Conditions Extrêmes et Matériaux :
Haute Température et Irradiation
CEMHTI UPR3079
http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/nmr

Résonance Magnétique Nucléaire
Haute Résolution Solide et Haute Température

Contact : Dominique Massiot massiot@cnrs-orleans.fr tel +33 (0)238 25 55 18

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire permet de caractériser l'environnement et la dynamique locale des atomes sélectionnés par leurs fréquences de résonance. Les domaines d'application sont larges, allant de l'imagerie (IRM), à la spectroscopie en phase liquide pour la caractérisation des molécules, macromolécules, protéines ou acides nucléiques (RMN Haute Résolution Liquide), et à la spectroscopie RMN du solide.

La RMN observe les isotopes porteurs d'un moment magnétique (spin nucléaire) qui acquièrent une fréquence caractéristique dans un champ magnétique intense. Cette fréquence peut être utilisée pour caractériser la position spatiale en imagerie dans des gradients de champs ou pour caractériser l'environnement du noyau observé en spectroscopie, dans des champs magnétiques intenses et homogènes.

La sensibilité, et la pertinence, des expériences dépendront des caractéristiques propres de l'isotope du noyau observé (fréquence, abondance naturelle, spin nucléaire) et des matériaux dans lesquels il est impliqué. Les spectres sont avant tout sensibles à la nature de la sphère de coordinence (coordinence, angles et distances de liaison) qui est caractérisée par le déplacement de la raie de résonance (déplacement chimique δ) et permet d'obtenir des spectres informatifs non seulement dans des solides cristallins organisés mais également dans des amorphes ou des verres (Figure 1).

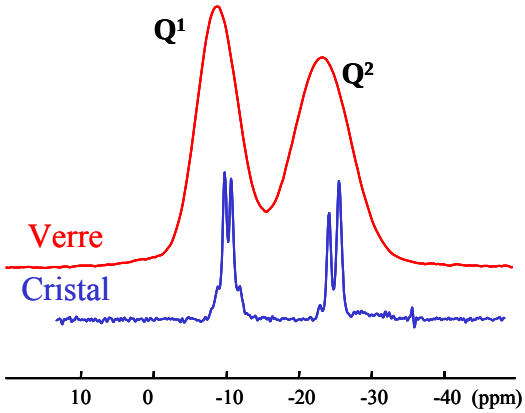


Fig 1 : Spectres ^{31}P d'un verre et de la phase cristalline de même composition. Les phosphates de fin de chaine (Q_1) et de milieux de chaine Q_2 sont résolus dans le cristal comme dans le verre de même composition.[1]

Les noyaux habituellement observés se partagent entre les noyaux de spin nucléaire I=1/2 (^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{29}Si, ^{31}P…) et les noyaux quadripolaires de spin nucléaire I>1/2 (^{7}Li, ^{11}B, ^{17}O, ^{23}Na, ^{27}Al, ^{51}V, ^{71}Ga, ^{91}Zr, ^{95}Nb, ^{139}La…) qui posent des problèmes particuliers en raison de l'expression de l'interaction quadripolaire. Ils permettent d'étudier des matériaux cristallins, amorphes ou vitreux, rigides (céramiques, verres) ou partiellement mobiles (matière molle, gels, élastomères). Les domaines d'application couvrent les matériaux inorganiques, hybrides ou organiques, microporeux ou mésoporeux, matériaux fonctionnalisés ou fonctionnels, catalyseurs, et permettent d'étudier les leurs propriétés, les processus de synthèse ou de dégradation, les relations entre les différents composants ou les interfaces. La figure 2 présente l'exemple d'une silice mésoporeuse auto-organisée de type MCM41 et la signature obtenue par RMN du ^{1}H du surfactant mobile inclus dans le réseau de silice.

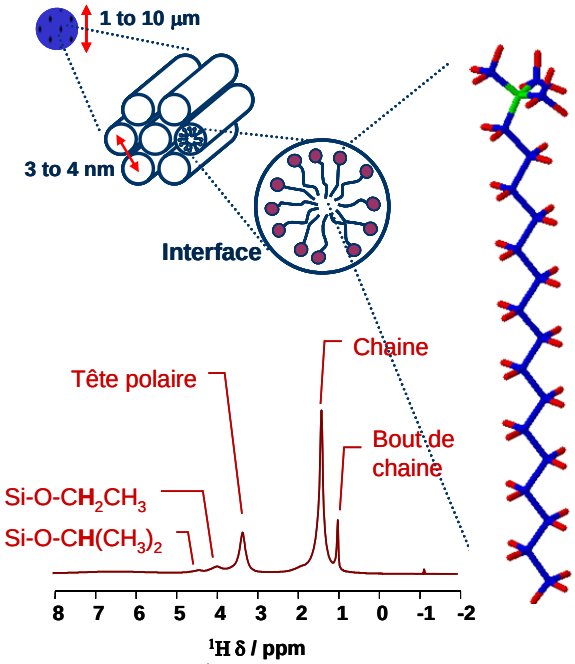


Fig 2 : Spectre RMN ^{1}H du surfactant (CTAB) inclus dans un réseau de silice mésoporeux auto-organisé de type MCM41. La résolution obtenue à haut champ magnétique permet de résoudre les différentes signatures, de caractériser et de quantifier les alkoxydes résiduels provenant de la synthèse [2]

[1] Fayon et coll. http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=fayon

[2] B.Alonso et coll. http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=alonso

La résolution spectrale permet l'identification des phases cristallines même dans des mélanges complexes et trouve en particulier des applications remarquables en pharmacologie pour la caractérisation de polymorphes par RMN du ^{13}C comme illustré en figure 3.

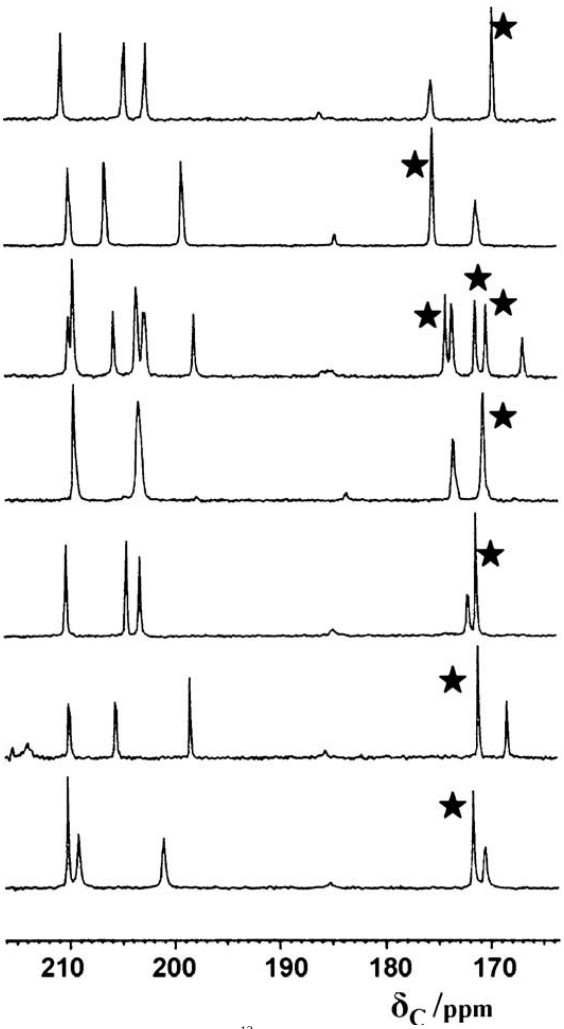
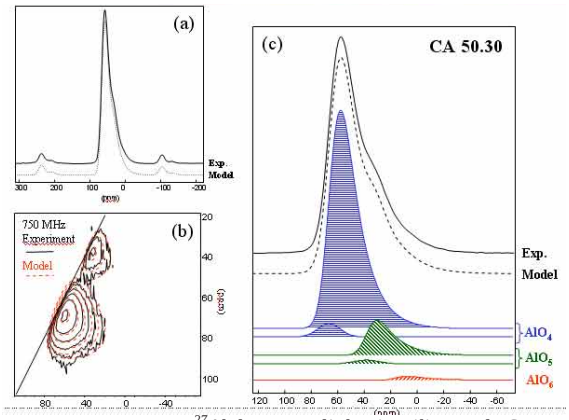


Fig 3 : Signatures RMN ^{13}C des polymorhes de l'acétate de cortisone. De haut en bas: formes I, II, III, IVaq, IVet, IVac and Vaq - Harris et coll. .[3]

Même s'ils posent des problèmes particuliers dus à l'expression de l'interaction du moment quadripolaire avec le gradient de champ électrique, les noyaux quadripolaires (I>1/2 ; ^{7}Li, ^{11}B, ^{17}O, ^{23}Na, ^{27}Al, ^{51}V, ^{71}Ga, ^{91}Zr, ^{95}Nb, ^{139}La……) peuvent être observés et donner lieu à des spectres résolus, en particulier à hauts champs magnétiques. Il est alors possible de quantifier les différentes espèces et d'obtenir le même type d'information que dans le cas du phosphore (^{31}P) ou du silicium (^{29}Si). Dans les systèmes amorphes ou vitreux nous observons fréquemment des sites aluminium en coordinence V pour de très larges gammes de composition.



Fgure 4 : spectres ^{27}Al de verres d'aluminosilicates de Ca mettant en évidence la présence d'aluminium en coordinence IV et V qui peuvent être quantifiés avec précision dans les expériences à hauts champs[4].

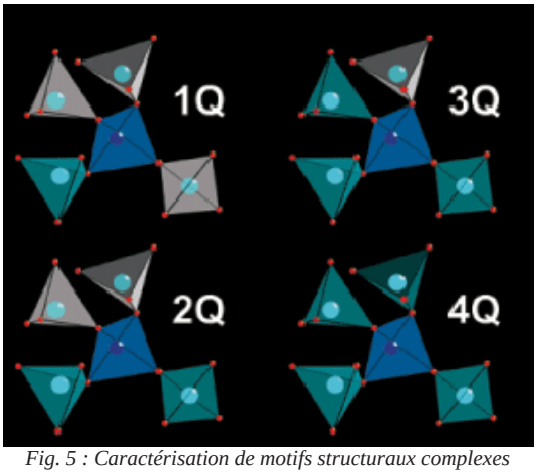


Fig. 5 : Caractérisation de motifs structuraux complexes constitués par l'assemblage de tétraèdres chimiquement liés : Phosphates, AluminoPhosphates, Aluminosilicates, dans des verres, des amorphes ou des phases cristallines[5].

Au delà de la résolution spectrale obtenue dans les spectres unidimensionnels sensibles à la sphère de coordinence, la RMN du solide permet de mettre en évidence des motifs structuraux plus étendus en mettant en œuvre des méthodes caractéristiques des distances interatomiques (interaction dipolaire) ou l'existence de liaisons chimiques (couplage indirect). Ces méthodes sont basées sur l'excitation du système de spin par des séquences complexes d'impulsions et s'appliquent à la caractérisation de motifs polyatomiques dans des systèmes cristallins

[3] R.K.Harris, NMR crystallography: the use of chemical shifts, Solid State Sciences, 6 1025-1037 (2004)

[4] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: a NMR, Raman and XANES investigation Geochimica Cosmochimica Acta 68 5071-5079 (2004)

[5] M.Deschampset coll., "Spin-counting NMR experiments for the spectral editing of structural motifs in solids" Physical Chemistry Chemical Physics 10 1298-1303 (2008)

ou amorphes (figure 5), à la caractérisation d'assemblages moléculaires ou d'interfaces (figure 6), ou à la caractérisation dynamique des matériaux.

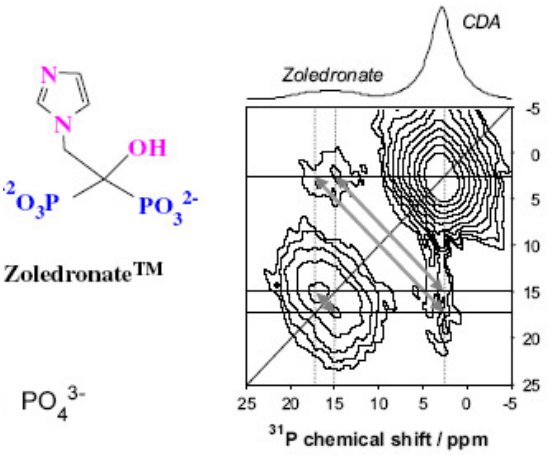


Figure 6 : mise en évidence de l'adsorption du zoledronate (principe actif contre l'ostéoporose) sur des particules d'apatite (CDA) pour la vectorisation en milieu biologique[6]

Spécificités du CEMHTI.

Le CEMHTI « *Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation* », unité propre du CNRS (UPR3079), sur le campus de La Source est l'un des laboratoires les mieux équipés sur le plan national et international en matière de RMN Haute Résolution Solide. Il dispose depuis 2004 d'un spectromètre très performant (RMN 750 MHz) qui travaille comme *outil national* mis à la disposition de l'ensemble de la communauté. Orléans est par ailleurs la base d'un réseau (FR2950 CNRS) rassemblant l'ensemble des laboratoires utilisateurs de RMN du solide sur le nord-ouest de la France, organisant des réunions régulières à l'échelle interrégionale[7], et l'un des pôles du *Très Grand Instrument délocalisé* rassemblant l'ensemble des spectromètres RMN hauts champs sur le plan national (FR3050 CNRS) en cours de mise en place.

Outre les problématiques déjà décrites plus haut autour des matériaux cristallins ou amorphes, hybrides, poreux, ou biocompatibles… le CEMHTI a développé des dispositifs expérimentaux uniques en leur associant RMN et hautes ou très hautes températures grâce à des dispositifs de chauffage par laser qui sont l'une de ses spécialités. Ces dispositifs fonctionnent jusqu'à ~1300°C en creuset nitrure de bore (BN) et jusqu'à plus de 2000°C avec le dispositif de lévitation aérodynamique. Ils permettent d'examiner la structure et la dynamique des matériaux *in situ* à haute température et ont peu d'équivalent au niveau mondial. Le dispositif expérimental présenté en figure 7, la puissance thermique est amenée directement sur l'échantillon par le faisceau laser infrarouge dans une sonde dessinée pour permettre l'irradiation directe de l'échantillon ou de son conteneur genre (brevets conjoints avec la société Bruker). La sonde permet d'observer l'ensemble des noyaux présents et possédant un spin nucléaire.

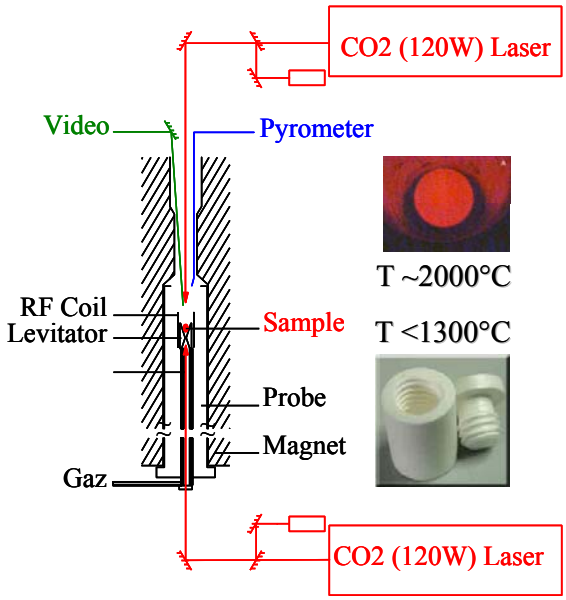


Figure 7 :Dispositif de chauffage par laser pour la RMN à haute température. L'échantillon est soit contenu dans un creuset en nitrure de bore (Tmax 1300°C – étude de sels fondus) soit maintenu en lévitation aérodynamique sur un jet de gaz (Tmax >2000°C).

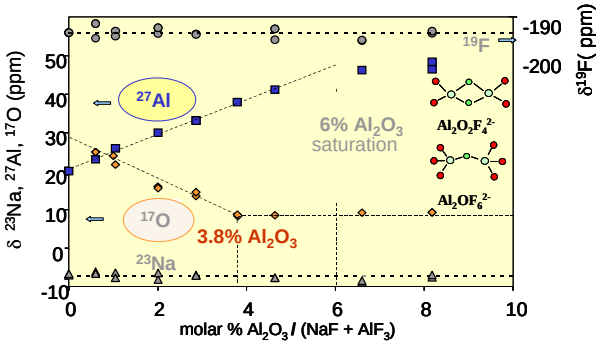


Figure 8 : Etude par RMN de ^{27}Al, ^{23}Na, ^{19}F et ^{17}O(enrichi) de bains fondus d'électrolyse (Pechiney ALCAN) permettant de mettre en évidence la formation d'espèces oxyfluorures d'aluminium[8]

[6] B.Bujoli, et coll. "Novel phosphate–phosphonate hybrid nanomaterials applied to biology" Progress in Solid State Chemistry 34 257-266 (2006) – collaboration Nantes ANR MIADROS

[7] Réseau RMN Bassin Parisien http://rmngbp.cnrs-orleans.fr/

[8] Bessada et coll. http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=bessada