

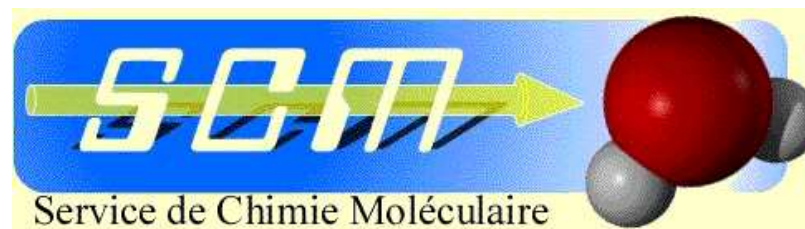
# Résonance Magnétique Nucléaire du Solide Des matériaux du nucléaire sous tous les spins

Habilitation à Diriger les Recherches

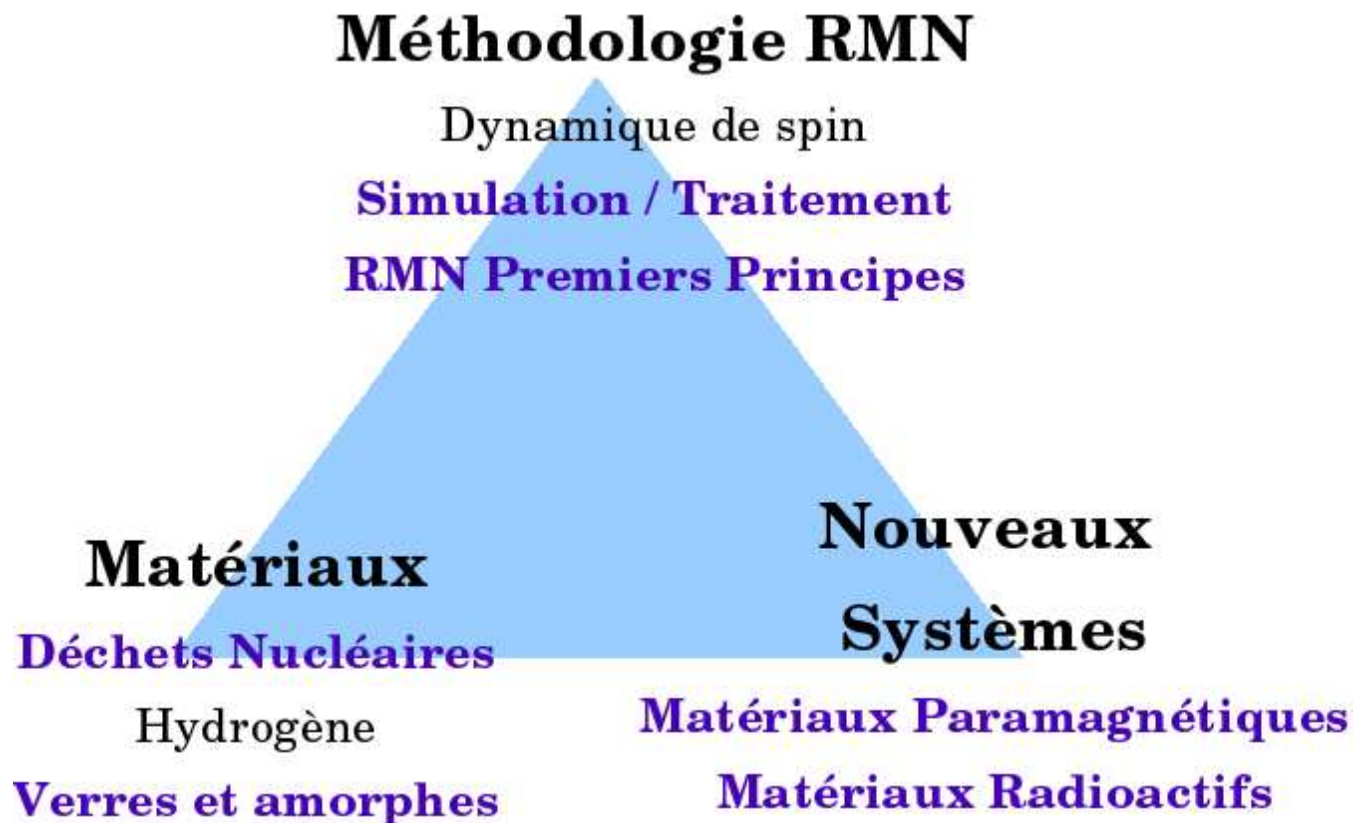
**Thibault Charpentier**

Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique  
LSDRM CEA Saclay

25 janvier 2008



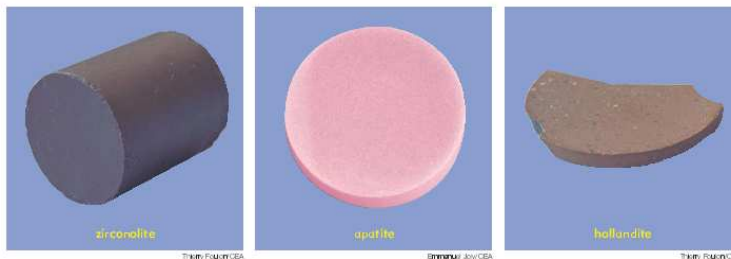
# Démarche scientifique



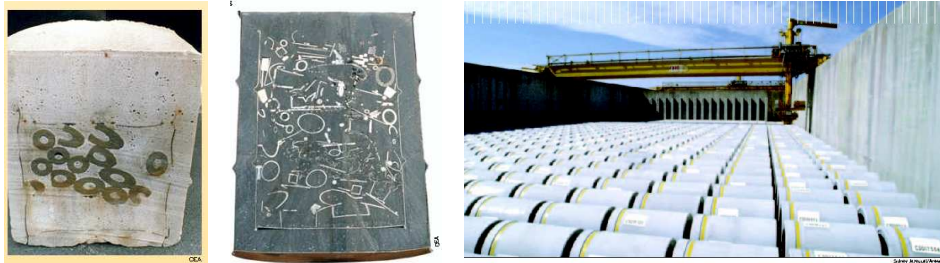
# Les Matériaux de stockage des déchets nucléaires



Les verres nucléaires

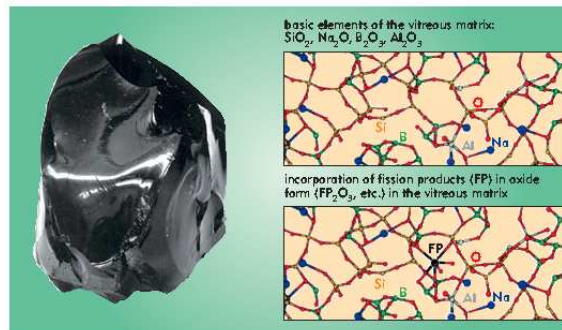


Les nouvelles matrices.

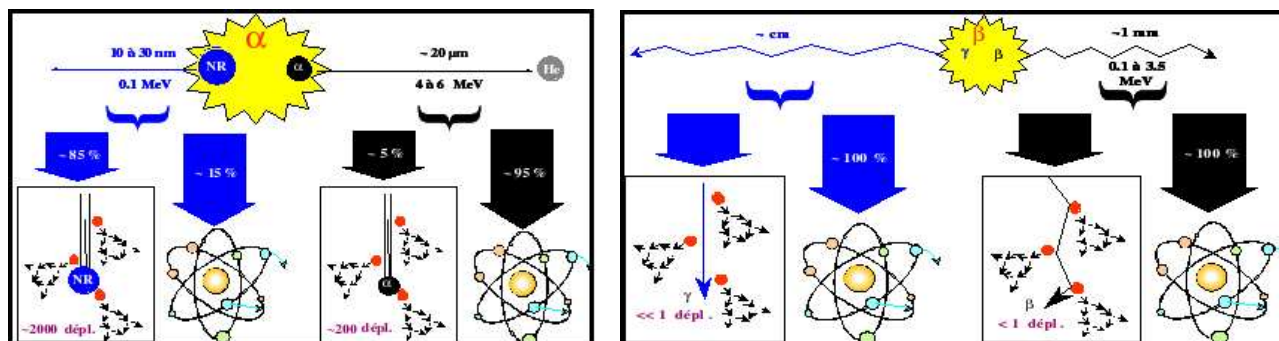


Les ciments.

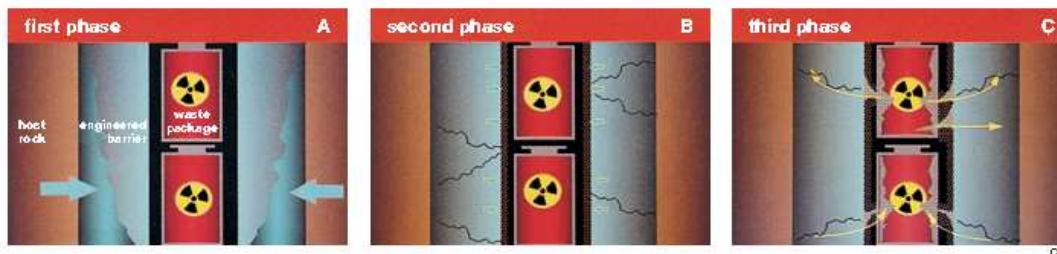
# Les matériaux de stockage : les problématiques



Structure.



Effets d'Irradiation.



Durabilité chimique.  
 Lixiviation.

# Le verre R7T7

oxyde	%
SiO <sub>2</sub>	45.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.87
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.92
Li <sub>2</sub> O	1.97
Na <sub>2</sub> O	9.78
CaO	4.01
ZrO <sub>2</sub>	0.99
ZnO	2.48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.89
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.28
NiO	0.41
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50
Prod. de Fission	10.35
Actinides	0.89
Platinoides	1.54



Pour les études RMN :

Compositions simplifiées (CJx)

3-8 oxydes.

**Noyaux Quadrupolaires ( $I > 1/2$ )**

$^{29}\text{Si}$   $I = 1/2$ ,

$^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{11}\text{B}$   $I = 3/2$

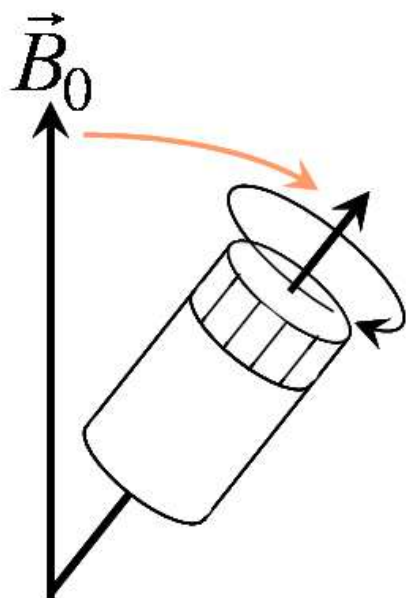
$^{27}\text{Al}$ ,  $^{17}\text{O}$   $I = 5/2$ ,  $^{43}\text{Ca}$   $I = 7/2$

Développement de méthodes d'analyses  
des spectres RMN des matériaux amorphes.

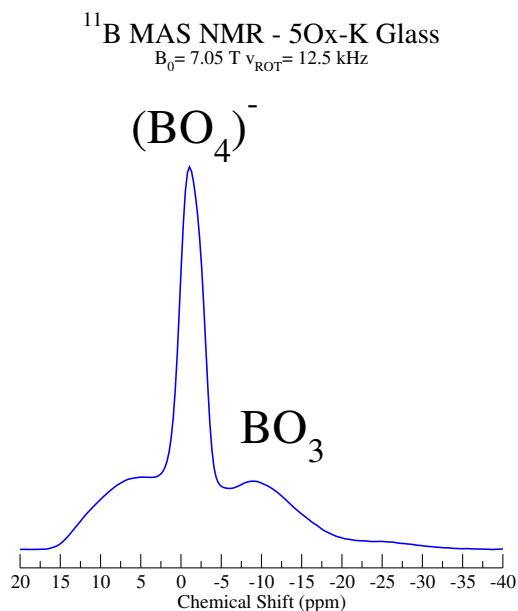
La RMN  $\Rightarrow$  Un outil pour l'*exploration*  
de la structure vitreuse.

**Modélisation , Quantitativité et Interprétation.**

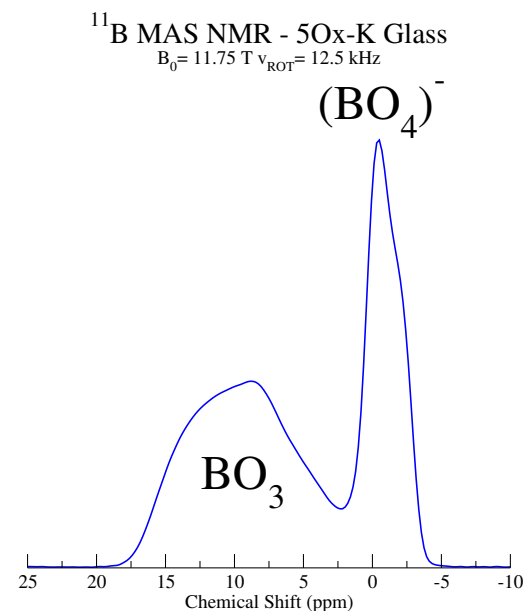
# RMN MAS $^{11}\text{B}$



Magic Angle Spinning NMR



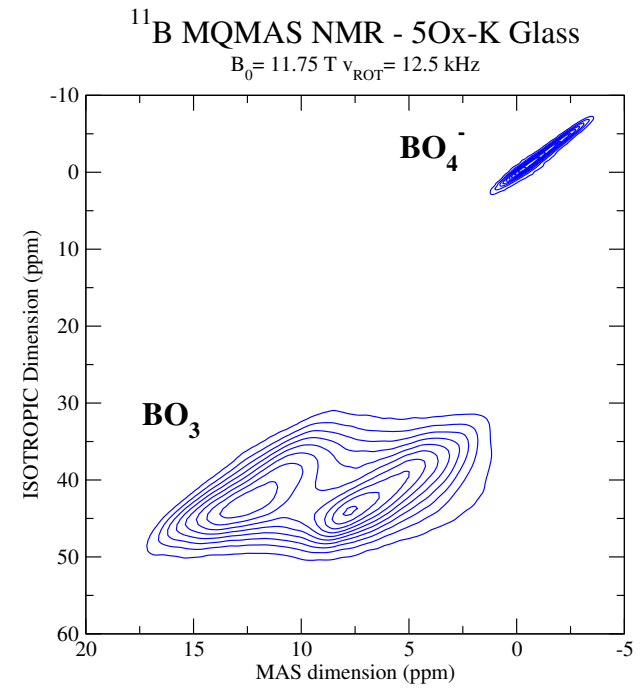
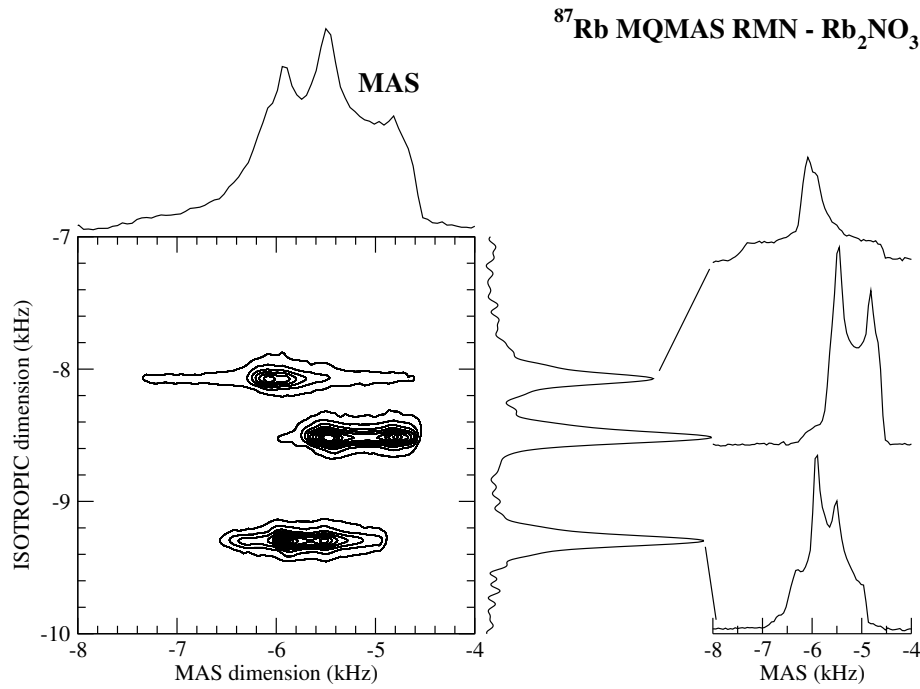
$B_0 = 7.05\text{ T}$



$B_0 = 11.75\text{ T}$

RMN MAS *Haut-Champ* du  $^{11}\text{B}$   
 $\Rightarrow$  Résolution de la spéciation (3/4) du bore.

# RMN MQMAS

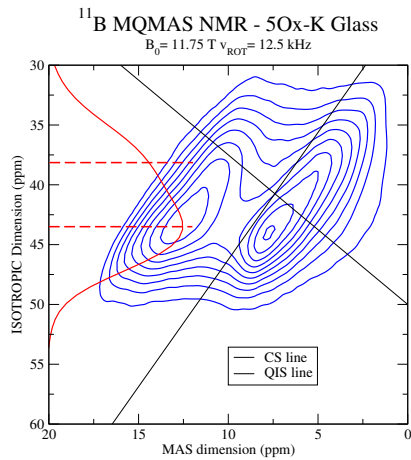


Multiple Quantum MAS NMR

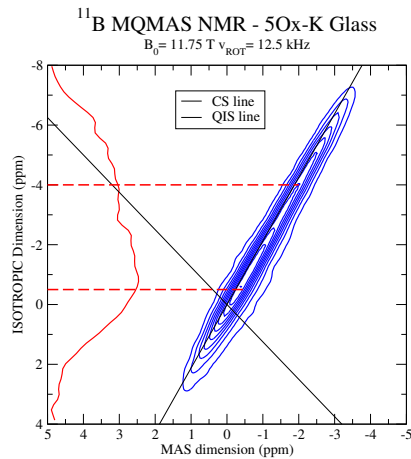
⇒ La *Haute-Résolution* des noyaux quadrupolaires.



# RMN MQMAS $^{11}\text{B}$



$\text{BO}_3$  : 2 sites



$\text{BO}_4^-$  : 2 sites

## $^{11}\text{B}$ MAS NMR Spectrum Deconvolution

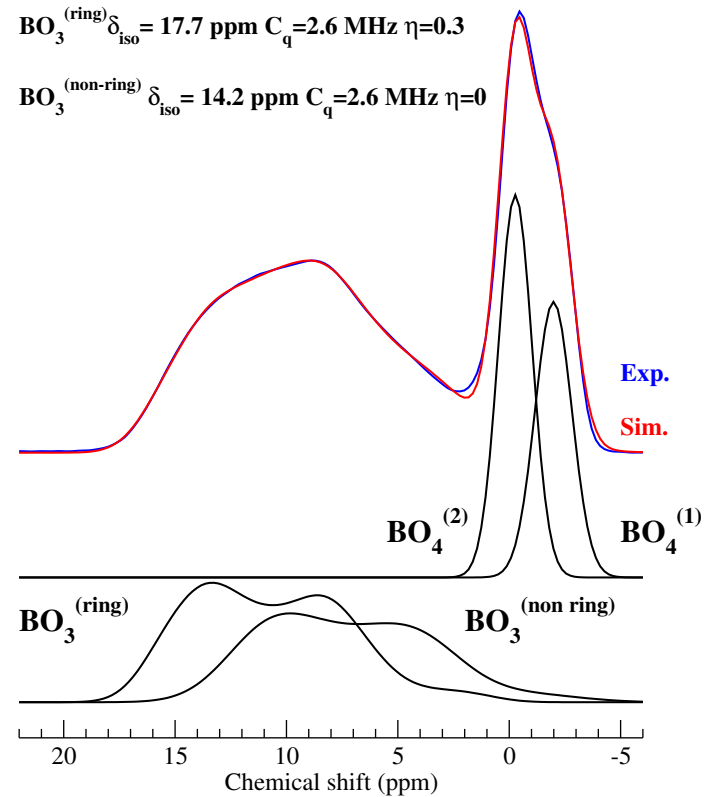
$B_0 = 11.75\text{ T}$   $\nu_{\text{ROT}} = 12.5\text{ kHz}$  - 50x-K Glass

$\text{BO}_4^{(1)} \delta_{\text{iso}} = -1.84\text{ ppm}$  ( Danburite env.  $\text{B}(\text{B},3\text{Si})$  ? )

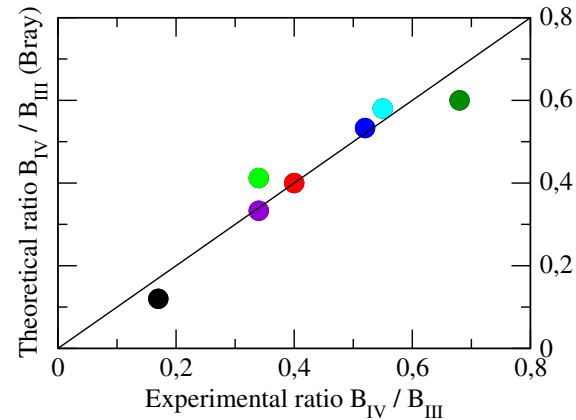
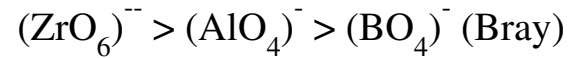
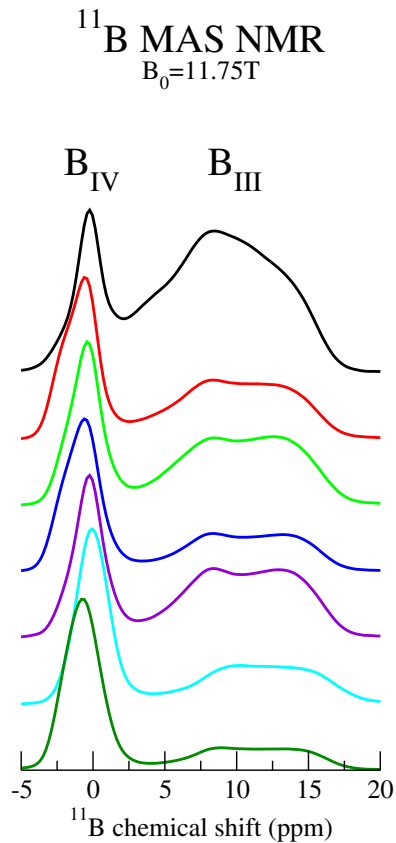
$\text{BO}_4^{(2)} \delta_{\text{iso}} = -0.15\text{ ppm}$  ( Reedmergnerite env.  $\text{B}(\text{4Si})$  ? )

$\text{BO}_3^{(\text{ring})} \delta_{\text{iso}} = 17.7\text{ ppm}$   $C_q = 2.6\text{ MHz}$   $\eta = 0.3$

$\text{BO}_3^{(\text{non-ring})} \delta_{\text{iso}} = 14.2\text{ ppm}$   $C_q = 2.6\text{ MHz}$   $\eta = 0$



# Modèle de structure des borosilicates d'alcalins.



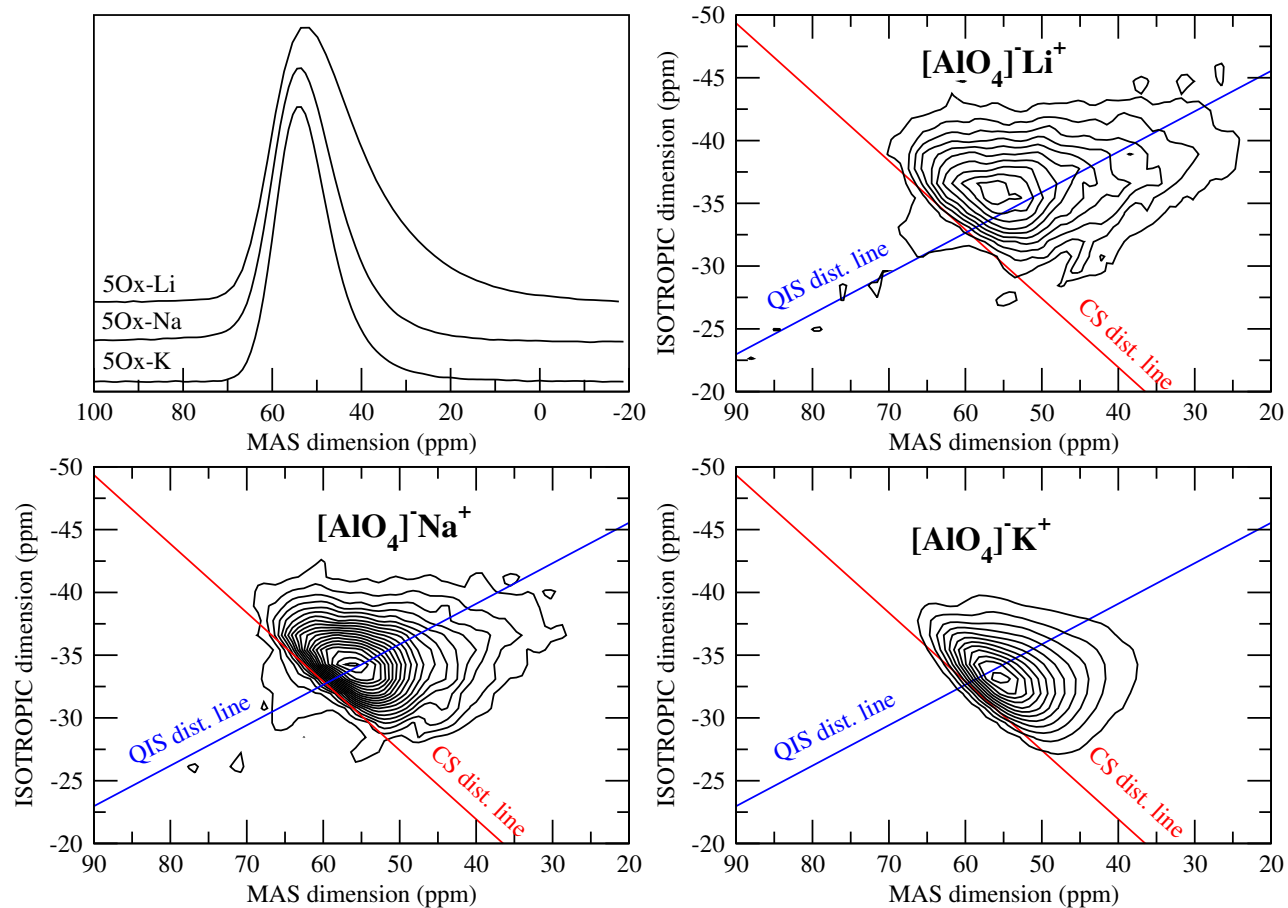
DG2 : 60  $\text{SiO}_2$  - 9  $\text{Na}_2\text{O}$  - 25  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 4  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 2  $\text{ZrO}_2$   
 DG3 : 60  $\text{SiO}_2$  - 14  $\text{Na}_2\text{O}$  - 20  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 4  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 2  $\text{ZrO}_2$   
 DG7 : 50  $\text{SiO}_2$  - 20  $\text{Na}_2\text{O}$  - 17  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 11  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 2  $\text{ZrO}_2$   
 DG10 : 50  $\text{SiO}_2$  - 18  $\text{Na}_2\text{O}$  - 30  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 DG12 : 40  $\text{SiO}_2$  - 20  $\text{Na}_2\text{O}$  - 30  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 5  $\text{ZrO}_2$   
 DG15 : 47  $\text{SiO}_2$  - 35.25  $\text{Na}_2\text{O}$  - 11.75  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 4  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 2  $\text{ZrO}_2$   
 DG17 : 55  $\text{SiO}_2$  - 26.5  $\text{Na}_2\text{O}$  - 12.5  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 4  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 2  $\text{ZrO}_2$

After F. Angeli, PhD, 2000.

Application du modèle de Bray ( $\%B_{IV}$ )

$\Rightarrow$  Compensation préférentielle de  $\text{AlO}_4^-$  et  $\text{ZrO}_6^{2-}$

# Etude de l'environnement de l'aluminium



⇒ Effet du mécanisme de **compensation de charge** de l'aluminium.

⇒ Analyse de la **distribution d'environnement** de l'aluminium.

# Modélisation et Inversion des spectres MQMAS

$$S_{Exp}(\nu_1, \nu_2) = \int dC_Q d\eta_Q d\delta_{iso} \Pi(C_Q, \eta_Q, \delta_{iso}) \\ \times S_{Sim}(\nu_1, \nu_2; C_Q, \eta_Q, \delta_{iso})$$

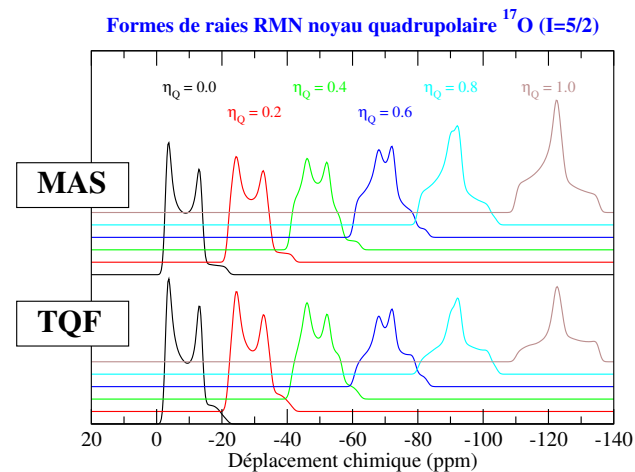
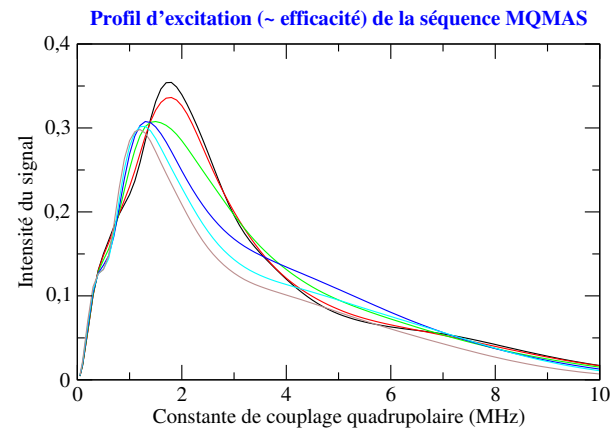
$C_Q$  constante de couplage quadrupolaire (EFG)  
 $\eta_Q$  paramètre d'asymétrie. (EFG)  
 $\delta_{iso}$  déplacement chimique isotrope.

Modélisation  $\Rightarrow$  Expression analytique  $\Pi(C_Q, \eta_Q, \delta_{iso})$  sur une grille  $\Pi_{ijk}$ .

Inversion  $\Rightarrow$  Reconstruction de  $\Pi(C_Q, \eta_Q, \delta_{iso})$  sur une grille  $\Pi_{ijk}$ .

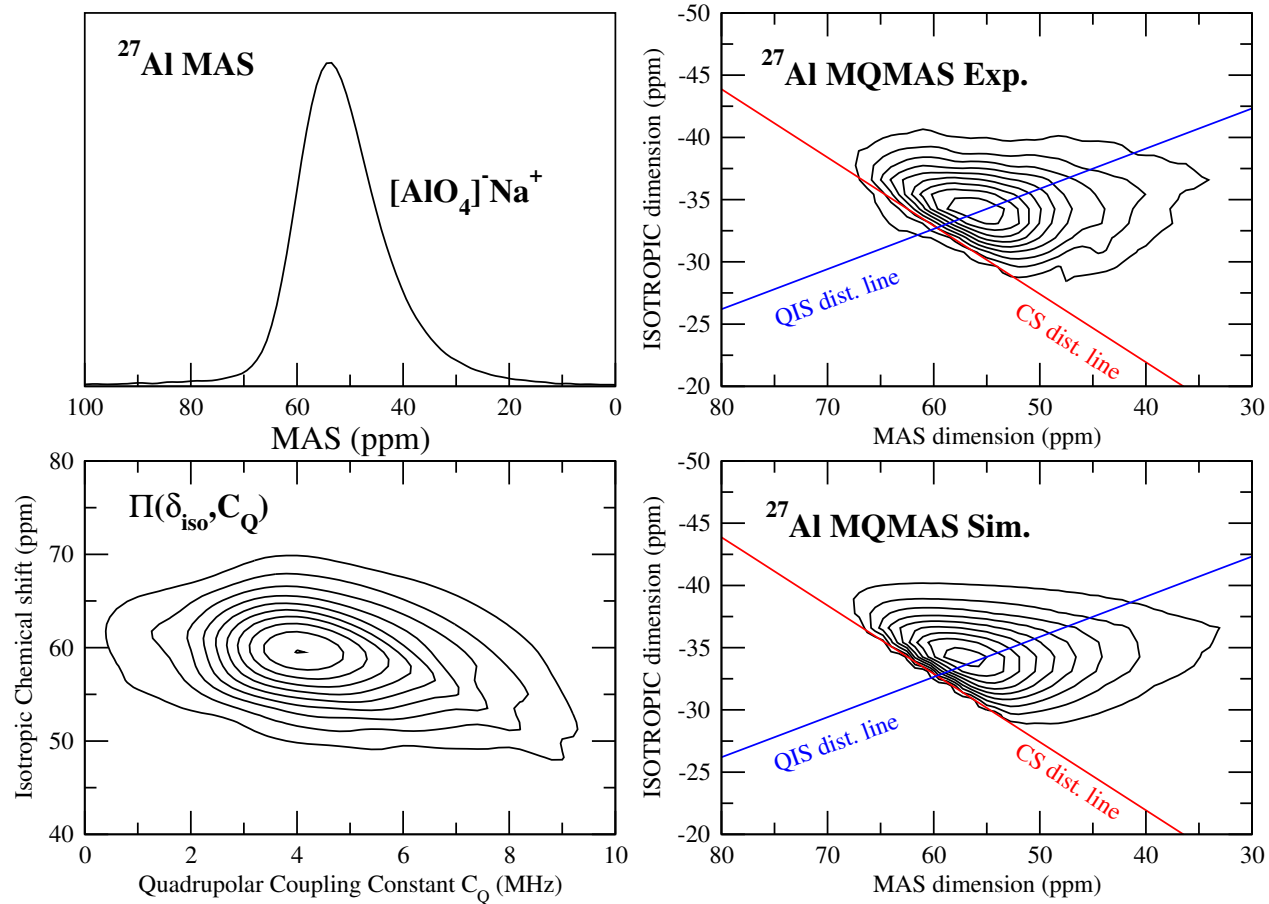
Inversion : problème mal posé  $\Rightarrow$  Résolution  $\text{Min}_{\Pi > 0} \{ \chi^2 + \lambda R(\Pi) \}$   
 $\chi^2$  : fit des données et  $R(\Pi)$  : Distribution *douce*.

# Simulation des spectres MQMAS



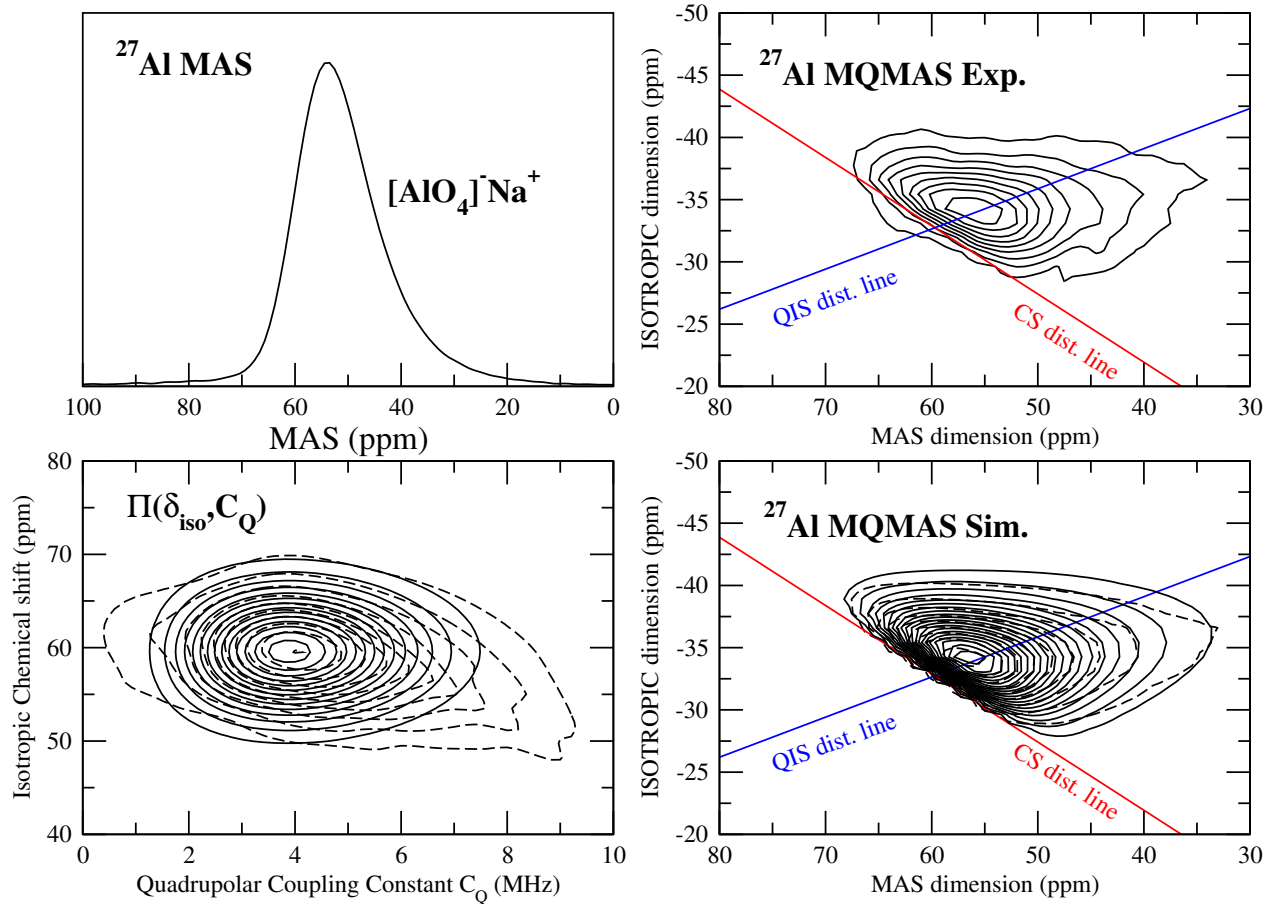
⇒ Implémentation dans une bibliothèque (C++).  
YANSiT : *Yet Another Nmr Simulation Tools*

# Analyse de l'environnement de l'aluminium



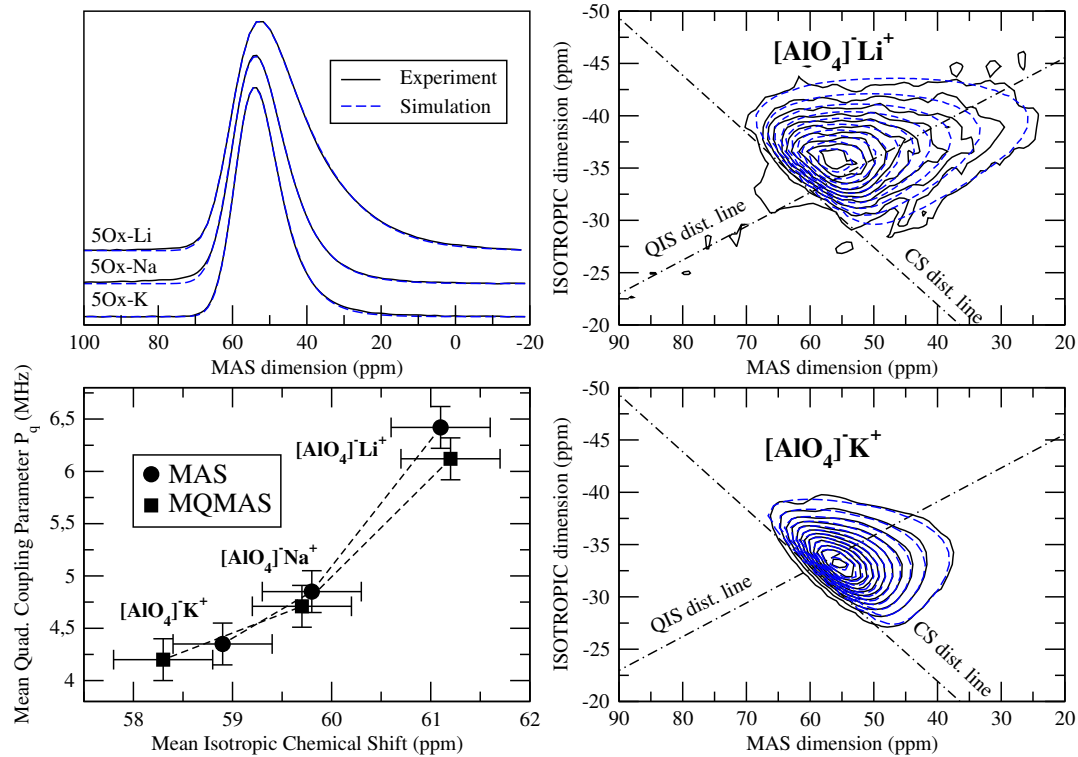
Analyse de la distribution  $\Pi(\delta_{\text{iso}}, C_Q, \eta_Q)$  par méthode d'inversion.

# Analyse de l'environnement de l'aluminium



Expression Analytique de la distribution  $\Pi(\delta_{iso}, C_Q, \eta_Q)$ .  
 Distribution de Czjzek (Gaussian Isotropic Model).

# Analyse de l'environnement de l'aluminium



Méthodes efficaces d'extraction des paramètres RMN

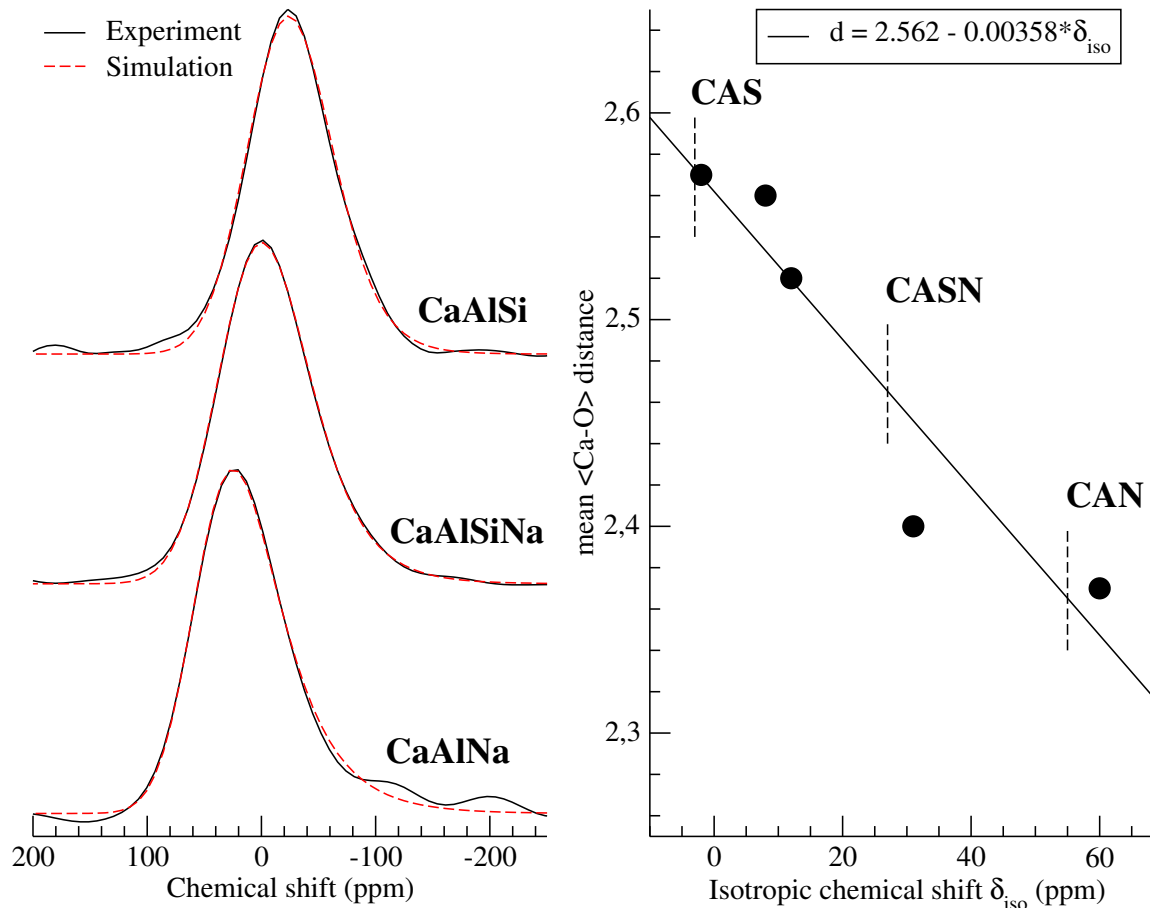
Variation des paramètres RMN :

⇒ Mécanisme de compensation de l'Aluminium.

MAS / MQMAS : données consistantes ⇒ Fit des spectres MAS.



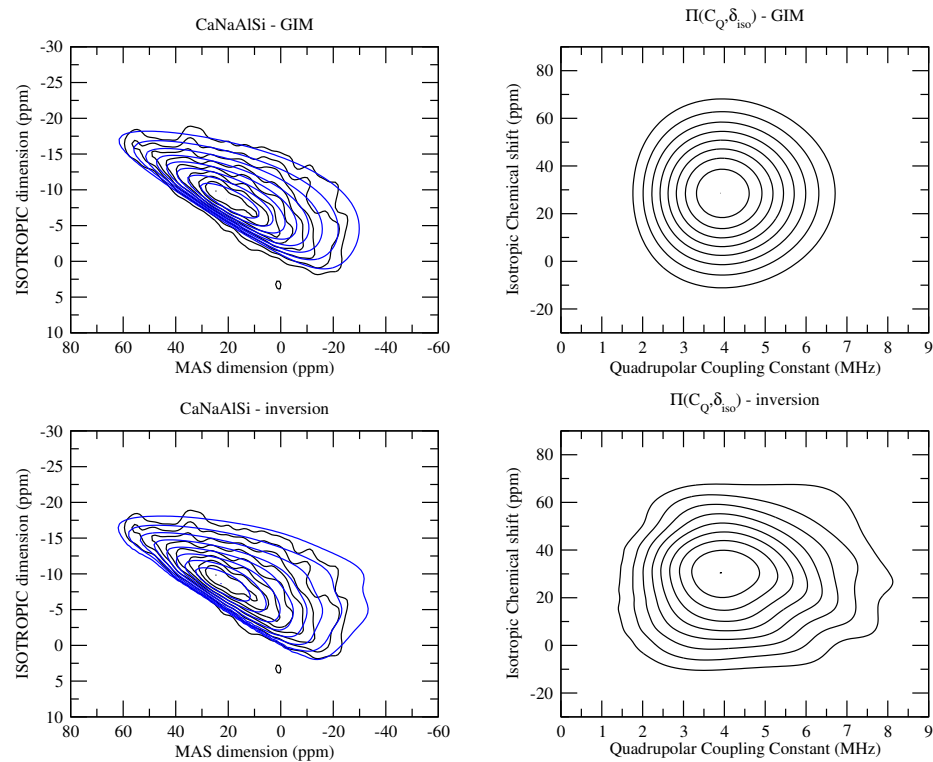
# Analyse de l'environnement du calcium



⇒ Modèle GIM applicable aux alcalins / alcalino-terreux.

⇒ Analyse des relations RMN / Structure.

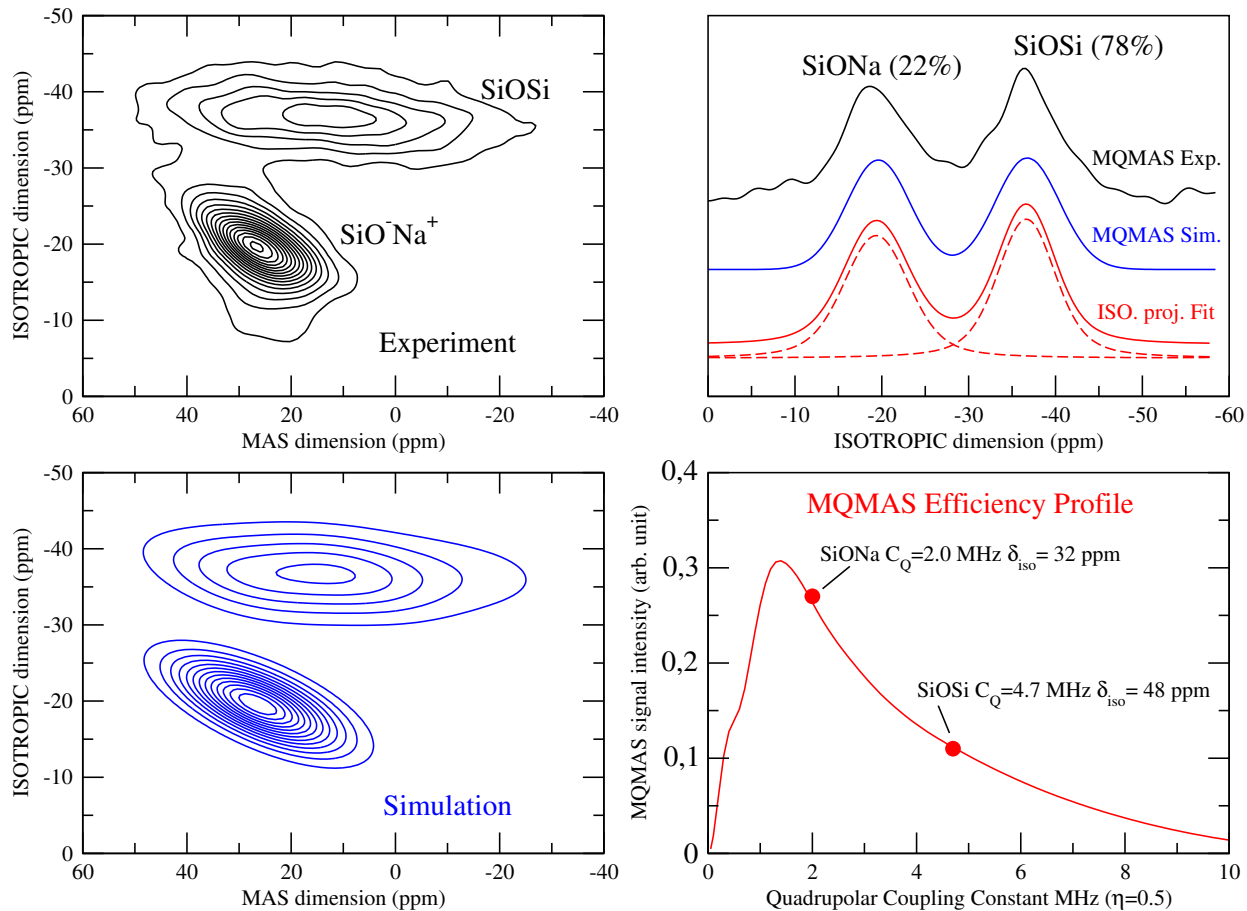
# Analyse de l'environnement du calcium



MQMAS  $\Rightarrow$  Très Haut Champ nécessaire (750 MHz).  
 $60\text{SiO}_2-10\text{Na}_2\text{O}-20\text{CaO}-10\text{Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow$  1 seul environnement Ca.

Coll. P. Florian D. Massiot, CRMHT

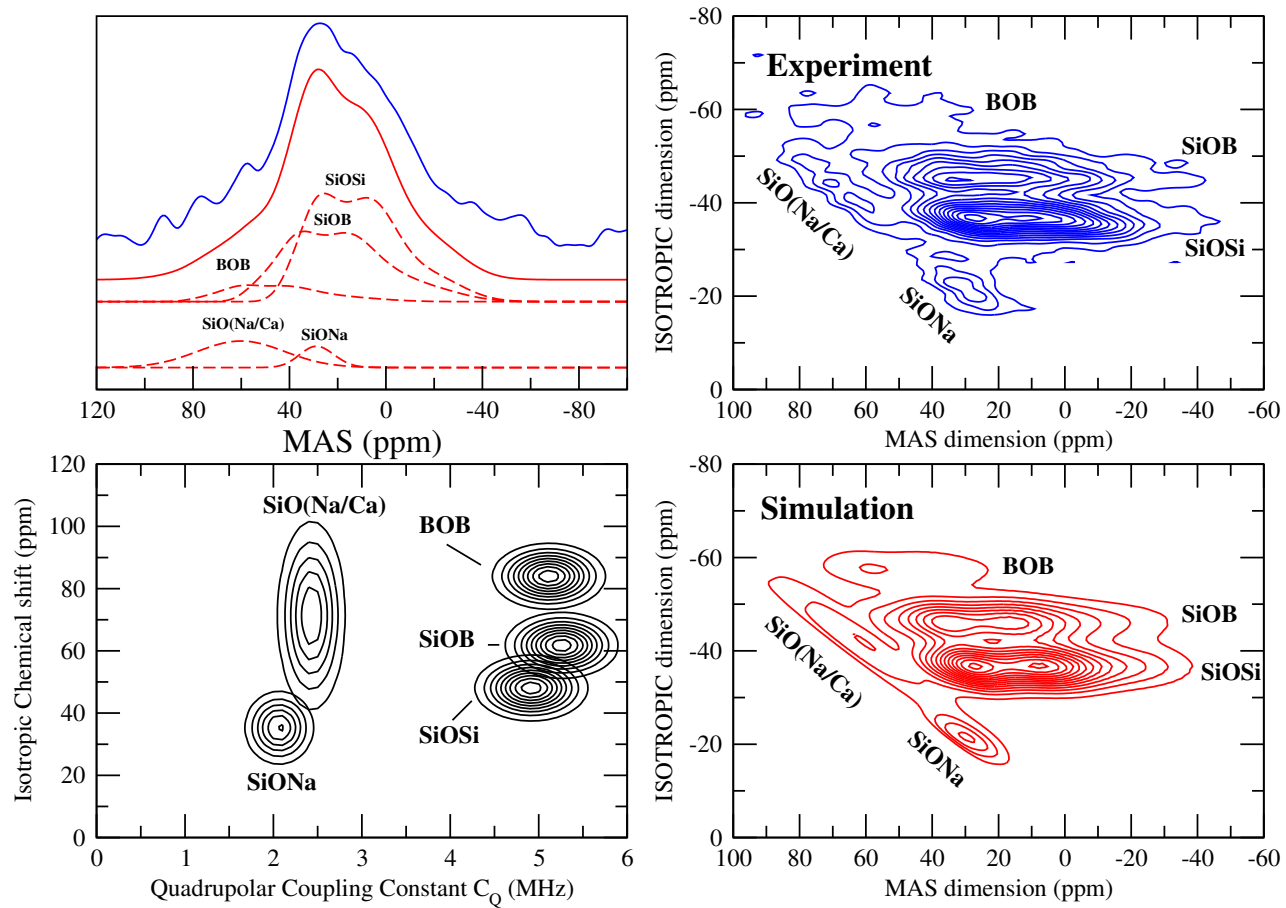
# Le réseau vitreux : Quantification $^{17}\text{O}$



⇒ MQMAS  $^{17}\text{O}$ : **essentiel** pour l'analyse de verre complexe.

⇒ Pas d'outils d'analyse quantitative existant.

# Réseau vitreux : RMN MQMAS $^{17}\text{O}$



⇒ Analyse quantitative de verre complexes.

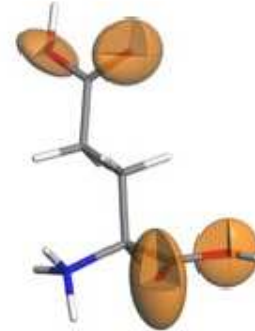
# Un nouvel outil : GIPAW

## GIPAW

### A solid state theory of Magnetic Resonance

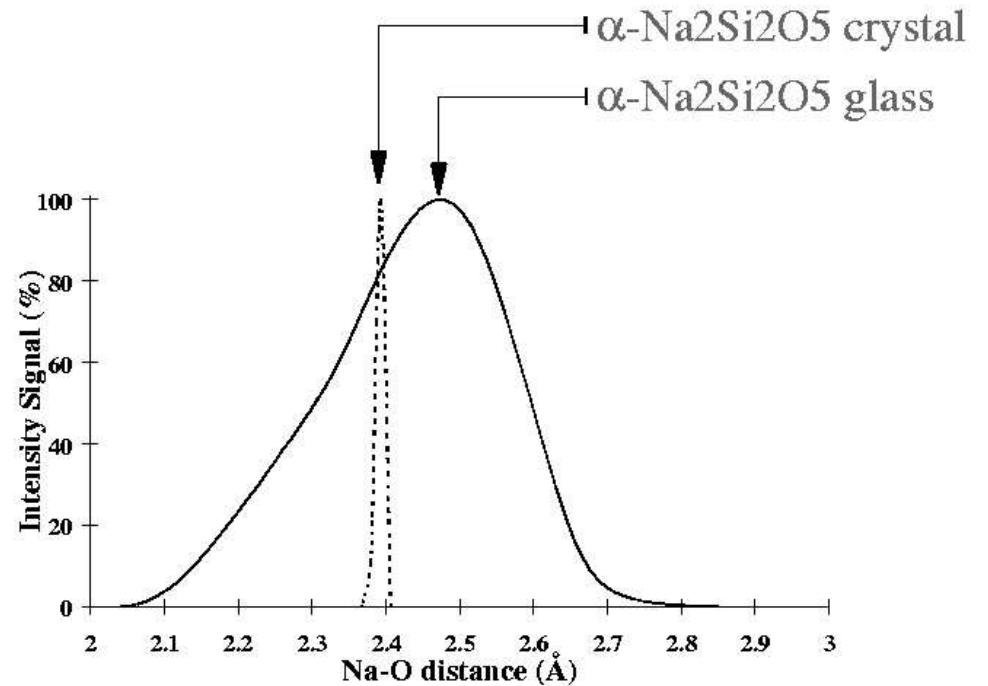
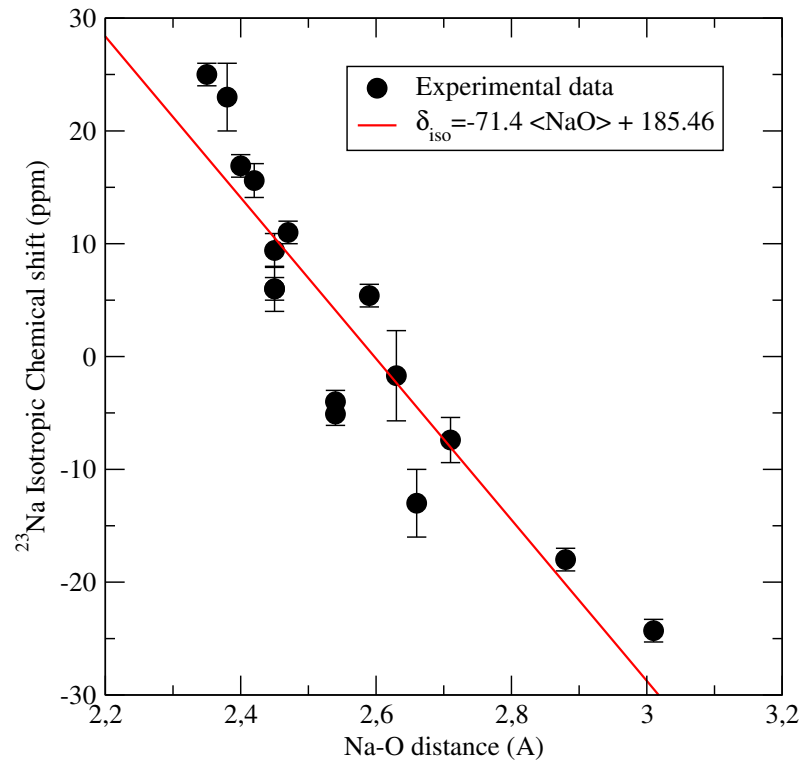
- [Home](#)
- [Theory](#)
- [Publications](#)
- Codes:
  - [PWSCF](#)
  - [CASTEP](#)
- [Links](#)

GIPAW (Gauge Including Projector Augmented Waves) is a DFT based method to calculate magnetic resonance properties, exploiting the full translational symmetry of crystals. The use of pseudopotentials and plane waves provides an excellent balance of speed and accuracy.



⇒ Vers la RMN premiers principes [des verres](#)

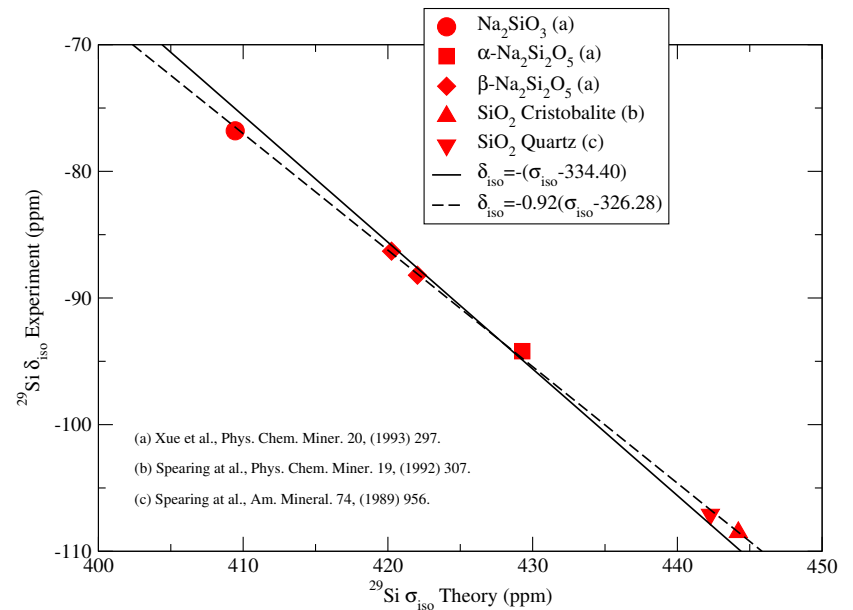
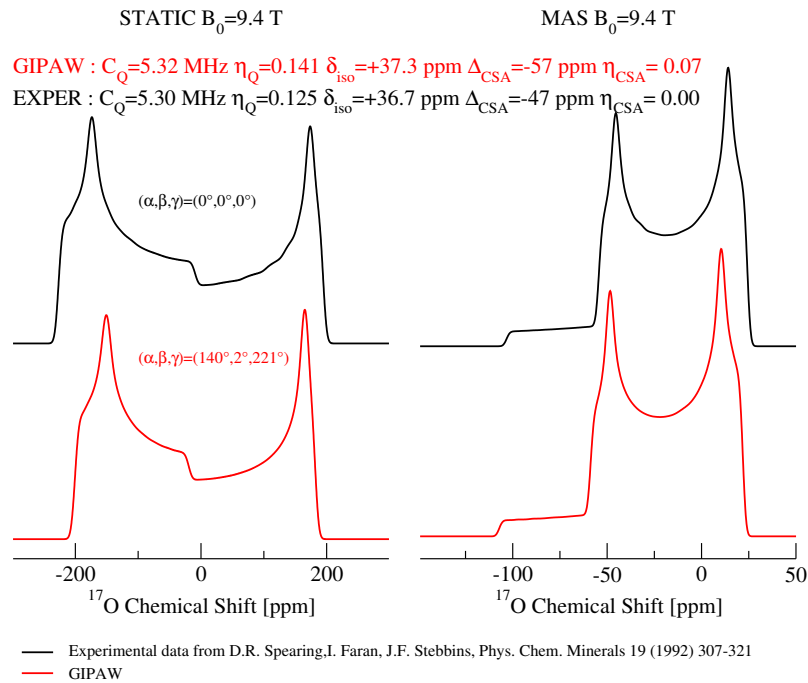
# Relations Structure / RMN.



⇒ Extraction de distributions de paramètres structuraux.

Besoin d'outils **quantitatifs** d'analyse des relations RMN/structure.

# La méthode GIPAW : un exemple



La cristobalite  $\text{SiO}_2$

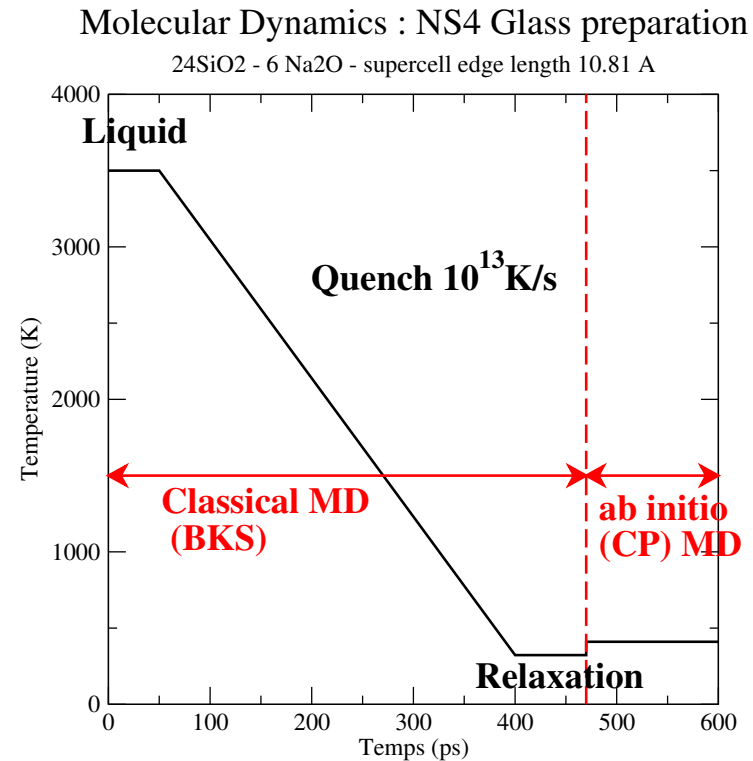
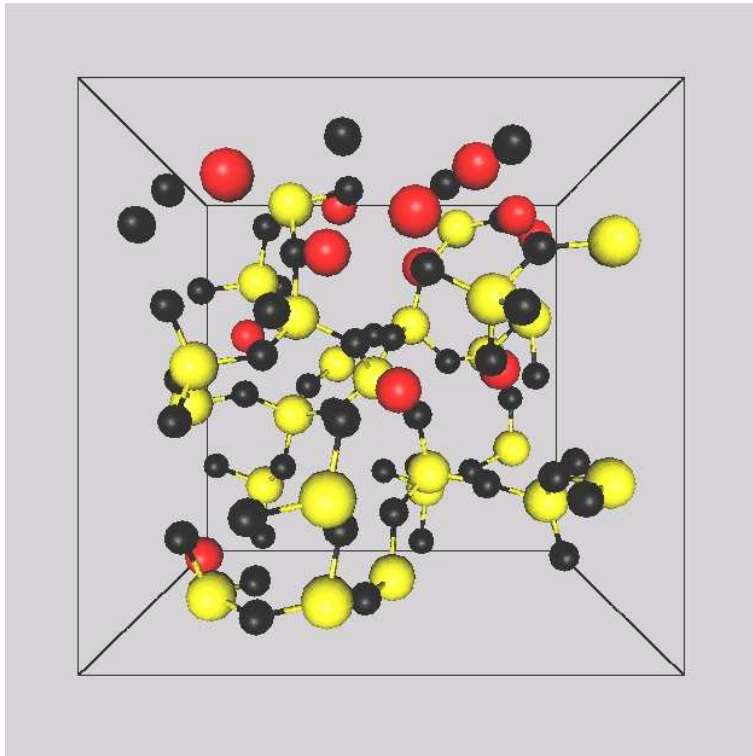
$$\text{GIPAW} \Rightarrow \left| \delta_{iso}^{exp} - \delta_{iso}^{th} \right| < 2 \text{ ppm.}$$

GIPAW  $\Rightarrow$  Une méthode précise

Coll. F. Mauri, M. Profeta (PhD) Jussieu

# Le verre tétrasilicate de sodium $4\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (NS4)

⇒ Couplage DM / RMN Premiers Principes

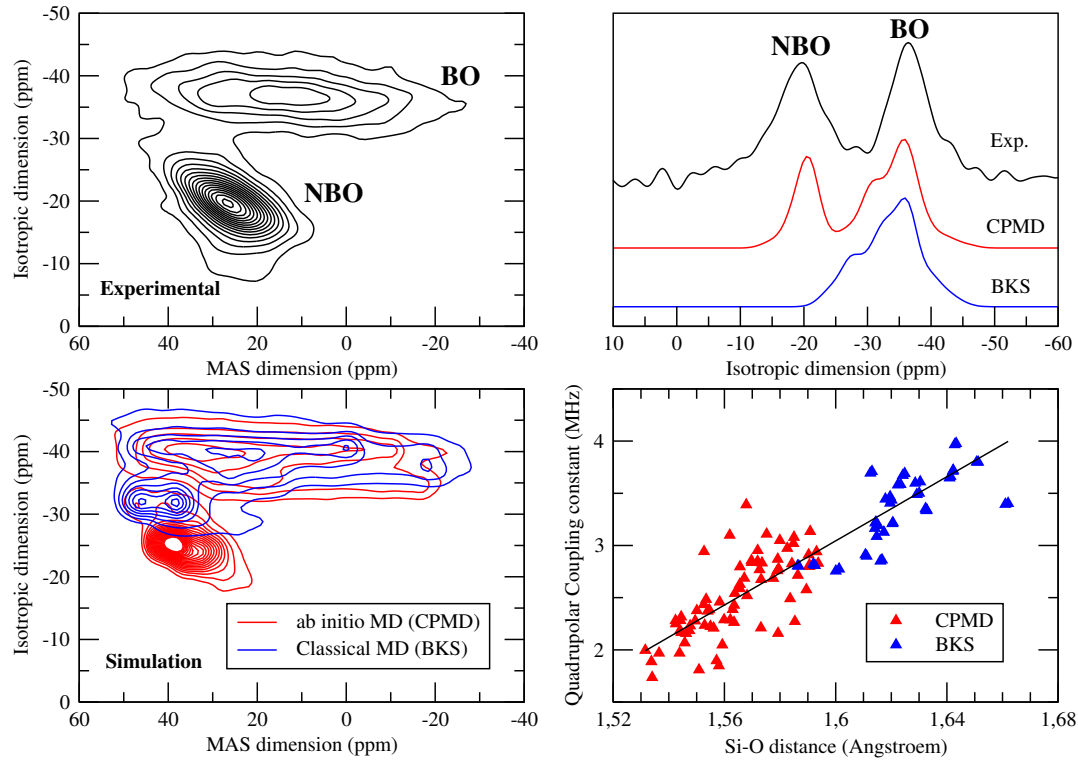


Modélisation par DM mixte classique / ab initio.

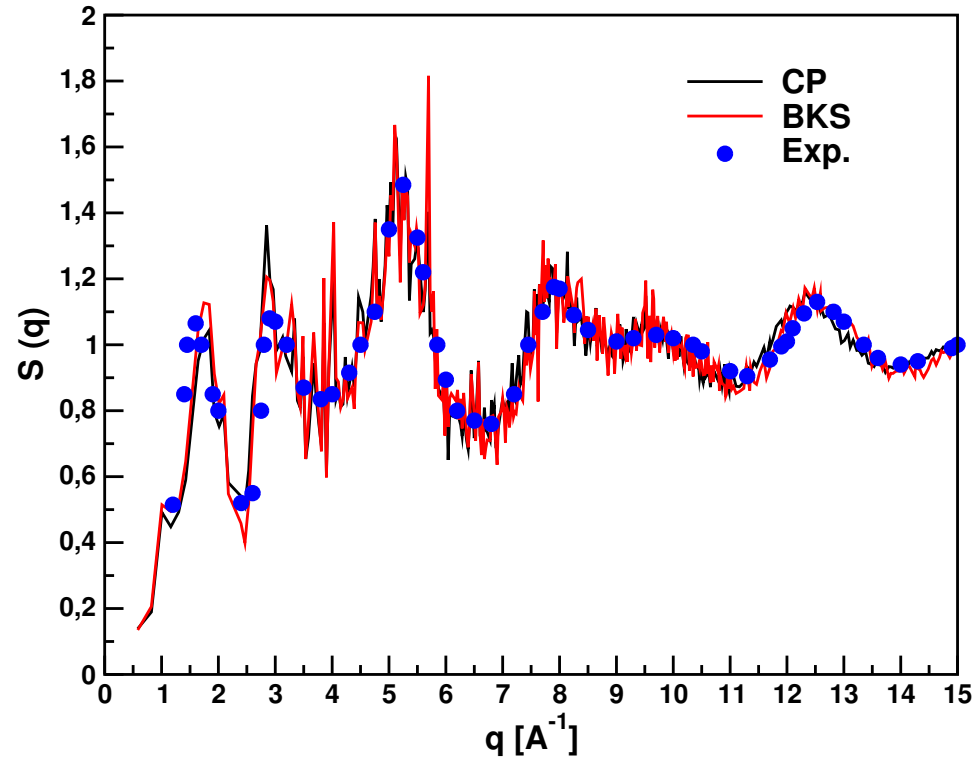
Coll. S. Ispas, Montpellier; F. Mauri, Jussieu.



# NS4 $^{17}\text{O}$ : comparaison GIPAW / Expérience.

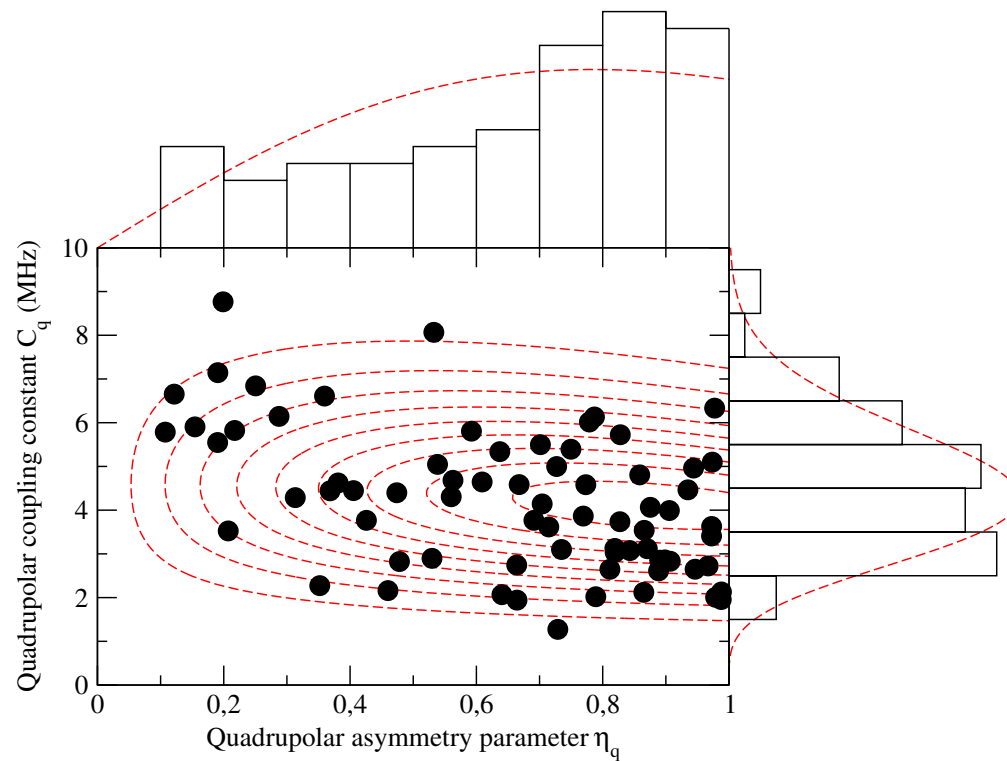


# NS4 : DM Classique / ab initio



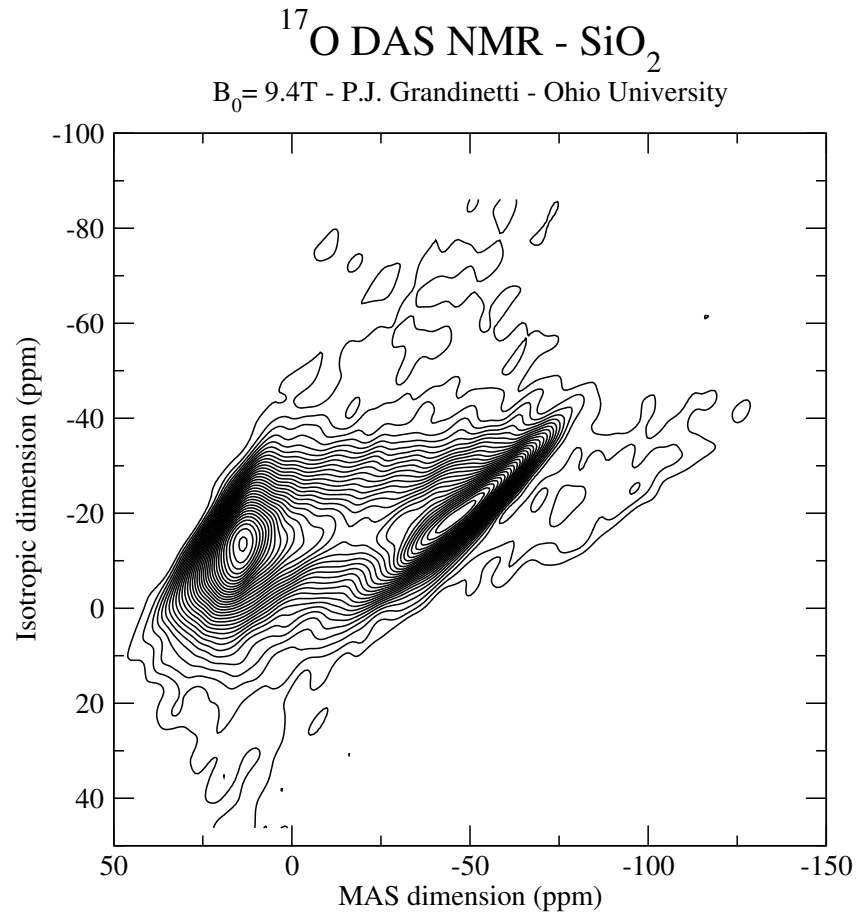
⇒ Meilleure sensibilité de la RMN à la structure

# NS4 $^{23}\text{Na}$ : Analyse des distributions.



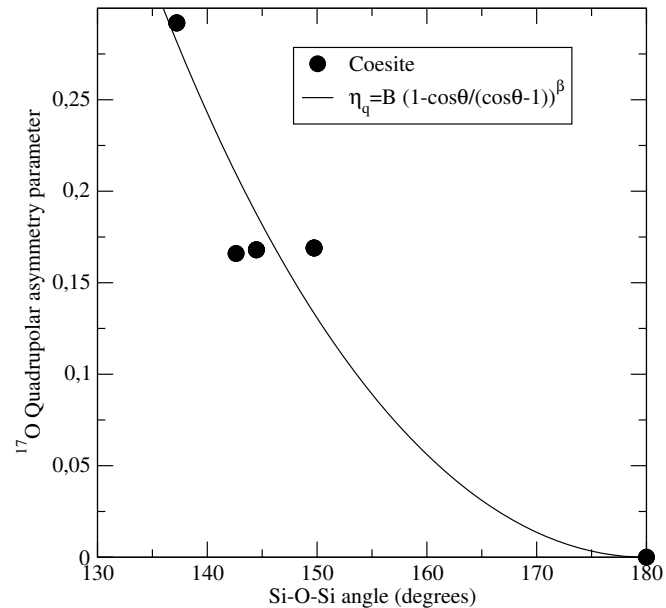
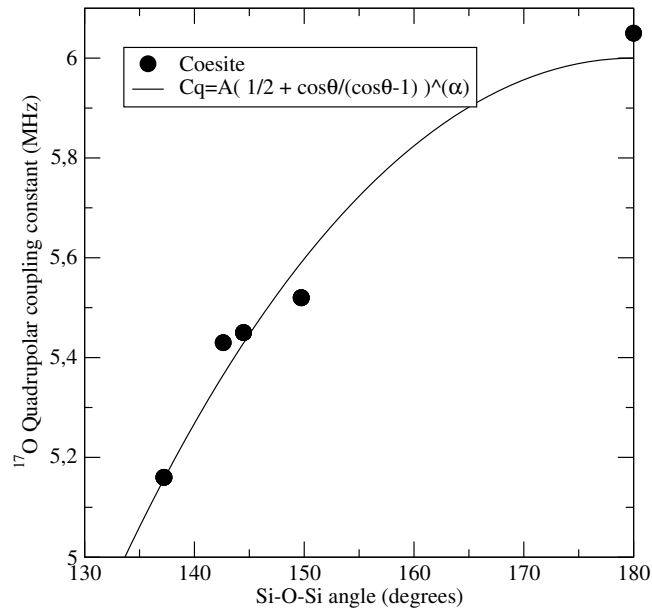
$$f(C_Q, \eta)(GIM) = \frac{C_Q^4 \eta}{\sqrt{2\pi}\sigma^5} \exp \left\{ -\frac{C_Q^2}{2\sigma^2} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \right\} \Rightarrow \sqrt{\langle C_Q^2 \rangle} = 4.8\text{MHz} \quad (1)$$

# Le système $\text{SiO}_2$ .



# Interprétation structurale des paramètres $^{17}\text{O}$

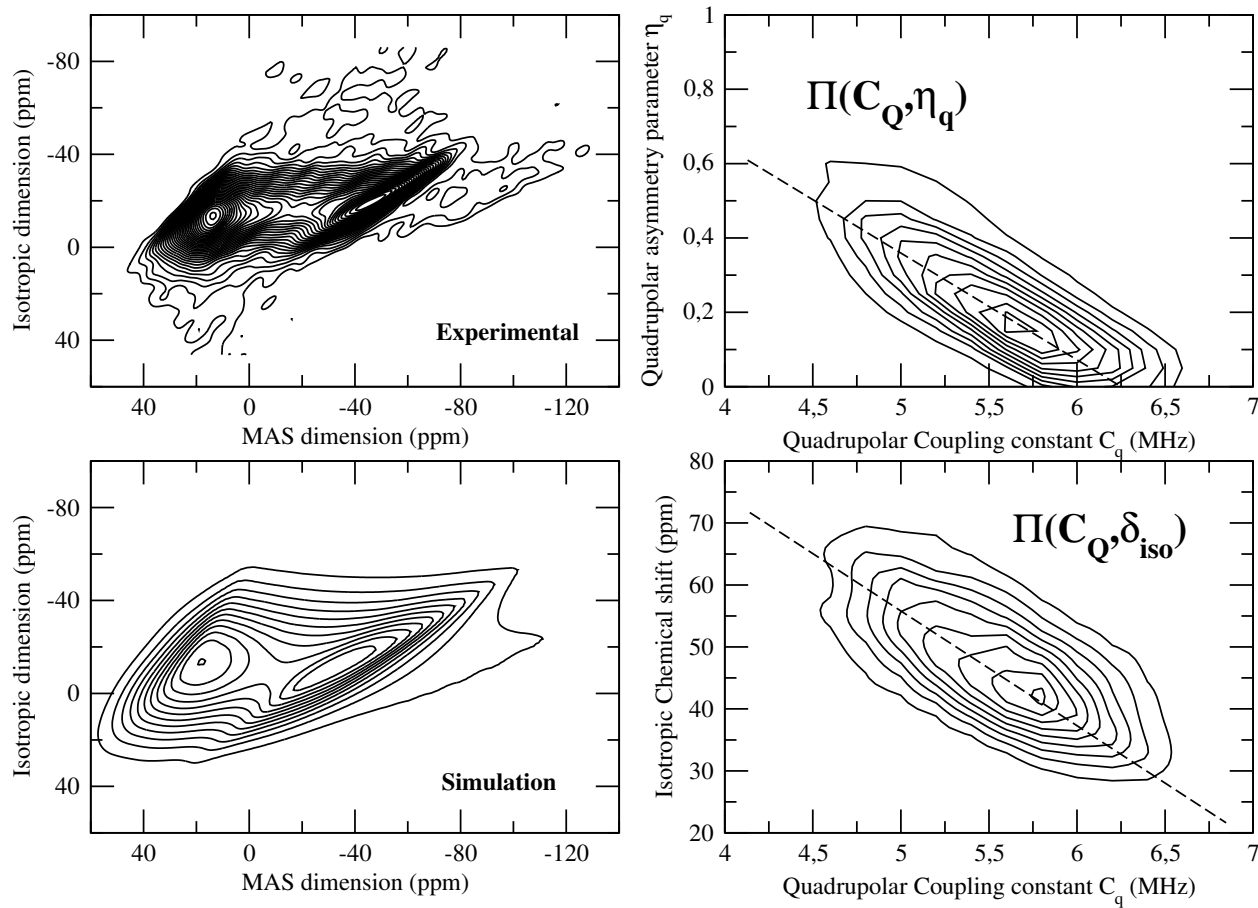
Données cristallines de référence.



⇒ Gammes de paramètres structuraux des systèmes cristallins limités par rapport aux verres.

⇒ Transférabilité cristallin → amorphe ?

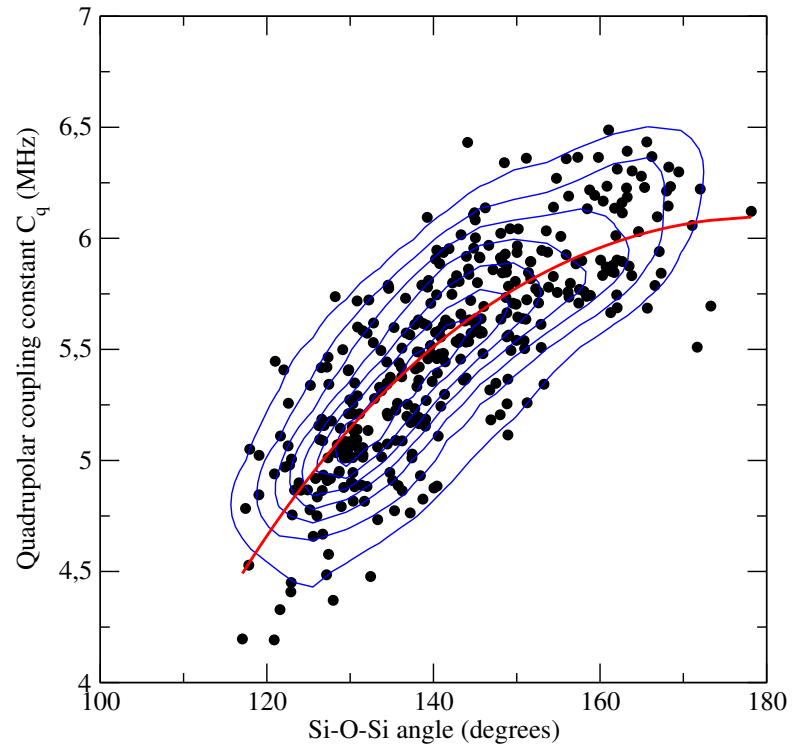
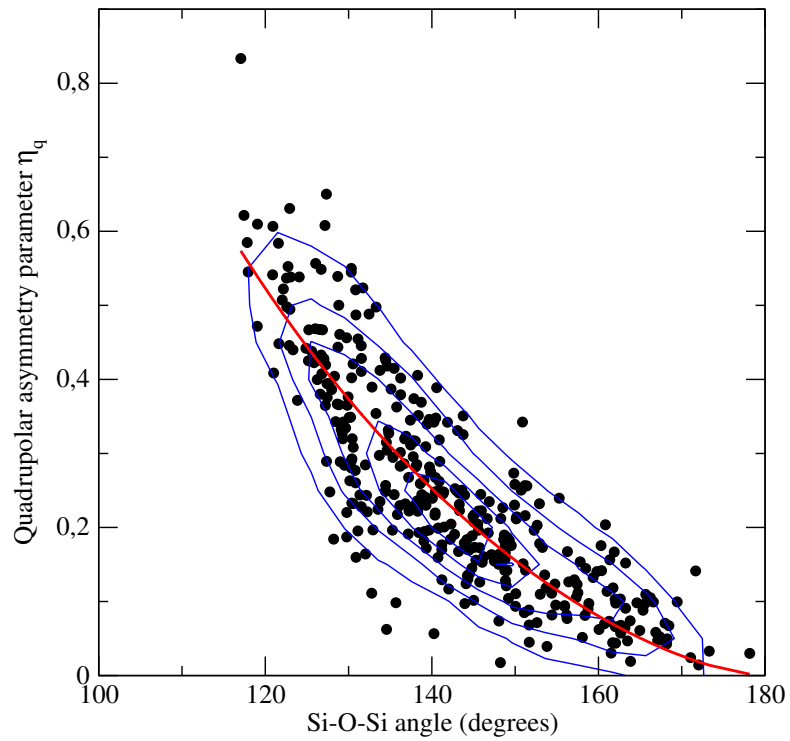
# SiO<sub>2</sub> : analyse multivariée.



⇒ Effet de distribution fortement corrélée

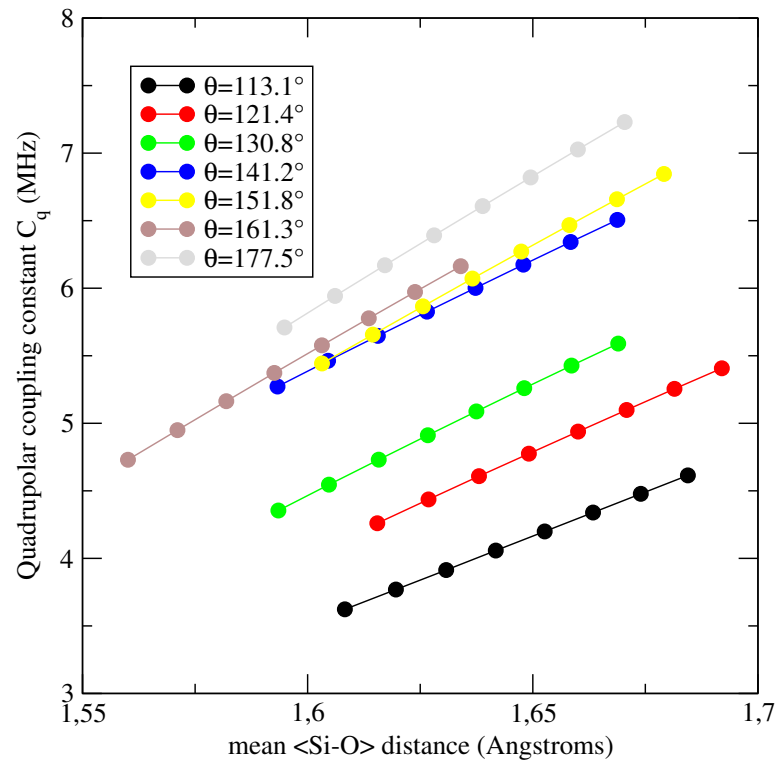
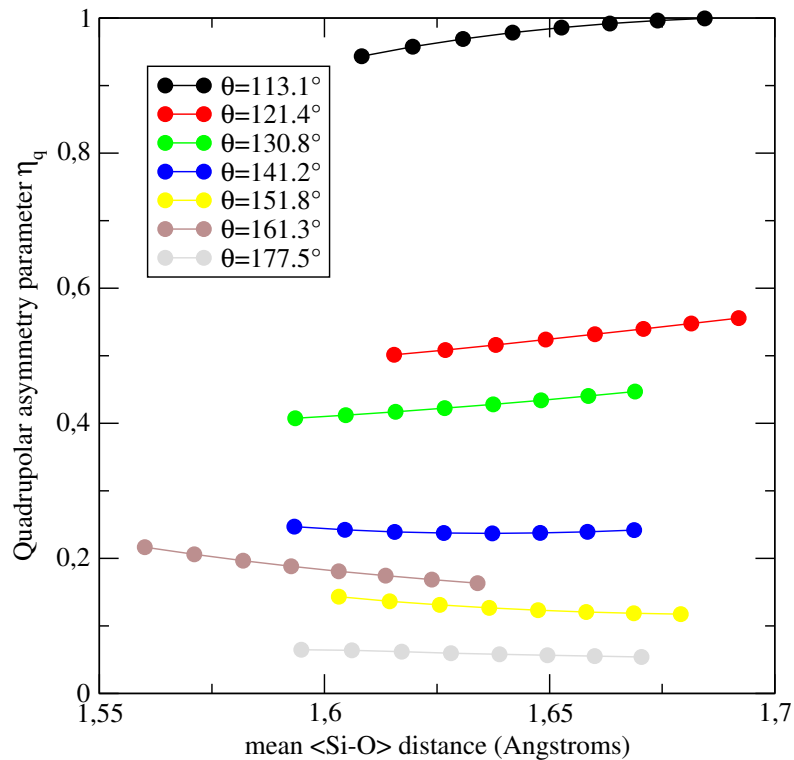
Coll. F. Mauri, Jussieu; P. Kroll, Aachen

# Analyses à une variable - (Si-O-Si) - $^{17}\text{O}$ RMN



$$\eta_q = B \left( \frac{1}{2} - \frac{\cos \theta}{\cos \theta - 1} \right)^\beta \quad C_q = A \left( \frac{1}{2} + \frac{\cos \theta}{\cos \theta - 1} \right)^\alpha$$

# Analyses à deux variables : (Si-O-Si, Si-O)



Compression isotrope des échantillons

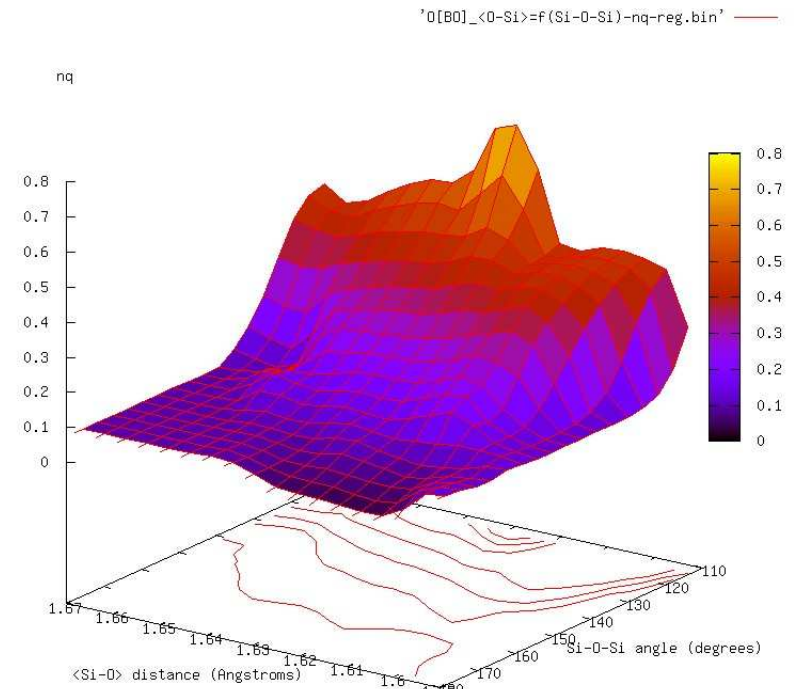
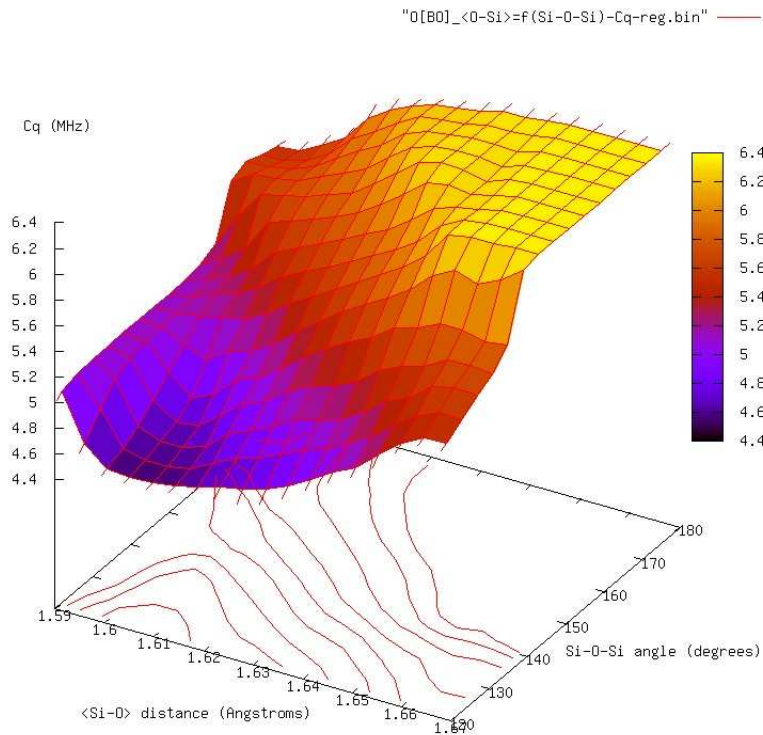
⇒ variation de Si-O en maintenant Si-O-Si constant.

$$\eta_q \approx \eta_q(\theta) \ \& \ C_q = C_q(\theta, r) = A \left( \frac{1}{2} + \frac{\cos \theta}{\cos \theta - 1} \right)^\alpha + C(r - r_0)$$

Ref: T.M. Clark, P.J. Grandinetti et al., Phys. Rev. B 70, (2004) 064202



# SiO<sub>2</sub> :analyse multivariée non paramétrique.



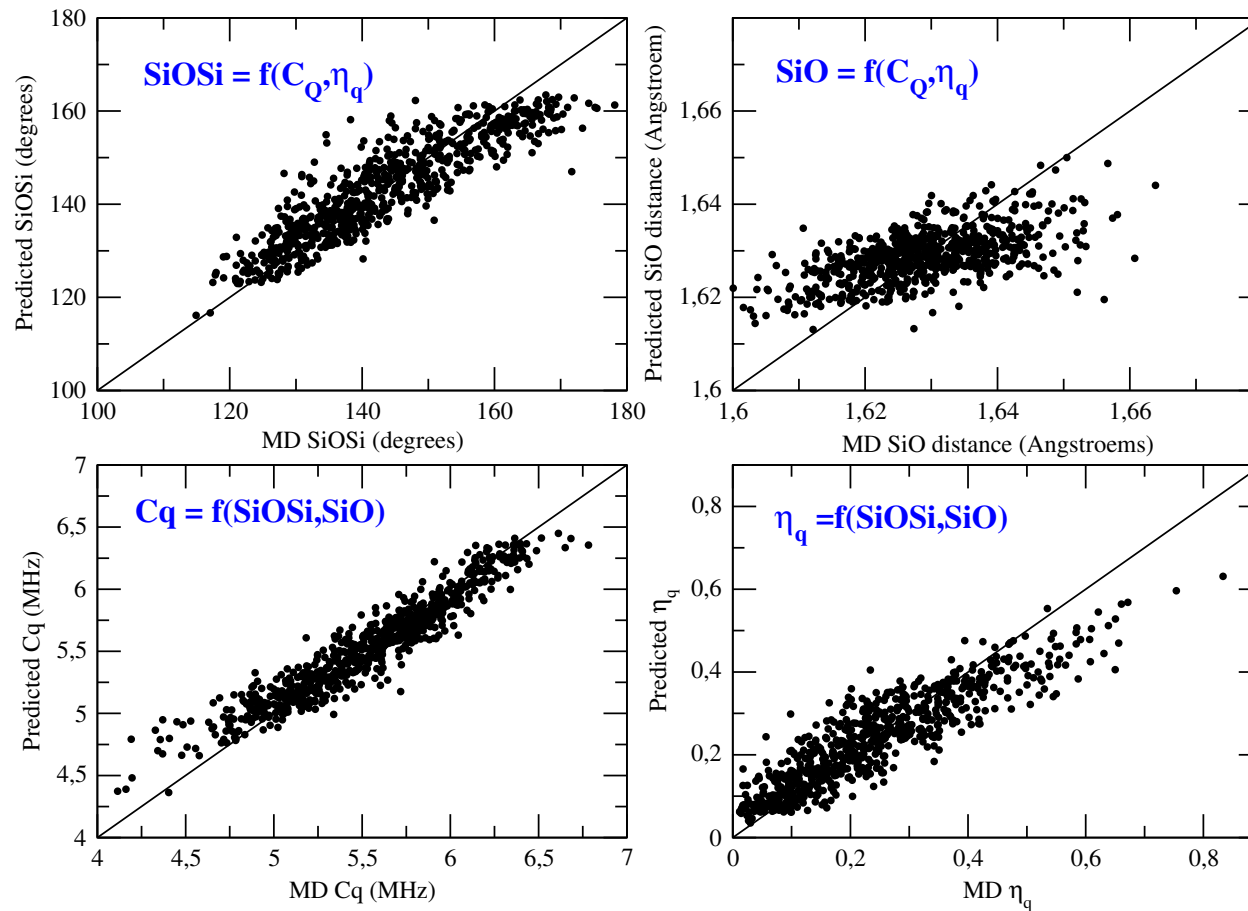
$$C_Q(\theta, r)$$

$$\eta_Q(\theta, r)$$

Utilisation de méthodes d'analyses avancées des relations

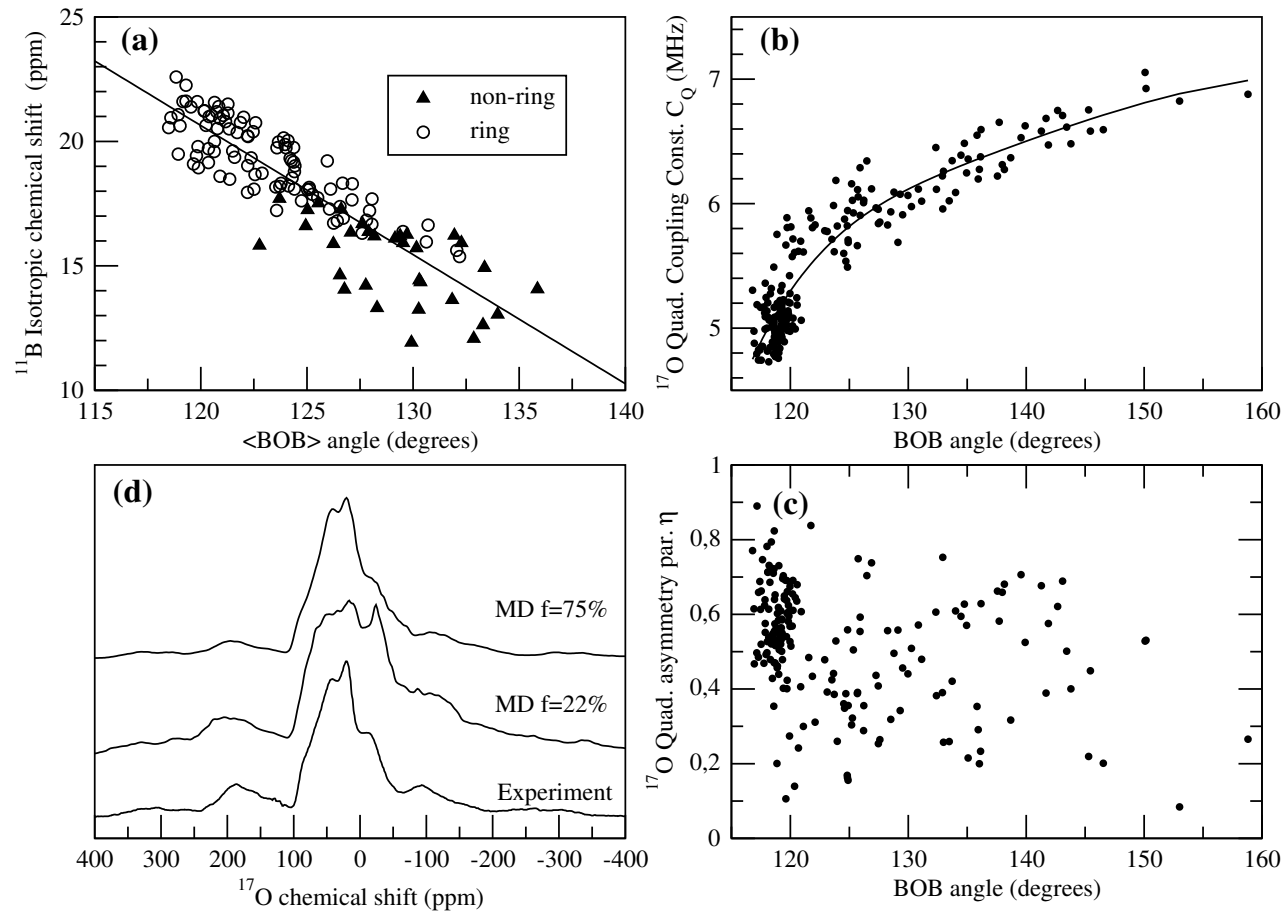
RMN=f(structure).

# SiO<sub>2</sub> : analyse multivariée non paramétrique.



Utilisation de méthodes d'analyses avancées des relations  
RMN=f(structure).

# B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : un autre exemple



Extension à d'autres compositions. Coll. G. Ferlat, F. Mauri, A. Seitsonen, Jussieu.

# Perspectives

RMN + Dynamique Moléculaire + GIPAW

⇒ Un nouvel outil pour sonder la structure du verre

⇒ Modélisation des spectres RMN de verres.

⇒ Compréhension fine des relations  $\text{RMN} = f(\text{structure})$ .

⇒ Obtention de distribution de paramètres structuraux.

⇒ Correction de structure de verre

⇒ *NMR driven Reverse Monte Carlo.*

⇒ Modélisation d'expériences plus complexes ( $^{17}\text{O}$ - $^{29}\text{Si}$ )

ANR HR-HC-RMNSOLIDE, Post-Doc L. Truflandier

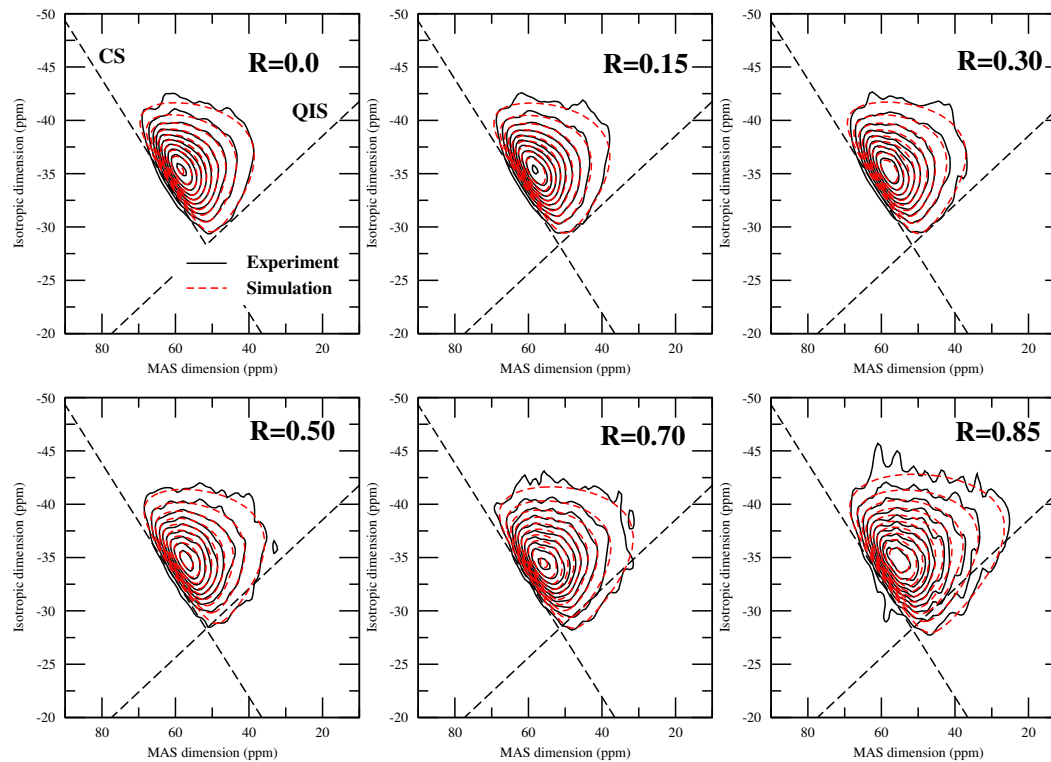
Etude des matériaux du nucléaire.

Compréhension de la structure à l'échelle atomique.

Altération de la structure  
sous irradiation et lixiviation.

**Composition complexe : synergies entre les éléments.**

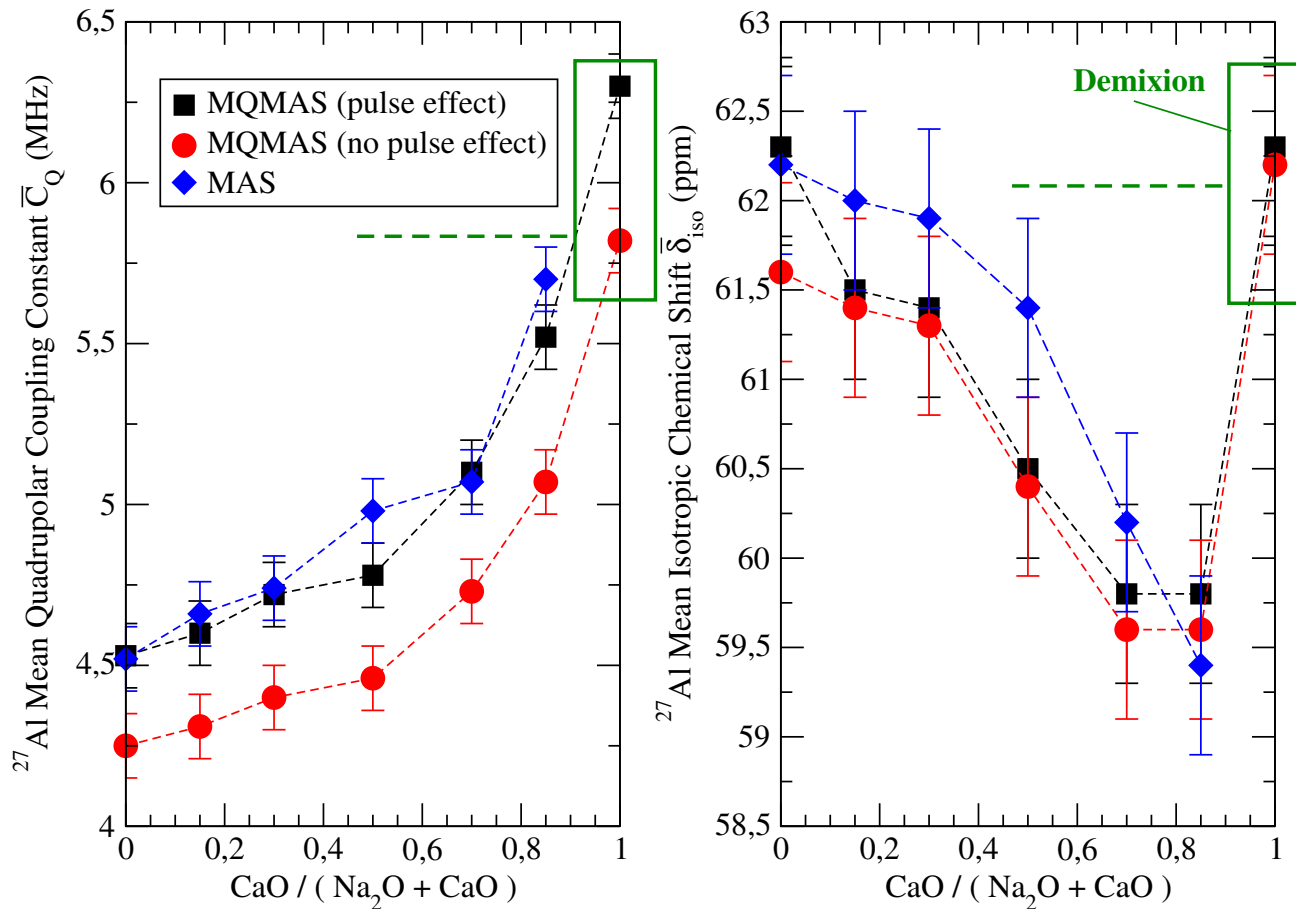
# Analyse d'un verre complexe.



Analyse d'une composition complexe à sept oxydes.  $R = \text{NaO} / (\text{NaO} + \text{CaO})$   
⇒ Effet d'interaction Na/Ca sur la compensation de charge de l'aluminium

Coll. A. Quintas(PhD), D. Caurant, O. Majérus (ENSCP).

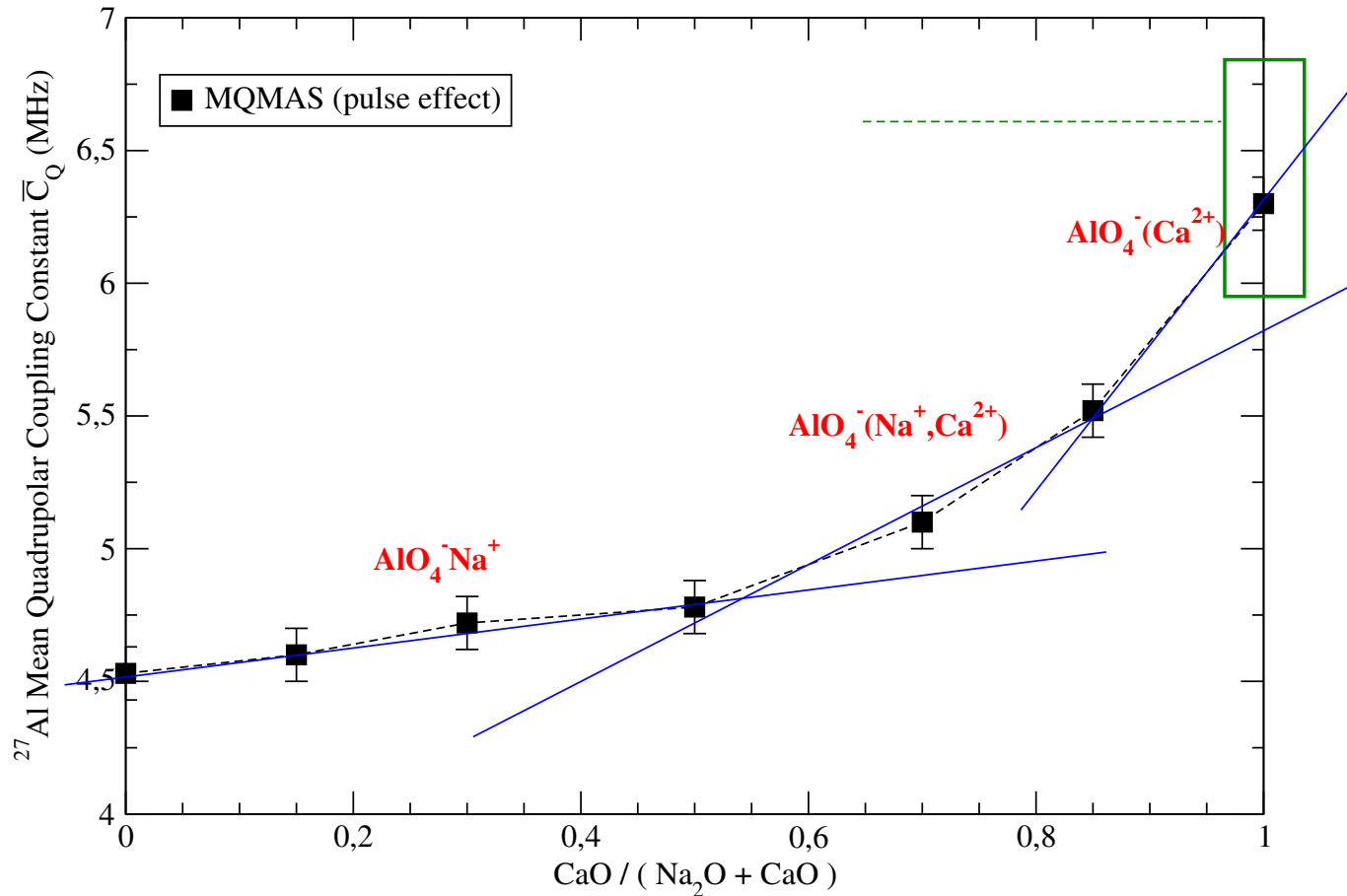
# Analyse d'un verre complexe.



Analyse quantitative MQMAS  $\Rightarrow$  Cohérence MAS / MQMAS

Coll. A. Quintas(PhD), D. Caurant, O. Majérus (ENSCP).

# Analyse d'un verre complexe.

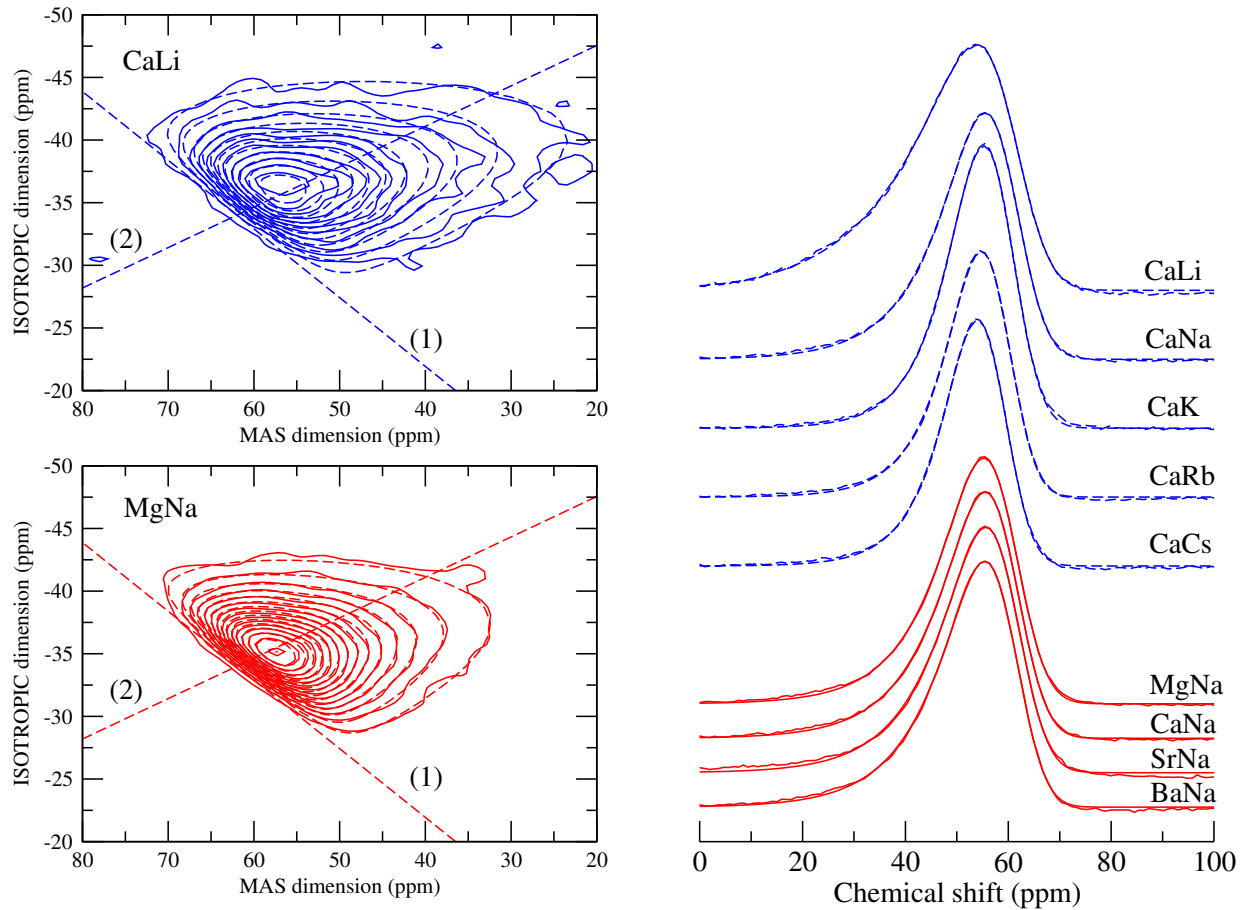


Trois régimes

Coll. A. Quintas(PhD), D. Caurant, O. Majérus (ENSCP).



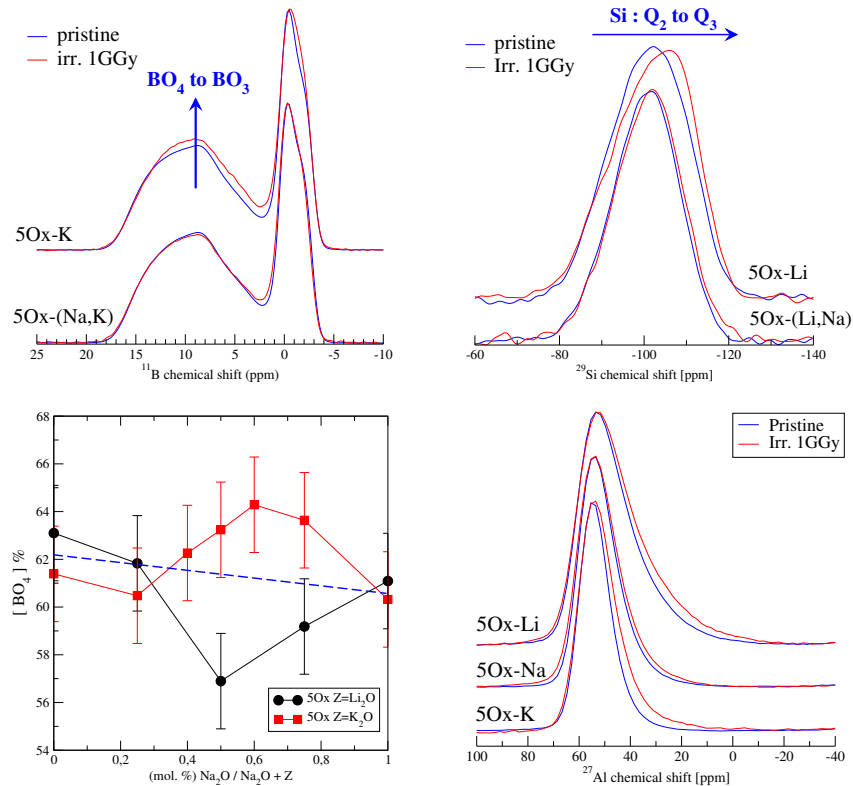
# Analyse d'un verre complexe.



Mise en évidence de la compensation préférentielle par Na pour  $R=0.3$

Coll. A. Quintas(PhD), D. Caurant, O. Majérus (ENSCP).

# Effet Alcalin mixte / Irradiation $\beta$



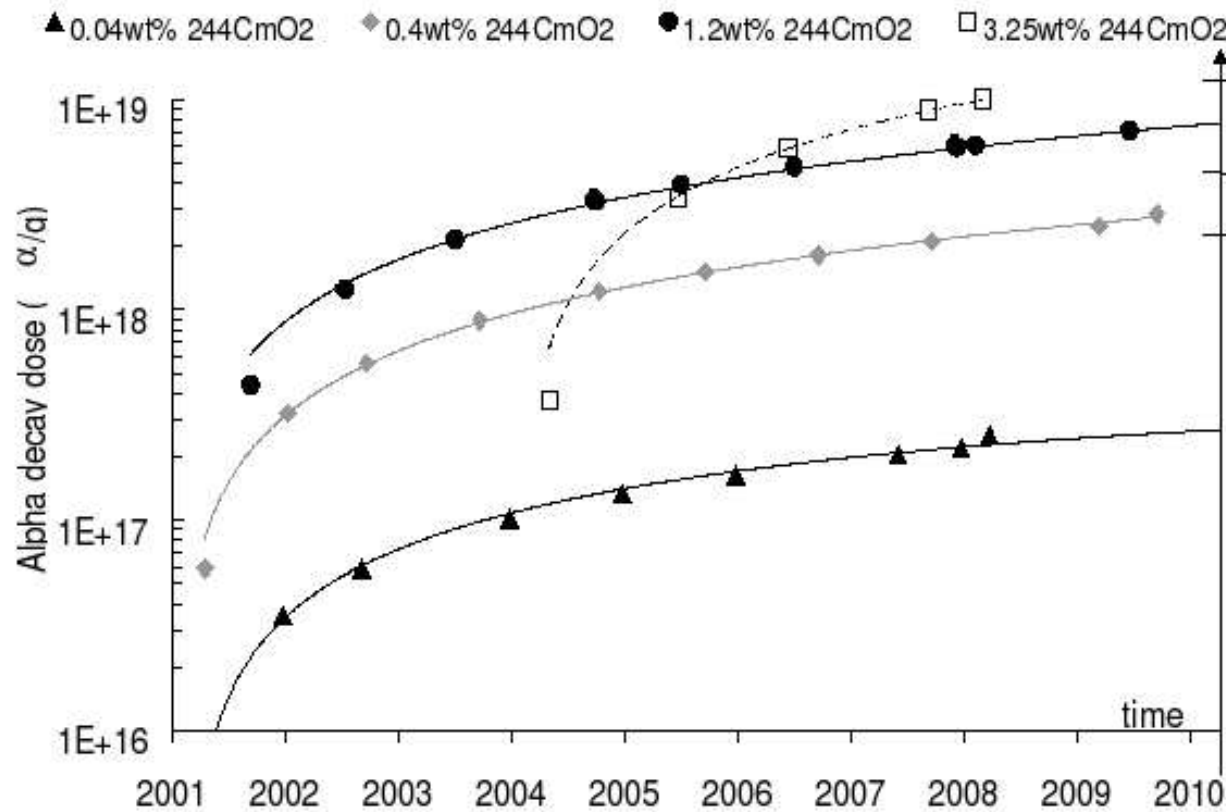
⇒ Effet alcalins mixtes sur la structure de réseau vitreux et la **migration des alcalins**.

⇒ Na/K : blocage sélectif des compensateurs de  $\text{BO}_4$ ,

⇒ Na/Li : blocage sélectif des modificateurs

Coll. N. Ollier, B. Boizot (CEA/LSI).

# Irradiation : effet des noyaux de recul

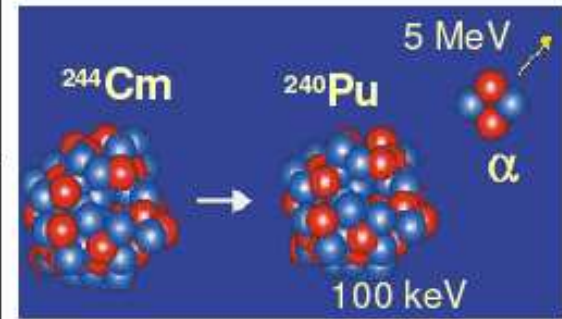


Duration of disposal of industrial glass (years)

$10^6$

$10^5$

$10^4$



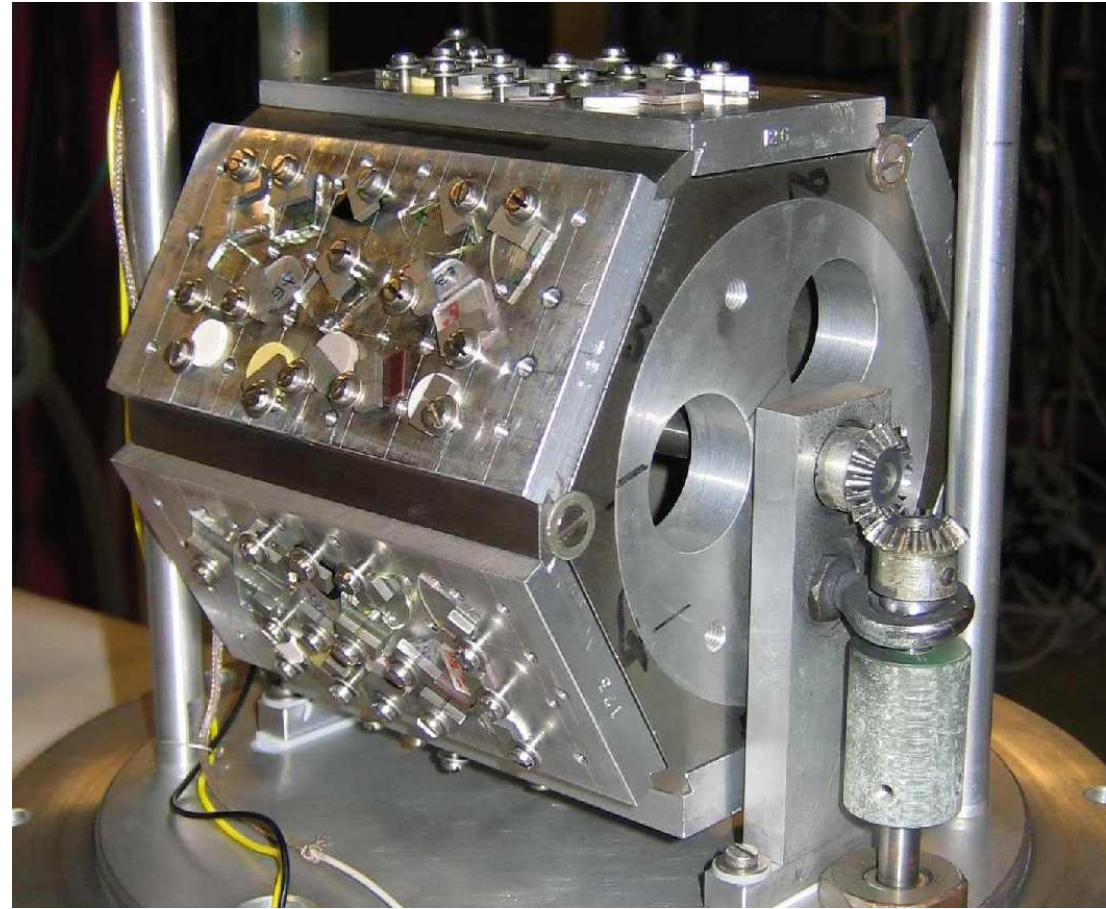
Data from  
S. Peugeot CEA Valrhô

Coll. S. Peugeot, JM Delaye (CEA Valrhô).

# Irradiation : effet des noyaux de recul

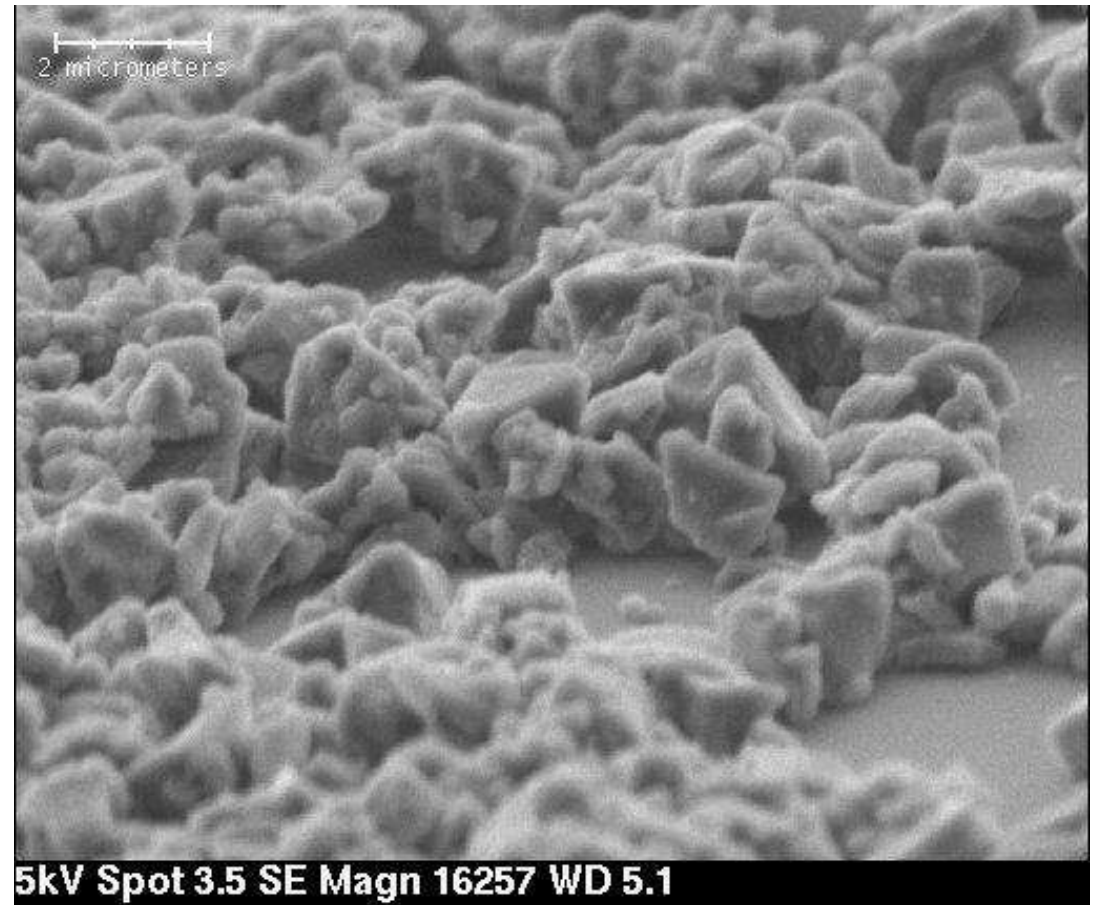
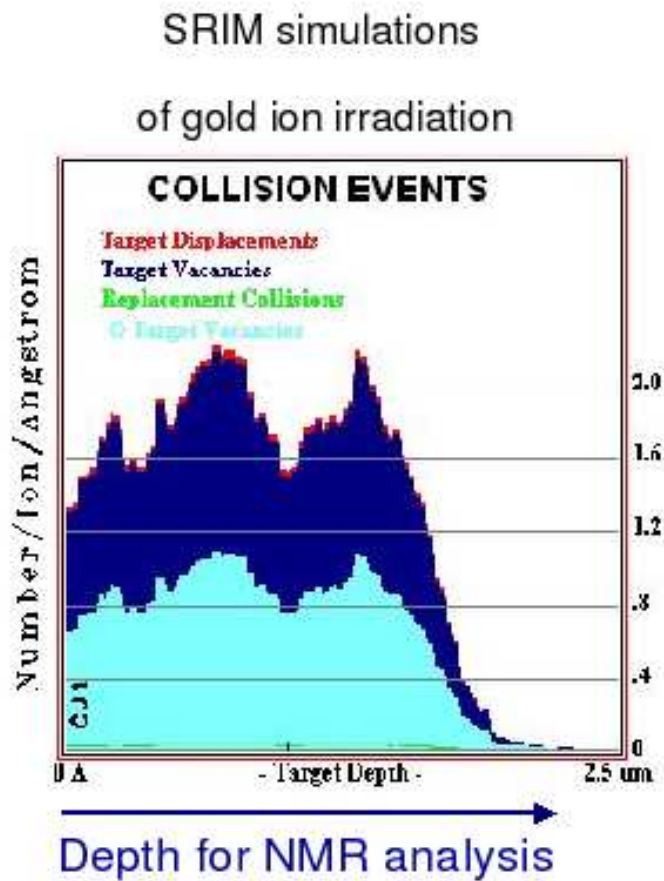


RMN d'échantillon radioactif ?



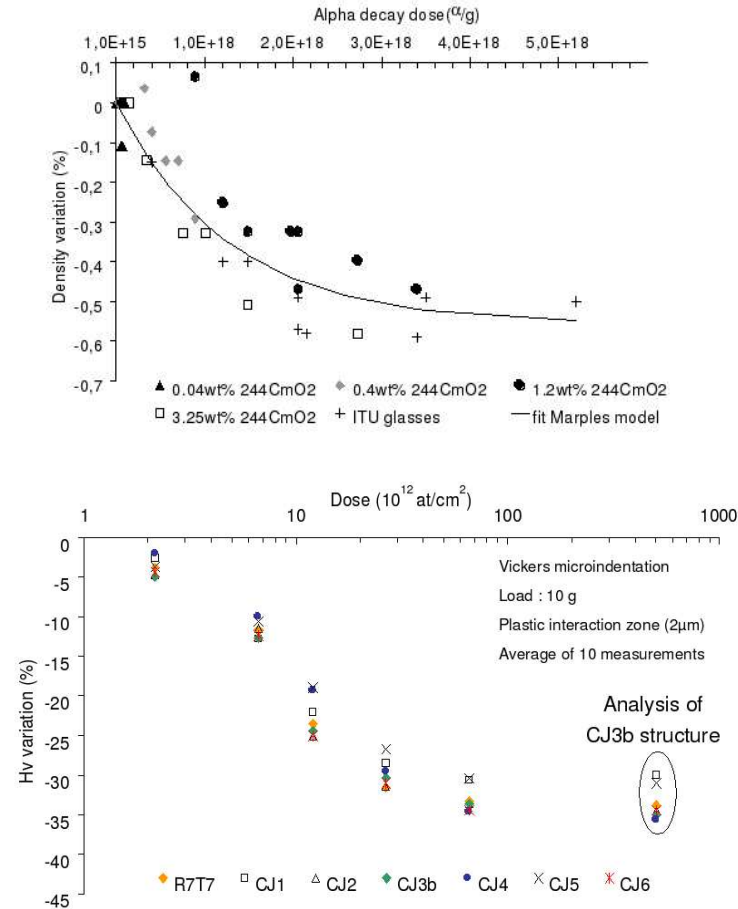
Simulation par irradiation externe.

# Irradiation : effet des noyaux de recul



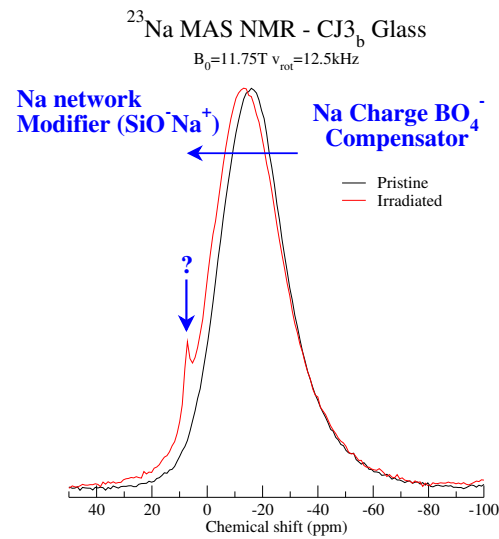
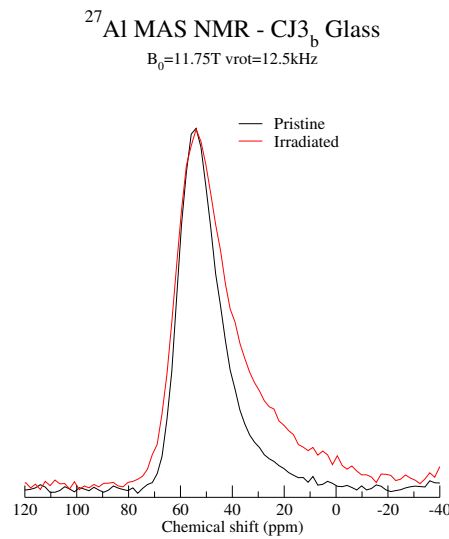
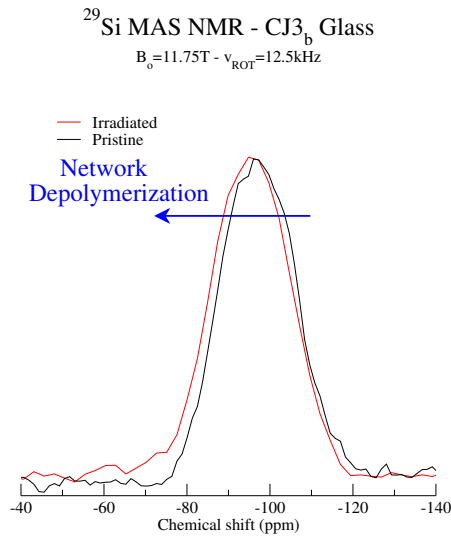
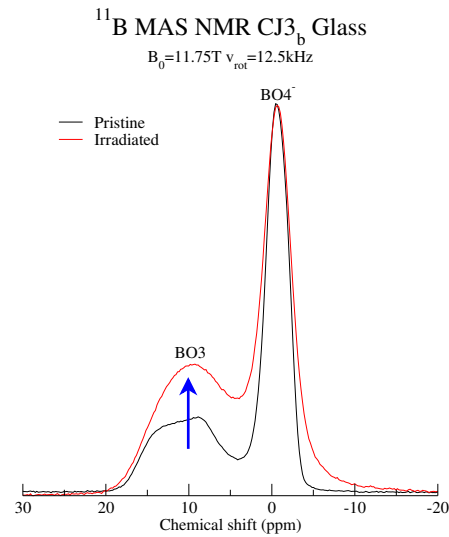
Mise en place d'un protocole spécifique pour la RMN.

# Irradiation : effet des noyaux de recul

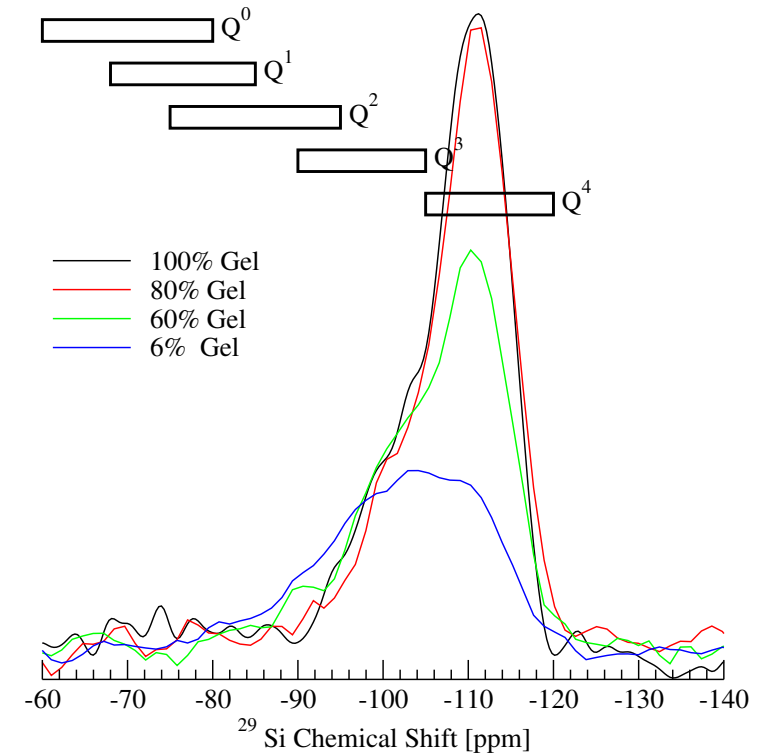
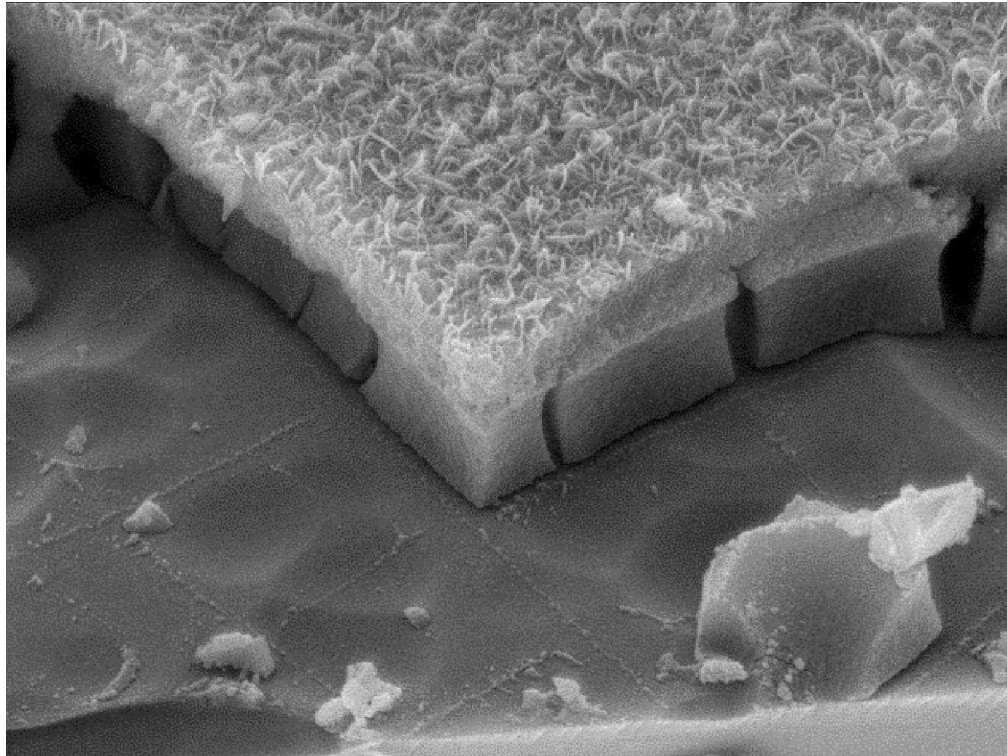


RMN : information locale des modifications macroscopiques observées.

# Irradiation : effet des noyaux de recul



# Gel d'altération des verres nucléaires.



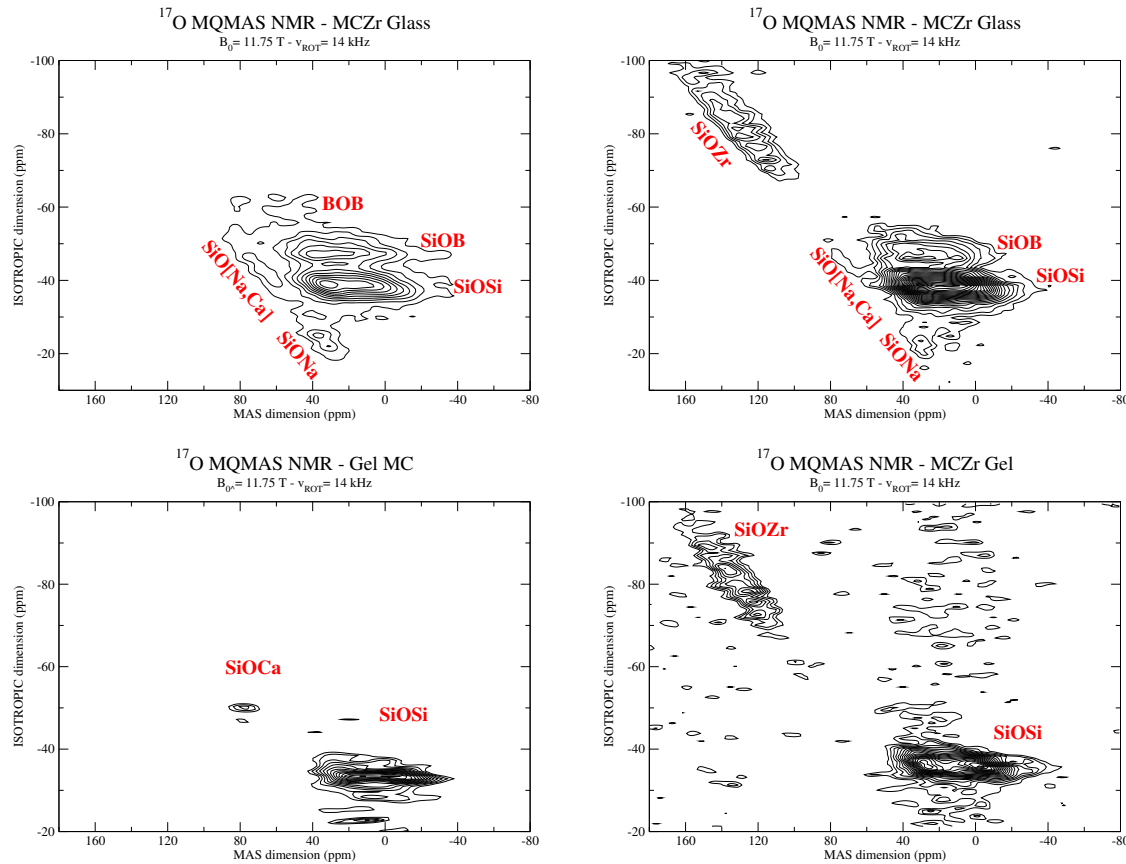
Formation d'une pellicule silicatée protectrice à la surface du verre.

Modification Cinétique de dissolution / Prop. de rétention des terres rares.

Coll. F. Angeli, P. Jollivet, C. Cailleteau (PhD), CEA Valrhô



# Gel d'altération des verres nucléaires.

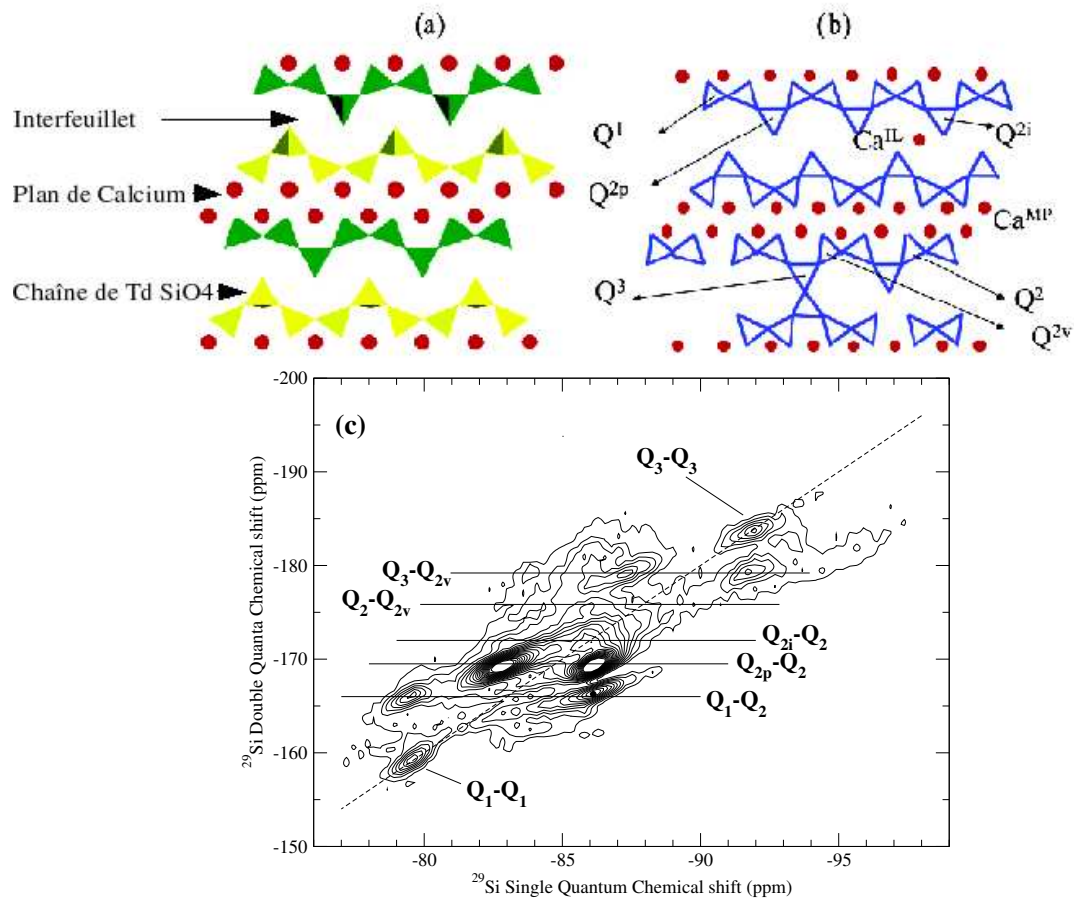


Caractérisation de la structure du gel en fonction de la composition initiale  
et des conditions d'altération

⇒ Réseau, ⇒ Porosité Surface, ⇒ Diffusion

RMN : Données pour simulation de Monte Carlo

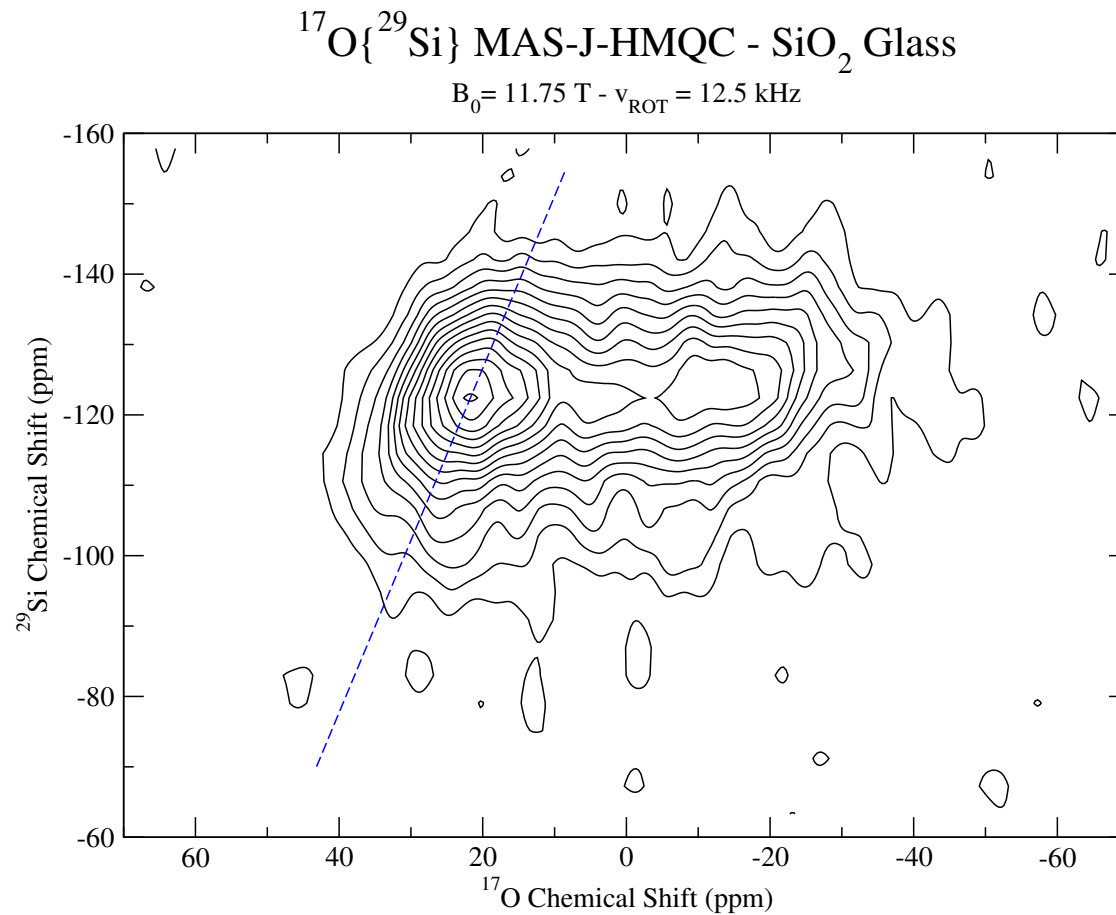
# Techniques RMN avancées.



Spectroscopie de corrélation homo/hétéronucléaire *via le dipolaire*.

Coll. A. Nonat, X. Lin (PhD) (Dijon).

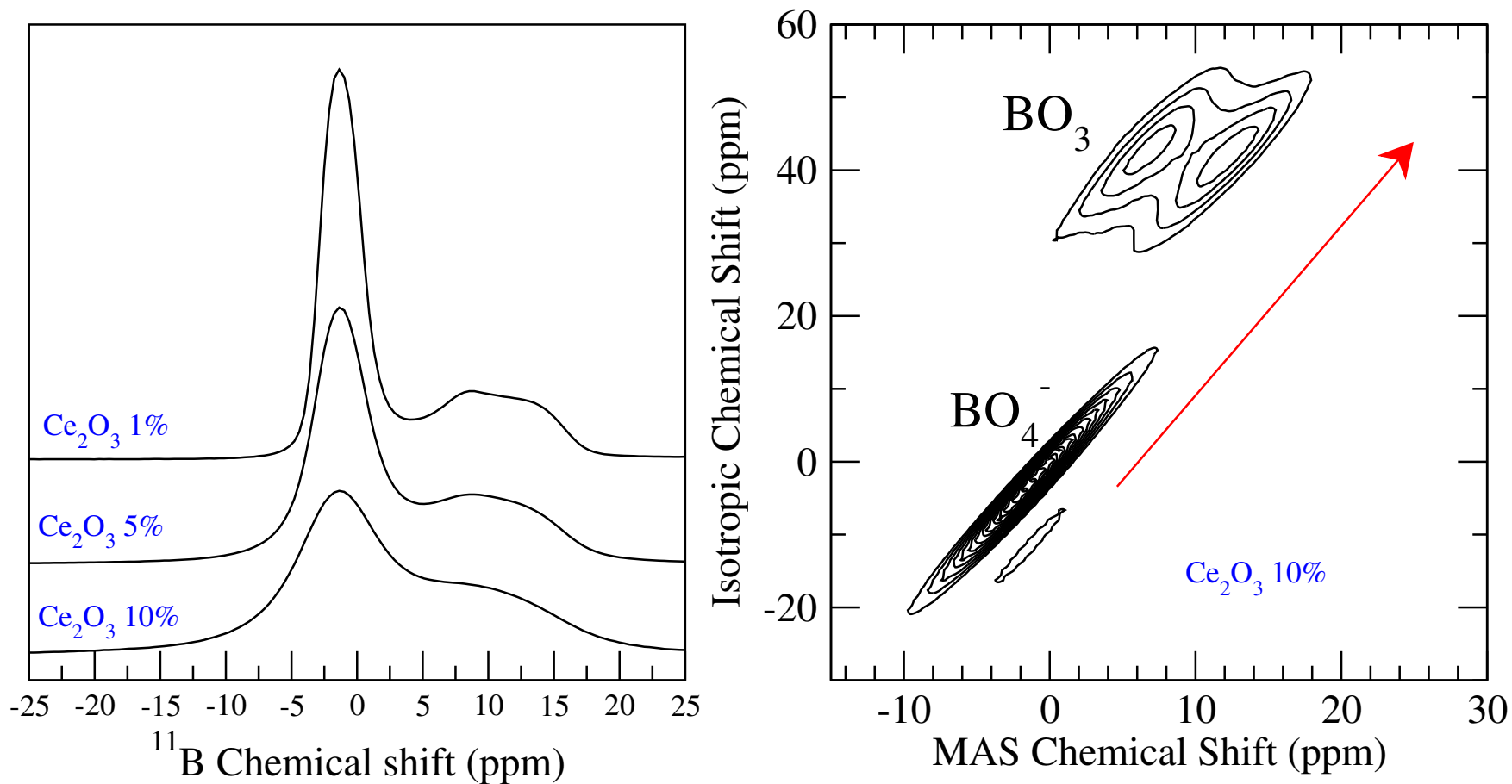
# Techniques RMN avancées.



Spectroscopie de corrélation homo/hétéronucléaire *via la liaison chimique*.

⇒ Caractérisation de l'ordre à moyenne distance.

# Solubilité des terres rares.

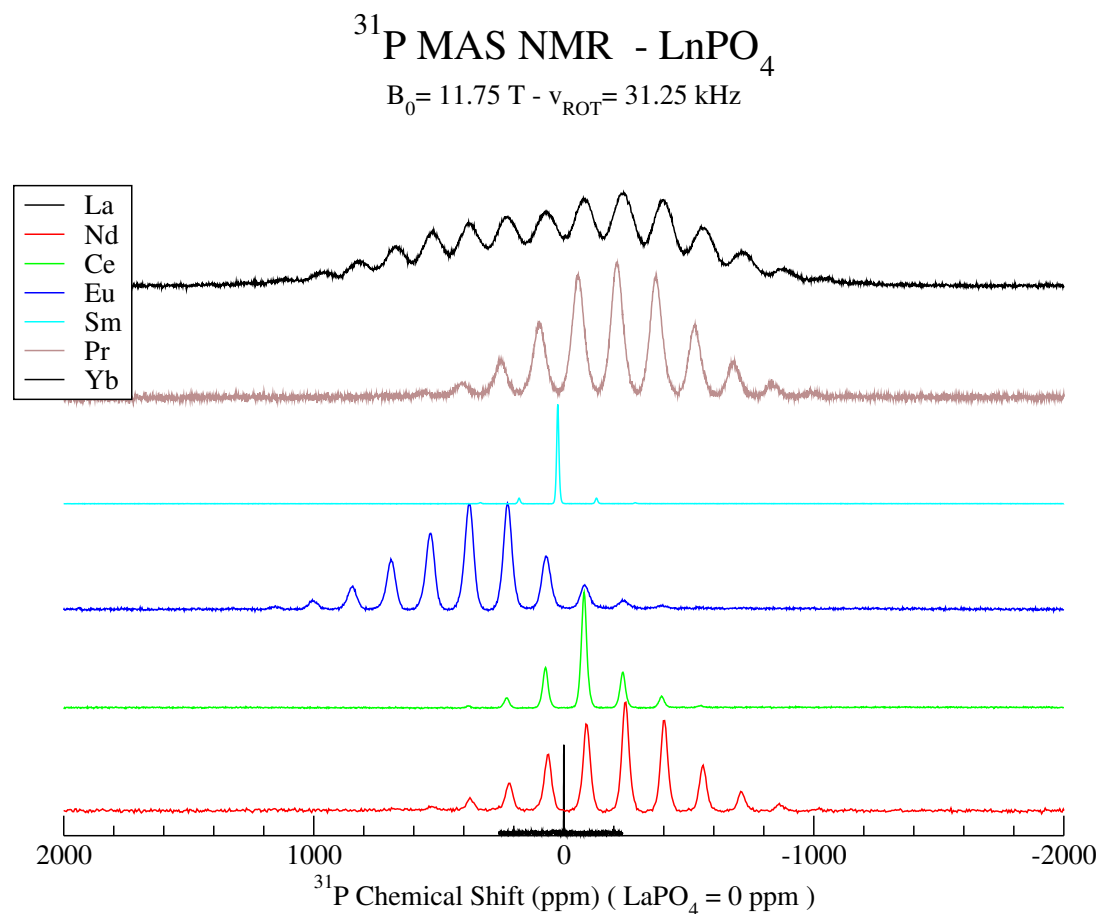


Etude de la solubilité des terres rares.  
Paramagnétisme  $\Rightarrow$  Perte de résolution

Etude des matériaux du nucléaire *réels*.

# Paramagnétisme. Radioactivité.

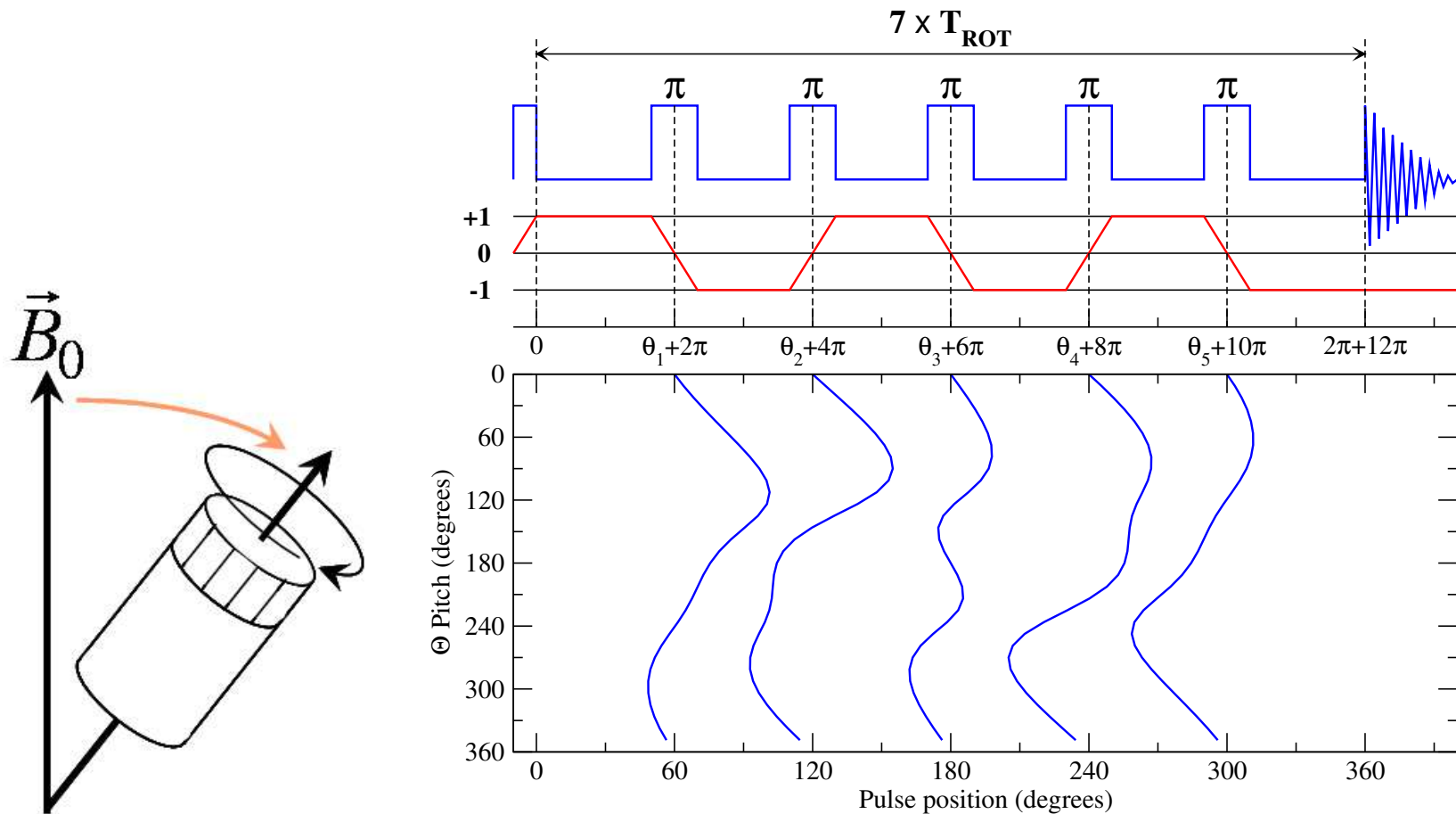
# Techniques RMN pour les paramagnétiques.



Approche *brute force*  $\Rightarrow$  rotation très rapide.

Coll. F. Audubert, D. Brégeroux, CEA Cadarache

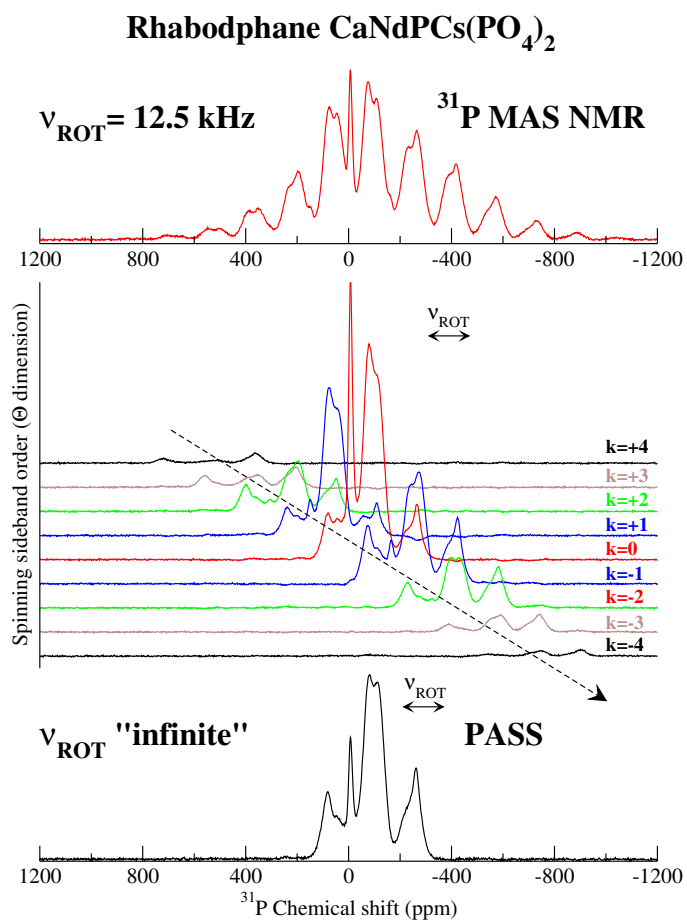
# Techniques RMN pour les paramagnétiques.



Phase Alternated Spinning Sidebands (PASS)

Modulation des bandes de rotations.

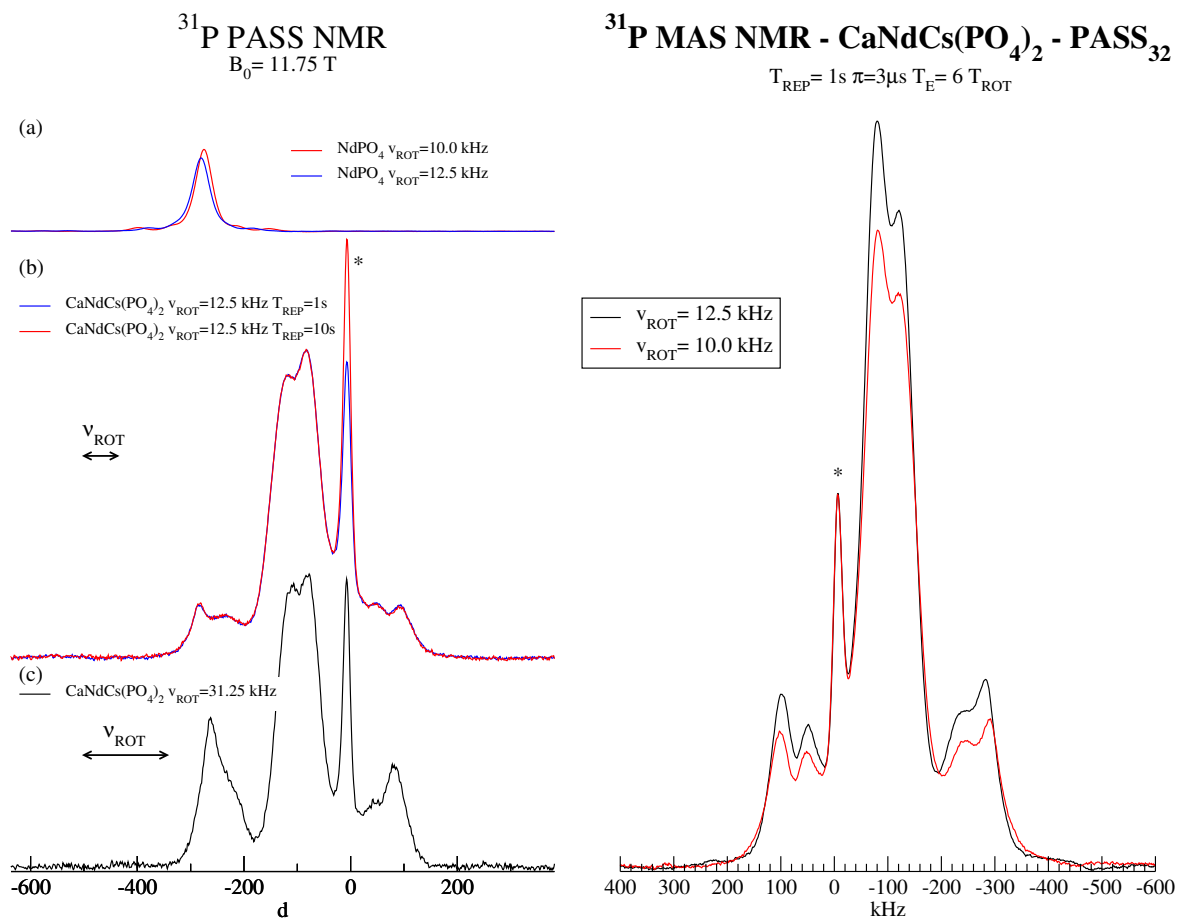
# Techniques RMN pour les paramagnétiques.



Modulation des bandes de rotation  $\Rightarrow$  Séparation.



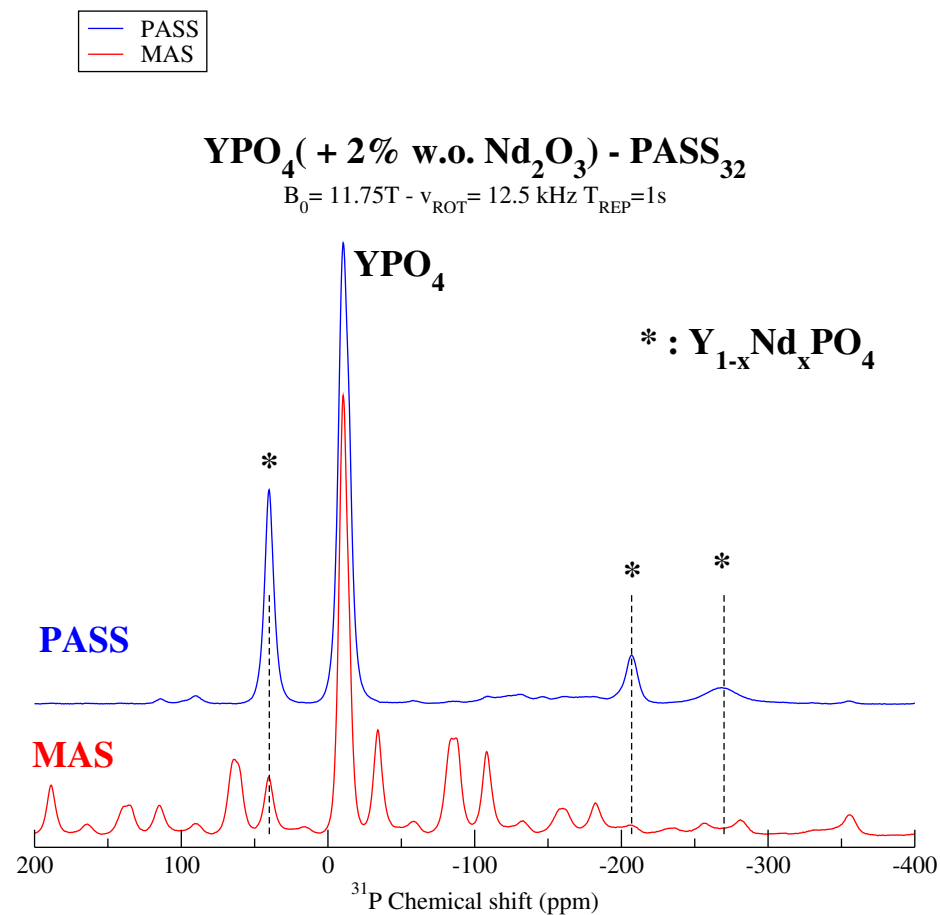
# Techniques RMN pour les paramagnétiques.



Applicable à toute les fréquences de rotation.

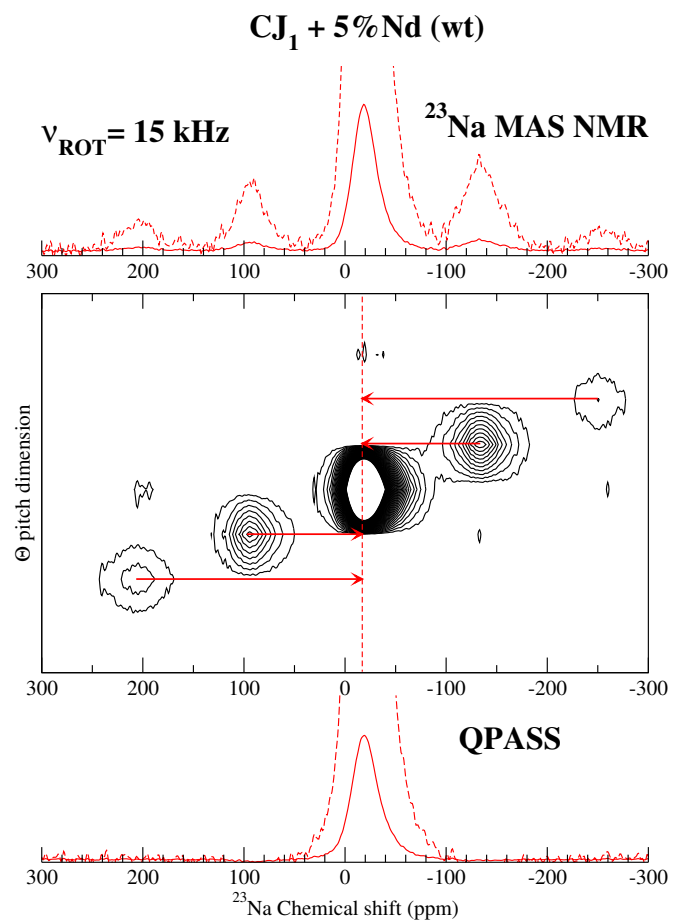
Coll. F. Audubert, L. Campayo, CEA Cadarache

# Techniques RMN pour les paramagnétiques.



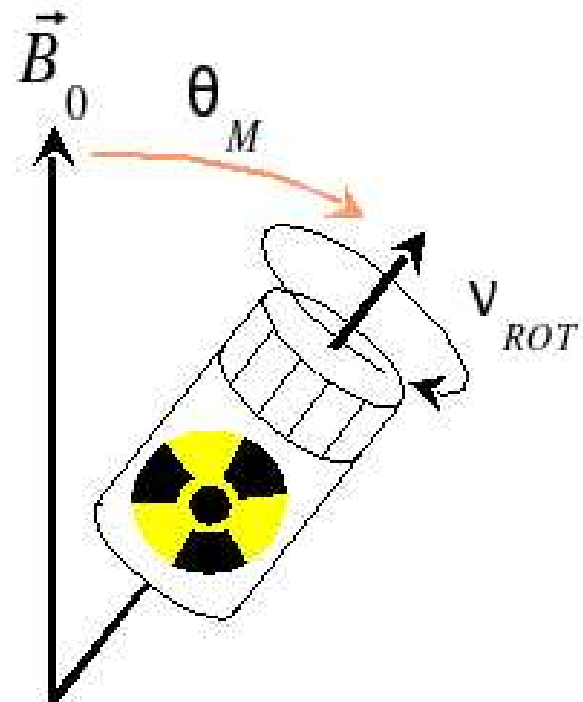
Technique puissante pour le résolution des spectres.

# Techniques RMN pour les paramagnétiques.



(Q)PASS applicable au noyau quadropolaire (<sup>23</sup>Na).

# RMN d'échantillons radioactifs.



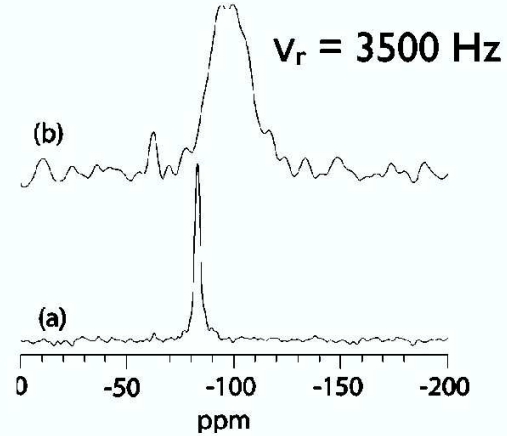
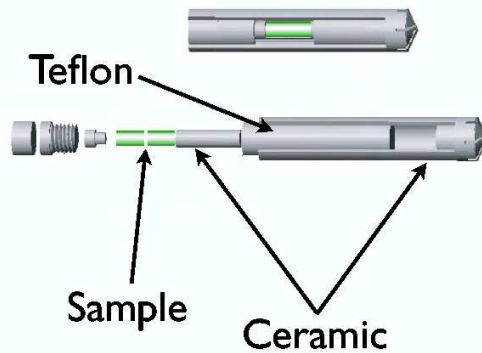
Magic Angle Spinning

# RMN d'échantillons radioactifs.



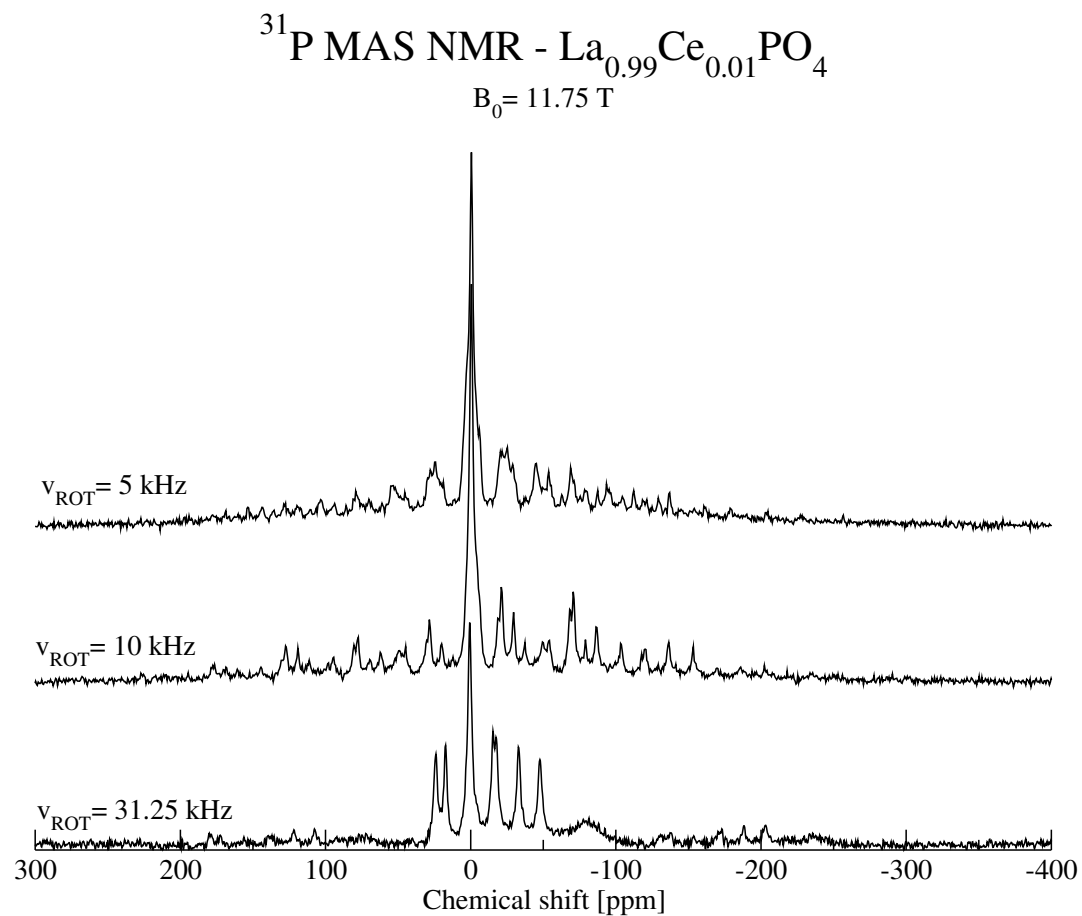
## NMR Study of Radioactive materials

5-10%  $^{238}\text{Pu}$  and  $^{239}\text{Pu}$  in Zircons



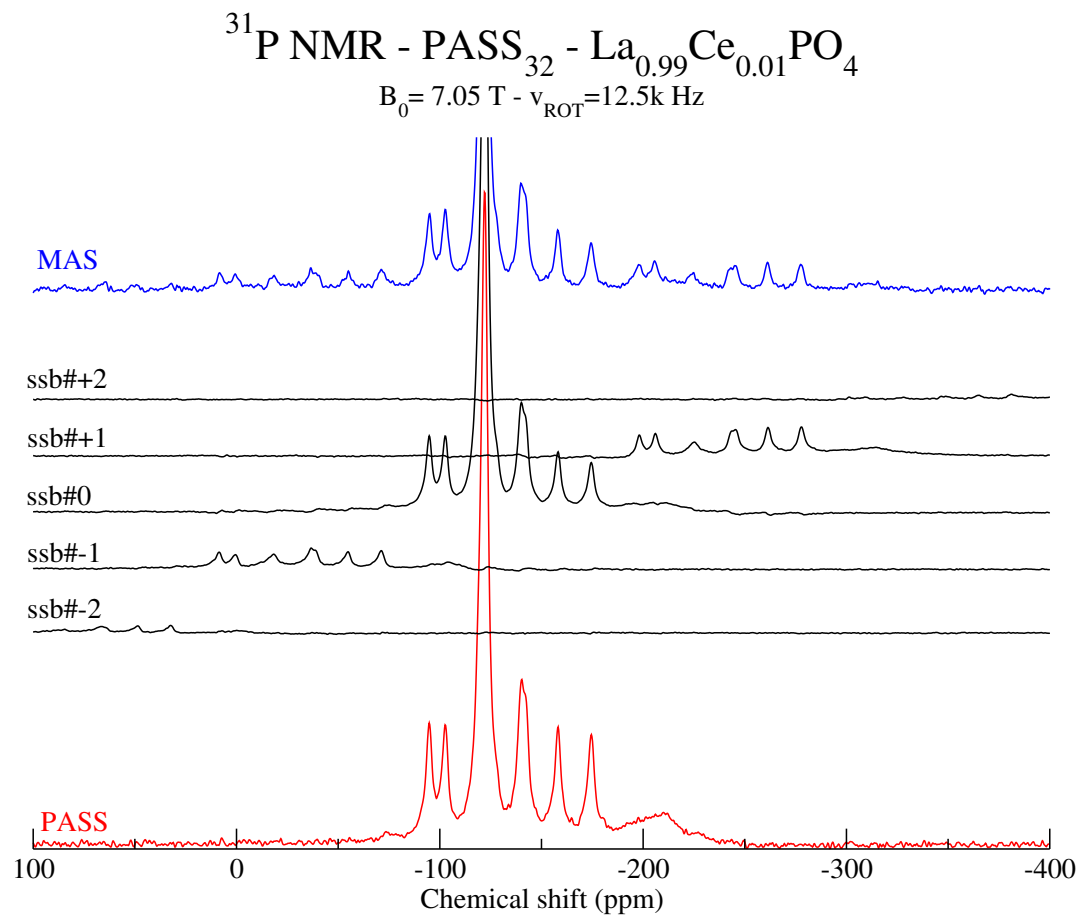
Farnan et al, Rev. Sci. Instrum. 75 (2004)

# Techniques RMN pour les paramagnétiques.

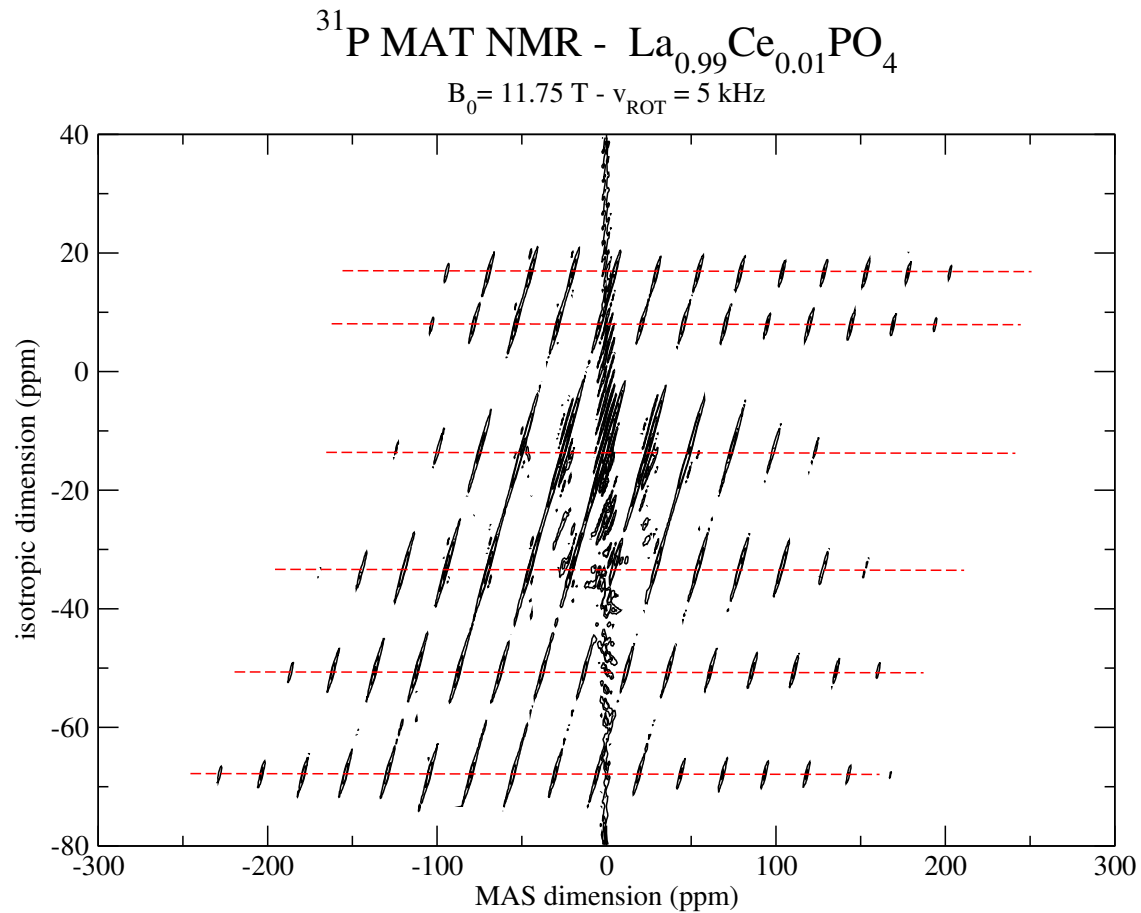


Perte de résolution à basse vitesse

# Techniques RMN pour les paramagnétiques.



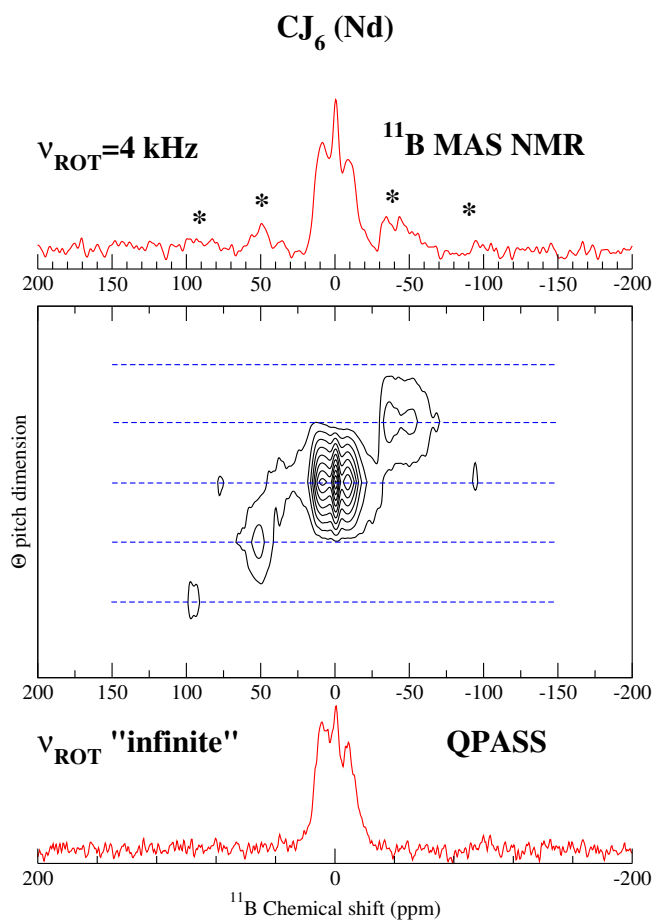
# Techniques RMN pour les paramagnétiques.



Alternative MAT : approche à deux dimensions



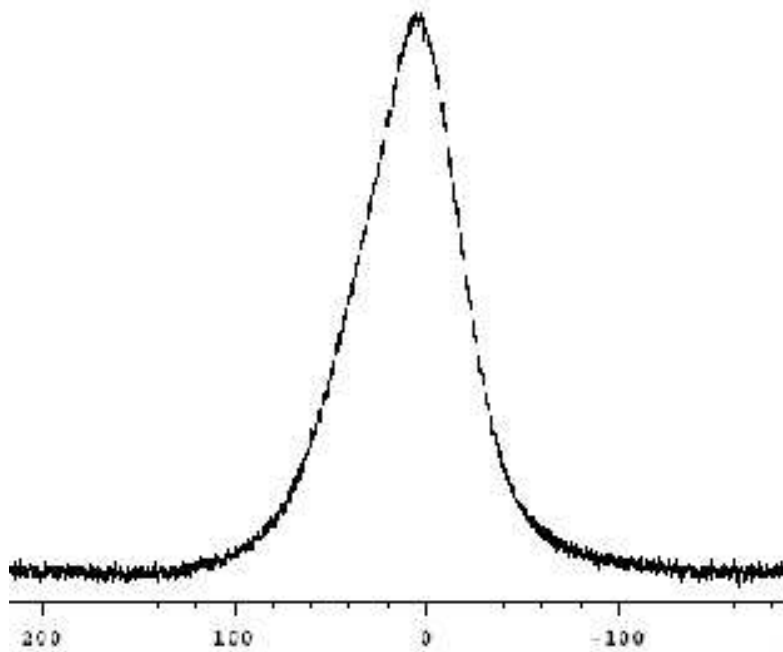
# Techniques RMN pour les paramagnétiques.



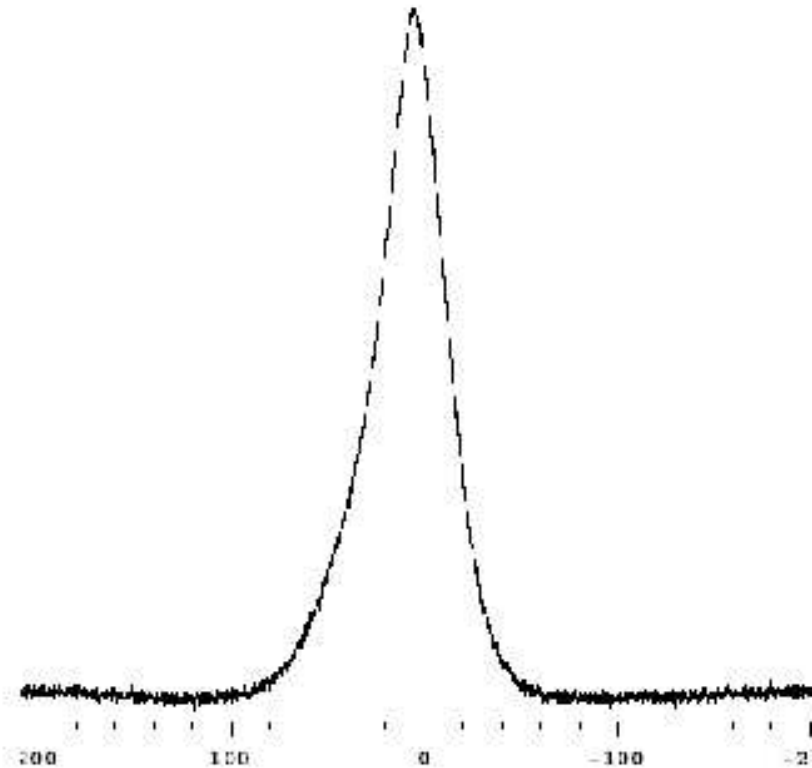
(Q)PASS applicable au noyau quadropolaire ( $^{11}\text{B}$ ).

# RMN d'échantillons radioactifs.

CE57 /  $\text{Ce}^{3+}$



CE57-Pu $^{3+}$



Données : C. Berthon , CEA Marcoule

# Conclusion

⇒ Maturité de l'outil RMN

Méthologie RMN : Du spin au matériau

RMN *Premiers Principes* : de l'électron au spin

Outils performant pour explorer la structure des matériaux

Des solutions existent pour les matériaux paramagnétiques !

Approches pour les matériaux radioactifs

Projet ANR - RMN MAS  $^3\text{H}$ .

Projet Spectromètre RMN Solide dans Atalante.