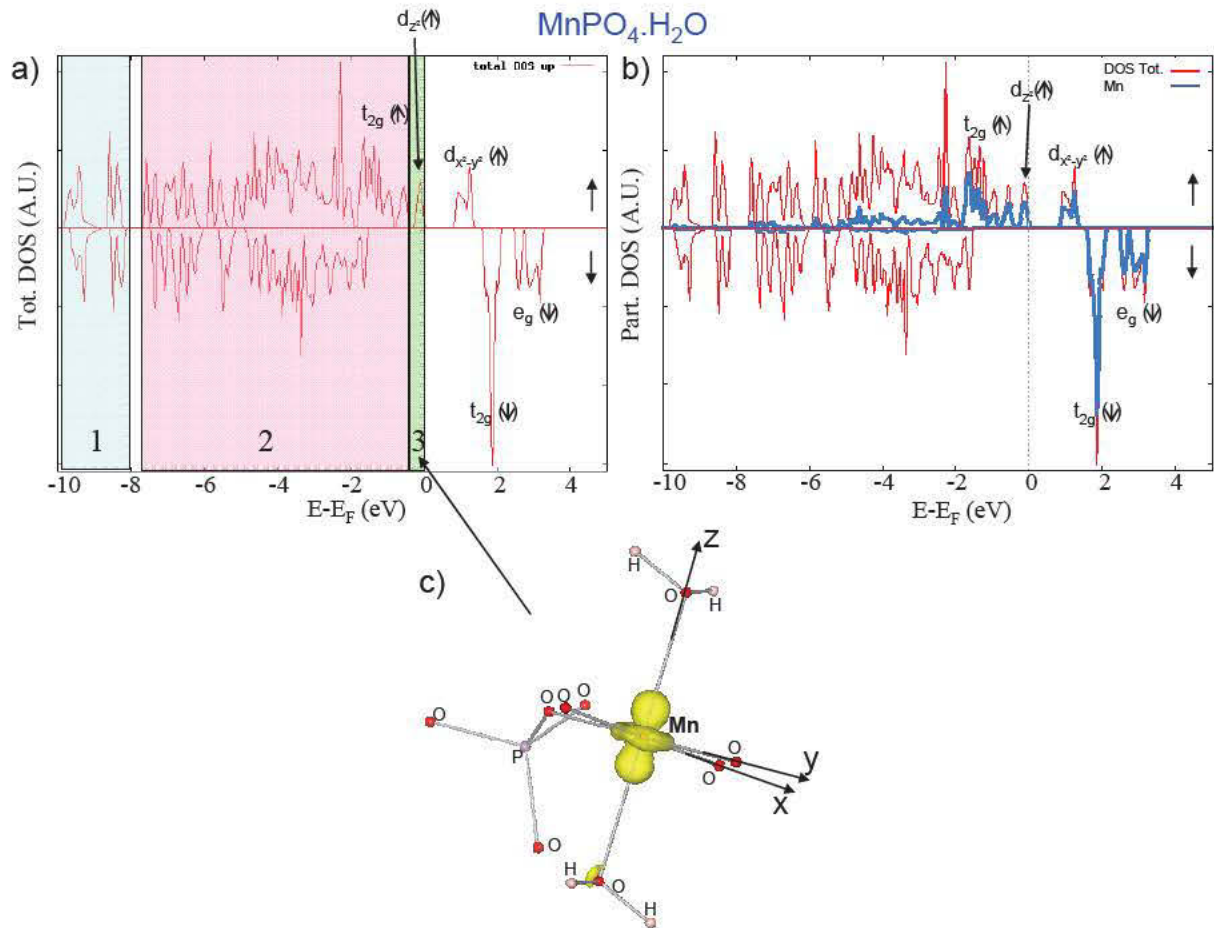


Figure B-III-25 : a) DOS totale et b) DOS partielle pour le manganèse pour la phase $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec la méthode GGA et le code WIEN2k; c) cartes 3D de densité de spin, tracées dans trois domaines d'énergie différents, pour la phase $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

III-2-2- RMN du ^7Li pour $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$

Nous allons en premier lieu nous intéresser à l'interprétation des spectres de RMN du ^7Li dans la phase $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$. Le lithium, comme dans la phase $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$, est de coordinence (oxygénée) cinq et entouré de quatre octaèdres MnO_6 (deux arêtes communes avec deux octaèdres $\text{Mn}(2)\text{O}_6$ repérés Mn2 et Mn2' et deux sommets communs avec deux octaèdres $\text{Mn}(1)\text{O}_6$ repérés Mn1 et Mn1'). La Figure B-III-26 nous montre cet

environnement, ainsi que le tableau récapitulatif des différences d'angles Mn-O-Li et des différences à 180° des angles diédraux lorsque le manganèse est relié au lithium par une arête commune.

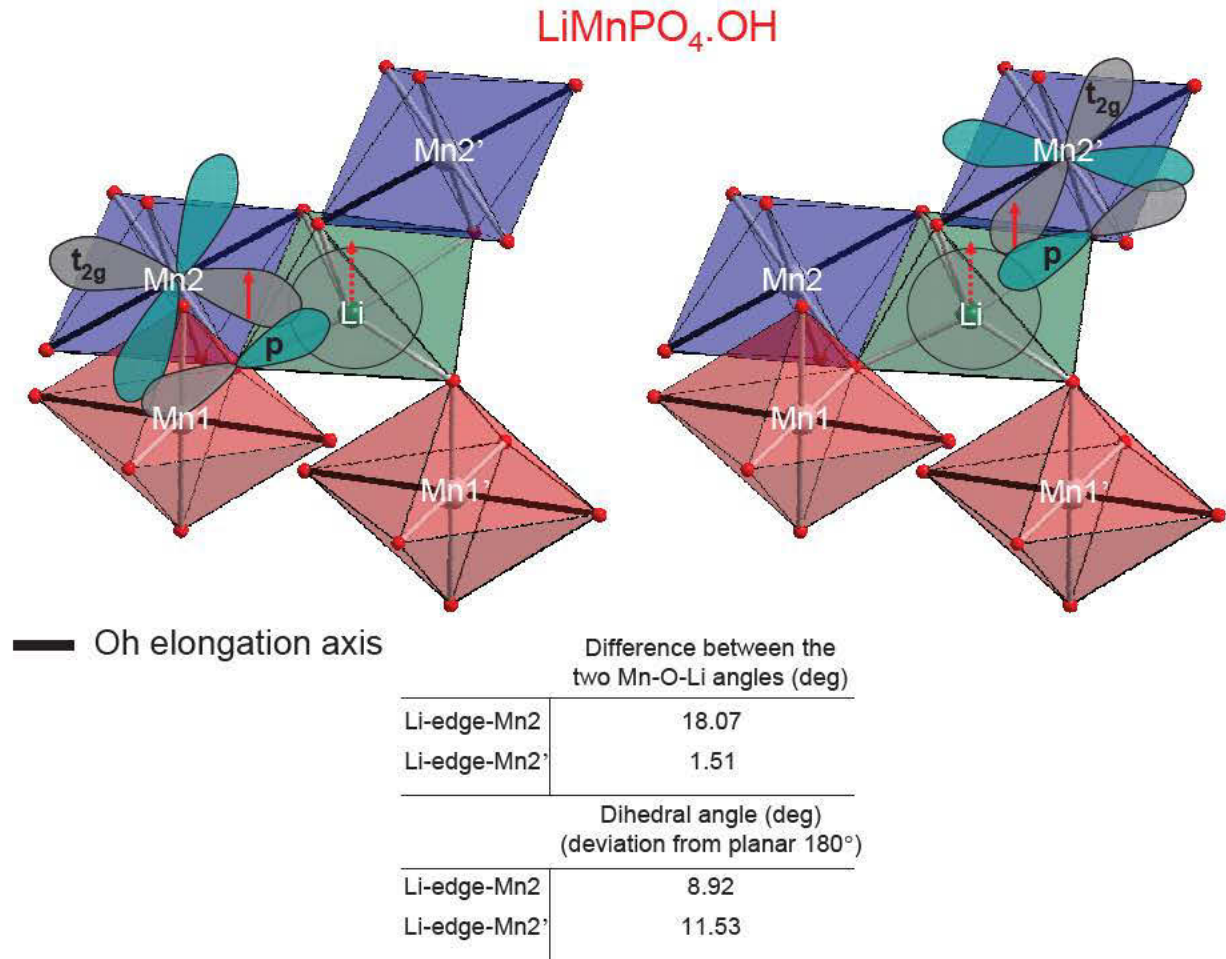


Figure B-III-26 : Polyèdre de lithium, entouré des quatre octaèdres de manganèse, dans la phase $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ (gauche), et tableau donnant les différences entre les deux angles Mn-O-lithium ainsi que les angles diédraux lorsque le manganèse partage une arête avec le lithium. Le mécanisme envisagé est représenté sur une partie de la figure pour chacun des deux octaèdres MnO_6 impliqués. Dans les deux cas, l'orbitale p est représentée pour un seul oxygène sur les deux (de l'arête) car la l'orientation de l'environnement de lithium sur la figure ne permet pas de visualiser clairement la deuxième.

Dans le cas des deux octaèdres MnO_6 qui partagent un sommet avec le polyèdre de lithium, alors que nous avons impliqué le mécanisme par délocalisation de spin des orbitales e_g vers le lithium via l'oxygène pour expliquer en partie le déplacement de RMN du lithium dans $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$, une telle délocalisation n'est plus envisageable pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ puisque l'axe d'élongation où nous pouvons trouver l'orbitale d_{z^2} qui porte le spin ne pointe pas vers l'oxygène relié au lithium.

Dans la mesure où le signal de RMN du ^7Li est situé à 340 ppm (contre 214 ppm pour la phase au fer), il est légitime de penser qu'une densité de spin peut être transférée des atomes de manganèse $\text{Mn}2$ et $\text{Mn}2'$ vers le lithium grâce aux orbitales t_{2g} qui pointent vers les arêtes. Nous allons donc tenter de vérifier cette hypothèse grâce aux cartes 3D et 2D de densité de spin.

Nous avons considéré le domaine d'énergie E2, c'est-à-dire celui où nous avons déterminé une forte contribution des orbitales t_{2g} de tous les atomes de manganèse grâce aux DOS de la [Figure B-III-24](#). La [Figure B-III-27](#) présente des cartes 3D de densité de spin dans le domaine d'énergie E2, selon deux orientations différentes (en focalisant sur le manganèse $\text{Mn}2'$ à gauche et sur le manganèse $\text{Mn}2$ à droite) et avec deux valeurs différentes d'isosurface (très forte en haut et très faible en bas). Par mesure de clarté, seuls les atomes de manganèse $\text{Mn}2$ et $\text{Mn}2'$ sont présents sur cette figure. Sur ces cartes, nous pouvons constater que les orbitales t_{2g} , qui pointent vers le milieu des arêtes, sont dans la bonne direction pour transférer une densité de spin électronique au lithium. Nous observons ceci en particulier lorsque le critère d'isosurface est diminué (et en supprimant la partie négative de la densité par mesure de clarté). En effet, pour les deux atomes de manganèse, l'orbitale t_{2g} pointe vers le lithium. Lorsque nous utilisons une valeur d'isosurface plus élevée (figures du haut), nous pouvons observer une densité de spin positive sur les atomes d'oxygène, et nous pouvons donc en déduire la participation des atomes d'oxygène dans le transfert de spin de ces deux atomes de manganèse vers le lithium.

Pour pouvoir confirmer ce mécanisme, nous avons tracé des cartes 2D de densité de spin dans les seuls plans concernant les atomes de manganèse $\text{Mn}2$ et $\text{Mn}2'$ qui sont présentées sur la [Figure B-III-28](#). Sur les deux cartes tracées en énergie totale, nous voyons clairement les orbitales t_{2g} des atomes de manganèse qui pointent vers le milieu des arêtes du plan carré de l'octaèdre. Les cartes tracées dans le domaine E2 mettent également en évidence la participation des atomes d'oxygène par recouvrements π entre l'orbitale t_{2g} du manganèse et l'orbitale p de l'oxygène et σ entre l'orbitale p de l'oxygène et l'orbitale s du lithium.

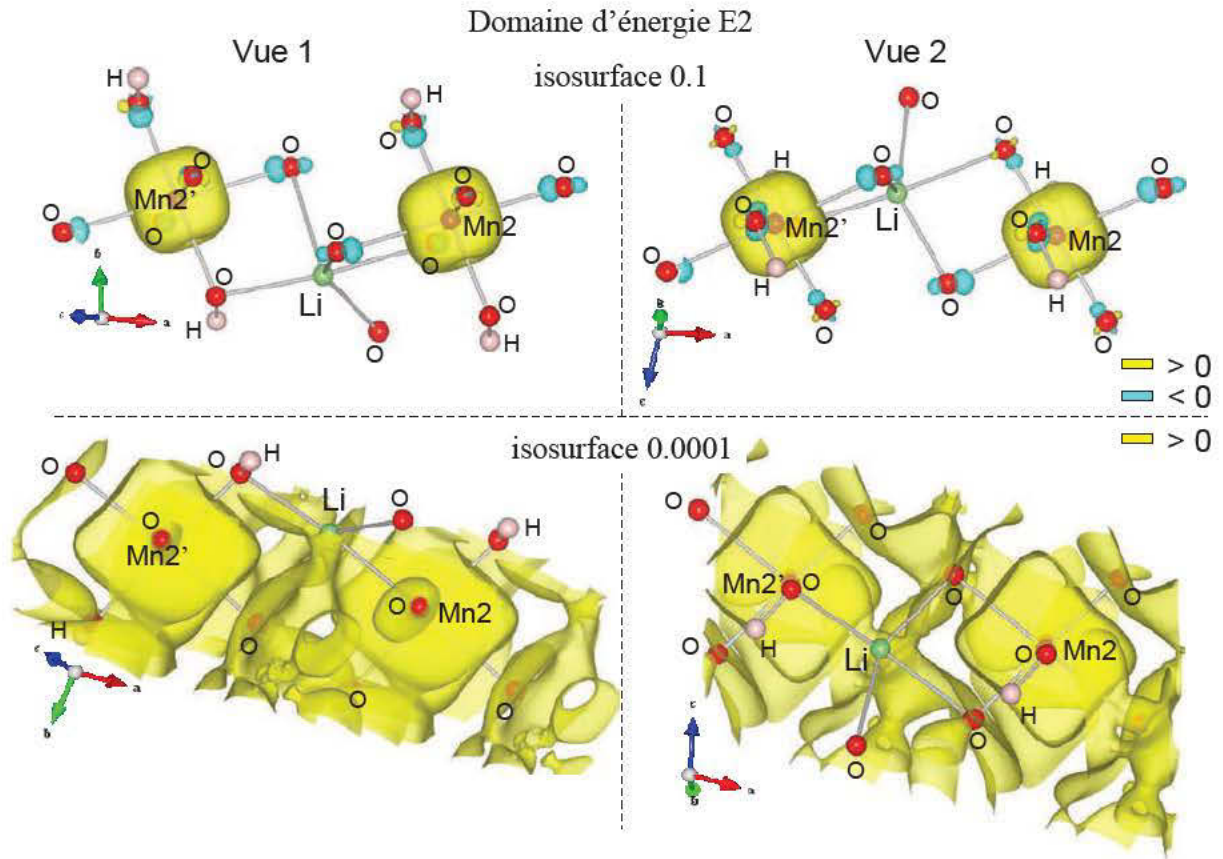


Figure B-III-27 : cartes 3D de densité de spin dans le domaine d'énergie E2, centrées sur le lithium et dans deux orientations différentes, en focalisant sur les atomes de manganèse $\text{Mn}2'$ (gauche) et $\text{Mn}2$ (droite) et avec les valeurs d'isosurface de 0.1 (haut) et 0.0001 (bas) pour la phase $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$. Par mesure de clarté, seuls les atomes de manganèse $\text{Mn}2'$ et $\text{Mn}2$ entourant le lithium sont représentés. Pour l'isosurface 0.0001, seule la partie positive de la densité est représentée.

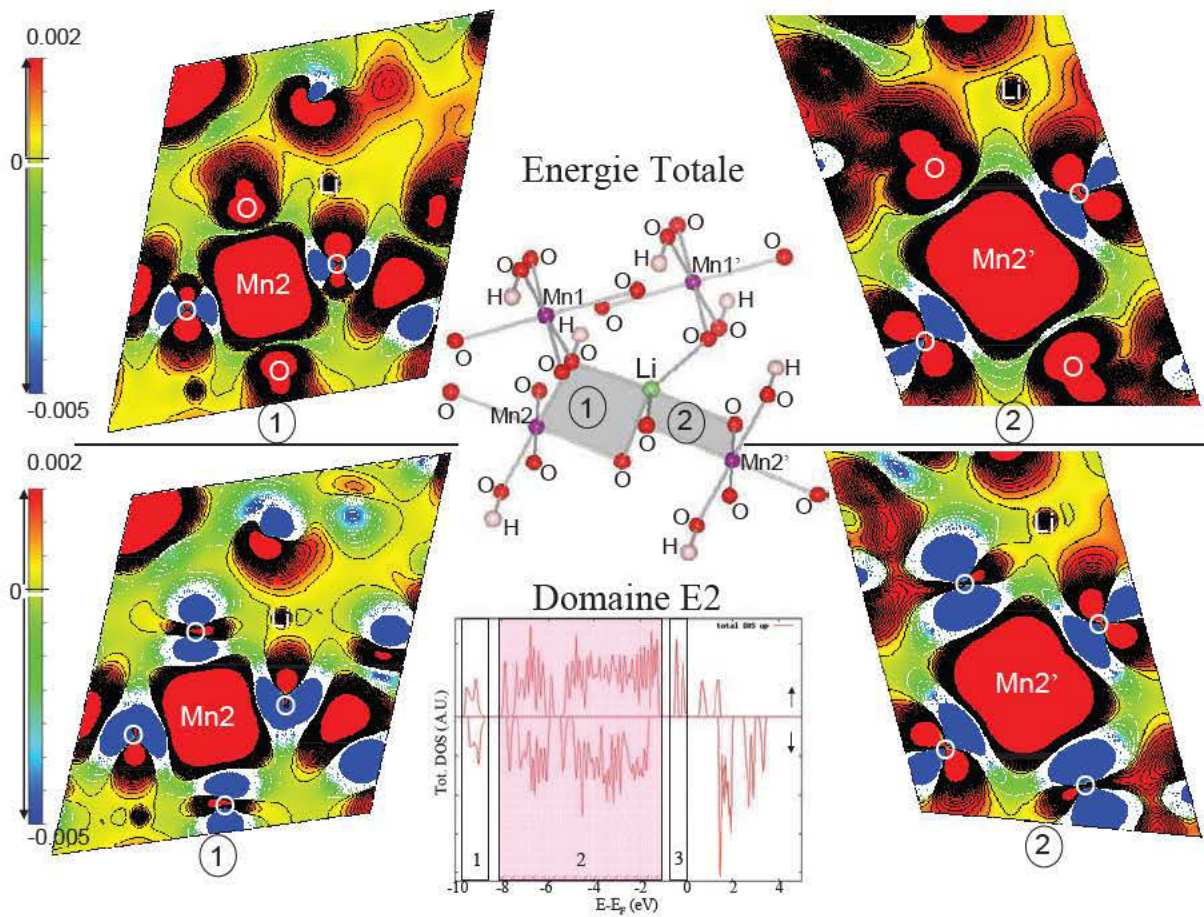


Figure B-III-28 : Cartes 2D de densité de spin dans les plans $\text{Mn2}'\text{-O-Li}$ (droite) et Mn2-O-Li (gauche) pour $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$ en considérant la DOS dans tout le domaine énergétique (haut) et dans le domaine E2 (bas). L'échelle de couleur est donnée à gauche et le « 0 » se situe entre la dernière ligne de contours (trait blanc) entourant les valeurs de densité de spin à polarisation négative et la première ligne (trait noir) entourant les valeurs de densité de spin à polarisation positive.

D'après ces observations, le mécanisme de transfert de spin est schématisé sur la Figure B-III-29.

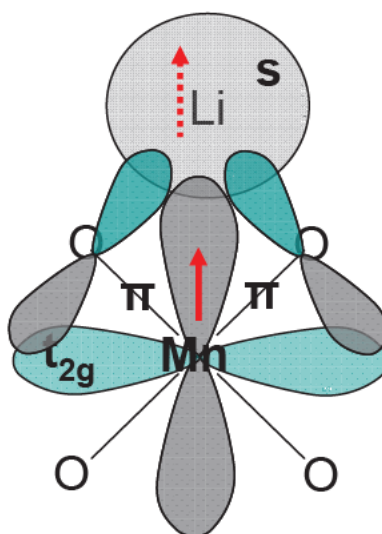
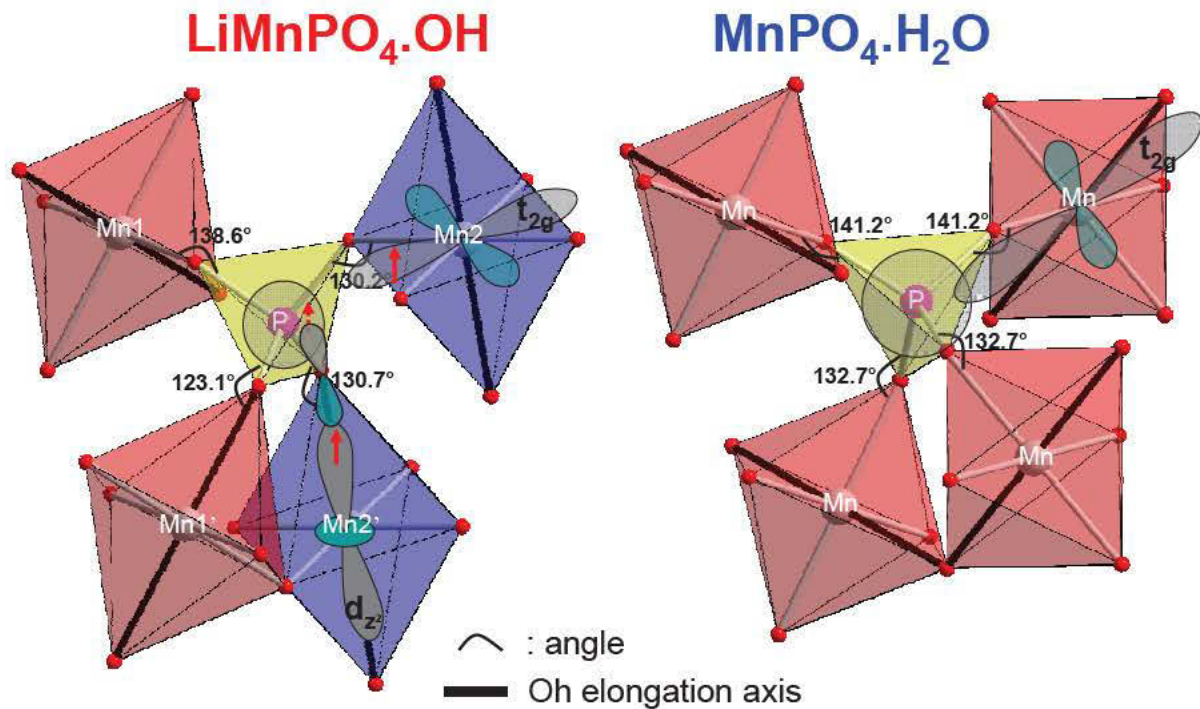


Figure B-III-29 : Schématisation du mécanisme de délocalisation de spin de l'orbitale t_{2g} du manganèse vers l'orbitale s du lithium via les atomes d'oxygène de l'arête de l'octaèdre de manganèse.

III-2-3- RMN du ^{31}P

Nous pouvons continuer notre analyse pour interpréter les spectres de RMN du ^{31}P des phases $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$ et $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La Figure B-III-30 montre les environnements du phosphore dans les deux phases, constitués des quatre octaèdres MnO_6 (la différenciation des différents Mn1 et Mn2 n'est pas nécessairement la même que pour l'étude du noyau de lithium). On peut remarquer, comme pour les phases au fer, que ces environnements sont similaires, de même que les angles, mais les déplacements des signaux de RMN du ^{31}P sont relativement différents : 8483 ppm et 7767 ppm pour $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$ et $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ respectivement (la hiérarchie étant inversée par rapport au cas du fer). Sur la figure, nous pouvons voir les axes d'élongation des octaèdres MnO_6 pour les deux phases (en noir).

Rappelons aussi que, sur cet axe, se trouve l'orbitale d_{z^2} qui possède un spin électronique, et que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est vide (cf. DOS des Figures B-III-24&25). Cela signifie que le transfert de spin par délocalisation d'une orbitale e_g n'est a priori possible que suivant cet axe. Nous pouvons donc observer que la phase $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$ possède deux octaèdres MnO_6 avec l'axe d'élongation dans le sens de la liaison Mn-O-P, alors que pour la phase $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aucun axe d'élongation ne pointe vers le tétraèdre PO_4 , ce qui peut expliquer le déplacement moins élevé du signal de RMN du ^{31}P de cette dernière phase.



^{31}P NMR shift $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$: 8483ppm ^{31}P NMR shift $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 7767ppm

Figure B-III-30 : Octaèdres MnO_6 environnant le tétraèdre PO_4 dans chaque structure $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$ et $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et mécanismes proposés de délocalisation de spin (un seul exemple de chacun des mécanismes, tous les mécanismes ne pouvant être schématisés sur une même figure)

➤ Pour $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$, les mécanismes envisagés sont donc la délocalisation de spin des orbitales d_{z^2} des atomes de manganèse $\text{Mn}2'$ et $\text{Mn}2$ comme schématisé sur la Figure B-III-30 pour le manganèse $\text{Mn}2'$, ainsi que la délocalisation de spin des orbitales t_{2g} des atomes de manganèse $\text{Mn}1$ et $\text{Mn}1'$, comme schématisé sur la même figure pour le manganèse $\text{Mn}2$.

➤ Pour $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, les mécanismes pressentis sont la délocalisation de spin des orbitales t_{2g} des quatre atomes de manganèse entourant le phosphore comme ceci est schématisé (comme pour le manganèse $\text{Mn}2$ dans le cas de $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$) sur la figure pour l'un des quatre atomes de manganèse.

Il faut noter que sur la Figure B-III-30 sont schématisés uniquement un exemple de chacun des mécanismes mentionnés ci-dessus puisqu'il serait trop lourd de superposer les mécanismes sur une même figure.

Pour pouvoir confirmer ou bien infirmer ces mécanismes, nous avons tracé des cartes 3D de densité de spin qui sont présentées sur les [Figures B-III-31&32](#).

➤ Pour la phase **$\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$** , sur la [Figure B-III-31](#), sont représentées deux cartes 3D de densité de spin : l'une dans le domaine d'énergie E3 (domaine à forte contribution d_{z^2} des atomes de manganèse), et l'autre dans le domaine d'énergie E2 (domaine à forte contribution des orbitales t_{2g} des atomes de manganèse). Sur ces cartes, nous pouvons voir trois mécanismes de délocalisation de spin différents, que nous allons décrire. Le premier mécanisme notable est la délocalisation de spin des orbitales d_{z^2} des atomes de manganèse Mn2' et Mn1' vers le phosphore, via l'oxygène, dans des configurations possédant des angles Mn-O-P voisins de 120-130°. Nous pouvons en effet remarquer que la densité de spin entourant les atomes d'oxygène reliant les atomes de manganèse Mn2' et Mn1' au phosphore est déformée vers le phosphore, transférant ainsi une densité positive sur celui-ci. Le deuxième mécanisme que nous pouvons observer est la délocalisation de spin du lobe annulaire de l'orbitale d_{z^2} des atomes de manganèse Mn1 et Mn2 vers le phosphore (même si la figure est moins explicite pour le manganèse Mn1). Ce mécanisme n'avait pas été envisagé a priori dans les hypothèses discutées plus haut ([Figure B-III-30](#)). Le troisième mécanisme apparent sur la [Figure B-III-31](#) est la délocalisation de spin des orbitales t_{2g} des atomes de manganèse Mn1 et Mn2 vers le phosphore, visible lorsque nous prenons en compte le domaine d'énergie E2. En effet, la forme de la densité entourant les atomes d'oxygène liés aux atomes de manganèse Mn1 et Mn2 suggère qu'une densité est transférée des orbitales t_{2g} de ces atomes de manganèse vers le phosphore via l'oxygène, même si cela n'est pas idéalement mis en valeur par la représentation 3D de la [Figure B-III-31](#). Nous pouvons également remarquer que ce mécanisme est moins important pour les atomes de manganèse Mn2' et Mn1' car les densités positives présentes sur les atomes d'oxygène liés à ces deux atomes de manganèse sont moins fortes que sur les atomes d'oxygène liés aux atomes de manganèse Mn1 et Mn2. Afin de mieux visualiser les transferts des atomes de manganèse Mn1 et Mn2 vers le phosphore, des cartes 2D de densité de spin ont été tracées dans les plans Mn1-O-P et Mn2-O-P, toujours dans le domaine d'énergie E2 et sont présentées sur la [Figure B-III-32](#). Nous pouvons effectivement observer ici la participation des atomes d'oxygène, liant les atomes de manganèse Mn1 et Mn2 au phosphore au transfert de spin par recouvrements π entre les orbitales p de ces atomes d'oxygène et t_{2g} des atomes de manganèse, et σ entre les orbitales p des atomes d'oxygène et l'orbitale hybridée sp du phosphore (les lobes de ces orbitales p contiennent en effet des densités de spin positives matérialisées par la couleur verte).

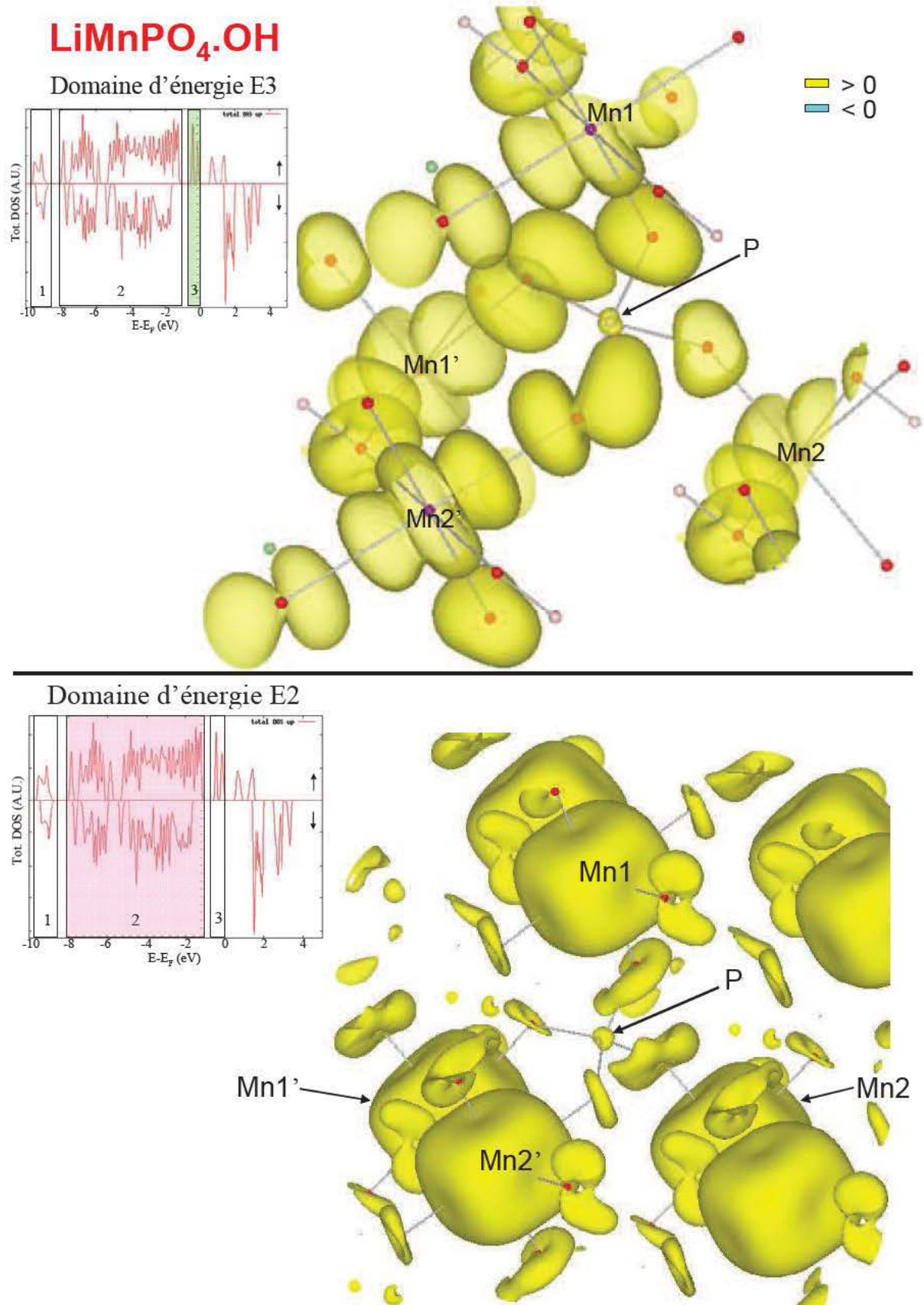


Figure B-III-31 : Cartes 3D de densité de spin pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ centrée sur le phosphore, en considérant les DOS dans les domaines énergétiques E3 (haut) et E2 (bas). La densité de spin négative pour le domaine d'énergie E2 a été supprimée par mesure de clarté.

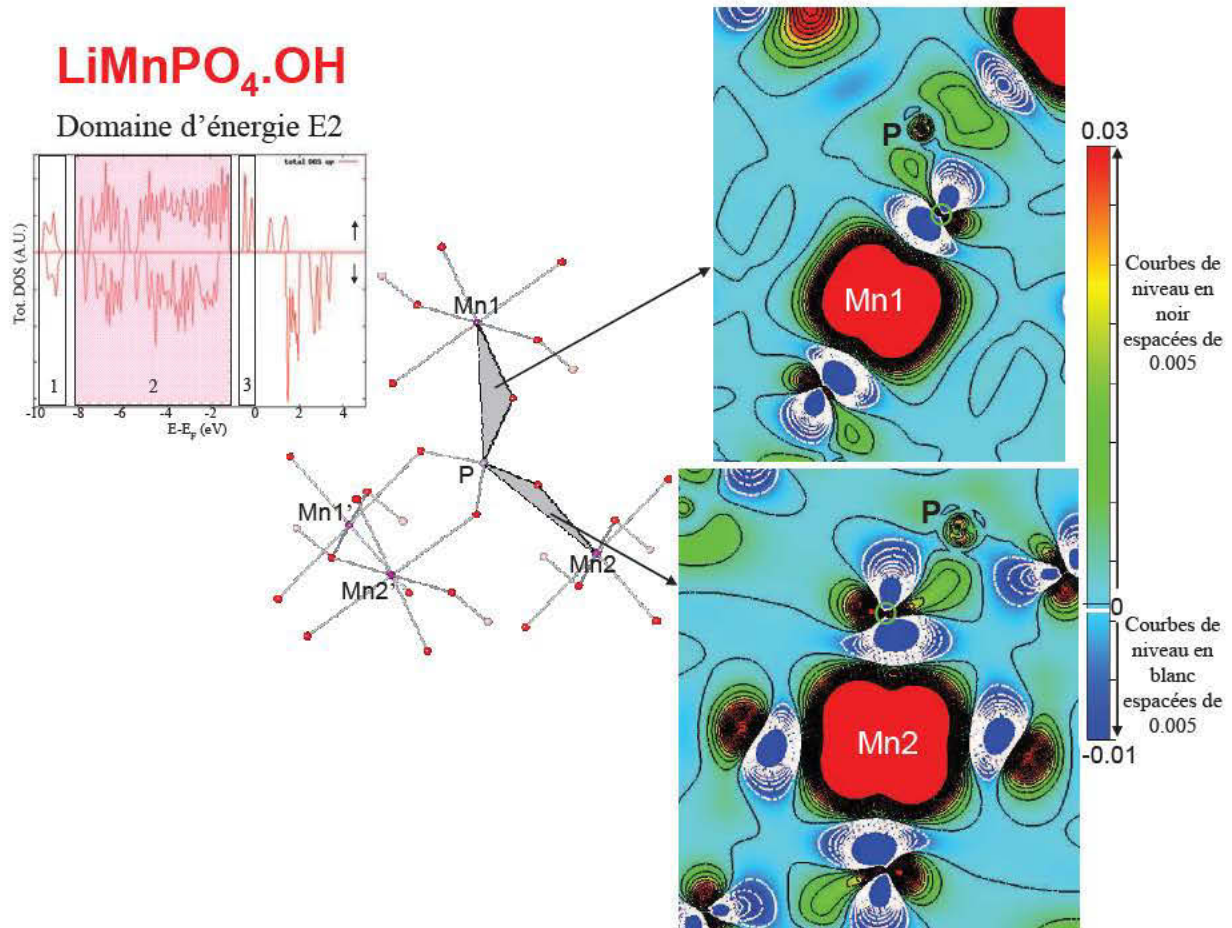


Figure B-III-32 : Cartes 2D de densité de spin pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ dans les plans Mn1-O-P et Mn2-O-P en considérant la DOS dans le domaine d'énergie E2. L'échelle de couleur est donnée à droite et le « 0 » se situe entre la dernière ligne de contours (trait blanc) entourant les valeurs de densité de spin à polarisation négative et la première ligne (trait noir) entourant les valeurs de densité de spin à polarisation positive.

Grâce à ces cartes, nous avons donc pu mettre en évidence les mécanismes que nous avons évoqués plus haut, et ainsi les confirmer. Nous avons également mis en évidence un mécanisme que nous n'avions pas présupposé.

➤ En ce qui concerne la phase $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, la Figure B-III-33 présente les cartes 3D de densité de spin. La première carte (a) correspond à la prise en compte de la DOS dans tout le domaine énergétique, la carte du milieu (b) correspond au domaine E2, et la troisième (c) correspond au domaine E3. Sur la Figure B-III-33a, nous pouvons observer que la densité de spin positive entourant les quatre atomes d'oxygène reliant les atomes de manganèse au phosphore possède une forme qui suggère qu'une densité de spin est transférée de l'oxygène vers le phosphore (provenant du manganèse par recouvrement π entre l'orbitale t_{2g} du manganèse et l'orbitale p de l'oxygène).

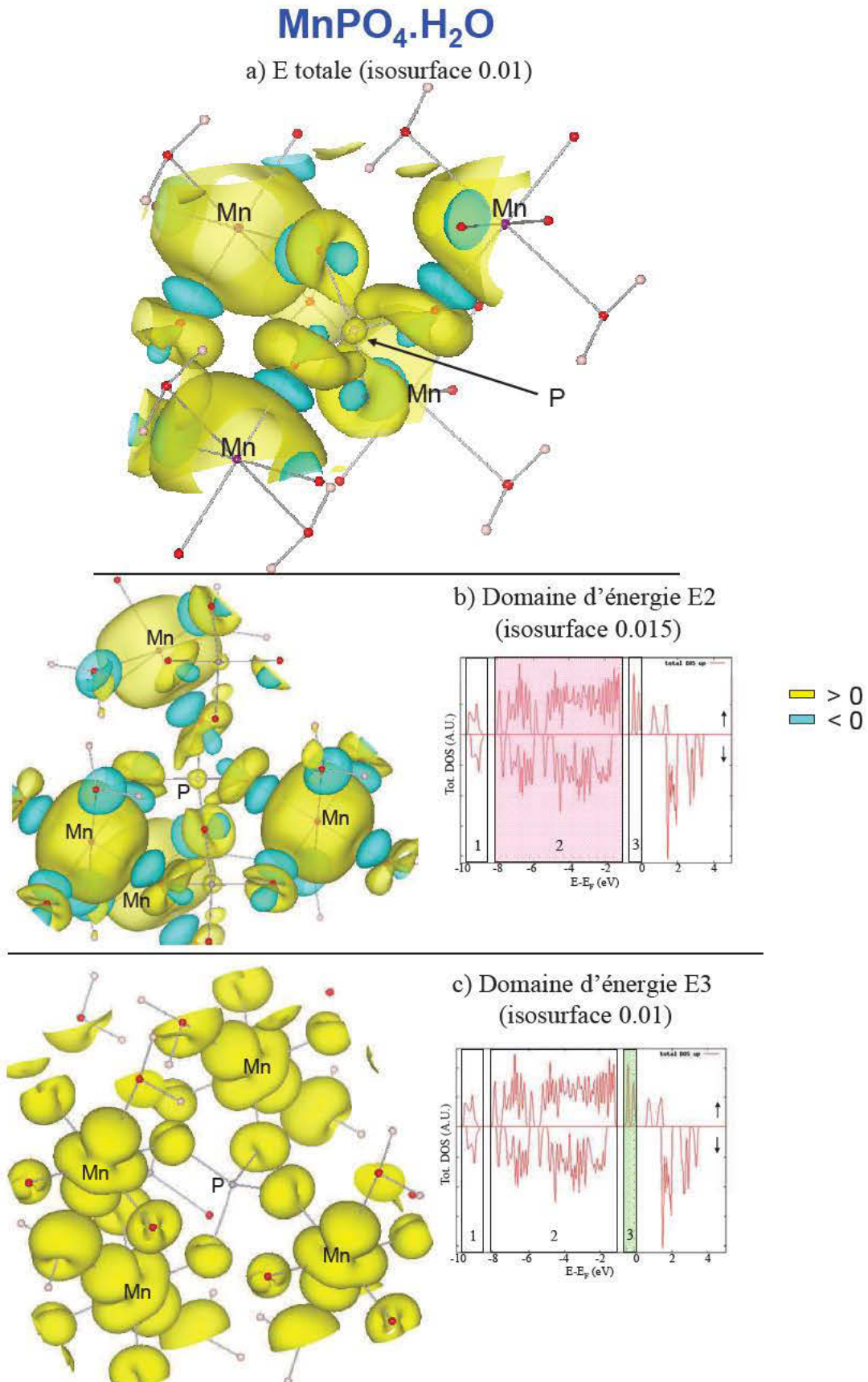


Figure B-III-33 : Cartes 3D de densité de spin pour $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ centrée sur le phosphore, en considérant les DOS a) dans tout le domaine énergétique, b) dans le domaine E2 et c) dans le domaine E3.

Si nous considérons maintenant le domaine E2, c'est-à-dire le domaine où les t_{2g} sont situées, nous pouvons faire la même constatation que lorsque tout le domaine énergétique est pris en compte (même si la projection de la carte 3D pour cette figure ne permet pas une visualisation idéale). Sur la [Figure B-III-33c](#) (domaine d'énergie E3), nous pouvons envisager le transfert de spin du lobe annulaire de l'orbitale d_z (situé dans le plan perpendiculaire à l'axe d'élongation de l'octaèdre) du manganèse vers le phosphore, toujours via l'oxygène. Cependant, aucune densité de spin positive n'est visible dans le domaine d'énergie E3, alors que nous pouvons l'observer dans le domaine E2, et ceci pour une valeur d'isosurface plus élevée. Nous pouvons donc en conclure que le mécanisme impliquant le lobe annulaire des orbitales d_z est minoritaire par rapport à celui impliquant les orbitales t_{2g} .

Ainsi, les mécanismes de transfert de spin responsables du déplacement de RMN du ^{31}P sont résumés pour les deux phases sur la [Figure B-III-34](#). Nous pouvons en particulier remarquer que, puisqu'on est loin d'une configuration à arête commune, l'orbitale t_{2g} ne pointe pas vers le phosphore. Cependant, l'orbitale p de l'oxygène (faisant un recouvrement π avec cette orbitale t_{2g}) possède, elle, un recouvrement avec le phosphore.

III-2-4- RMN du ^1H

Nous allons à présent tenter de comprendre les déplacements obtenus pour les deux phases $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ en RMN du ^1H . Rappelons que les signaux de RMN du ^1H sont situés à 815 et -20 ppm pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, respectivement.

➤ Pour la phase **$\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$** , comme pour le cas du fer, la configuration géométrique de l'hydrogène (présentée sur la [Figure B-III-35a](#)) permet uniquement un mécanisme de délocalisation d'une orbitale t_{2g} du manganèse vers l'hydrogène. Ce dernier recevrait donc la somme des contributions des deux types de manganèse qui l'entourent. La carte 3D de densité de spin centrée sur l'hydrogène est présentée sur la [Figure B-III-35b](#). Grâce à cette figure, nous pouvons effectivement voir le transfert de spin des orbitales t_{2g} des deux atomes de manganèse entourant l'hydrogène vers celui-ci via l'oxygène (parties encadrées sur la figure). Nous pouvons également noter que le manganèse Mn1 transfère une quantité de spin plus importante que le manganèse Mn2. Des cartes 2D de densité de spin dans les plans Mn-O-H ont été tracées afin de confirmer la nature du mécanisme ([Figure B-III-35c](#)).

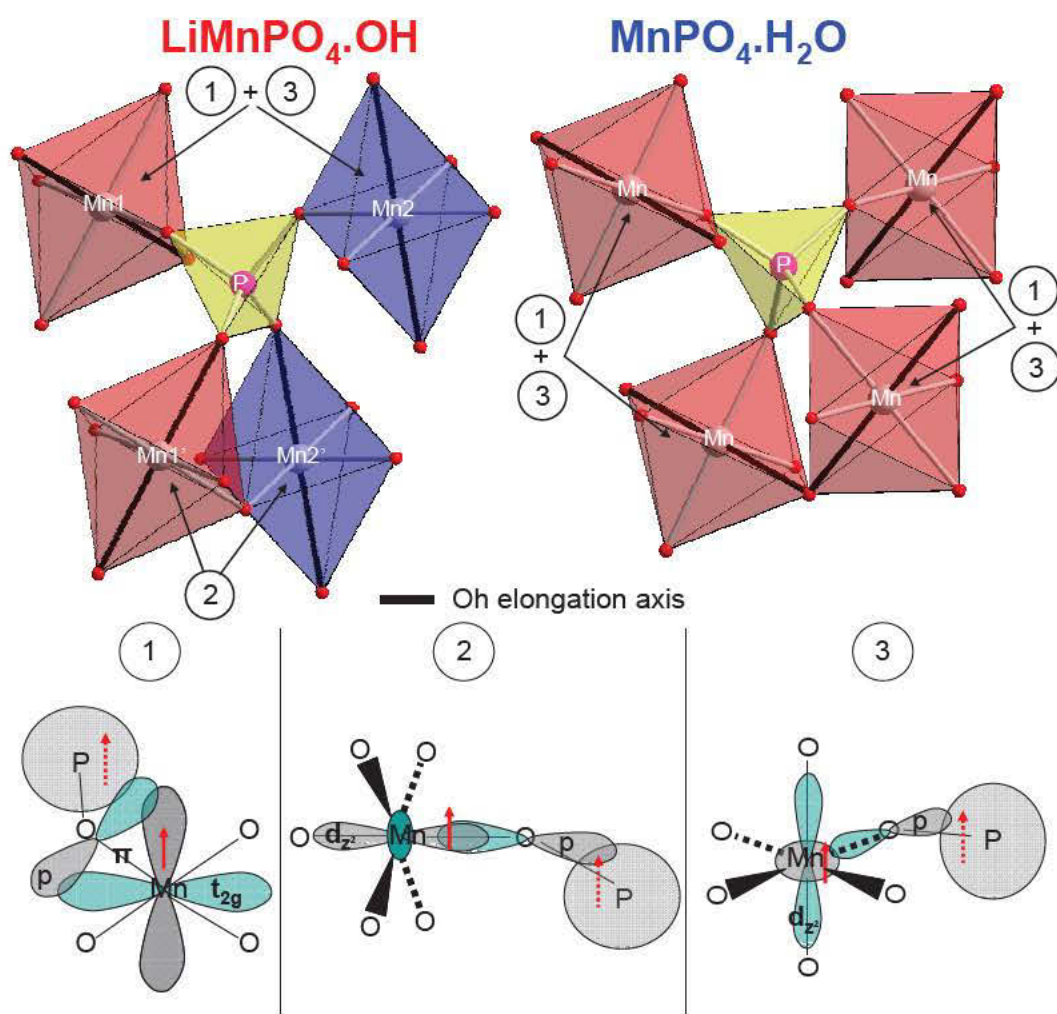


Figure B-III-34 : Mécanismes mis en évidence pour les phases $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{OH}$ et $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour la RMN du ^{31}P .

La forme des orbitales que nous pouvons observer sur ces cartes pour les deux atomes de manganèse confirme que la délocalisation de spin s'effectue de l'orbitale t_{2g} des deux atomes de manganèse vers l'orbitale s de l'hydrogène via l'oxygène : recouvrement π entre l'orbitale p de l'oxygène et l'orbitale t_{2g} du manganèse puis σ entre l'orbitale p de l'oxygène et l'orbitale s de l'hydrogène (ici, la liaison O-H covalente implique un très fort transfert de l'oxygène vers l'hydrogène). Contrairement au cas de $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$, les orbitales de cet oxygène pontant ne sont pas impliquées dans un recouvrement σ qui correspondrait à un transfert à partir d'une orbitale e_g (puisque l'orbitale d_{z^2} qui porte le spin pointe vers un autre oxygène, celui des groupements PO_4), ce qui permet de voir l'effet du recouvrement π plus aisément pour le manganèse dans la gamme d'énergie totale.

➤ Dans le cas de $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, bien que le signe de la densité de spin calculée autour du proton ne corresponde pas au signe du déplacement de RMN, son ordre de grandeur est bien reproduit (faible amplitude) et mérite une explication. L'environnement du proton est présenté sur la [Figure B-III-36](#). Puisque l'orbitale d_{z^2} du manganèse (portant le spin) pointe vers l'oxygène du groupement H_2O , nous nous trouvons dans la même configuration que pour le cas du fer. Nous attendons donc la mise en œuvre du mécanisme de polarisation conduisant à un transfert de spin à polarisation négative sur l'hydrogène (cf. paragraphe B-III-1-4). Cependant, la forte distorsion Jahn-Teller dans le cas du manganèse implique une hybridation moins forte de cette orbitale d_{z^2} avec l'orbitale moléculaire du groupement H_2O , et nous attendons donc un transfert globalement plus faible.

Dans la mesure où le mécanisme par délocalisation des orbitales t_{2g} du manganèse vers l'hydrogène est également possible, bien que mineur, nous pouvons penser que le calcul surestime légèrement ce dernier effet (qui donne une densité de spin positive), et sous-estime légèrement le premier, ce qui donnera un effet global de densité de spin transférée légèrement positive au lieu de légèrement négative.

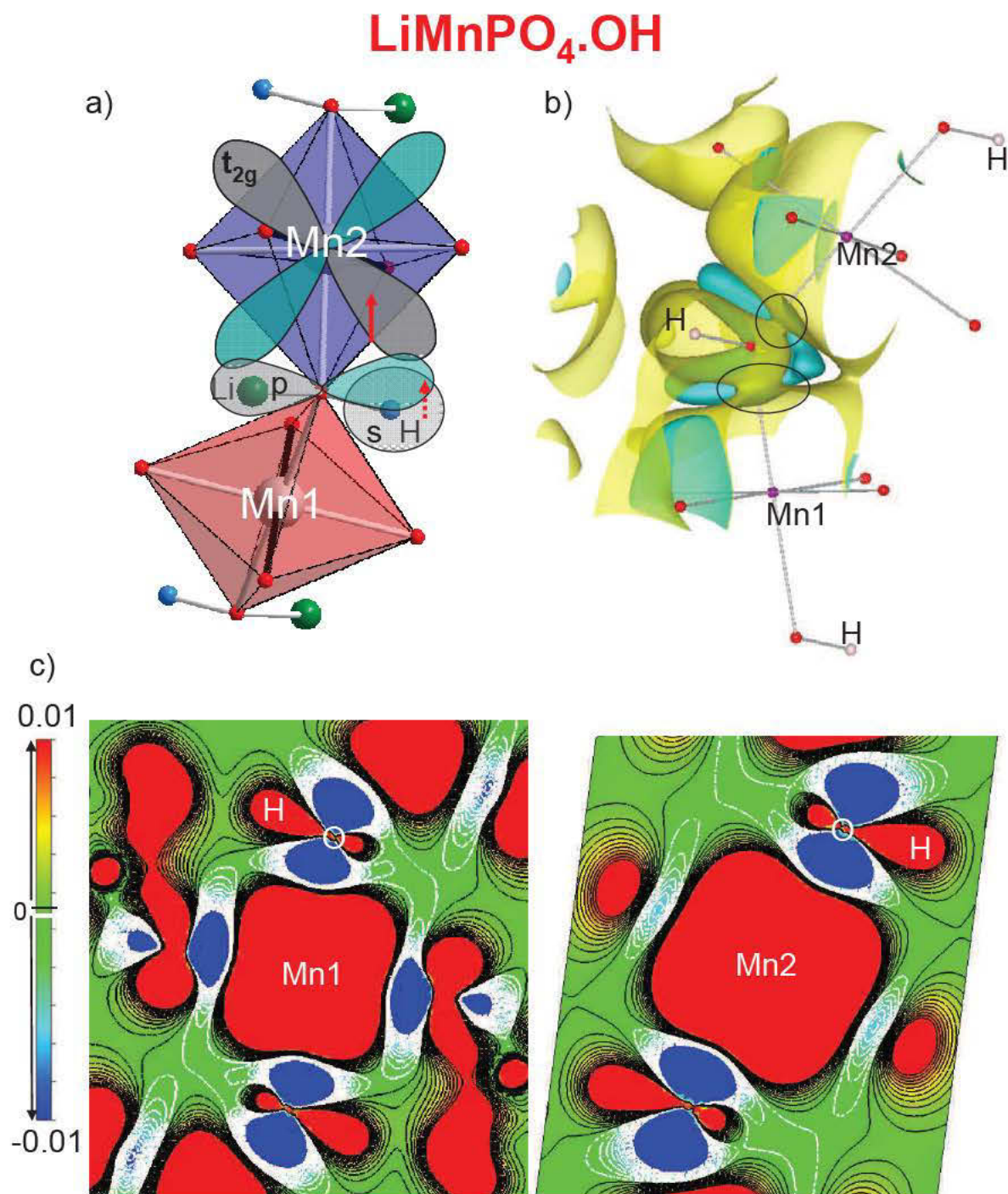


Figure B-III-35 : a) Environnement du proton dans $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$; b) carte 3D de densité de spin pour $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ centrée sur l'hydrogène ; et c) cartes 2D de densité de spin dans les deux plans Mn-O-H.

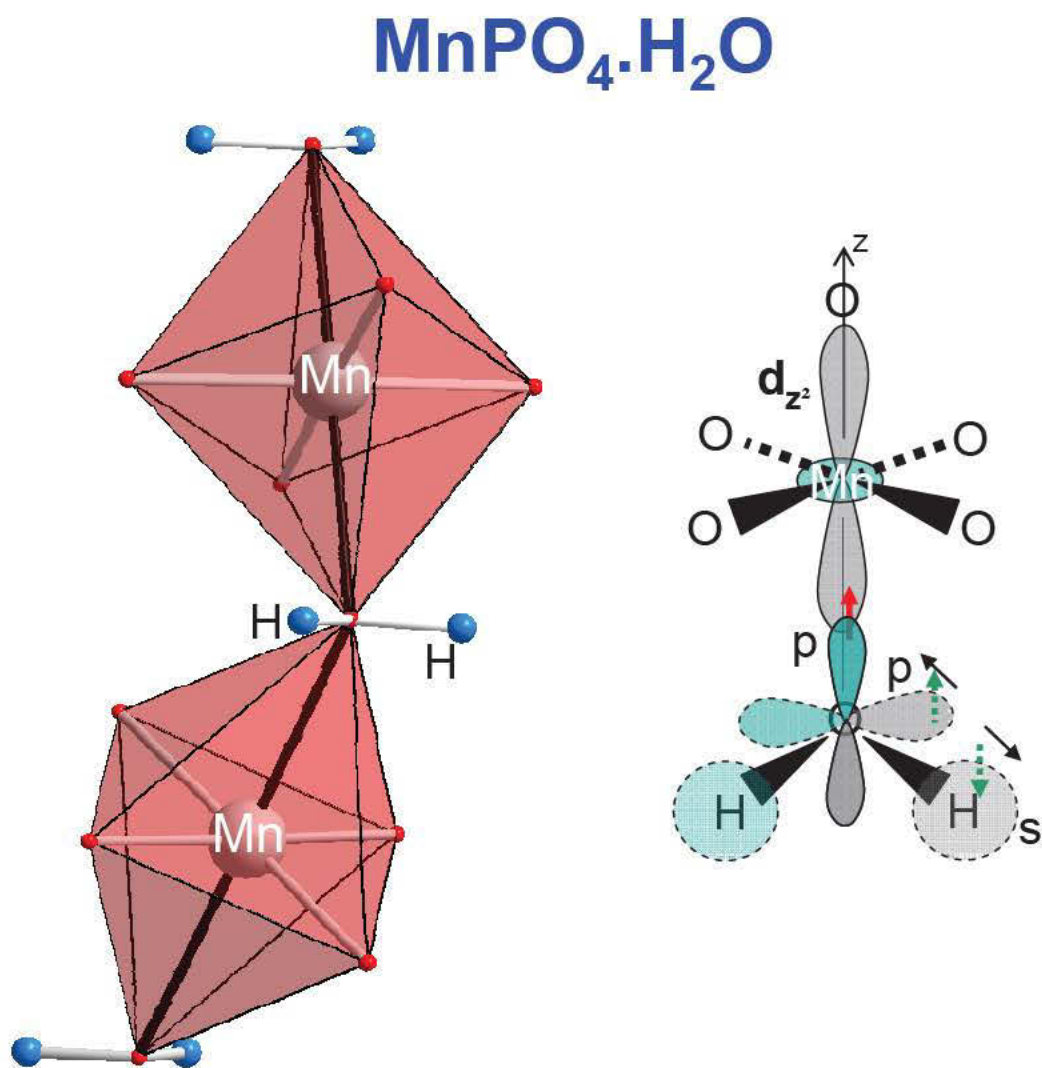


Figure B-III-36 : Environnement du proton dans $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et mécanisme de polarisation de spin considéré.

III-3- Phase $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

III-3-1- Etude de la DOS

Nous allons finir cette étude par l'analyse de la phase $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Comme pour les autres phases, nous pouvons analyser la DOS obtenue avec les calculs DFT (avec le code WIEN2k et l'approximation GGA). Nous avons choisi de travailler sur les calculs utilisant l'approximation GGA et non pas GGA+U ($U = 3 \text{ eV}$) par analogie avec les études précédentes.

Nous trouvons dans cette phase des ions V^{3+} avec deux électrons dans les orbitales t_{2g} , comme le prouve la DOS présentée sur la [Figure B-III-37a](#). En effet, le niveau de Fermi coupe les niveaux t_{2g} « up » aux deux tiers (deux tiers occupés et un tiers vide, tous les niveaux d étant au-dessus du niveau de Fermi). Nous pouvons ici aussi découper la DOS en plusieurs domaines d'énergie : le domaine E1 correspond toujours majoritairement aux contributions des orbitales des groupements H_2O et PO_4 ; le domaine E2 possède un fort caractère p des atomes d'oxygène ; et le domaine E3 correspond à la contribution des orbitales t_{2g} du vanadium. Nous pouvons également voir sur cette figure une carte 3D de densité de spin ([Figure B-III-37b](#)) en considérant la DOS dans tout le domaine énergétique. Nous avons fixé l'axe z dans l'axe des chaînes d'octaèdres VO_6 , comme indiqué sur la figure, avec les axes x et y dans le plan carré de l'octaèdre. Sur cette [Figure B-III-37b](#), les deux orbitales t_{2g} ne sont pas individualisées, mais l'ensemble résulte clairement de contributions de densité de spin dans les plans $x0z$ et $y0z$, alors qu'aucune contribution n'est présente dans le plan xOy perpendiculaire aux chaînes d'octaèdres VO_6 . C'est donc l'orbitale d_{xy} qui est vide.

III-3-2- RMN du ^{31}P

Nous avons tenté d'obtenir des spectres de RMN du ^{31}P pour cette phase, mais aucun signal n'a été observé. Cependant, les calculs nous ont donné une densité de spin présente au noyau de phosphore, selon un mécanisme que nous pouvons tenter d'expliquer. La [Figure B-III-38](#) présente l'environnement du phosphore dans la phase $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Il est, comme dans les autres phases, entouré de quatre octaèdres VO_6 . Comme, dans ce cas, aucune orbitale e_g ne porte de spin, aucune délocalisation d'une orbitale e_g vers le phosphore via l'oxygène n'est possible. La seule délocalisation possible ici se ferait des orbitales t_{2g} des ions vanadium vers le phosphore, ce qui engendrerait en effet un déplacement de RMN positif.

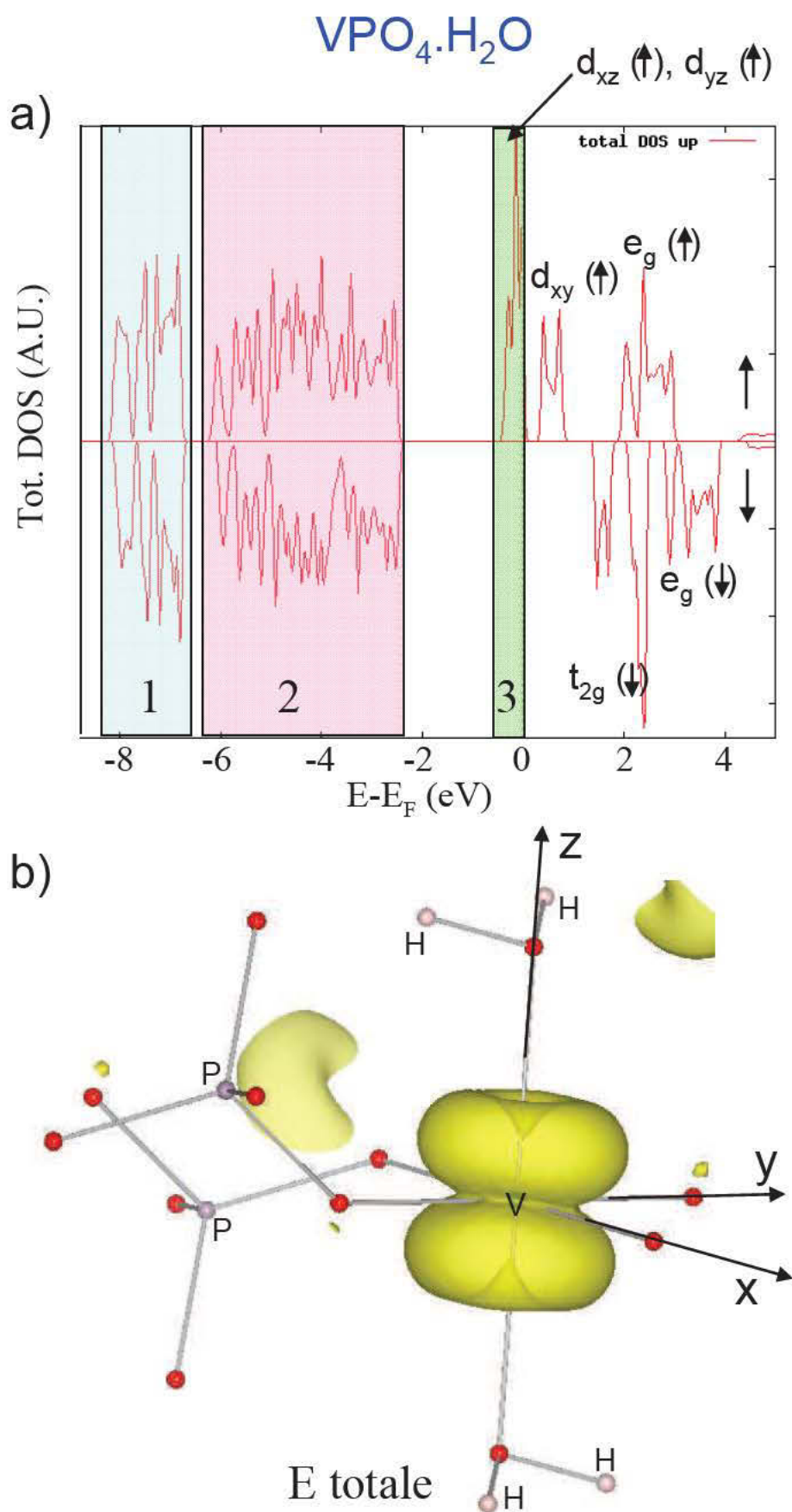


Figure B-III-37 : DOS totale pour la phase $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (haut) et carte 3D de densité de spin (bas).

Sur la Figure B-III-38, une orbitale t_{2g} occupée du vanadium est ainsi représentée pour un des quatre ions vanadium environnants. L'effet de perspective induit que la figure ne rend pas bien compte de l'alignement des ions vanadium, des arêtes, de leur octaèdre avec le phosphore (qui serait visible en faisant pivoter la figure, mais l'environnement serait alors difficile à visualiser).

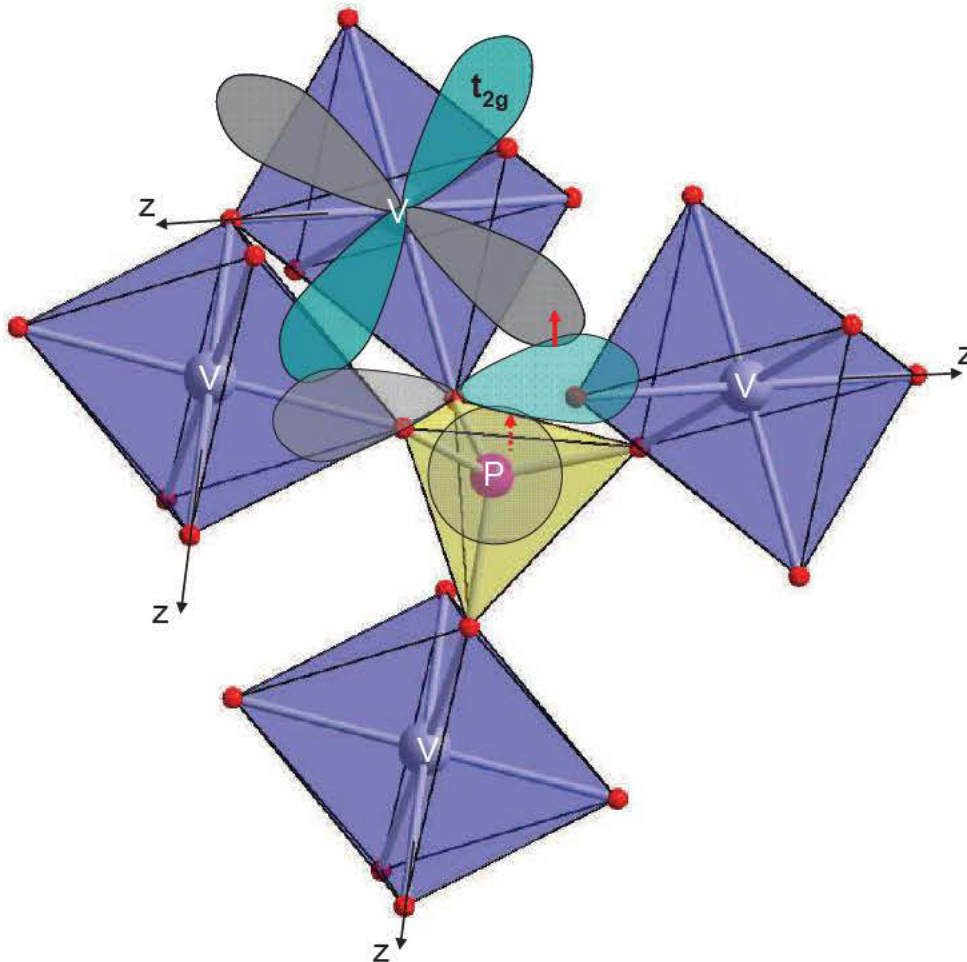


Figure B-III-38 : Environnement du phosphore dans $\text{VPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et mécanisme de délocalisation de spin présumé.

III-3-3- RMN du ^1H

Nous pouvons regarder avec précision l'environnement du noyau d'hydrogène dans la phase $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Figure B-III-39a) et essayer de comprendre la raison d'un signal de RMN fortement positif (302 ppm) alors que nous observons des signaux négatifs pour les phases analogues au fer et au manganèse. Dans la mesure où il n'y a pas d'électron dans l'orbitale d_{z^2} du vanadium, qui pointe vers le groupement H_2O , la polarisation des niveaux moléculaires de ce dernier (invoquée pour les phases $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) n'est donc pas possible. Prédomine alors le transfert par délocalisation des niveaux d remplis (up) du vanadium, c'est-à-dire les t_{2g} (d_{xz} et d_{yz}) comme pour les phases $\text{LiMPO}_4\cdot\text{OH}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$). Ce mécanisme est schématisé sur la Figure B-III-39a. Les Figures B-III-39b&c nous montrent des cartes 3D de densité de spin, en considérant la DOS dans tout le domaine d'énergie (Figure B-III-39b) et dans le domaine d'énergie E3 (Figure B-III-39c). Sur la première carte, nous pouvons observer une densité de spin négative sur les orbitales à fort caractère p de l'oxygène. Elle résulte du mécanisme de polarisation de ces niveaux e_g liants par les spins dans les trois orbitales t_{2g} . Sur la seconde carte, visualisant le domaine d'énergie des orbitales t_{2g} , apparaît clairement une densité de spin positive sur l'ensemble du groupement OH_2 . Il s'agit du transfert de la densité de spin depuis l'orbitale t_{2g} à l'oxygène par recouvrement π , cet oxygène étant très fortement impliqué dans une orbitale moléculaire du groupement OH_2 . Avec la valeur d'isosurface choisie sur la carte, on peut en effet voir que le contact entre l'orbitale t_{2g} du vanadium s'opère avec le groupement OH_2 et non pas directement avec le proton. La participation de l'oxygène est également mise en évidence sur la carte 2D dans ce même domaine d'énergie E3 (Figure B-III-39d), tracée dans le plan V-O-H.

Nous avons pu, ici encore, mettre en évidence les mécanismes de transfert de spin grâce aux calculs DFT et aux cartes 3D et 2D de densité de spin que nous avons pu tracer.

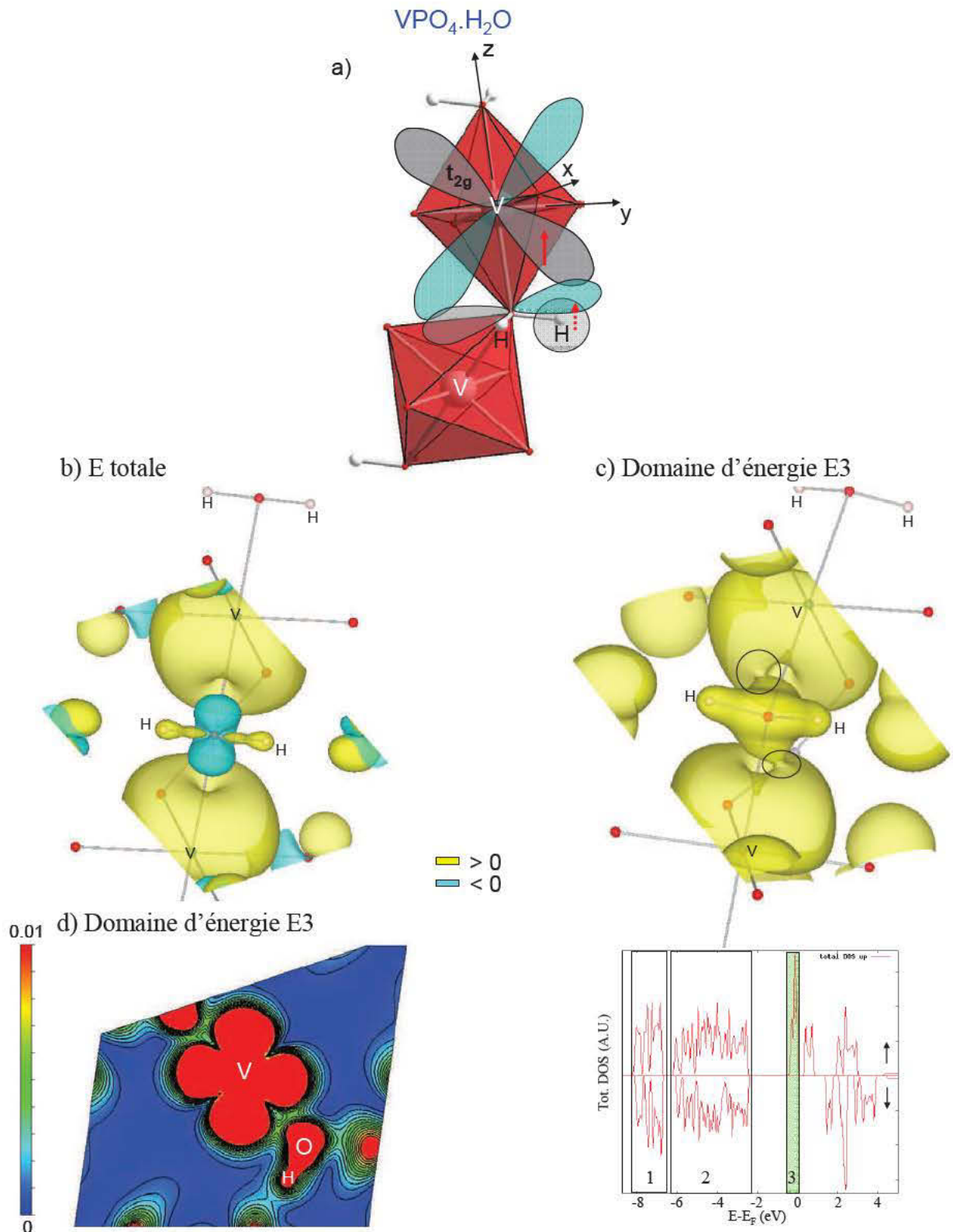


Figure B-III-39 : a) Environnement du proton dans $\text{VPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et mécanisme présumé de transfert de spin vers l'hydrogène; b&c) cartes 3D de densité de spin pour $\text{VPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ centrée sur les atomes d'hydrogène, en considérant la DOS dans tout le domaine d'énergie (b) et dans le domaine E3 (c) ; et d) carte 2D de densité de spin dans le plan V-O-H en considérant la DOS dans le domaine E3.

IV- Conclusions

➤ Dans cette partie B, nous avons étudié un système très riche avec différents métaux de transition offrant des configurations électroniques différentes. Après caractérisation de ces matériaux par RMN du ^7Li , ^{31}P et ^1H , et étude de leur comportement magnétique, les calculs DFT nous ont été utiles afin de calculer les déplacements de RMN théoriques. Un bon accord entre l'expérience et le calcul nous a encouragé à tenter de comprendre les mécanismes de transfert de spin responsables du déplacement de RMN.

➤ Nous avons pu voir dans cette partie que les mécanismes pressentis d'après la géométrie locale des noyaux sondés par RMN sont toujours vérifiés lorsque nous analysons les cartes de densité de spin et, dans certains cas, des mécanismes supplémentaires sont apparus, bien qu'ils soient toujours minoritaires (comme l'effet du lobe annulaire de l'orbitale d_{z^2} du métal de transition ou de la liaison hydrogène pour le proton dans $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$). De plus, l'importance de certains mécanismes a été révélée par ces cartes, comme l'effet du recouvrement π des orbitales des atomes d'oxygène avec les orbitales t_{2g} du métal de transition, en particulier lorsque ce dernier ne partage pas d'arête avec le noyau sondé (cas du phosphore et du proton). Globalement, il est important de constater que tous les signes des déplacements de RMN ont pu être compris, de même que leurs amplitudes, grâce à l'approche géométrique et orbitalaire qui a par la suite été validée par les cartes 3D et 2D.

➤ En ce qui concerne le noyau de ^{31}P , l'approche a été différente pour les phases au fer et au manganèse. Dans le cas du fer, c'est la force des liaisons qui a permis de comprendre la différence de déplacement de RMN entre les deux phases homéotypiques et des cartes 3D de densité de charges ont été très utiles pour conforter un raisonnement de chimiste du solide basé sur les distances et forces de liaisons. En revanche, pour les phases au manganèse, la comparaison a été axée sur un autre aspect lié au nombre d'orbitales d_{z^2} pleines (up) pointant vers le phosphore. Nous avons ainsi pu comprendre la hiérarchie différente au sein des deux couples de phase $\text{LiMPO}_4\cdot\text{OH} / \text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$).

➤ Les phases au fer sont apparues plus complexes à analyser que les autres phases, et ceci par la présence d'un plus grand nombre d'électrons dans les orbitales d, ce qui a pour effet de compliquer l'information. Le recours à la sélection des domaines d'énergie

dans les DOS pour tracer des cartes de densité de spin a permis d'éclaircir un certain nombre de points concernant les mécanismes. Pour les autres phases, par exemple, le recouvrement π entre l'orbitale p de l'oxygène et l'orbitale t_{2g} du métal de transition a été mis en valeur sans la nécessité de sélectionner un domaine d'énergie comme en particulier dans le cas des phases au manganèse. De même, lorsque nous avons analysé le noyau ^{31}P , nous avons pu observer que l'effet du lobe annulaire de l'orbitale d_{z^2} du métal de transition est plus visible dans le cas plus simple des phases au manganèse que dans celui des phases au fer.

➤ L'intérêt d'avoir considéré trois métaux de transition différents (avec trois configurations électroniques différentes) dans des composés structurellement identiques est que nous avons pu, pour le noyau ^1H , mettre en évidence des mécanismes de nature différente. En effet, les déplacements de RMN du ^1H pour les phases $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ étaient de signe négatif, tandis qu'un signe positif a été observé pour $\text{VPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Pour les phases au fer et au vanadium, le signe a été correctement reproduit par les calculs et, bien que, pour la phase au manganèse, le signe du déplacement de RMN calculé ait été mauvais, l'ordre de grandeur était bon. Le mécanisme par polarisation impliquant les orbitales moléculaires du groupement H_2O a donc pu être mis en évidence pour les phases au fer et au manganèse, tandis que c'est un mécanisme par délocalisation qui a été mis en jeu pour la phase au vanadium puisque l'orbitale d_{z^2} responsable du mécanisme par polarisation dans les deux autres phases ne porte pas de spin dans la phase au vanadium. C'est également le mécanisme de délocalisation qui se produit dans le cas des phases $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{OH}$ en raison de la présence d'une liaison O-H à la place d'une entité moléculaire OH_2 .

Références :

1. N. Marx, L. Croguennec, D. Carlier, L. Bourgeois, P. Kubiak, F. Le Cras, C. Delmas, *Chem. Mater.* 22 (2010), 5, 1854-1861.
2. N. Marx, L. Croguennec, D. Carlier, A. Wattiaux, F.L. Cras, E. Suard, C. Delmas, *Dalton Trans.* 39 (2010), 21, 5108-5116.
3. N. Marx. Thèse à l'Université Bordeaux 1, 2010.
4. P. Lightfoot, A.K. Cheetham, A.W. Sleight, *Inorg. Chem.* 26 (1987), 21, 3544-3547.
5. M.A.G. Aranda, S. Bruque, *Inorg. Chem.* 29 (1990), 7, 1334-1337.
6. M.A.G. Aranda, J.P. Attfield, S. Bruque, F. Palacio, *J. Mater. Chem.* 2 (1992), 5, 501-505.
7. Y. Zhang, Y. Liu, S. Fu, F. Guo, Y. Qian, *Bull. Chem. Soc. Japan* 79 (2006), 2, 270-275.
8. B. Boonchom, S. Youngme, S. Maensiri, C. Danvirutai, *J. Alloys Compd* 454 (2008), 1-2, 78-82.
9. M.A.G. Aranda, J.P. Attfield, S. Bruque, *Inorganic Chemistry* 32 (1993), 10, 1925-1930.
10. J.T. Vaughey, W.T.A. Harrison, A.J. Jacobson, D.P. Goshorn, J.W. Johnson, *Inorg. Chem.* 33 (1994), 11, 2481-2487.
11. A. El Badraoui, J.Y. Pivan, M. Maunaye, O. Pena, M. Louer, D. Louer, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 23 (1998), 1-2, 97-101.
12. G. Mali, A. Meden, R. Dominko, *Chem. Commun.* 46 (2010), 19, 3306-3308.
13. J. Kim, D.S. Middlemiss, N.A. Chernova, B.Y.X. Zhu, C. Masquelier, C.P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010), 47, 16825-16840.
14. I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Progress Nucl. Magn. Res. Spec.* 40 (2002), 3, 249-273.
15. G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996), 1, 15-50.
16. K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002), 1-2, 71-76.
17. S. Yang, Y. Song, P.Y. Zavalij, M. Stanley Whittingham, *Electrochem. Commun.* 4 (2002), 3, 239-244.
18. G.A. Bain, J.F. Berry, *J. Chem. Educ.* 85 (2008), 4, 532-536.
19. J.L. Pizarro-Sanz, J.M. Dance, G. Villeneuve, M.I. Arriortua-Marcaida, *Mater. Lett.* 18 (1994), 5-6, 327-330.
20. F. Zhou, K. Kang, T. Maxisch, G. Ceder, D. Morgan, *Solid State Commun.* 132 (2004), 3-4, 181-186.
21. R.D. Shannon, *Acta Cryst. Sec. A* 32 (1976), SEP1, 751-767.
22. P. Novak http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/
23. D. Carlier, M. Ménétrier, C. Delmas, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), 10, 4749-4755.
24. C. Chazel, M. Ménétrier, L. Croguennec, C. Delmas, *Magn. Res. Chem.* 43 (2005), 10, 849-857.
25. R. Malik, F. Zhou, G. Ceder, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009), 214201.
26. M.A.G. Aranda, J.P. Attfield, S. Bruque, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992), 8, 1090-1092.
27. M.A.G. Aranda, S. Bruque, J.P. Attfield, F. Palacio, R.B. Von Dreele, *J. Solid State Chem.* 132 (1997), 1, 202-212.
28. K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallo.* 41 (2008), 3, 653-658.
29. C. Chazel, M. Ménétrier, D. Carlier, L. Croguennec, C. Delmas, *Chem. Mater.* 19 (2007), 17, 4166-4173.

30. H.A. Jahn, E. Teller, *Proc. Royal Soc. London Series A-Math. and Phys. Sciences* 161 (1937), A905, 220-235.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de l'étude par RMN multinoyaux de matériaux paramagnétiques d'électrodes positives pour batteries au lithium. La méthodologie suivie a été, après avoir caractérisé nos matériaux par RMN (plusieurs noyaux sondés selon les cas), de tenter d'attribuer aux signaux de RMN les environnements des noyaux considérés. Pour cela, plusieurs étapes ont été nécessaires. La première a été de considérer chaque environnement, et d'effectuer une analyse fine des angles et distances pour envisager les mécanismes de transfert de spin possibles vers le noyau sondé. La deuxième étape a été d'effectuer des calculs *ab initio* afin d'avoir accès à la densité de spin autour (code VASP) ou au (code WIEN2k) noyau. Grâce à ce dernier renseignement obtenu par le calcul, ainsi qu'aux susceptibilités magnétiques des différents matériaux (mesurées par nous-mêmes ou extraites de la littérature), nous avons pu calculer les déplacements de RMN théoriques. Pour la partie A, c'est-à-dire pour les phases $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Fe}, \text{V}$), la démarche s'est arrêtée à ce stade, à cause de la complexité de ce système. En revanche, pour les phases $\text{LiMPO}_4\text{.OH}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) et $\text{MPO}_4\text{.H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$), l'accord « raisonnable » entre l'expérience et le calcul nous a encouragés à tenter de déterminer plus précisément la nature des mécanismes mis en jeu. C'est dans cette optique que des cartes 3D et 2D de densité de spin ont été tracées. Nous avons ainsi pu mettre en évidence ces mécanismes et également pu observer que le déplacement de RMN est, la plupart du temps, une somme de plusieurs effets.

Même si les résultats sont très encourageants, la démarche adoptée dans cette étude doit être confirmée. Pour cela, il faut la tester sur un grand nombre de matériaux, et c'est pourquoi la famille des « favorites » LiMPO_4X est très appropriée (diversité des métaux de transition M avec des configurations électroniques différentes, possibilité d'avoir le groupement OH ou encore le fluor pour X et intérêt croissant de la communauté pour l'utilisation de ces matériaux en batteries). Dans cette optique, l'amorce de la caractérisation par RMN des deux phases LiVOPO_4 et LiVPO_4F est présentée en Annexe de cette thèse.

Dans cette conclusion générale, nous souhaitons porter un regard critique sur notre démarche, en évoquant les points suivants et, au travers d'eux, les prolongements qu'il convient sans doute d'apporter à ce travail.

➤ Nous avons utilisé des schémas d'orbitales atomiques (ou moléculaires dans le cas du groupement H₂O) que l'on peut qualifier de simplistes (c'est-à-dire sans prendre en compte la distorsion des polyèdres, en simplifiant ces orbitales) pour envisager la possibilité, et même la force, des mécanismes de transfert de spin (issus de travaux antérieurs du laboratoire) dans chaque cas, sur la base d'une analyse très détaillée de la géométrie des environnements des atomes sondés en RMN. Cette stratégie s'est révélée efficace et performante, puisque ces mécanismes sont largement confirmés (et précisés dans certains cas) par les cartes de densité de spin issues des calculs. La compréhension fine de ces mécanismes en lien avec la cristallographie des matériaux constitue le but ultime de notre démarche, qui comporte plusieurs étapes (comme rappelé plus haut).

➤ Pour mettre en évidence ces mécanismes, nous avons « joué » avec les cartes 2D et 3D de densité de spin issues des calculs de structure électronique. Les dernières montrent bien les orbitales du métal de transition qui portent le spin et qui sont à l'origine des transferts. Cependant, du fait de la possibilité de tracer une seule isosurface correspondant à une densité de spin donnée, leur exploitation est souvent délicate en ce qui concerne le mécanisme dans son ensemble. Les cartes 2D les complètent alors grâce à la possibilité de tracer différentes courbes de niveau montrant plus finement les variations de densité de spin dans le plan choisi pour le tracé. Cependant, selon le positionnement et l'orientation de ce plan, elles mettent plus ou moins bien en évidence le système complet d'orbitales du métal et des atomes impliqués (en particulier l'oxygène).

L'enseignement clef de ce travail en ce qui concerne les cartes est cependant la mise à profit de la séparation des DOS en différentes zones d'énergie pour mettre en évidence la participation de différentes orbitales dans les mécanismes. L'attribution de ces différentes zones d'énergie à certaines orbitales ou liaisons chimiques relève d'une analyse « de bon sens » du chimiste du solide, confortée par le tracé des cartes 2D et 3D de densité de spin issues des calculs.

➤ Nous avons utilisé deux méthodes de calcul de structure électronique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour estimer la densité de spin dans tout l'espace pour tracer ces cartes, ainsi que sur les noyaux sondés par RMN pour accéder au calcul du déplacement de RMN (méthode des pseudopotentiels / PAW avec le code VASP et tous électrons avec le code WIEN2k). Ces deux méthodes diffèrent par deux points essentiels : le traitement des électrons de cœur et la taille de la zone dans laquelle la densité de

spin autour du noyau est calculée. Ces deux paramètres sont assez largement interdépendants puisqu'il paraît illusoire d'analyser une propriété au noyau avec une méthode basée sur des pseudopotentiels et des ondes planes (VASP) qui ne traite donc pas les électrons de cœur. Cependant, grâce à la méthodologie PAW, ce type d'information semble pouvoir être fourni par des codes « pseudopotentiels » tels que Quantum Espresso, mais de façon assez peu explicite nous semble-t-il. Il est donc particulièrement intéressant d'une part d'essayer d'accéder de façon raisonnée à la densité **au noyau** avec VASP puisque nous avons utilisé la méthodologie PAW dans ce code et, d'autre part, d'essayer de faire varier la taille de la sphère d'intégration pour l'estimation de la densité de spin **autour du noyau** avec WIEN2k. Ceci devrait permettre une véritable comparaison des deux méthodes de calcul sur la base de l'adéquation des déplacements de RMN calculés avec les valeurs mesurées. Cette approche est en cours par une adaptation des codes dans le cadre de LoCharATMO. Dans ce contexte, il serait en particulier intéressant d'évaluer l'effet possible de la polarisation au sein de l'atome sondé lui-même. En effet, mis à part le cas du proton, c'est une orbitale 2s qui reçoit la densité de spin ressentie par le noyau. Or cette densité de spin peut à son tour engendrer une polarisation de l'orbitale 1s totalement occupée. La contribution de ce mécanisme au déplacement de contact de Fermi est vraisemblablement faible, mais il serait intéressant de la quantifier, si toutefois les niveaux de cœur sont correctement modélisés.

➤ Nous avons utilisé le paramètre « U » dans les calculs DFT selon ces deux méthodes pour traiter la corrélation dans des systèmes à électrons 3d plutôt localisés. Notre approche est ici encore d'arriver à un accord satisfaisant avec les déplacements de RMN mesurés, tout en vérifiant que les différents paramètres fournis par les calculs sont « raisonnables » (état de spin des métaux de transition, mécanismes apparents dans les cartes, etc.). L'analyse de la pertinence théorique du procédé « + U » dépasse de loin le cadre de ce travail, mais il constitue une pratique bien établie dans le cas des métaux de transition en particulier. Ce procédé est néanmoins complexe par la décision de la valeur du terme U à utiliser, et par la question de la relaxation préalable de la structure. Pour le premier aspect, nous avons pu nous baser en partie sur des valeurs de U considérées comme « adéquates » dans la littérature pour des systèmes proches des nôtres, sans toutefois pousser l'analyse plus loin. L'effet du terme U sur l'adéquation entre valeur expérimentale et calculée du déplacement de RMN pour les favorites, ou même sur l'attribution des signaux dans le cas des « anti-NASICONS », n'est en effet pas anodin, ni totalement intuitif. En ce qui concerne le second aspect, nous avons par cohérence « relaxé » les structures dans VASP avec la même

approximation que celle utilisée pour le calcul dont nous tirons ensuite des informations, et il faut bien réaliser que cette relaxation conduit potentiellement à des paramètres de maille ou positions atomiques différents. C'est aussi pour cette raison qu'il est difficile d'évaluer la pertinence de « U » pour la reproduction de nos résultats expérimentaux. Il serait sans doute intéressant, mais cela multiplie les calculs au-delà de ce qui paraissait raisonnable dans le cadre de ce travail, de tester l'effet du terme U sur les résultats de calculs avec et sans nouvelle relaxation de la structure. Ce travail est en cours dans le cadre de LoCharATMO.

Il est par ailleurs également intéressant, et ceci est aussi en cours dans le cadre de l'ANR LoCharATMO avec WIEN2k, d'essayer de prendre en compte la corrélation au moyen de fonctionnelles « hybrides » qui introduisent une dose de traitement de type Hartree-Fock au sein de la DFT, et ceci de façon contrôlée sur les différents atomes, contrairement au cas du code CRYSTAL06, moins facile d'utilisation car les résultats dépendent fortement du choix délicat de la base d'ondes de départ.

➤ Nous avons par ailleurs évoqué la question de la pertinence du lien de proportionnalité entre déplacement de contact et susceptibilité macroscopique. Ce lien, à la base de toute la démarche calculatoire que nous avons suivie pour la prise en compte de la température, suppose que l'état de polarisation des spins électroniques sous l'effet du champ appliqué, plus ou moins moyenné par la température, est le même pour tous les ions de transition du matériau, et se trouve donc reflété par la susceptibilité magnétique macroscopique de l'échantillon. En particulier, lorsque le comportement magnétique à la température de la mesure de RMN est complexe, il est raisonnable de se demander si cette situation est toujours vérifiée. Il est donc important, dans ce cas, de vérifier la corrélation expérimentale entre les variations thermiques d'une part du déplacement de contact de différents noyaux et, d'autre part, de la susceptibilité. Cette étude est en cours pour la phase $\text{LiFePO}_4\cdot\text{OH}$ et semble montrer cette corrélation (proportionnalité), ce qui validerait la démarche du calcul du déplacement de contact à la température de la mesure de RMN. Au cours de ce travail de thèse, nous avons par ailleurs montré qu'il est indispensable d'avoir une bonne connaissance de la susceptibilité expérimentale de l'échantillon pour, soit la modéliser fidèlement, soit la mesurer à cette température afin d'estimer quantitativement le déplacement de contact de Fermi.

Annexes

Annexes

Sommaire :

| | |
|--------------------------|-----|
| I- LiVOPO ₄ | 181 |
| II- LiVPO ₄ F | 188 |

I- LiVOPO₄

La phase LiVOPO₄ a été synthétisée et caractérisée dans le cadre de la thèse de Jean-Marcel Ateba MBA (cotutelle entre le LRCS et l'ICMCB dans le cadre de ALISTORE ERI) pour une utilisation en tant que matériau d'électrode positive pour batterie Li-ion. Cette phase, analysée par plusieurs groupes depuis quelques années, se décline sous plusieurs formes : les formes tétragonale, orthorombique, et triclinique, et nous allons nous focaliser sur cette dernière.¹⁻¹¹

I-1- Structure

Cette structure est analogue à celle de LiFePO₄.OH (triclinique, P-1). En effet, des octaèdres VO₆ sont connectés entre eux pour former des chaînes, et des tétraèdres PO₄ connectent ces chaînes, comme nous pouvons le voir sur la [Figure 1](#). Contrairement aux autres matériaux de ce mémoire, les ions de métaux de transition présents dans cette phase sont des ions V⁴⁺ en configuration électronique ($t_{2g}^1 e_g^0$). Les octaèdres VO₆ sont très déformés dans la direction des chaînes, et le vanadium est déplacé du milieu de son octaèdre. Cela induit un enchaînement d'une liaison V-O longue et d'une liaison V-O courte de type vanadyle pour les deux types de vanadium. Il y a, comme pour la phase LiFePO₄.OH, deux sites de vanadium. En revanche, contrairement à LiFePO₄.OH, il y a deux sites de lithium (avec un taux d'occupation de 50% pour chacun des deux sites) ainsi que deux sites de phosphore. Sur la [Figure 1](#), les deux sites sont représentés, mais ils ont un taux d'occupation de 50% chacun.

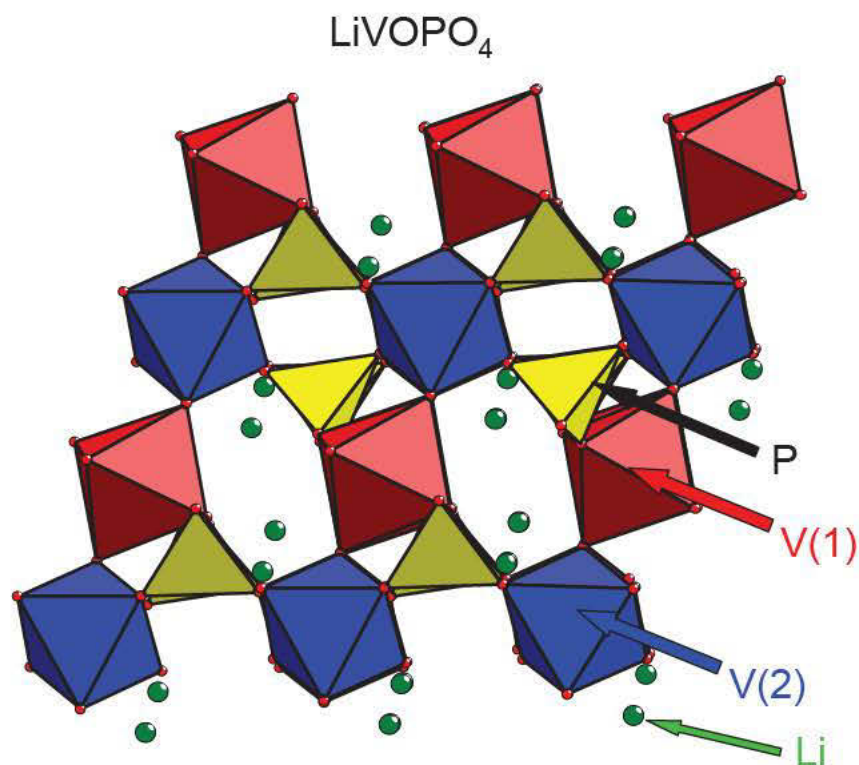


Figure 1 : Structure de LiVOPO_4 . Les deux sites de lithium, occupés chacun à 50%, sont représentés sur la figure

I-2- RMN du ^7Li

Nous avons d'abord caractérisé cette phase LiVOPO_4 par RMN du ^7Li . Les spectres présentés sur la [Figure 2](#) ont été enregistrés dans les mêmes conditions que pour les autres matériaux. Sur cette figure, deux spectres sont présents, acquis à deux vitesses de rotation différentes (20 et 30 kHz). D'après la littérature, la diffraction des rayons X suggérait un seul environnement de lithium dans cette structure.¹¹ Mais la diffraction des neutrons effectuée récemment dans notre groupe permet de discerner deux environnements de lithium. En revanche, nous pouvons observer sur la [Figure 2](#) un seul signal isotrope à environ 79 ppm (discernable grâce à la superposition des deux spectres à des vitesses de rotation différentes). Sur cette figure est également présent un signal à 0 ppm vraisemblablement dû à une impureté diamagnétique.

La [Figure 3](#) présente les deux environnements de lithium dans cette phase. Chaque lithium est entouré de quatre octaèdres VO_6 et partage deux arêtes avec deux VO_6 et deux sommets avec deux autres VO_6 . La différence entre les deux sites est que deux octaèdres de VO_6 sont permutés ($\text{V1}'\text{O}_6$ et $\text{V2}'\text{O}_6$). Les liaisons longues et courtes pour chaque octaèdre

sont mises en évidence. Le [Tableau 1](#), quant à lui, présente l'analyse de la géométrie locale des deux environnements de lithium dans la phase LiVOPO_4 , analyse similaire à celles effectuées jusqu'à présent dans les autres parties. Grâce à ce tableau, nous pouvons remarquer que ces deux environnements sont très similaires (différences d'angles et angles diédraux très similaires).

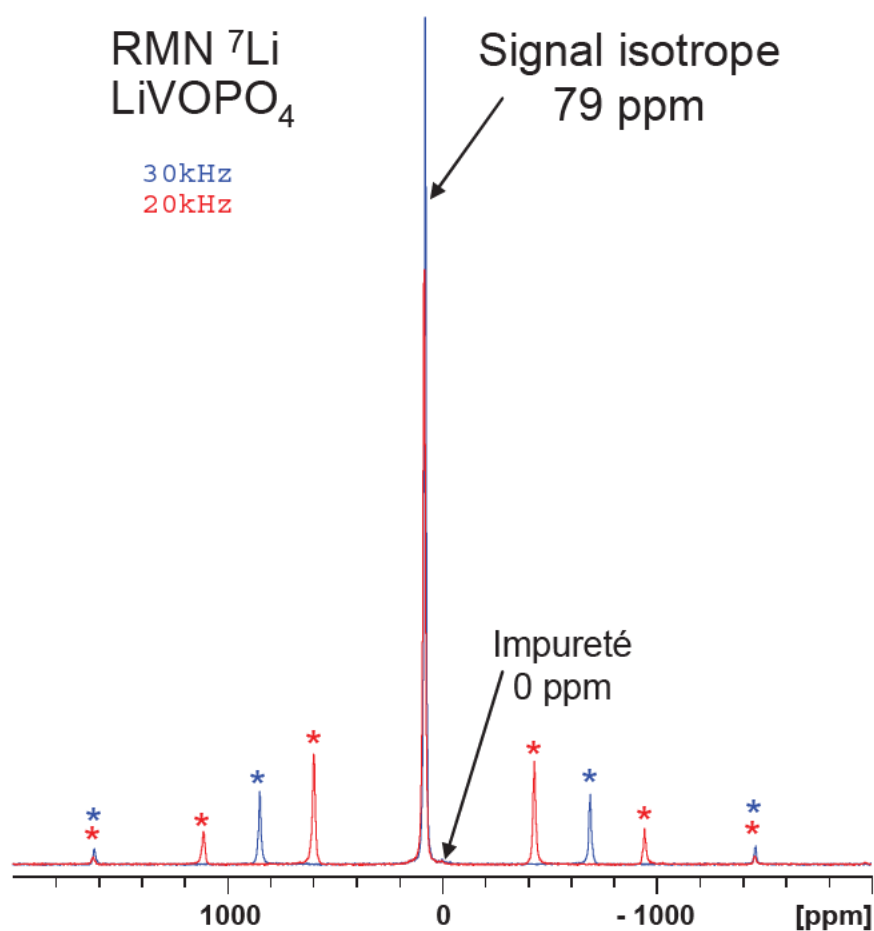


Figure 2 : Spectres de RMN (MAS) du ${}^7\text{Li}$ de la phase LiVOPO_4 à 116 MHz (séquence d'écho de Hahn) à des vitesses de rotation différentes ($\nu_R = 20$ et 30 kHz). Les bandes de rotation sont indiquées par des astérisques.

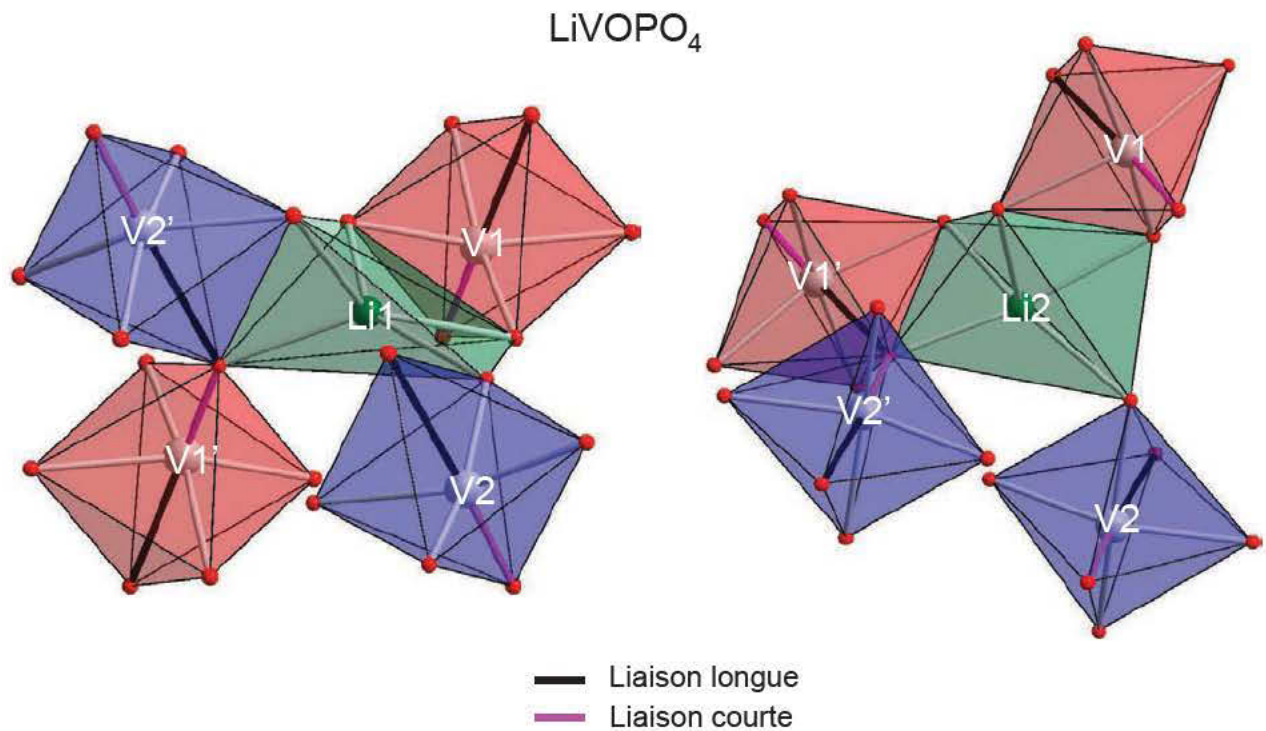


Figure 3 : Détail de l'environnement de chaque lithium dans la phase LiVOPO_4 .

| | $d_{\text{Li-V}}$ (Å) | Difference between the two V-O-Li angles (deg) | Dihedral angle (deg) (deviation from planar 180°) |
|--------------|-----------------------|--|---|
| Li1-edge-V2' | 3.169 | 5.64 | 21.04 |
| Li1-edge-V1 | 3.213 | 6.5 | 1.5 |
| Li1-edge-V1' | 3.248 | 50.77 | 5.55 |
| Li1-edge-V2 | 3.56 | 39.73 | 8.27 |
| Li2-edge-V1 | 3.174 | 5.1 | 1.6 |
| Li2-edge-V2 | 3.199 | 30.78 | 9.05 |
| Li2-edge-V1' | 3.241 | 2.96 | 10.04 |
| Li2-edge-V2' | 3.556 | 46.83 | 20.08 |

Tableau 1: Analyse de la géométrie locale des deux environnements de lithium dans la phase LiVOPO_4 .

Pour cette phase, nous obtenons donc un seul signal de RMN du ^7Li , alors que la diffraction des neutrons nous informe de la présence de deux environnements très similaires. Les deux hypothèses, pour expliquer ce phénomène, sont :

- les deux environnements sont trop similaires, donc la même quantité de densité de spin est transférée des atomes de vanadium environnant aux deux atomes de lithium,
- il y a un échange du lithium entre les deux sites plus rapide que le temps caractéristique de la RMN.

Pour pouvoir conclure sur cette question, il faudrait effectuer des calculs DFT comme cela a été fait dans les parties précédentes. Cependant, il faudra en particulier vérifier que les calculs modélisent correctement la liaison vanadyle.

Du point de vue de la RMN, nous pourrions également effectuer des expériences à basse température, de façon à ralentir l'éventuel échange entre les sites, afin de voir si nous pouvons observer deux signaux.

I-3- RMN du ^{31}P

Nous avons ensuite analysé cette phase LiVOPO_4 par RMN du ^{31}P dont le spectre est présenté sur la [Figure 4](#). Les spectres ont également été enregistrés dans les mêmes conditions que pour les autres matériaux de la famille des « tavorites ». Deux vitesses de rotation différentes ont été utilisées et nous pouvons observer deux signaux isotropes vers 1400 et 1600 ppm avec la vitesse de rotation 30 kHz (le décalage des signaux entre 20 et 30 kHz est dû à la différence de température dans le rotor entre les deux vitesses, comme il a déjà été mentionné dans les autres parties). Un signal à 50 ppm est également présent, et correspond peut-être à la même impureté que celle observée en RMN du ^7Li . Ces deux signaux de RMN sont en parfait accord avec la présence de deux environnements de phosphore dans cette phase.

Afin de savoir si les atomes de phosphore remplissent les deux sites de façon équivalente, une désomation (avec le logiciel DMFIT) a été effectuée sur le spectre de RMN du ^{31}P obtenu avec la vitesse de rotation de 30 kHz. Cette désomation est présentée sur la [Figure 5](#) pour les pics isotropes (intégration des bandes de rotation négligée). Puisque le ratio obtenu est proche de 1:1, le spectre de RMN est en accord avec les données expérimentales obtenues par diffraction de rayons X qui donnent deux sites pour le phosphore avec le même taux d'occupation.

Comme pour le lithium, nous pouvons regarder en détail les deux environnements de phosphore, présentés sur la Figure 6. Les deux phosphores sont situés dans des tétraèdres et partagent des sommets avec quatre octaèdres VO_6 . Ici encore, les environnements sont relativement similaires et conduisent à deux signaux relativement proches. Nous pouvons rappeler que ce matériau possède des ions V^{4+} avec un seul électron présent dans les orbitales t_{2g} . Par rapport à la phase $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$, il n'y a donc pas de délocalisation possible des orbitales e_g du vanadium vers le phosphore via l'oxygène (cas des octaèdres VO_6 partageant un sommet avec le tétraèdre PO_4). La seule délocalisation possible ici serait une délocalisation de la t_{2g} du vanadium qui porte le spin vers le phosphore, plus ou moins via l'oxygène, comme nous avons pu l'observer dans la partie B-III.

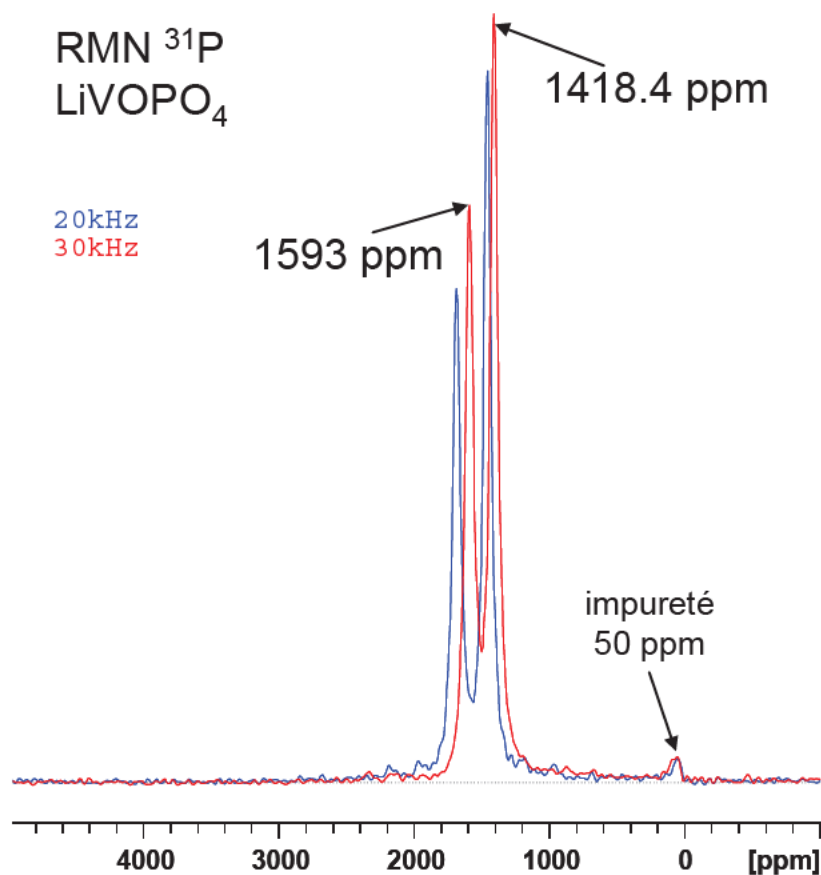


Figure 4 : Spectres de RMN (MAS) du ^{31}P de la phase LiVOPO_4 à 40 MHz (séquence d'écho de Hahn) à différentes vitesses de rotation ($\nu_R = 20$ et 30 kHz).

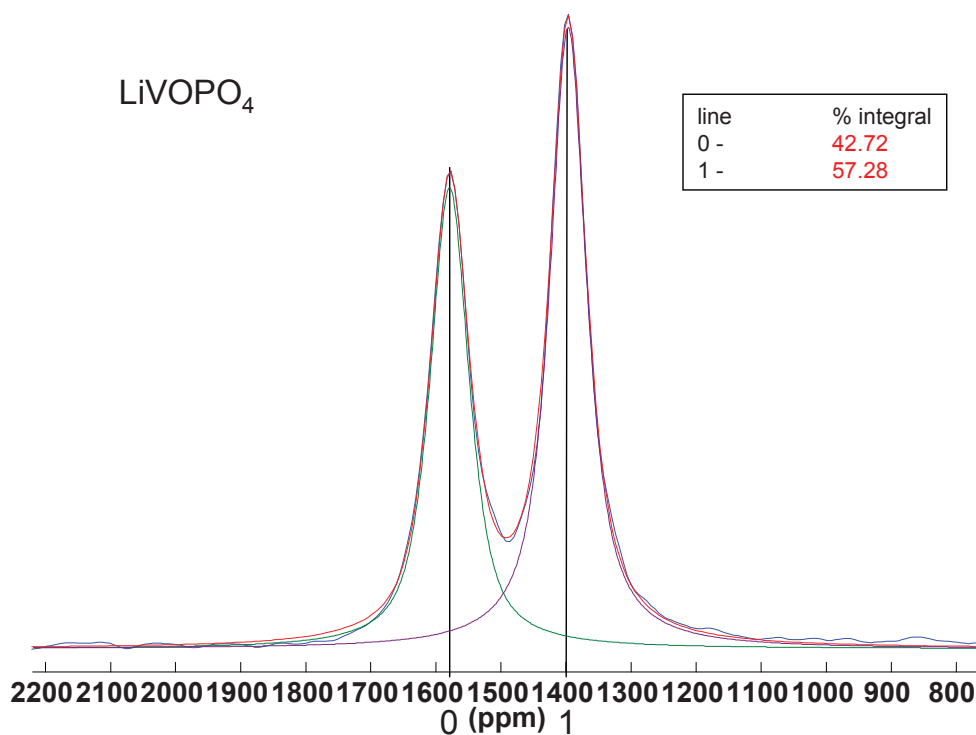


Figure 5 : Désommission des signaux obtenus par la RMN (MAS) du ^{31}P de la phase LiVOPO_4 à 40 MHz (séquence d'écho de Hahn). Le résultat de la désommission effectuée avec le programme Dmfit est donné dans l'encart.

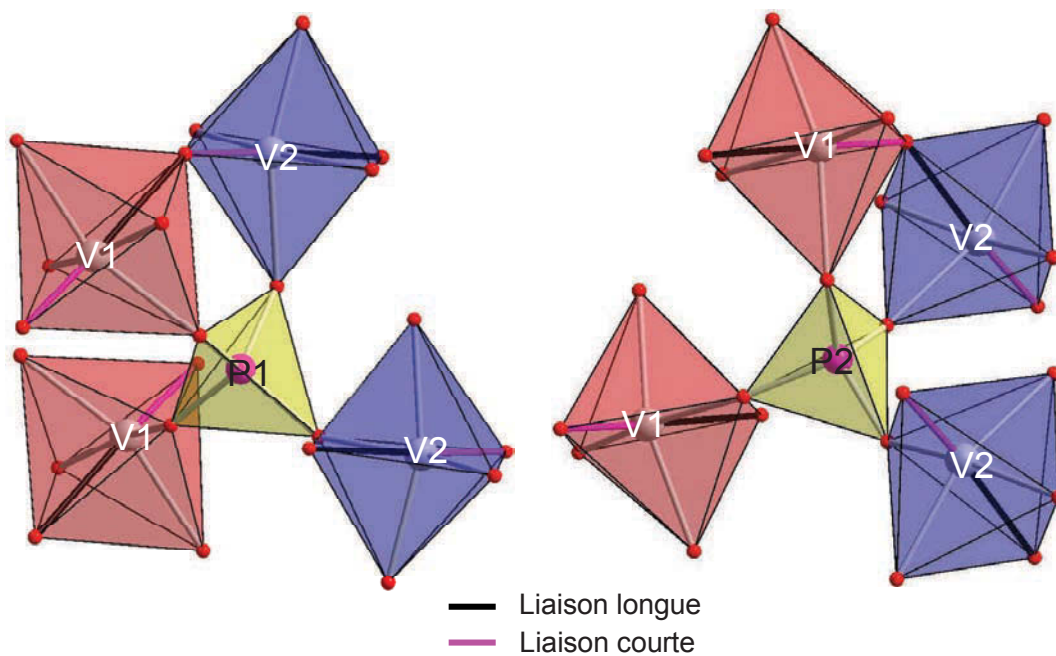


Figure 6 : Détail de l'environnement de chaque phosphore dans la phase LiVOPO_4 .

Comme pour le lithium, le [Tableau 2](#) résume l'analyse de la géométrie locale des deux environnements de phosphore qui nous confirme que ces deux sites sont similaires, quoique non identiques.

| | $d_{\text{Li-V}}$ (Å) | Difference between the two V-O-Li angles (deg) | Dihedral angle (deg) (deviation from planar 180°) |
|-------------|-----------------------|--|---|
| P1-edge-V1' | 3.2 | 63.7 | 44.26 |
| P1-edge-V2 | 3.226 | 57.39 | 15.99 |
| P1-edge-V1 | 3.273 | 65.97 | 2.99 |
| P1-edge-V2' | 3.303 | 66.99 | 13.48 |
| P2-edge-V1' | 3.156 | 54.37 | 38.77 |
| P2-edge-V2' | 3.25 | 64.05 | 26.57 |
| P2-edge-V2 | 3.298 | 75.26 | 21.36 |
| P2-edge-V1 | 3.382 | 80.93 | 9.9 |

Tableau 2: Analyse de la géométrie locale des deux environnements de phosphore dans la phase LiVPO₄.

Ici encore, les calculs DFT sont nécessaires pour comprendre les mécanismes de transfert de spin provoquant le déplacement de RMN du ³¹P, ainsi que pour pouvoir attribuer les signaux de RMN aux deux environnements.

II- LiVPO₄F

Analysons à présent la phase LiVPO₄F, également étudié dans le cadre de la thèse de Jean-Marcel Ateba MBA. Cette phase est également étudiée depuis 2003 par divers groupes comme matériau d'électrode pour batterie Li-ion.¹²⁻²³

II-1- Structure

La structure de la phase LiVPO₄F, analogue à celle de LiFePO₄.OH (triclinique, P-1), est présentée sur la [Figure 7](#). Toujours composée de chaînes d'octaèdres de métal de transition

interconnectées par des tétraèdres PO_4 , elle comporte deux sites de vanadium et un site de phosphore d'après la littérature.¹⁵ La diffraction des neutrons effectuée récemment dans le groupe a révélé un seul environnement de lithium. En revanche, les octaèdres de vanadium sont formés de plans carrés VO_4 et le fluor est l'atome pontant entre deux octaèdres de vanadium. La phase LiVPO_4F possède des ions V^{3+} en configuration octaédrique ($t_{2g}^2 e_g^0$).

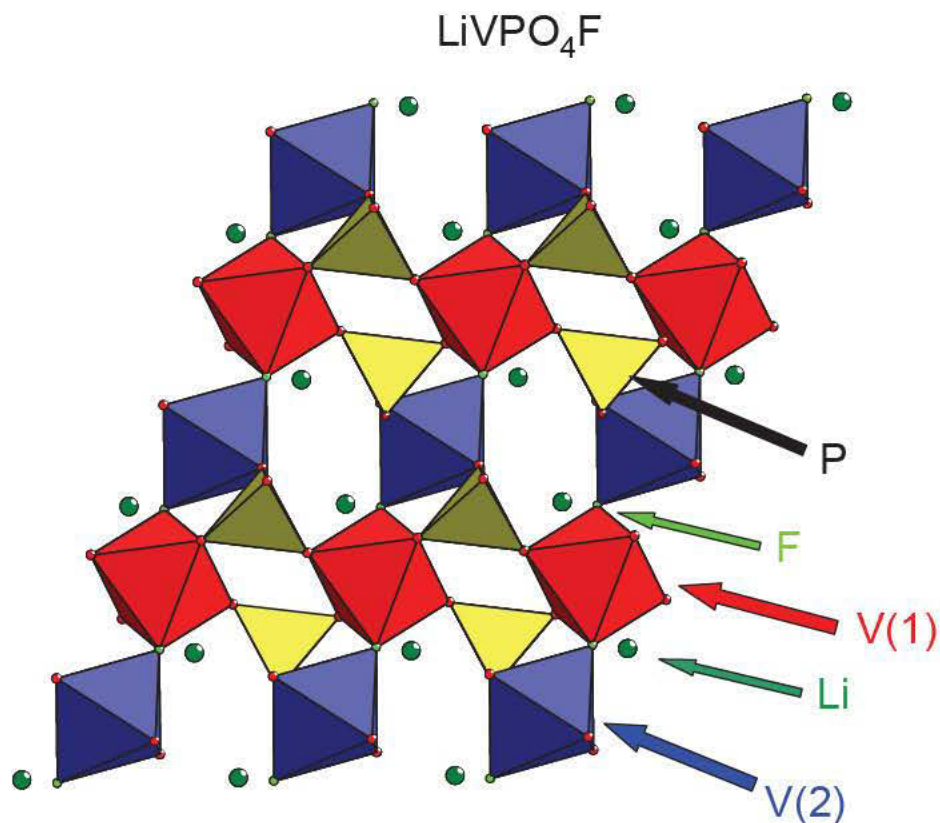


Figure 7 : Structure de la phase LiVPO_4F .

II-2- RMN ^7Li

Cette phase a été caractérisée par RMN du ^7Li dans les mêmes conditions que pour la phase LiVOPO_4 et le spectre est présenté sur la Figure 8. Sur ce spectre, nous pouvons observer quatre signaux isotropes à environ 184, 116, 84 et 0 ppm dont un majoritaire (116 ppm) et trois minoritaires. Les signaux minoritaires à 184 et 84 ppm sont semblables à deux des signaux de RMN du ^7Li de la phase $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ dont les trois signaux sont situés à 189, 89 et 39 ppm.²⁴ Cependant, ils sont tous trois de même intensité pour $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, et nous devrions voir un troisième signal vers 40 ppm si l'impureté était bien cette phase. Des pics dus à une impureté sont également visibles en diffraction des rayons X et proches

également des raies de diffraction de la phase $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, mais certains pics ne correspondent pas totalement. Le troisième signal d'impureté visible sur le spectre à 0 ppm correspond a priori à celui d'une phase diamagnétique. Le signal de la phase est donc apparemment celui dont l'intensité est la plus grande, vers 116 ppm. Ce signal unique correspondrait à la présence d'un seul site de Li dans cette phase (d'après la diffraction des neutrons effectuée récemment dans le groupe).

La Figure 9 présente le site unique de lithium dans cette phase. Le lithium partage deux arêtes avec deux octaèdres VO_4F_2 et deux sommets avec deux autres octaèdres de vanadium. Le mécanisme de délocalisation de spin du vanadium vers le lithium responsable du déplacement de RMN est certainement une délocalisation de l'orbitale t_{2g} du vanadium vers le lithium.

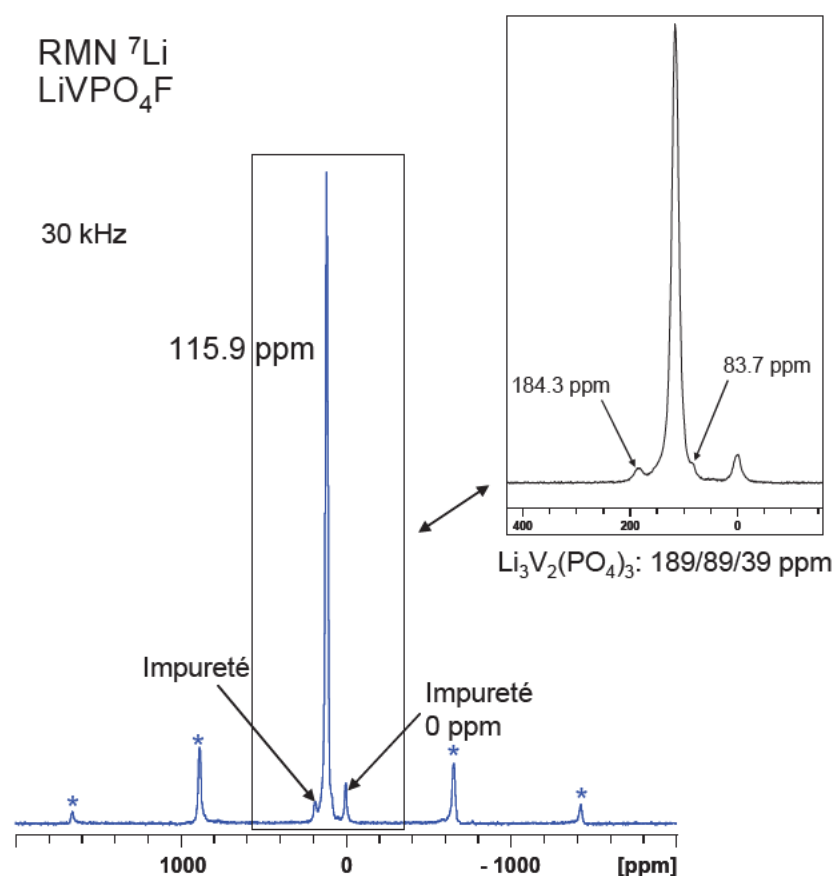


Figure P-8 : Spectre de RMN (MAS) du ^7Li de la phase LiVPO_4F à 116 MHz (séquence d'écho de Hahn) et à 30 kHz (vitesse de rotation). Les bandes de rotation sont indiquées par des astérisques. Un agrandissement est donné dans l'encart.

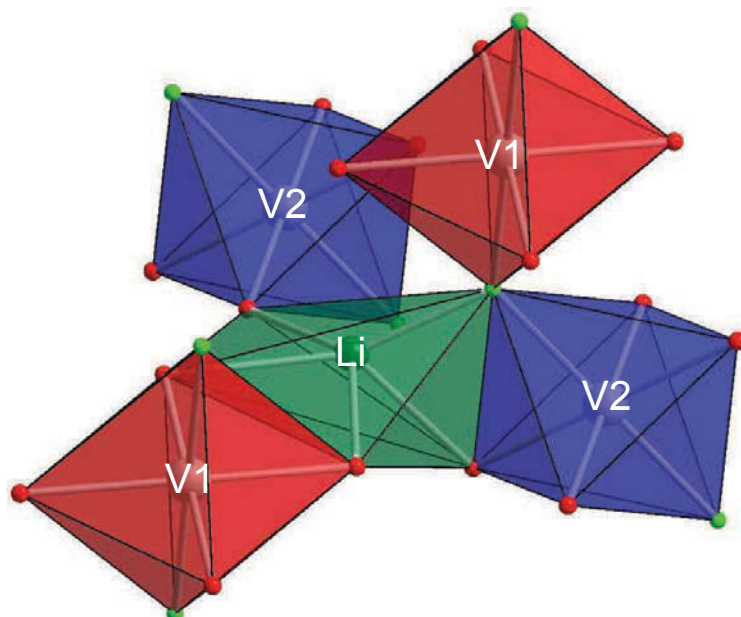


Figure 9 : Détail de l'environnement du lithium dans la phase LiVPO₄F.

Afin de pouvoir vérifier le mécanisme de transfert de spin qui se produit ici, il faudrait ici encore effectuer des calculs *ab initio* et tracer des cartes 2D et 3D de densité de spin.

II-3- RMN du ³¹P

Nous avons ensuite caractérisé LiVPO₄F par RMN du ³¹P dans les mêmes conditions que pour la phase LiVOPO₄ et le spectre obtenu est présenté sur la Figure 10. Nous observons un signal isotrope vers 3400 ppm, ce qui correspond à la présence d'un site unique de phosphore dans cette structure. Cependant, le signal n'est pas complètement symétrique à sa base, comme nous pouvons le voir sur l'agrandissement donné sur la droite de la figure, et nous pouvons penser qu'une impureté (ou même plusieurs) est présente, puisque plusieurs signaux d'impuretés sont a priori présents sur le spectre de RMN du ⁷Li.

L'environnement unique du phosphore de la phase LiVPO₄F est présenté sur la Figure 11. Le tétraèdre PO₄ partage quatre sommets avec des octaèdres de vanadium. Dans cette phase, la présence d'ions V³⁺ avec deux électrons dans l'orbitale t_{2g} implique que le seul mécanisme de délocalisation de spin du vanadium vers le phosphore possible ici (puisque les orbitales e_g sont vides) est la délocalisation des orbitales t_{2g} qui portent le spin des ions vanadium environnant vers le phosphore, ici encore plus ou moins via l'oxygène.

Ici encore, des calculs nous aideraient à comprendre les mécanismes de transfert de densité de spin grâce à des cartes 2D et 3D de densité de spin.

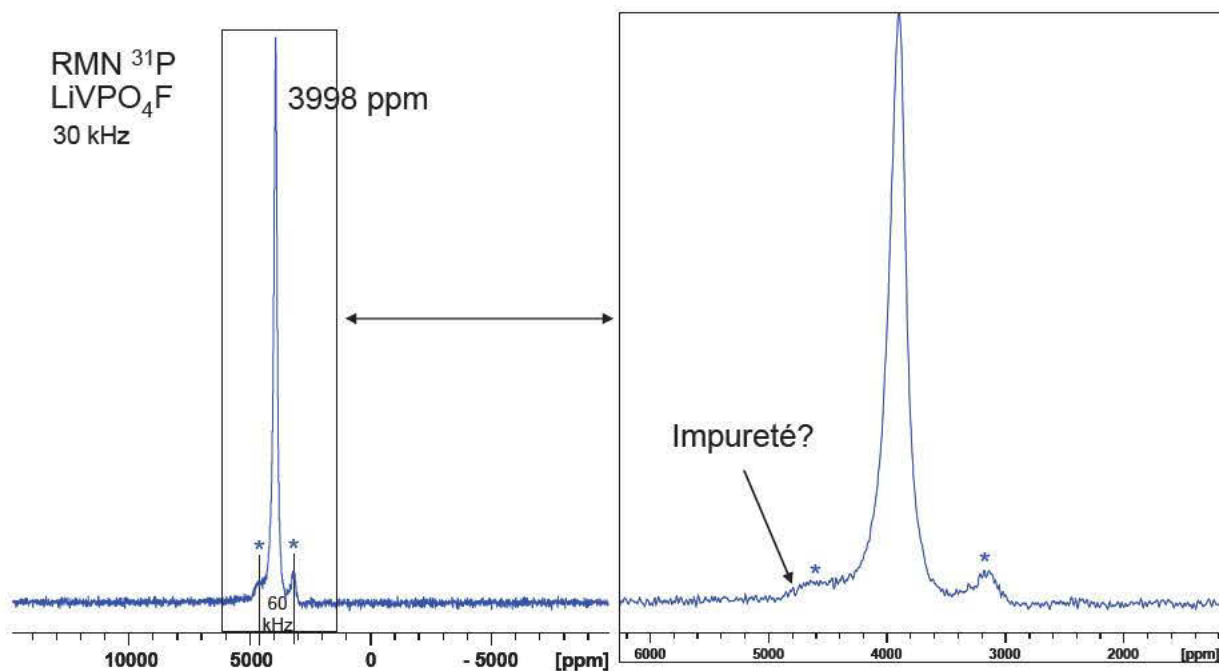


Figure 10 : Spectre de RMN (MAS) du ^{31}P de la phase LiVPO_4F à 40 MHz (séquence d'écho de Hahn) et à 30 kHz (vitesse de rotation). Les bandes de rotation sont indiquées par des astérisques. Un agrandissement est donné dans la partie encadrée à droite.

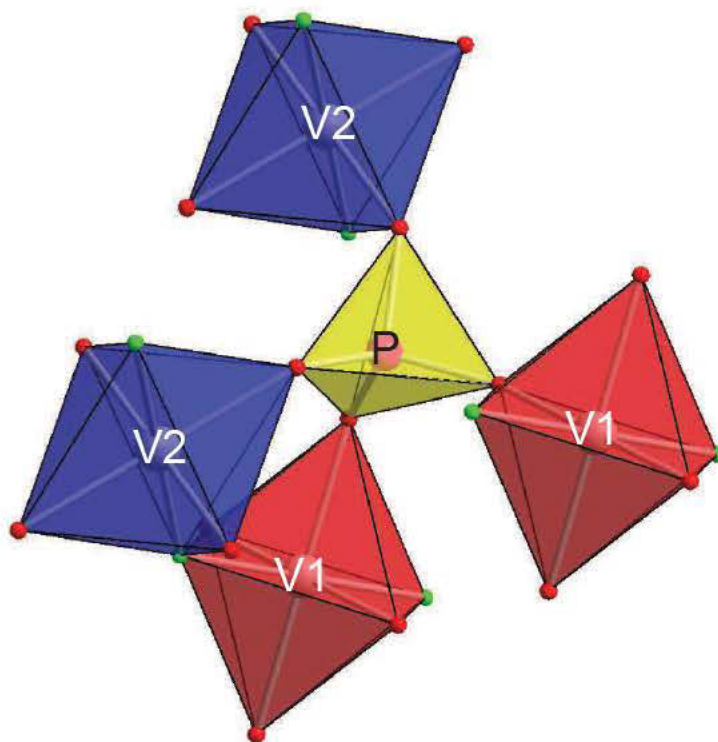


Figure 11 : Détail de l'environnement du phosphore dans la phase LiVPO_4F .

Références :

1. B.M. Azmi, T. Ishihara, H. Nishiguchi, Y. Takita, *J. Power Sources* 146 (2005), 1-2, 525-528.
2. L. Wang, L. Yang, L. Gong, X. Jiang, K. Yuan, Z. Hu, *Electrochimica Acta* (2011).
3. J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004), 6, A796-A800.
4. K. Nagamine, T. Honma, T. Komatsu, *J. Am. Ceramic Soc.* 91 (2008), 12, 3920-3925.
5. M.M. Ren, Z. Zhou, X.P. Gao, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010), 1, 209-213.
6. M.M. Ren, Z. Zhou, L.W. Su, X.P. Gao, *J. Power Sources* 189 (2009), 1, 786-789.
7. J. Gaubicher, T. Le Mercier, Y. Chabre, J. Angenault, M. Quarton, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999), 12, 4375-4379.
8. M.M. Ren, Z. Zhou, X.P. Gao, L. Liu, W.X. Peng, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), 33, 13043-13046.
9. T.A. Kerr, J. Gaubicher, L.F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (2000), 10, 460-462.
10. Y. Yang, H. Fang, J. Zheng, L. Li, G. Li, G. Yan, *Solid State Sciences* 10 (2008), 10, 1292-1298.
11. N. Dupré, G. Wallez, J. Gaubicher, M. Quarton, *J. Solid State Chem.* 177 (2004), 8, 2896-2902.
12. J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003), 10.
13. J. Barker, R.K.B. Gover, P. Burns, A. Bryan, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005), 9.
14. J. Barker, R.K.B. Gover, P. Burns, A. Bryan, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *J. Power Sources* 146 (2005), 1-2, 516-520.
15. R.K.B. Gover, P. Burns, A. Bryan, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, J. Barker, *Solid State Ionics* 177 (2006), 26-32 SPEC. ISS., 2635-2638.
16. Y. Li, Z. Zhou, X.P. Gao, J. Yan, *J. Power Sources* 160 (2006), 1, 633-637.
17. J. Barker, M.Y. Saidi, R.K.B. Gover, P. Burns, A. Bryan, *J. Power Sources* 174 (2007), 2, 927-931.
18. S.K. Zhong, Z.L. Yin, Z.X. Wang, Q.Y. Chen, *J. Cent. South Univ. Technol. Eng. Ed.* 14 (2007), 3, 340-343.
19. H. Huang, T. Faulkner, J. Barker, M.Y. Saidi, *J. Power Sources* 189 (2009), 1, 748-751.
20. F. Zhou, X. Zhao, J.R. Dahn, *Electrochem. Commun.* 11 (2009), 3, 589-591.
21. Q. Zhang, S. Zhong, L. Liu, J. Liu, J. Jiang, J. Wang, Y. Li, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009), 7, 1080-1082.
22. M.V. Reddy, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, *Journal of Power Sources* 195 (2010), 17, 5768-5774.
23. L.S. Plashnitsa, E. Kobayashi, S. Okada, J.I. Yamaki, *Electrochimica Acta* 56 (2011), 3, 1344-1351.
24. L.S. Cahill, R.P. Chapman, J.F. Britten, G.R. Goward, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), 14, 7171-7177.