

Article de vulgarisation scientifique

Simulation de spectres de poudres cristallines en résonance magnétique nucléaire

B.1 Introduction

La structure et le comportement de la matière sont des mystères qui ont fasciné les scientifiques et philosophes à travers les époques. Ce n'est que dans un passé relativement récent que l'humain a réussi à sonder la matière et à y trouver une myriade de phénomènes étranges, de propriétés de la matière jusqu'alors inconnus et de structures souvent très complexes. Ces découvertes ont été rendues possibles grâce au développement de modèles théoriques de la matière, puis à leur vérification par des méthodes expérimentales repoussant les limites de la technologie de leur époque. De ces méthodes, on en retient un grand nombre, dont la microscopie par effet tunnel, les accélérateurs de particules, la spectroscopie à rayons X, ainsi que la résonance magnétique nucléaire (RMN). Ces avancées ont poussé à leurs limites actuelles nos connaissances sur ce qui se passe réellement au coeur même de tout ce qui nous entoure. Dans le présent article, il sera traité d'une des méthodes expérimentales énoncées plus haut, la RMN. Plus spécifiquement, ce sont les spectres de résonance obtenus par ce type d'expérience qui feront l'objet d'une étude particulière. En effet, il sera décrit sommairement comment simuler et ainsi reproduire par calcul informatique un type particulier de ces spectres, les spectres de poudres de cristaux. Deux méthodes distinctes pour y arriver seront présentées, soit une approche par intégration et une autre par interpolation bidimensionnelle, mais il sera d'abord discuté de certains principes et concepts de la RMN utiles afin de comprendre ce qui suivra.

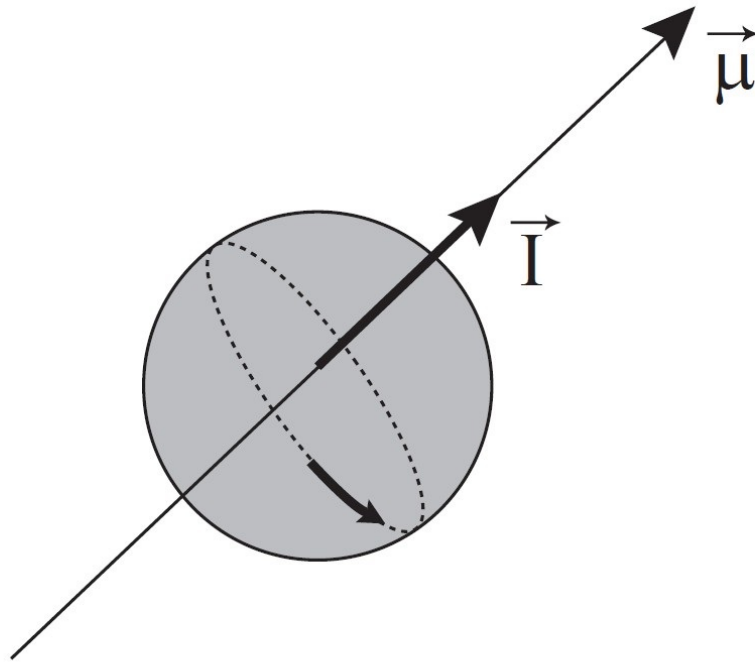


Figure B.1: Moment magnétique $\vec{\mu}$ et spin \vec{I} d'un noyau atomique.

B.2 Résonance magnétique nucléaire

Tel que son nom l'indique, la résonance magnétique nucléaire s'intéresse au noyau des atomes. Plus particulièrement, la RMN tire profit du fait que chaque noyau atomique possède un spin, lié à son moment magnétique. On peut s'imaginer un noyau comme étant une petite sphère chargée positivement et en rotation autour d'un axe passant par son centre. Dans ce cas, le moment magnétique est un vecteur pointant le long de l'axe de «rotation» du noyau et son spin y est colinéaire. Cette représentation du noyau atomique est présentée à figure B.1 [1]. Le but de la RMN est de faire basculer ces spins en présence d'un champ magnétique externe de sorte à mesurer les fluctuations que cela crée dans l'aimantation du matériau. On peut s'imaginer l'aimantation comme la proportion de spins pointant le long d'un axe ou dans un plan choisi. Typiquement, si l'on applique un champ magnétique selon l'axe z par exemple, alors on peut faire basculer les spins dans le plan xy à l'aide d'une impulsion radiofréquences (RF) perpendiculaire au champ et de fréquence bien définie et ainsi mesurer l'aimantation transversale de l'échantillon qui en résulte. Les spins auront ensuite tendance à se réaligner avec le champ appliqué en effectuant un mouvement de précession appelé relaxation, c'est-à-dire une rotation autour de l'axe z tout en se réalignant avec celui-ci. Ce phénomène est appelé résonance, car les spins ont la capacité d'emmagasiner de l'énergie provenant des impulsions RF en basculant et d'ensuite la réémettre lors de leur relaxation. Le terme résonance signifie que les spins sont plus sensibles à

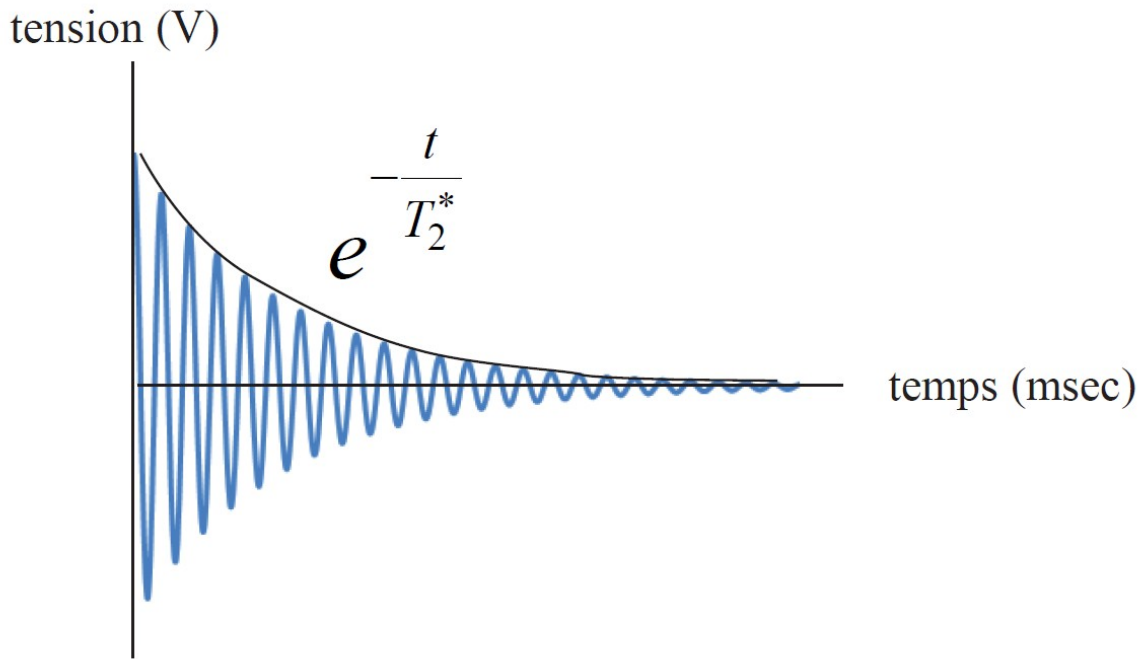


Figure B.2: Décroissance de l'aimantation transversale.

certaines fréquences proches d'une fréquence de résonance, c'est-à-dire qu'à cette fréquence précise, ceux-ci peuvent absorber un maximum d'énergie.

À partir du signal fourni par le changement d'aimantation, on peut ensuite en tirer diverses informations comme les temps de relaxation et l'influence de l'interaction des spins avec leur environnement. En effet, les temps de relaxation verticale (τ_1) et transversale (τ_2) des spins dépendent de l'interaction spin-spin et spin-réseau. Un exemple de courbe de relaxation transversale est illustrée à la figure B.2 [1]. La dissipation de l'énergie acquise par les spins lors de la résonance est principalement évacuée via l'interaction avec le reste du réseau par l'émission de phonons, c'est-à-dire des vibrations du réseau atomique de l'échantillon, ce qui peut être considéré comme une dissipation thermique. Ce mécanisme de dissipation d'énergie régit la valeur de τ_1 [1], ce qui signifie que ce temps de relaxation est principalement lié à la dépendance en température de l'échantillon. Ensuite, tel que son nom l'indique, l'interaction spin-spin est liée au couplage entre un spin et ses voisins. Cette dernière influence principalement le temps τ_2 et détermine généralement l'allure du spectre de résonance qui sera discuté dans la section suivante. Ces informations peuvent éventuellement permettre de connaître l'organisation des atomes dans un matériau donné ou de déterminer les propriétés physiques qu'il possède. Il est à noter que le signal obtenu en RMN est souvent très faible, il faut donc des appareils d'une grande sensibilité afin de le mesurer.

B.3 Les spectres de résonance

Dans le domaine de la résonance magnétique nucléaire, l'analyse des données permet entre autres de construire un spectre de résonance, ce qui est un type de courbe fournissant une foule d'informations sur les caractéristiques physiques d'un échantillon. Un spectre est une courbe décrivant la réponse d'un matériau à une fréquence d'excitation et est typiquement obtenu par transformée de Fourier du signal mesuré par le spectromètre du système RMN, c'est-à-dire la courbe de relaxation transversale des spins, tel que montré à la figure B.2. Une transformée de Fourier est simplement la décomposition d'un signal dont la dépendance est en temps en ses composantes en fréquences par exemple. Dans le cas de la résonance magnétique nucléaire, tel que mentionné plus haut, cette excitation passe par l'intermédiaire d'une impulsion radiofréquences qui fait basculer les spins nucléaires en présence d'un champ magnétique externe à l'échantillon qui est typiquement issu d'une bobine supraconductrice maintenue à très basse température (~ 4 kelvin, soit $\sim -269^\circ\text{C}$). Le spectre décrit donc l'intensité de la résonance magnétique nucléaire en fonction de la fréquence d'excitation appliquée. Un tel spectre est illustré à la Figure B.3. Cette résonance est régie par plusieurs propriétés de la matière composant l'échantillon. En effet, le positionnement des atomes dans le matériau, leurs interactions entre eux et leurs électrons sont des facteurs qui influencent la fréquence à laquelle le matériau entre en résonance. Ainsi, un œil avisé pourra extraire certaines de ces informations d'un spectre obtenu expérimentalement.

Cependant, l'analyse qualitative d'une courbe est rarement suffisante en physique afin d'émettre des conclusions définitives. En effet, afin d'étudier précisément une courbe, il est souvent utile d'ajuster la courbe à l'aide d'une fonction connue permettant de reproduire la forme obtenue par l'expérience et ainsi en extraire les différents paramètres de façon précise. Toutefois, l'ajustement d'un spectre RMN est bien plus complexe que le cas d'ajuster une droite par le biais d'une régression linéaire par exemple. En effet, la forme particulière de ce type de spectre ne peut être reproduite facilement à l'aide d'une fonction connue, car il n'existe pas de fonction analytique décrivant les phénomènes mis en évidence par la résonance magnétique nucléaire. Une autre option est alors envisageable, soit de calculer le spectre à l'aide d'équations plus complexes devant être résolues pour chaque point de la courbe, c'est-à-dire une simulation.

B.4 Simulation de spectres

Il sera ici discuté de la simulation de spectres RMN de poudres de cristaux. L'étude de matériaux à la structure cristalline est un domaine très complexe et intéressant de la physique du solide. En effet, les cristaux ont souvent des propriétés inattendues qui émergent principalement de la façon dont sont positionnés les atomes du composé cristallin telles que la frustration magnétique. Ce phénomène ne sera pas traité dans le détail ici, mais disons simplement ceci. La frustration magnétique apparaît lorsque les spins n'arrivent pas à s'orienter entre eux de sorte à minimiser

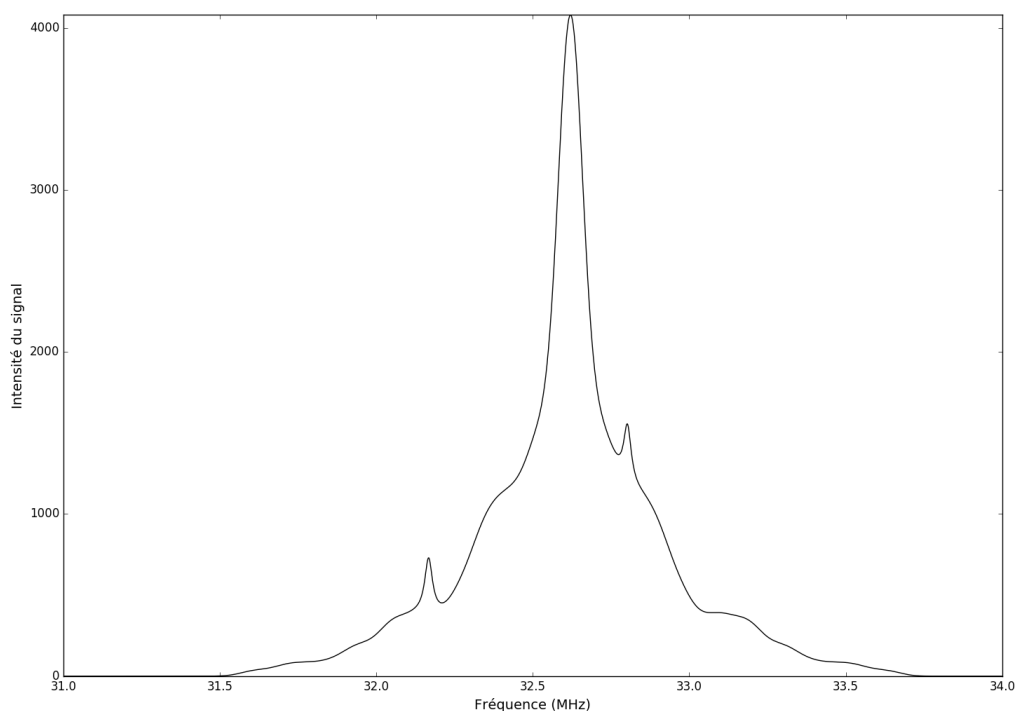


Figure B.3: Spectre de poudre RMN simulé.

leur énergie comme dans le cas antiferromagnétique où les spins sont libres de s'orienter de façon antiparallèle les uns par rapport aux autres. Cela donne lieu à un certain nombre d'états fondamentaux dans lequel peut se retrouver le matériau à très basse température. Cependant, il est souvent difficile de produire un échantillon de cristal entier, c'est-à-dire un échantillon de taille macroscopique. Il est donc plus commun de les trouver sous forme de poudres cristallines où on retrouve la même structure et sensiblement les mêmes propriétés, mais le tout est séparé en milliers de cristaux microscopiques.

Ce type d'échantillon a l'avantage d'avoir pratiquement les mêmes propriétés peu importe l'orientation avec laquelle on l'étudie, ce qui est plus complexe dans le cas d'un cristal entier, car ce dernier peut être très asymétrique et engendrer une forte anisotropie dans la direction d'observation. Effectivement, dans le cas d'une poudre, cette asymétrie est toujours présente à l'échelle microscopique, mais est camouflée à l'échelle macroscopique, en raison du fait que le grand nombre de petits cristaux sont orientés dans des directions aléatoires. Cela pose toutefois un autre problème, car le spectre devra alors tenir compte de toutes les orientations possibles de ces cristaux microscopiques et donc tenir compte de la contribution de chacune de ces orientations pour chaque point de la courbe. On remarque donc que l'étude du spectre d'un cristal entier serait plus évidente, car le spectre aurait l'avantage d'être bien plus propre puisqu'une seule orientation ne serait étudiée à la fois. Par contre, il deviendrait également bien plus difficile d'ajuster correctement l'orientation du cristal afin d'observer les phénomènes

voulus dans ces conditions, alors qu'avec une poudre cristalline, il est possible de le faire dans un seul spectre où la contribution de chaque orientation est tenue en compte.

Typiquement, il est possible de déterminer l'énergie d'interaction entre le moment magnétique d'un noyau atomique isolé de l'échantillon et le champ magnétique appliqué, qui est donné par,

$$H_z = -\gamma\hbar H_0 I_z \quad (\text{B.1})$$

où H_z est l'énergie (Hamiltonien Zeeman), H_0 est le champ appliqué, \hbar est la constante de Planck réduite, I_z est la composante du spin orientée le long du champ et γ est une constante appelée «rapport gyromagnétique» et est déterminée expérimentalement pour chaque élément du tableau périodique. La fréquence de résonance magnétique nucléaire est alors simplement donnée par,

$$\nu_0 = \gamma H_0 / 2\pi \quad (\text{B.2})$$

Cela semble donc un problème assez simple dans le vide, mais il en est autrement lorsque l'on considère ce même atome en interaction avec le reste des atomes du réseau cristallin. En effet, l'énergie d'interaction est plus ou moins fortement modifiée par les interactions interatomiques et autres facteurs influençant le couplage entre le champ magnétique et le moment magnétique des atomes tels que les effets quadripolaires et le déplacement chimique qui ne seront pas discutés en détail ici par souci de simplicité.

La façon la plus simple de tenir compte de ces effets est d'utiliser la théorie des perturbations en considérant la modification de l'énergie d'interaction comme une perturbation ajoutée à l'énergie Zeeman (équation B.1). On a donc maintenant,

$$H = H_z + H_Q \quad (\text{B.3})$$

où H_Q est la perturbation. On peut alors trouver par calcul la nouvelle fréquence de résonance du matériau. Une fois que nous avons l'équation pour la fréquence de résonance, il reste à trouver l'intensité du signal résultant afin d'obtenir un spectre à proprement parler. Pour cela, il faut considérer toutes les orientations possibles des petits cristaux discutés précédemment. En effet, il suffit de sommer la contribution à l'intensité de chaque orientation, ce qui peut être calculé de plusieurs façons dont une simple somme prenant la forme d'une intégrale ou une méthode plus complexe faisant intervenir une interpolation bidimensionnelle. Cependant, le résultat obtenu à partir de ces méthodes ne donne pas un résultat ressemblant au spectre obtenu de façon expérimentale. Effectivement, un spectre obtenu de cette façon a des caractéristiques très abruptes et non représentatives de la réalité, car dans un échantillon, diverses interactions comme l'interaction dipolaire fait en sorte d'adoucir les pics très nets du spectre pour lui donner une forme ressemblant davantage à celle illustrée à la figure B.3 comparativement au spectre brut de la figure B.4.

Il s'agit donc de trouver un moyen de reproduire ce type d'adoucissement afin de reproduire le plus fidèlement possible un spectre expérimental. Une méthode possible est de convoluer



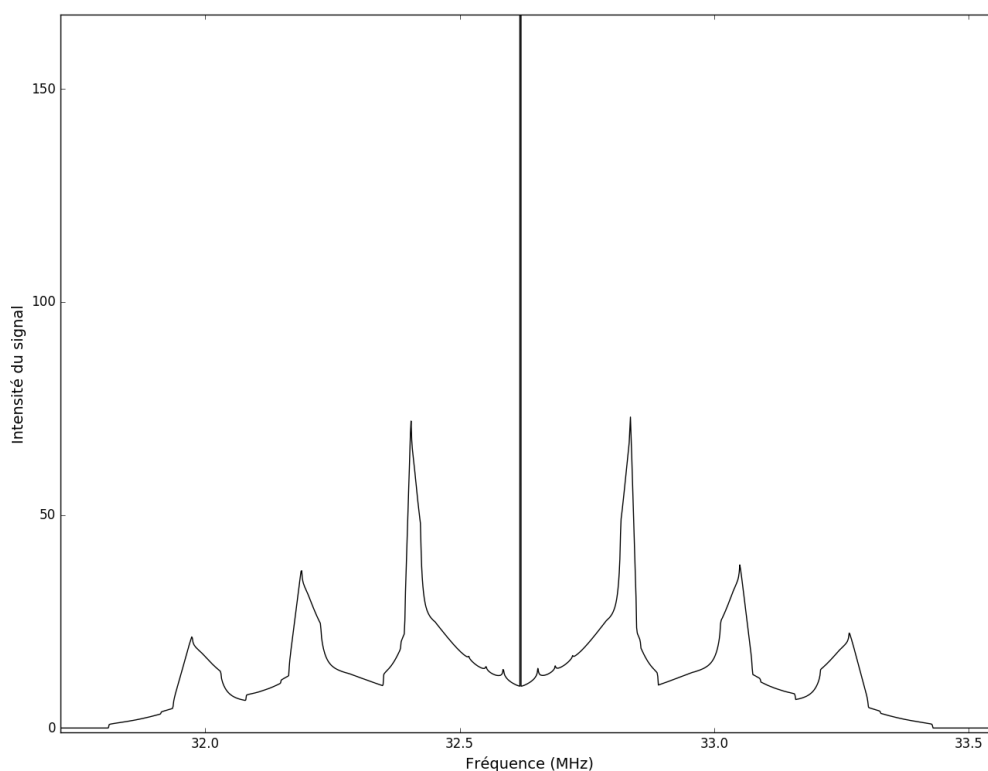


Figure B.4: Spectre de poudre RMN simulé non convolué.

la courbe à l'aide d'une fonction particulière imitant au mieux les effets d'interactions avec le milieu. Pour des poudres de cristaux cette fonction est typiquement une gaussienne telle qu'illustrée à la figure A.1 fournie en annexe dans le cas où les spins de l'échantillon sont plutôt désordonnés. Notons que dans le cas contraire, cette fonction peut être une lorentzienne. Le principe de base d'une convolution est donc de modifier une courbe voulue en lui ajoutant l'allure d'une autre courbe. Dans le cas qui nous intéresse, on cherche à remplacer les points bien définis du spectre brut par une distribution gaussienne qui confère une certaine «largeur» aux points qui auront maintenant la propriété d'influencer les autres points du spectre. La figure A.2 fournie en annexe illustre de façon sommaire ce principe, bien qu'il est à noter que la méthode utilisée n'est pas à proprement parler une convolution. En effet, on peut y observer que les points discrets (en rouge) sont transformés en une courbe lisse et arrondie (en noir) lorsqu'ils sont remplacés par des distributions gaussiennes. Notons que la vraie définition d'une convolution fait intervenir le concept mathématique de transformée de Fourier mentionné plus haut, ce qui n'a pas été discuté dans le présent document, toujours par souci de simplicité et de brièveté, car il n'est pas nécessaire de connaître tous les détails pour comprendre le principe général.

Une autre méthode possible pour arriver à un résultat semblable est simplement d'ajouter la fonction gaussienne dans l'équation de départ lorsqu'on utilise la simulation de spectre par



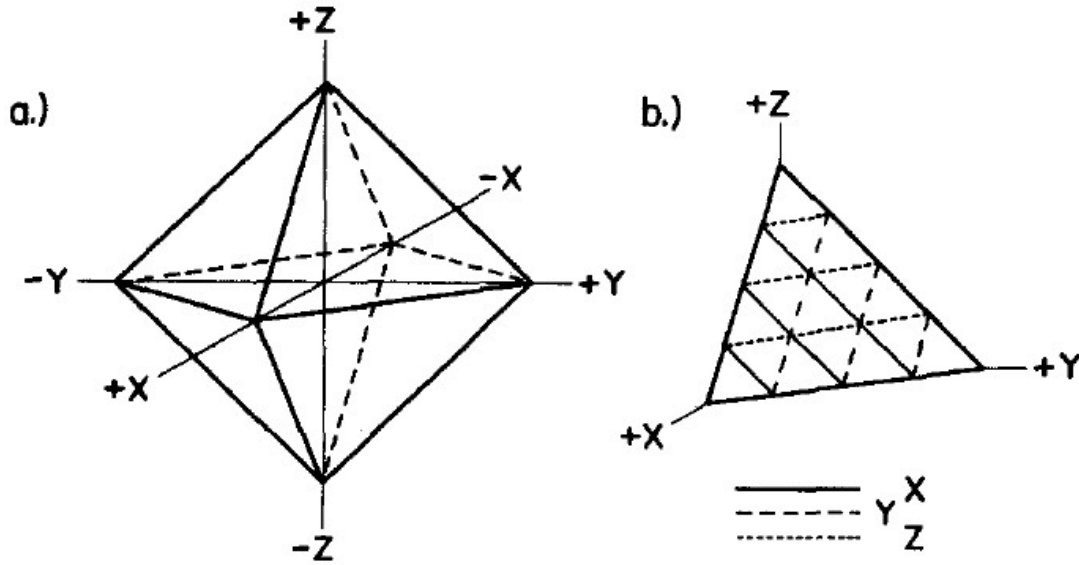


Figure B.5: a) Représentation de l'espace par un octaèdre, b) Face en grille triangulaire de l'octaèdre.

intégration, afin de lisser la courbe dès le départ. Cela conduit à l'équation d'intensité du spectre en fonction de la fréquence appliquée dans le cas de la simulation des effets quadripolaires [2, 3],

$$P(f) = \sum_m \iint_{\theta, \phi} \frac{a_m e^{\frac{(\nu_m(\theta, \phi) - f)^2}{2\sigma^2}}}{2\sigma^2 \sqrt{\pi}} \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (\text{B.4})$$

où

$$\nu_m(\theta, \phi) = \nu_0 - \nu_Q \left(\frac{3 \cos^2(\theta) - 1}{2} - \frac{\eta}{2} \sin^2(\theta) \cos(2\phi) \right) \left(m - \frac{1}{2} \right) \quad (\text{B.5})$$

La figure B.3 a été simulée en utilisant l'équation B.4 où on peut remarquer que l'espace est représenté par une sphère en raison de l'utilisation des angles d'Euler θ et ϕ représentant l'orientation des petits cristaux discutés plus tôt. Il existe toutefois une méthode plus rapide à calculer numériquement qu'une intégrale sur tout l'espace. En effet, il est possible de représenter l'espace par un octaèdre plutôt qu'une sphère afin d'accélérer le calcul. Le principe est assez simple. En effet, si l'espace est un octaèdre tel qu'illustré à la figure B.5 [4], alors on peut diviser chacune de ses faces triangulaires en un nombre N^2 de sous triangles (où N est le nombre de divisions des côtés d'une face). Ensuite, on peut simplement calculer la fréquence de résonance à chaque intersection de la grille ainsi créée en prenant soin d'ajouter une correction à l'angle solide défini dans l'équation B.4 par $d\Omega = \sin(\theta) d\theta d\phi$ afin de compenser le fait que l'espace n'est plus représenté de façon sphérique. De plus, il faut effectuer une interpolation bidimensionnelle sur les valeurs trouver afin de déterminer à quelles parties du spectre chaque intersection contribuera, car il est possible qu'une seule intersection ait une influence sur un grand intervalle du spectre ou seulement sur une seule division en fréquence. Cette approche

numérique a été développée par Alderman et al. en 1985 [4]. Cette méthode a été utilisée pour produire le spectre non convolué de la figure B.4. Ensuite, il ne reste plus qu'à utiliser un algorithme d'ajustement connu tel que la méthode d'optimisation des moindres carrés sur les formules définissant les spectres par l'approche choisie pour reproduire la courbe expérimentale voulue et en obtenir les paramètres idéaux.

B.4.1 Conclusion

Enfin, il a été expliqué sommairement comment fonctionne la résonance magnétique nucléaire ainsi que divers principes et concepts tels que le phénomène de résonance, le principe mathématique de base d'une convolution ainsi que la définition d'un spectre en physique. Ensuite, il a été montré comment les spectres RMN de poudre de cristaux peuvent être simulés par deux approches distinctes, soit par intégration et par interpolation 2D. La RMN de solides est sans aucun doute un domaine fascinant et complexe de la physique expérimentale et comporte un grand éventail de possibilités de mesures et de traitement de données dont seulement quelques-unes ont été explorées dans le présent article. Il sera définitivement intéressant de suivre l'évolution de cette branche de la science, car plusieurs défis techniques et théoriques demeurent et auraient avantage à être approfondis.



Annexe A

Figures supplémentaires

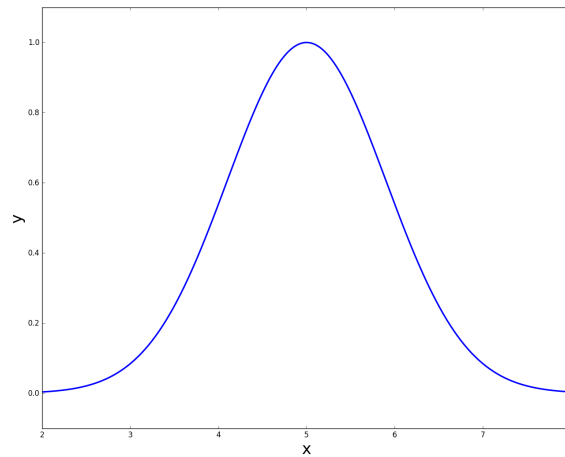


Figure A.1: Distribution gaussienne.

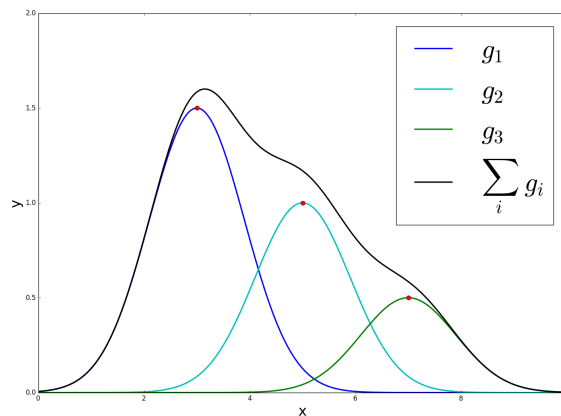


Figure A.2: Illustration sommaire d'une convolution.

Bibliographie

- [1] Guy Bernier. Notes de cours PHQ560-660 : RMN. *Université de Sherbrooke*, 2015.
- [2] J.F. Baugher, P.C. Taylor, T. Oja, and P.J. Bray. Nuclear Magnetic Resonance Powder Patterns in the Presence of Completely Asymmetric Quadrupole and Chemical Shift Effects : Application to Metavanadates. *The Journal of Chemical Physics*, 50(11):4914–4925, 1969.
- [3] William P. Power, Roderick E. Wasylshen, Sandra Mooibroek, Brian A. Pettitt, and Werner Danchura. Simulation of NMR Powder Line Shapes of Quadrupolar Nuclei with Half-Integer Spin at Low-Symmetry Sites. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(2):591–598, 1990.
- [4] D. W. Alderman, Mark S. Solum, and David M. Grant. Methods for analyzing spectroscopic line shapes. NMR solid powder patterns. *The Journal of Chemical Physics*, 84(7):3717–3725, 1986.

