

## LIRE LES STRUCTURES

# La RMN du solide pour observer les verres à l'échelle atomique

La **résonance magnétique nucléaire** ou **RMN** est une **spectroscopie** dont le principe physique, relativement simple, repose sur l'interaction du **moment magnétique** du **noyau** d'un **atome** avec un **champ magnétique** extérieur (effet **Zeeman**). Ceci donne lieu au phénomène de **précession de Larmor** : le moment magnétique du noyau **précesse** autour du champ magnétique à une fréquence propre, dite *de Larmor*, proportionnelle au champ magnétique<sup>(1)</sup>. Or, au niveau du noyau, ce champ est perturbé par les champs magnétiques internes aux origines physiques variées. Il s'agit de l'écrantage par le nuage **électronique**, donnant le déplacement chimique, du couplage avec les charges électriques autour de l'atome considéré (**interaction quadripolaire**) ou encore des interactions **dipolaires** magnétiques avec les atomes voisins. Ces perturbations entraînent un décalage de la fréquence de Larmor. Le **spectre** RMN est alors constitué de **résonances** dont les positions sont caractéristiques des divers environnements locaux

du noyau observé. Ceux-ci dépendent principalement du nombre et de la nature des atomes voisins ou liés chimiquement, voire de la géométrie locale ou des mouvements de l'atome ou de la **molécule**. Si, pour les échantillons en phase liquide, les mouvements rapides des molécules (mouvements browniens) dans le **solvant** permettent d'obtenir des résonances très fines, donc très bien **résolues**, en phase solide, la rigidité du réseau atomique et la multiplicité des interactions conduisent à un élargissement considérable des résonances qui se recouvrent les unes avec les autres. Il n'est, dans ces conditions, plus possible de distinguer les différentes résonances composant le spectre.

## Un angle magique pour affiner le spectre

La rotation de l'échantillon à l'angle magique ou *Magic Angle Spinning* (RMN MAS) par rapport à l'axe du champ magnétique statique est à l'heure actuelle la technique standard qui permet de s'affranchir de ces élargissements. Elle n'est toutefois efficace

que pour des noyaux dont le **spin nucléaire** est de  $1/2$ , comme l'illustre la figure 1. En combinant astucieusement ce mouvement de l'échantillon avec une **irradiation radiofréquence** modulée du noyau – c'est une expérience à deux dimensions –, les physiciens parviennent alors à éliminer les élargissements résiduels des noyaux de spins supérieurs à  $1/2$  (figure 1). Ces méthodes récentes, dites à **haute résolution**, sont l'objet d'une permanente amélioration. C'est, en premier lieu, grâce aux avancées techniques telles que des champs magnétiques de plus en plus intenses (aujourd'hui plus de 20 T) ou encore des fréquences de rotation de l'échantillon de plus en plus élevées (maintenant 70 kHz !). En second lieu, c'est aussi du fait de l'ingéniosité des *RMNistes* qui imaginent constamment des séquences d'irradiation radiofréquence aux modulations de plus en plus complexes mais toujours plus robustes et efficaces !

(1) Voir à ce sujet *Clefs CEA* N° 56, *La RMN, une spectroscopie en constant progrès*, Hiver 2007-2008, p. 56-60.



Aimant du spectromètre RMN du solide à haut champ magnétique utilisé pour étudier la structure des matériaux. La fréquence de résonance du noyau d'hydrogène, c'est-à-dire du proton, est de 500 MHz dans cet aimant.

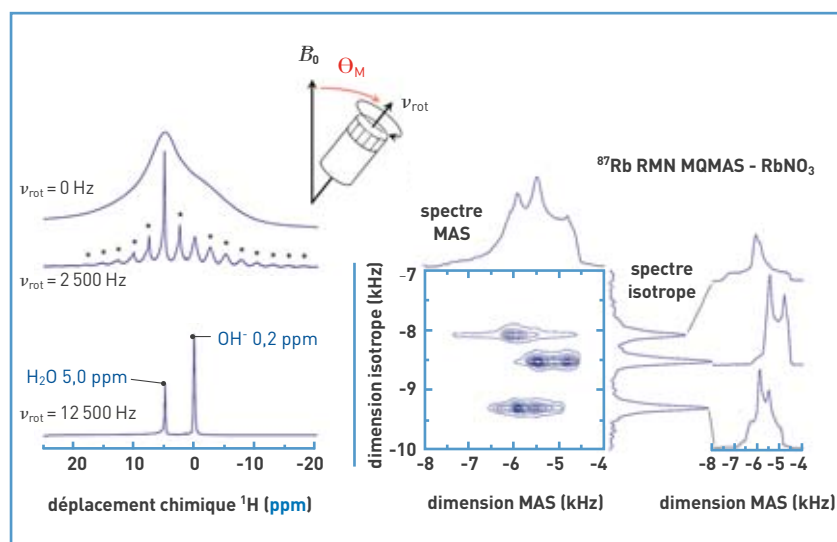


Figure 1.

Faire tourner rapidement l'échantillon à l'angle magique ( $\theta_M = 54,74^\circ$ ) par rapport à l'axe du champ magnétique statique permet d'affiner le spectre pour un spin  $1/2$ , ici le noyau d'hydrogène ou proton  $^1\text{H}$  (à gauche). Dans le cas de noyaux de spin nucléaire supérieur à  $1/2$ , ici le noyau de rubidium  $^{87}\text{Rb}$ , il est nécessaire de recourir à des expériences à deux dimensions comme le *Multiple Quantum Magic Angle Spinning* (MQMAS) pour obtenir la résolution des sites. La dimension MAS correspond à une acquisition standard de la RMN et la dimension isotrope donne la haute résolution. Dans le spectre MAS, les raies conservent une largeur due aux **anisotropies** des interactions. Dans le spectre isotrope, seuls sont conservés les termes **isotropes**, conduisant à des raies fines (à droite).

## Un outil incontournable pour l'étude du verre

Si la RMN a largement fait ses preuves dans le domaine de la chimie organique et de la biologie moléculaire<sup>[2]</sup>, toutes ces avancées ont contribué à faire de la RMN du solide un outil aujourd'hui incontournable pour l'étude des matériaux, et plus particulièrement des verres. Ces matériaux **amorphes** ne possèdent en effet pas d'ordre à moyenne et grande distance dans les arrangements atomiques (matériaux dits à *structure désordonnée*), et nécessitent donc des outils d'analyse spécifiques. En RMN, les interactions sondées étant locales à l'échelle atomique, le désordre

structural et chimique se traduit par un élargissement des résonances autour d'une fréquence caractéristique moyenne. Prendre en compte cet élargissement est une difficulté supplémentaire qu'il faut considérer pour **modéliser** et interpréter les spectres expérimentaux des verres. Toutefois, grâce à des techniques avancées multidimensionnelles, un noyau comme l'oxygène 17 (<sup>17</sup>O) apporte de multiples informations sur la structure des verres d'oxydes (figure 2). Il permet d'identifier les différentes liaisons chimiques qui forment l'ossature du réseau vitreux (dans l'exemple de la figure 2 ce sont les oxygène *pontants* Si-O-Si, Si-O-B et B-O-B) mais aussi les régions **dépolymérisées** où se situent les **ions alcalins** et **alcalino-terreux** (Ca<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup>) créant les oxygène *non pontants* Si-O-

indispensables pour la compensation des charges électriques. La concentration en oxygène non pontant est directement liée à de nombreuses propriétés macroscopiques (**viscosité**, **conductivité**, résistance mécanique, durabilité chimique...), ce qui montre l'importance des liens existant entre les propriétés physicochimiques des verres et leur structure locale. À ce titre, la RMN est une science qui n'a pas encore exprimé tout son potentiel.

## Combiner simulations et expériences

La figure 3 montre que le spectre de **bore 11** (<sup>11</sup>B) d'un échantillon de verre (modèle simplifié d'un **verre nucléaire**) ayant subi une irradiation externe aux **ions lourds** est modifié par rapport à celui d'un échantillon de verre sain. La RMN met clairement en évidence l'évolution des **coordinances** du bore, mais aussi un élargissement qui suggère un changement (désordre plus grand) de la structure du verre. Faire correspondre un environnement à une résonance observée est une tâche qui peut se révéler très ardue. Généralement, la comparaison de la fréquence de résonance considérée avec celles, tabulées, de composés **cristallins** de structure connue permet cette interprétation. C'est toutefois une approche limitée qui suppose l'existence de telles bases de données. Depuis peu, des progrès significatifs dans le domaine des **calculs ab initio** des paramètres RMN ont rendu possible la **simulation** des spectres RMN à partir de modélisations atomistiques de verres. La comparaison directe avec les données expérimentales apporte alors de nombreuses informations. Dans un premier temps, il s'agit d'identifier et de quantifier les différents environnements locaux, et dans un second temps, de mieux appréhender le désordre structural qui se manifeste, par exemple, par une distribution de paramètres géométriques comme les angles de liaisons. Ces nouvelles approches n'en sont qu'à leur début, mais combinées à l'ensemble des méthodes de plus en plus sophistiquées qu'offre la RMN, elles contribueront à poursuivre l'amélioration du pouvoir de résolution structurale de la RMN du solide.

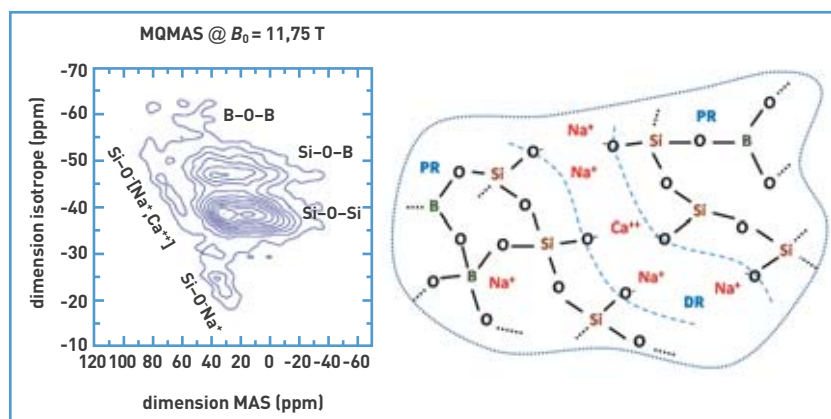


Figure 2. Malgré la structure désordonnée du matériau étudié, ici un verre borosilicaté sodocalcique (constitué des oxydes SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO), la technique RMN MQMAS (spectre de gauche) est capable de résoudre les différents environnements de l'oxygène. Elle permet alors une lecture quasi directe de la structure du verre, représentée schématiquement à droite, dans les régions **polymérisées** (PR) et **dépolymérisées** (DR).

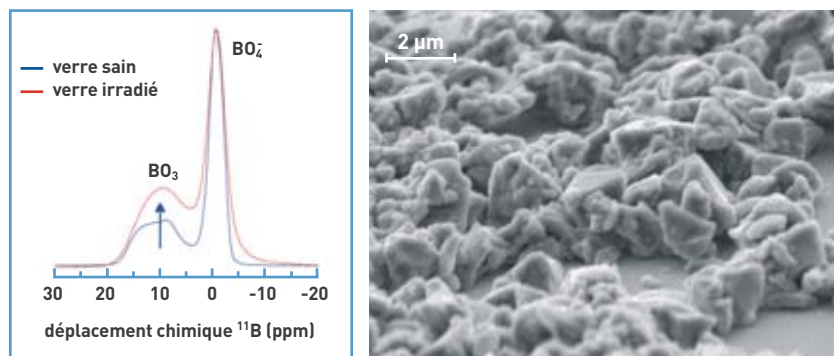


Figure 3. Dans les verres borosilicatés, la RMN MAS du bore 11 (<sup>11</sup>B) est très puissante pour sonder les différents environnements du bore, ici tri-coordonné BO<sub>3</sub> et tétra-coordonné BO<sub>4</sub>. La comparaison des spectres de grains **micrométriques** d'un verre simple avant (en bleu) et après (en rouge) irradiation par un faisceau d'ions lourds montre les modifications de coordination du bore et un désordre amplifié de la structure. [Ce travail a été réalisé en collaboration avec S. Peugeot du CEA/Direction de l'énergie nucléaire/Centre de Valrhô-Marcoule]

### > Thibault Charpentier

Institut rayonnement matière  
de Saclay (Iramis)  
Direction des sciences de la matière  
CEA Centre de Saclay