



Etude structurale des verres de borates par une approche combinant résonance magnétique nucléaire du solide et dynamique moléculaire

Erwan Chesneau, Thibault Charpentier, Gregory Tricot, Sylvain Cristol

► To cite this version:

Erwan Chesneau, Thibault Charpentier, Gregory Tricot, Sylvain Cristol. Etude structurale des verres de borates par une approche combinant résonance magnétique nucléaire du solide et dynamique moléculaire. 9th ICG MOntpellier Summer School: Glass formation, structure and properties, Jul 2017, Montpellier, France. cea-02341552

HAL Id: cea-02341552

<https://cea.hal.science/cea-02341552>

Submitted on 31 Oct 2019

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.

Etude structurale des verres de borates par une approche combinant résonance magnétique nucléaire du solide et dynamique moléculaire

Erwan Chesneau¹, Thibault Charpentier¹, Grégory Tricot², Sylvain Cristol³

¹NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Paris-Saclay - 91191 Gif-sur-Yvette – France

²LASIR, Université de Lille – France

³UCCS, Université de Lille - France

*erwan.chesneau@cea.fr

Mots-clés : RMN du Solide, Dynamique moléculaire, verres de Borates, MQMAS, unités superstructurales.

L'oxyde de bore B_2O_3 est ajouté à de nombreuses compositions verrières dans le but d'améliorer certaines propriétés, comme dans le verre Pyrex ou Duran. Pour étudier la structure et les propriétés des verres, la Résonance Magnétique Nucléaire est de plus en plus utilisée. Il est également fréquent de réaliser des simulations numériques des structures étudiées afin d'aider à l'analyse des données RMN obtenues expérimentalement.

La possibilité de réaliser des calculs de paramètres RMN sur des structures de quelques centaines d'atomes par des méthodes DFT permet de faire le lien entre RMN et DM.

Dans cette étude, des verres de compositions $xNa_2O-(1-x)B_2O_3$ ont été étudiés. En parallèle des mesures RMN à champs multiples réalisées (7.0, 9.4, 11.75 et 18.8T), des simulations par dynamique moléculaires (DM) ont été menées sur des systèmes de 100-200 atomes, soit en utilisant des potentiels classiques soit par des calculs ab-initio (AIMD), suivies de calculs DFT des paramètres RMN par la méthode GIPAW.

La DM classique permet de reproduire la coordination du bore mesurée expérimentalement par RMN MAS, qui est en accord avec les données disponible dans la littérature [1], [2]. A l'aide des calculs GIPAW, il a été possible d'améliorer la modélisation des spectres expérimentaux pour en extraire les paramètres RMN des différents environnements observés. Néanmoins la DM classique ne prédit pas d'unités dites superstructurales, alors que diverses études antérieures ont permis de les mettre en évidence[3], [4].

Si l'AIMD confirme certains résultats de la DM classique, elle permet en plus la formation d'unités superstructurales (figure 1), dont les paramètres RMN ont été caractérisés.

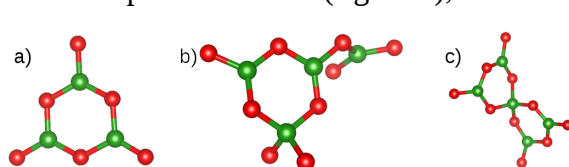


Figure 1 : unités superstructurales formées : a) boroxol, b) triborate, c) pentaborate.

Ces travaux ont permis, en combinant la DM et la RMN, d'améliorer la modélisation et l'interprétation des spectres RMN des verres de borates (figure 2).

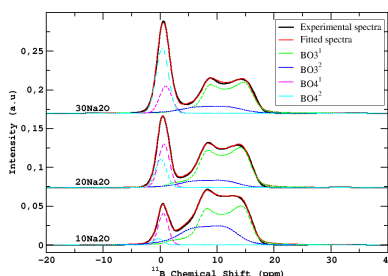


Figure 2 : a) Déconvolution des spectres MAS ¹¹B

Ces travaux ont également permis de fournir une attribution des différents sites bores, en distinguant des bores au sein d'anneau et des bores « libres ».

- [1] V. K. Michaelis, P. M. Aguiar, and S. Kroeker, "Probing alkali coordination environments in alkali borate glasses by multinuclear magnetic resonance," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 353, no. 26, pp. 2582–2590, août 2007.
- [2] W. J. Clarida *et al.*, "Dependence of N-4 upon alkali modifier in binary borate glasses," Jun. 2003.
- [3] W. L. Konijnendijk and J. M. Stevels, "The structure of borate glasses studied by Raman scattering," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 18, no. 3, pp. 307–331, 1975.
- [4] C. Joo, U. Werner-Zwanziger, and J. W. Zwanziger, "The ring structure of boron trioxide glass," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 261, no. 1–3, pp. 282–286, Jan. 2000.