

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 41808

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : GIRARD Guillaume

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Laboratoire : Unité de Catalyse et de Chimie du Solide UCCS – UMR CNRS 8181

Discipline : Science des matériaux

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : DELEVOYE Laurent
- Rapporteurs : POTEAU Romuald, LE POLLES Laurent
- Examineurs : FAYON Franck, DEL ROSAL Iker, VALLET Valérie, MONTAGNE Lionel

SOUTENANCE : 06/10/2015 – 14h30 - ENSCL

TITRE DE LA THESE :

Caractérisation structurale de systèmes désordonnés par RMN de l'état solide et calculs DFT

RESUME :

La combinaison de la spectroscopie RMN de l'état solide avec des calculs DFT du type GIAO/GIPAW constitue, de nos jours, une nouvelle approche afin de caractériser la structure de systèmes moléculaires ou cristallisés simples. Ce travail de thèse est consacré à l'application de cette méthodologie à des matériaux plus complexes, en particulier à des systèmes présentant un désordre local. Ainsi, ce manuscrit traite, dans un premier temps, de la caractérisation structurale de composés cristallins à base de niobiophosphate par l'association de résultats issue de la RMN du $^{31}\text{P}/^{93}\text{Nb}$ et de calculs DFT-GIPAW. Ainsi, le désordre cationique d'une structure particulière a pu être parfaitement identifié et caractérisé par l'utilisation d'une approche combinatoire associant RMN du ^{31}P et des calculs DFT-GIPAW. Parallèlement, une nouvelle méthodologie combinant la RMN des solides en ^{17}O et calculs DFT-GIAO a été développée en vue de caractériser la structure d'un précatalyseur organométallique à base d'oxo-tungstène supporté sur de la silice amorphe. Cette approche a été validée dans un premier temps par l'étude de composés moléculaires de structure proche. La réponse RMN en ^{17}O des groupements oxo présents sur ces espèces est en effet spécifique du complexe étudié et les calculs GIAO réalisés ont permis de reproduire avec une grande précision les paramètres RMN anisotropes associés à ces groupements. Grâce à cette méthodologie, nous avons pu vérifier la nature et la structure de l'espèce greffée, tout en confirmant de façon non ambiguë le mode de greffage en surface de la silice.