

RMN du solide : des matériaux du nucléaire sous tous les spins.

Thibault Charpentier

▶ **To cite this version:**

Thibault Charpentier. RMN du solide : des matériaux du nucléaire sous tous les spins.. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. tel-00345175

HAL Id: tel-00345175
https://theses.hal.science/tel-00345175

Submitted on 8 Dec 2008

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.

Habilitation à Diriger les Recherches

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux
Université Pierre et Marie Curie, Paris VI

Résonance magnétique nucléaire du solide. Des matériaux du nucléaire sous tous les spins.

Thibault Charpentier

Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique (LSDRM)
Laboratoire Claude Fréjacques, CEA-CNRS URA 331
CEA - Centre de Saclay
DSM/DRECAM SCM - Bât. 129-137
91191 Gif-sur-Yvette cedex , FRANCE.

Tél : (33) 1 69 08 23 56
Fax : (33) 1 69 08 66 40
Mél : thibault.charpentier@cea.fr

1er Octobre 2007

Chapitre 1

Introduction

1.1 Travail de thèse

Mon travail de thèse s'articulait autour de la spectroscopie de corrélation multiquanta sur les noyaux quadrupolaires, le MQMAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning), une méthode introduite par L. Frydman [1] lors de ma première année de thèse, permettant d'obtenir des spectres haute-résolution sur les noyaux quadrupolaires de spin nucléaire demi-entier ($I > 1/2$)[1]. Dans un premier temps, j'ai principalement travaillé sur des aspects théoriques en introduisant un nouveau formalisme basé sur le Théorème de Floquet [2, 3] pour décrire l'expérience MQMAS [4, 5]. Ce formalisme m'a permis de développer de nouvelles méthodes numériques de simulation des spectres RMN en présence de rotation de l'échantillon à l'angle magique [6, 7]. Il est important de souligner que l'introduction du MQMAS représentait une avancée significative dans le domaine des noyaux quadrupolaires[2], et a donc été un progrès indéniable pour toutes les applications de la RMN aux matériaux inorganiques notamment pour des noyaux tels que ^{23}Na, ^{27}Al, ^{11}B ou ^{17}O. C'est pourquoi, en parallèle, je me suis investi dans les premières applications du MQMAS à la caratérisation des silicates de calcium hydratés contenant de l'aluminium, des composés modèles pour l'étude des ciments [8, 9, 10, 11], à l'époque une thématique forte du laboratoire [12]. Dans le cadre de la thèse de F. Angeli [13], j'ai également encadré les premières applications du MQMAS pour l'étude de verres borosilicatés [14, 15, 16]. Ces premières applications aux verres m'ont amené à m'intéresser plus en détail au problème de la quantification et modélisation des spectres MQMAS des systèmes amorphes et à l'extraction de distributions de paramètres RMN et leur interprétation structurale. En relation avec les développements sur le Théorème de Floquet [4] et dans le cadre d'une collaboration avec le professeur F. Dzheparov (Intitute of Theoretical and Experimental Physics, Moscou ; visiteur au laboratoire lors de ma dernière année de ma thèse) je me suis aussi intéressé à des aspects plus fondamentaux de la RMN du solide : thermodynamique des spins nucléaires et théorie de la relaxation. Nous avons montré la possibilité d'ordonner les spins nucléaires dans un champ dipolaire résiduel, malgré la présence de rotation de l'échantillon à l'angle magique [17, 18, 19]. Ce travail a été le début d'une longue collaboration sur l'élaboration d'un nouveau formalisme pour la description théorique d'effets dipolaires en rotation à l'angle magique.

[1] Ces noyaux représentent environ les 3/4 des éléments du tableau périodique

[2] Seuls les noyaux dont le spin est supérieur à 1/2 possédent un moment quadrupolaire nucléaire et sont généralement nommés en RMN *noyaux quadrupolaires* pour les distinguer des noyaux de spin $I = 1/2$, les plus étudiés.

1.2 Démarche scientifique

A l'issue de mon embauche par le CEA (11/1998), j'ai poursuivi mes travaux de recherche en conservant deux directions. Je me suis fixé comme objectif de mainteninr au laboratoire un savoir-faire expérimental *et* théorique avec pour objectif d'exploiter et/ou de développer au mieux les possibilités de la RMN du solide pour des études fondamentales de matériaux qui intéressent le CEA. Cette stratégie nous a permis l'acquisition d'un spectromètre 500WB financé pour moitié dans la cadre des recherches sur le conditionnement des déchets nucléaires. J'ai assuré la responsabilité technique et scientifique de cet équipement.

J'ai poursuivi des développements sur les techniques et méthodes nécessaires à ce que l'on pourrait nommer l'*inversion structurale* des données RMN, en introduisant de nouveaux de outils de traitement et de simulation. Je me suis par la suite tourné vers l'utilisation de calculs ab-initio couplés à la dynamique moléculaire, à la fois pour la modélisation des verres mais aussi comme une nouvelle approche pour la compréhension des relations entre RMN et structure. J'ai conservé une activité sur les problèmes fondamentaux d'ordre dipolaire, car porteurs de nouvelles méthodes pour les techniques de transfert d'aimantation, notamment les noyaux quadrupolaires au centre de nos préocupations. Ces travaux sont exposés dans le premier chapitre de ce mémoire.

En parallèle, je me suis investi dans l'application de la RMN du solide à des études fondamentales (recherche amont) sur matériaux de stockage des déchets nucléaires : les verres et les nouvelles matrices de conditionnement spécifique. Ces études ont été menées dans le cadre de programmes transverses du CEA. Les thèses de F. Angeli et de J. Imbach [20] s'inscrivent dans cette démarche. Ces travaux ont été poursuivis par la suite en collaboration dans le cadre de nombreuses thèses [21, 22, 23, 24, 25] ou lors de post-doctorats au laboratoire. Les principaux résultats de ces études sont exposés dans une première partie du second chapitre. Ma démarche a été de montrer les apports de la RMN du solide en terme d'outils de caractérisation structurale, son usage étant finalement - initialement - assez peu répandu sur ces problématiques. Pour la majorité, ces travaux restent néanmoins très fondamentaux et d'intérêt scientifique général : connaissance de la structure des verres aluminoborosilicatés, modifications structurale sous irradiation et altération par lixiviation ; étude des mécanismes d'incorporation d'une terre rare dans une matrice hôte ; aide à l'élaboration de nouveau procédés de synthèses (phases annexes,...).

Les résultats obtenus m'ont naturellement conduit à m'intéresser à la possibilité de mener des études similaires sur des matériaux de stockage *réels*, c'est à dire contenant des actinides, donc radioactifs et potentiellement paramagnétiques. Des premiers résultats sont présentés en seconde partie du second chapitre : méthodologies possibles pour la manipulations d'échantillons radioactifs et problématiques de la RMN des matériaux fortement paramagnétiques.

Chapitre 2

Modélisation des spectres RMN de matériaux désordonnés.

2.1 Quelques rappels sur le MQMAS

L'introduction de la technique MQMAS en 1995 par L. Frydman [1] a été essentielle dans le développement de l'application de la spectroscopie RMN aux verres, notamment les borosilicates et aluminoborosilicates. En effet, hormis le silicium-29 de spin nucléaire I=1/2, les autres éléments communément rencontrés dans ce type de verre, et plus généralement dans le verres nucléaires dits simplifiés[1] ont des noyaux de spin demi-entier. Ils sont principalement le bore-11 (I=3/2), le sodium-23 (I=3/2), l'aluminium-27 (I=5/2), et, avec un enrichissement isotopique, l'oxygène-17 (I=5/2). Aujourd'hui, l'utilisation de la technique MQMAS pour ces noyaux est devenue aussi standard que l'usage du MAS, voire incontournable. L'application à l'oxygène-17 [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32], (et dans une moindre mesure au bore-11 [27, 29, 30, 31, 32]) est sans aucun doute le plus grand succès du MQMAS car, même avec *la montée en champ magnétique* de ces dernières années (aujourd'hui 20T), le MQMAS reste la seule technique facilement accessible (DAS [33] et DOR [34] restent le domaine de quelques spécialistes) qui permette d'obtenir la résolution de différents sites.

Dans le cas d'un système cristallin, la spectroscopie MQMAS fournit un spectre à deux dimensions dont un exemple est représenté à la figure 2.1. Sa projection sur la dimension dite isotrope fournit un spectre exempt des effets d'élargissement induit par l'interaction quadrupolaire au second ordre que l'on retrouve dans la première dimension (dimension dite MAS). La forme de chacune des raies donne accès aux principaux paramètres RMN permettant de caractériser l'environnement d'un atome[2] : le déplacement chimique isotrope, δ_{iso} (exprimé en ppm), la constante de couplage quadrupolaire, C_q (exprimée en MHz), et le paramètre d'asymétrie η_q. Ces deux derniers paramètres caractérisent l'interaction quadrupolaire résultant du couplage du moment quadrupolaire nucléaire Q avec le gradient de champ électrique local (EFG ou Electric Field Gradient). C_q caractérise l'intensité du couplage (définit la largeur du spectre MAS) et η_q, sa symétrie variant de 0[3] à 1 (il définit la forme du spectre MAS). Il est souvent utile d'introduire une quantité supplémentaire P_q pour les systèmes désordonnés, dit paramètre de couplage quadrupolaire $P_q = C_q\sqrt{1+\eta_q^2/3}$, lié au déplacement induit par

[1] On utilise généralement des verres de trois à huit oxydes - dans les mêmes proportions molaires que le verre de référence R7T7, SON68 ou nouveaux verres de stockage - comme modèles simplifiés.

[2] Nous ne présentons ici que les paramètres directement accessibles par l'analyse de la forme de raie du spectre MAS. Ce sont généralement ceux utilisés pour les systèmes vitreux.

[3] $\eta_q = 0$,symétrie cylindrique du gradient de champ local.

l'interaction quadrupolaire au second ordre. Rappelons que l'élargissement quadrupolaire est inversement proportionnel au carré du champ magnétique (en ppm) et, par conséquent, la montée en champ magnétique permet d'améliorer la résolution, dans les cas où celle-ci est donnée par la différence de déplacement chimique. En effet, il existe des situations où finalement la différence d'environnement est mieux caractérisée par une différence de la constante de couplage quadrupolaire et/ou du paramètre d'asymétrie [35]. La position de la raie (centre de gravité) dans la dimension isotrope et MAS est donnée comme une combinaison linéaire de δ_{iso} et P_q. Une des caractéristiques importantes du spectre MQMAS est qu'il n'est pas quantitatif. En effet, les manipulations successives des transitions multiquanta et un quantum par les impulsions rf induisent une forte dépendance de l'intensité du signal observé en fonction des paramètres quadrupolaires, comme le montre par exemple la figure 2.2. Différentes stratégies sont possibles pour retouver une information quantitative[4] et seront exposées par la suite.

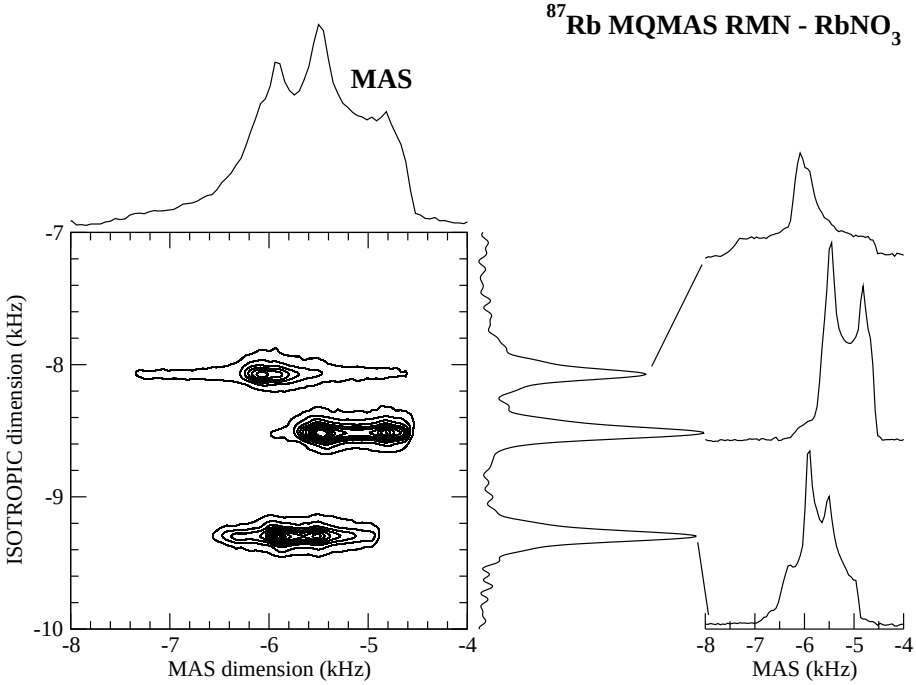


FIG. 2.1 – Spectre MQMAS triple quanta ^{87}Rb dans $RbNO_3$ acquis à 7.05 T.

2.2 Spectroscopie MQMAS des matériaux désordonnés.

Dans le cas d'un échantillon cristallin, les paramètres RMN $(\delta_{\mathrm{iso}}, C_q, \eta_q)$ de chaque site observé ont des valeurs bien déterminées et conduisent donc à des raies fines dans la dimension isotrope. Dans le cas d'un système désordonné, la distribution d'environnement autour du noyau conduit naturellement à une distribution de ces paramètres, que nous noterons $\Pi(\delta_{\mathrm{iso}}, C_q, \eta_q)$. Généralement, en fonction du type de distribution et de la sensibilité des paramètres RMN, des formes de raies larges, et parfois mal définies, sont généralement observées. Un exemple typique est celui de l'alumi-

[4]La quantitativité est une des propriétés essentielles de la spectroscopie RMN. Sur un spectre MAS, et en respectant certaines conditions d'acquisition, l'aire d'une raie est proportionnelle au nombre d'atomes présent dans l'échantillon analysé.

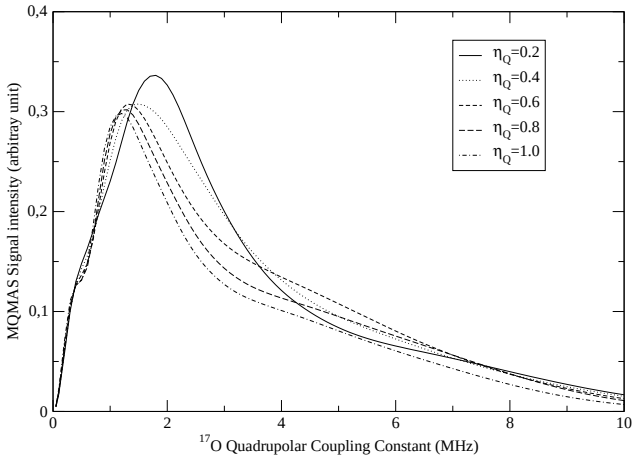


FIG. 2.2 – Exemple de courbes d'efficacité de la séquence MQMAS calculées pour la bande isotrope et pour un champ de 11.75T ($\nu_R = 14$ kHz) et une acquisition synchronisée en t_1. Ces courbes montrent que la spectroscopie MQMAS ne permet pas de balayer de façon homogène la totalité de la gamme de fréquence de l'interaction quadrupolaire. En conséquence, une quantification du spectre MQMAS nécessite une correction. D'après [36].

nium[5](figure 2.3(a)). Un intérêt de la spectroscopie MQMAS (mais aussi des spectroscopies à deux dimensions comme le DAS [38, 33], STMAS [39] ou plus récemment le MQDOR [40]) est de séparer les effets d'élargissement comme l'illustrent les deux lignes sur les figures 2.3(b,c) : les lignes de distribution du déplacement chimique (*CS dist. line*) et du déplacement quadrupolaire induit (*QIS dist. line*) donnent les directions selon lesquelles s'allonge le spectre pour une distribution de $\delta_{\rm iso}$ ou P_q, respectivement. Cette propriété est bénéfique pour l'extraction de la distribution $\Pi(\delta_{\rm iso}, C_q, \eta_q)$ pour laquelle deux approches ont été proposées : l'inversion et l'ajustement. Dans ces deux approches, le point de départ est la simulation du spectre MQMAS, noté $I(\nu_1, \nu_2)$[6](ν_1, dimension isotrope et ν_2, dimension MAS) [15],

$$\begin{aligned} I(\nu_1,\nu_2) &= \int dC_q d\eta_q d\delta_{\rm iso}\, \Pi(\delta_{\rm iso}, C_q, \eta_q) \times I_{TQF}(\nu_2; \delta_{\rm iso}, C_q, \eta_q) \\ &\times \delta\left(\nu_1 - \alpha\delta_{\rm iso} - \beta P_q\right). \end{aligned} \tag{2.1}$$

$I_{TQF}(\nu_2; \delta_{\rm iso}, C_q, \eta_q)$ est le spectre MAS dit *Triple Quantum Filtered*, c'est à dire un spectre MAS incluant les effets de la séquence d'impulsions rf (déformation, intensité), et la fonction $\delta()$[7] représente la contrainte sur la position de ce spectre dans la dimension isotrope $\nu_1 = \alpha\delta_{\rm iso} + \beta P_q$. Des effets d'élargissement *homogènes* (c'est à dire ne provenant pas d'effets de distribution des interactions) peuvent être inclus en remplacant cette dernière par une Gaussienne par exemple.

2.2.1 L'inversion.

La première approche que nous avons introduite pour l'analyse du MQMAS [15] (proposée initialement pour le DAS [41]) est une approche purement numérique. Elle consiste à ne faire aucune hypothèse sur la forme analytique de la distribution $\Pi()$ et à la reconstruire numériquement sur une

[5]Le même type de forme de raie est également observé pour l'aluminium en coordinence 5 ou 6 [37]
[6]Nous nous limitons ici à la bande isotrope du spectre MQMAS et n'analysons pas les bandes de rotations [5].
[7]α et β sont des facteurs numériques.

grille de valeurs de $(\delta_{\text{iso}}, C_q, \eta_q)$. Reformulée comme un problème d'ajustement, chaque valeur de la distribution Π sur la grille est alors un paramètre ajustable. C'est un problème dit *d'inversion* car il est *mal posé et mal conditionné* (ill-posed problem). En effet, il existe une infinité de solutions. Il est donc nécessaire de le *régulariser* en imposant des conditions simples émanant d'une connaissance *a priori* de la distribution : positivité et un certain degré de *mollesse*. La distribution est obtenue comme la quantité positive qui minimise la fonctionnelle $L(\Pi)$

$$\mathcal{L}(\Pi) = \frac{1}{2}\chi^2 + \lambda||D^{(n)}\Pi||, \tag{2.2}$$

où λ est le coefficient de Lagrange associé au contrôle du degré de *mollesse* et $D^{(n)}$ désigne la dérivée d'ordre n de Π[8]. χ^2 (moindres carrés) assure que le spectre simulé avec Π reproduit au mieux les données expérimentales dans la limite des contraintes imposées. Une analyse mathématique montre que la condition de régularisation permet de déterminer la distribution Π dans les zones où les données expérimentales ne le permettent pas [42]. Bien qu'il existe différentes approches pour déterminer le paramètre λ de manière cohérente [43], un ajustement par l'expérimentateur fournit souvent des valeurs satisfaisantes au regard de la qualité de l'ajustement mesuré par χ^2. Nous ne détaillerons pas ici la résolution numérique de ces équations. Mentionnons qu'une simplification est introduite dans le processus en supposant que l'on peut travailler avec une seule valeur moyenne de η_q, valeur dont nous avions montré, dans le cas de l'aluminium [44] et du sodium [45], qu'elle influence peu la reconstruction de la distribution et cette valeur est généralement fixée à $\eta_q = 0.6$. Cette hypothèse est justifiée dans le cas du sodium et de l'aluminium car les spectres ne présentent pas de singularités. Une inversion tri-dimensionnelle reste un problème délicat, notamment à mener à partir d'un jeu de données bidimensionelle. Toutefois l'incorporation de contraintes multiples (spectres à différent champ) reste une voie à explorer.

Dans le cadre de la thèse de F. Angeli, nous avons exploré cette approche pour l'analyse comparée de l'environnement du sodium et de l'aluminium à partir de leur spectre MQMAS, dans un verre basaltique et borosilicate [15]. A partir de corrélations empiriques entre le déplacement chimique isotrope du sodium et de l'aluminium avec la distance moyenne Na-O et l'angle moyen Al-O-Si, nous avons alors montré la possibilité d'extraire la distribution de ces deux paramètres. Toutefois la méthode de résolution de l'équation 2.2 utilisée dans ce premier travail (Résolution par décomposition en valeurs singulières [46, 41]) n'était pas très performante. Nous l'avons amélioré en utilisant une méthode d'entropie maximum [14, 44]. La distribution est alors obtenue comme la quantité positive qui minimise la fonctionnelle modifiée

$$\mathcal{L}(\Pi) = \frac{1}{2}\chi^2 - \alpha S(\Pi) + \lambda||D^{(n)}\Pi||, \tag{2.3}$$

où $S(\Pi)$ mesure l'entropie de la distribution et assure d'ailleurs de manière implicite la positivité de la distribution Π. Nous avons ensuite appliqué l'inversion à une étude structurale du sodium en tant modificateur du réseau et à l'aluminium est tant que formateur du réseau. Nous avons montré l'influence de la composition du verre sur les distances Na-O et l'angle Al-O-Si, en relation avec des simulations par dynamique moléculaire (DM) [44, 45]. Ces distributions structurales fournissaient aussi des données pour réajuster les potentiels de la DM. Comme le montre l'exemple de la figure 2.3, l'inversion suggère une distribution symétrique du déplacement chimique isotrope mais asymétrique de l'interaction quadrupolaire. Elle est donc aussi un outil pour l'élaboration de modèles analytiques de distribution, discutée ci-dessous.

[8] On choisit généralement soit n=1 qui minimise le *flatness*, ou n=2 le *smoothness*.

2.2.2 L'ajustement.

La seconde approche, plus conventionnelle, consiste à utiliser une forme analytique de la distribution Π (donc avec un nombre restreint de paramètres). Des travaux récents [37, 48, 49] ont montré qu'un modèle dit Gaussien Isotrope (Gaussian Isotropic Model ou GIM) [50, 51, 52] de la distribution de gradient de champ électrique permettait de très bien rendre compte des spectres d'aluminium à différents champs magnétiques dans des verres d'aluminosilicate. Ce type de distribution, obtenue à partir de résultats de la théorie des matrices aléatoires (les interactions en RMN sont des tenseurs et sont donc représentées par des matrices), est donnée par

$$\Pi_{GIM}(C_q, \eta_q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_q^5} C_q^4 \eta_q \left(1 - \frac{\eta_q^2}{9}\right) \exp\left\{-\frac{C_q^2(1+\eta_q^2/3)}{2\sigma_q^2}\right\}. \tag{2.4}$$

Soulignons que ce modèle ne dispose que d'*un* paramètre ajustable σ_q et que la valeur moyenne de l'interaction quadrupolaire est donc corrélée à la largeur de sa distribution. Nous avons d'abord utilisé cette approche pour l'analyse de l'environnement de l'aluminium dans une matrice cristalline (la hollandite) qui sera décrite plus loin. Malgré sa cristallinité, le spectre MQMAS montre un effet de distribution d'environnement(figure 3.5(a)) que l'on peut attribuer à un désordre de substitution. L'application d'une procédure d'inversion sur ce type de spectre suggère la présence de trois contributions [22] mais non résolue sur la carte $(C_q, \delta_{\rm iso})$. Pour quantifier chacune d'entre elle, il serait nécessaire de faire un ajustement à l'aide d'expressions analytiques de la distribution obtenue par inversion. Il est finalement alors plus souhaitable d'ajuster *directement* le spectre MQMAS avec ces modèles analytiques de distribution, ce que nous montrons par la suite. Un modèle GIM de distribution du gradient champ électrique $\Pi_{GIM}(C_q, \eta_q)$ et une distribution normale $G(\delta_{\rm iso})$ (pas de corrélation) pour le déplacement chimique isotrope permet d'ajuster de manière satisfaisante le spectre expérimental :

$$\Pi(C_q, \eta_q, \delta_{\rm iso}) = \Pi_{GIM}(C_q, \eta_q) \times G(\delta_{\rm iso}). \tag{2.5}$$

Toutefois les résultats montrent une forte correlation entre les paramètres quadrupolaires et le déplacement chimique isotrope [53] (figure 2.3) laisse penser qu'une amélioration pouraient être obtenue en introduisant ce type de corrélation dans $\Pi()$. L'incorporation de tels effets de corrélation est actuellement en cours.

Appliquée aux verres aluminoborosilicatés, ce type de distribution rend compte de manière très satisfaisante des spectres MQMAS de l'aluminium (figure 2.5). L'intérêt pratique de cette approche est qu'elle permet d'extraire rapidement les paramètres moyens $\delta_{\rm iso}$ et P_q, jusqu'alors extrait par une *délicate* mesure du centre de gravité du spectre MAS à différent champ(voir par exemple [54]). L'exemple de la figure 2.5 montre la sensibilité du paramètre P_q à la nature du cation compensateur du tétrahèdre d'aluminium.

La comparaison avec les distributions extraites par inversion montrent que les résultats fournit par les deux méthodes sont assez proches. L'approximation d'une valeur moyenne de η_q est donc raisonnable pour l'inversion. Il est intéressant de noter que l'ajustement direct du spectre MAS (sans contraintes sur les paramètres RMN obtenues du MQMAS) fournit des valeurs très proches de celles obtenues par l'ajustement du spectre MQMAS [55]. Ce résultat a des conséquences importantes puisque qu'il n'est pas imposé d'enregistrer systématiquement le spectre MQMAS pour obtenir des valeurs moyenne de P_q et $\delta_{\rm iso}$. Nous avons même observé dans le cas de l'aluminium, qu'il était possible d'ajuster en plus un élargissement Lorentzien, caractéristique de la présence d'une petite quantité d'ion paramagnétique[9]. Ces effets sont généralement difficile à quantifier sur le spectre

[9] Dans le cas présent, il s'agissait d'accélérer la relaxation du silicium

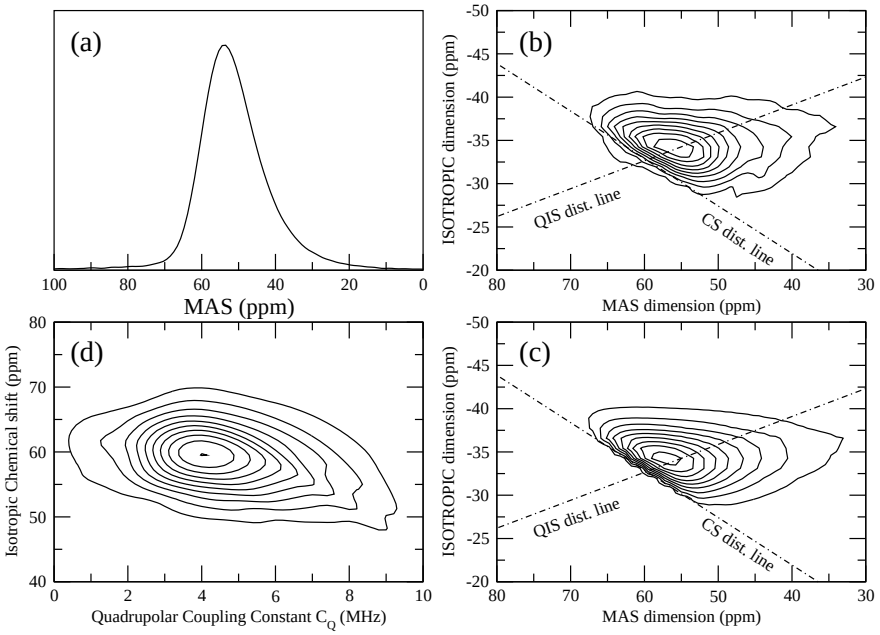


FIG. 2.3 – (a) Exemple de spectre RMN MAS ^{27}Al d'un verre aluminoborosilicaté à 5 oxydes (verre 5Ox-0Li de la référence [47]). (d) Distribution $\Pi(\delta_{\rm iSO}, C_q)$ ($\eta_q = 0.6$, voir texte) extraite par inversion du spectre MQMAS triple-quanta (b). (c) Spectre simulé à partir de la distribution (d).

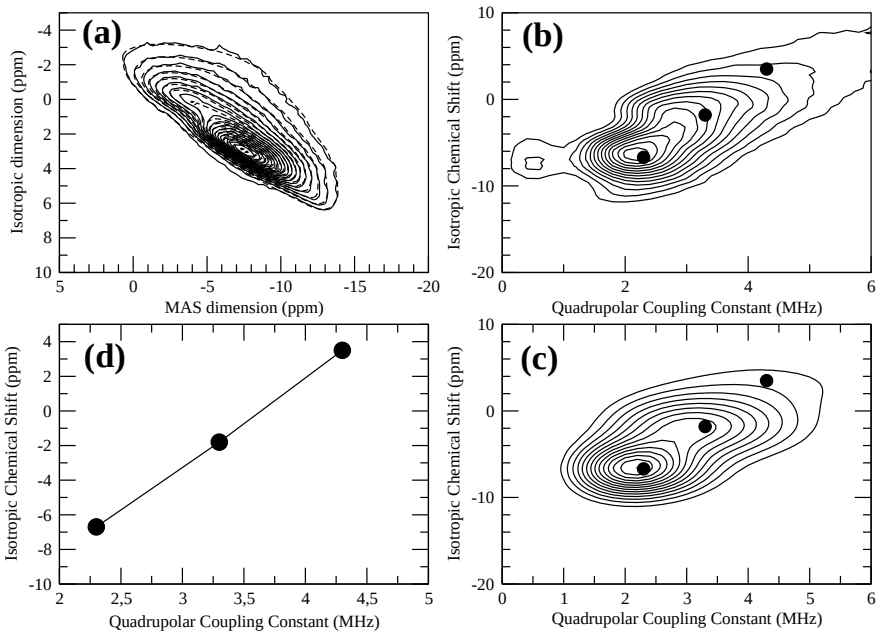


FIG. 2.4 – (a) Spectre MQMAS triple quanta à 11.75T de ^{27}Al expérimental (lignes continues) et simulés (ligne en tirets) à partir de la distribution (b) de la hollandite $Ba_{1.16}Al_{2.32}Ti_{5.68}O_{16}$. (b) Distribution $\Pi(\delta_{\rm iSO}, C_q)$ obtenue par inversion ($\eta_q = 0.6$) du spectre MQMAS (a). (c) Distribution $\Pi(\delta_{\rm iSO}, C_q)$ obtenue par ajustement (projection selon la dimension η_q) du spectre (a). (d) Corrélation entre les valeurs moyennes de $\delta_{\rm iSO}$ et C_q pour les trois sites extraits par ajustement (c).

MQMAS, car il n'affecte que la base des spectres, généralement noyée dans le bruit en t_1, spécifique des expériences à deux dimensions.[10]

Cette procédure d'analyse a été exploitée de manière systématique pour l'analyse de l'environnement de l'aluminium [55, 56, 57] et du sodium [55, 58] dans des verres de différentes compositions, mais aussi pour quantifier des spectres d'aluminium dans les silicates de calcium hydratés, une étape indispensable pour l'élaboration de modèles structuraux [59, 60]. Plus récemment, nous avons aussi montré que nous pouvions aussi utiliser ce type d'analyse pour étudier l'environnement du calcium 43 dans des verres silicatés à partir des spectres MAS [61]. On devine l'intérêt pour ce type de noyau pour lequel l'acquisition d'un spectre MQMAS est délicate [62, 63, 64]. Concernant les aspects quantitatifs, nous avons montré que la prise en compte de la quantitativité dans la modélisation du spectre MQMAS était essentielle pour extraire du spectre MQMAS des données en accord avec celle extraite directement à partir du spectre MAS [55] .

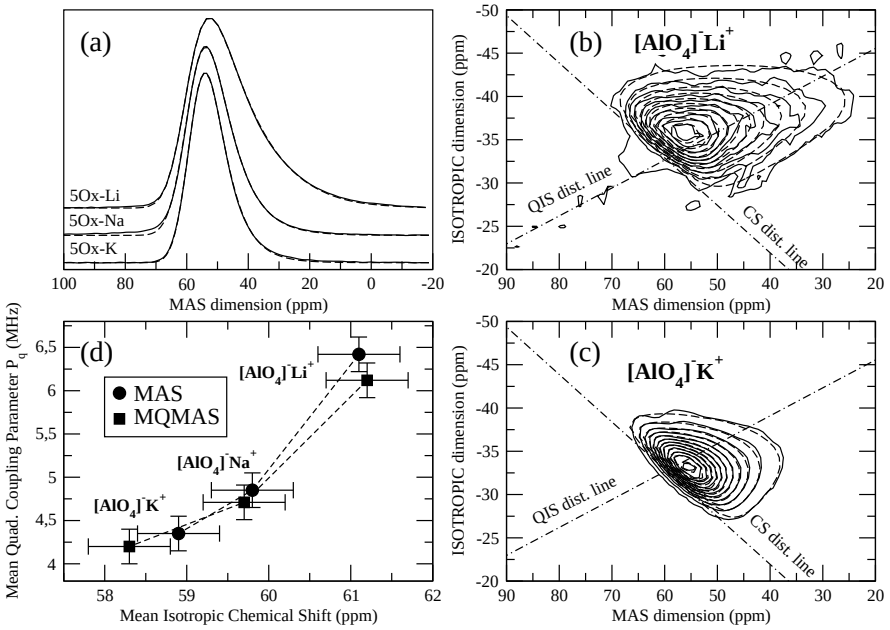


FIG. 2.5 – Exemple d'analyse par un modèle GIM du gradient de champ électrique local (Eq. 2.4) de l'aluminium tétraédrique dans des verres aluminoborosilicatés à 5 oxydes [47] en fonction de la nature du cation compensateur. (b) et (c) Spectres MQMAS expérimentaux (lignes continues) et simulés (lignes en tirets) des verres 5Ox-100Li et 5Ox-100K. (a) Spectres MAS expérimentaux et simulés (lignes en tirets). Variation corrélée des valeurs moyennes de δ_{iso} et P_q en fonction du cation compensateur de l'aluminium tétraédrique.

2.2.3 Des cas plus complexes : l'oxygène-17 et le bore-11.

Dans le cadre de la thèse de F. Angeli, nous avions montré qu'il était possible de quantifier le spectre MQMAS de l'oxygène-17 à partir de sa projection isotrope et d'une correction des intensités à l'aide d'une simulation de la courbe d'efficacité de la séquence d'impulsions [65] (figure 2.2). Elle est la méthode employée dans la majorité des travaux publiés mais sur des compositions simples [29, 31,

[10] Le bruit dit en t_1 est un bruit multiplicatif proportionnel à l'intensité des raies.

32][11]. Dans le cadre de nos études, nous nous intéressons à des compositions plus complexes que celles de la littérature, comme par exemple nos études sur l'environnement du zirconium dans une base aluminoborosilicatés [36]. Cette méthode n'est possible qu'avec une résolution suffisante du spectre isotrope, ce qui n'est pas le cas du spectre représenté à la figure 2.6. La difficulté tient ici au fait que la forte distribution d'environnement des oxygènes non-pontants mixtes SiO[Ca/Na] conduit à une raie large qui rend très difficile toute quantification sur la seule base des projections. L'obtention d'une information quantitative est cependant primordiale pour l'élaboration de modèles structuraux des verres. Dans le cas présent, nous avons récemment exploré une modélisation et quantification directe sur le spectre MQMAS en utilisant un produit de distributions normales non corrélées

$$\Pi(C_q, \eta_q, \delta_{\rm iso}) = G(C_q) \times G(\eta_q) \times G(\delta_{\rm iso}). \tag{2.6}$$

Ce type de modèle demande à être affiné, notamment pour la prise en compte de corrélation entre les paramètres RMN comme le suggère des calculs ab initio [66]. Nous explorons actuellement une approche multi-champ pour contraindre au mieux ce problème. Les très hauts champs magnétiques privilégie (pour les noyaux que nous étudions) le déplacement chimique isotrope et *peut* donc simplifier le spectre. Toutefois, les effets de corrélations sont porteurs d'une information et ont pu être par exemple récemment reliés à des corrélations angle/distance dans la silice vitreuse à partir de spectres DAS de l'oxygène-17 [67]. Nous avons aussi abordé une approche utilisant le modèle Eq. 2.6 pour quantifier des spectres MQMAS de bore [55].

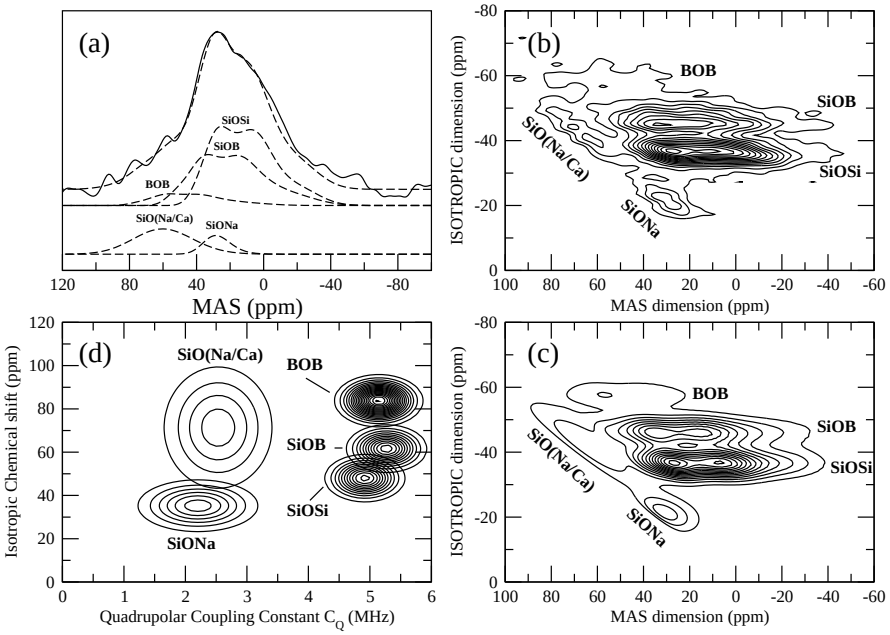


FIG. 2.6 – Déconvolution du spectre MQMAS triple quanta ^{17}O du verre $70SiO_2$-$17.8B_2O_3$-$9.9Na_2O$-2.3CaO [36]. (a) Spectre MAS (ligne continue) et sa déconvolution (ligne en tirets). Spectre MQMAS experimental (b) et simulé (c) et distribution dans le plan $(\delta_{\rm iso}, C_q)$. Ce spectre met en évidence l'existence du mélange alcalins/alcalino-terreux (Na/Ca) dans des zones dépolymérisées du verre, cette attribution est faite sur la base d'un précédent travail dans des silicates [68].

Pour terminer notons que les effets de distributions, dans certaines situations, ne permettent pas de rendre compte de certains spectres MQMAS, notamment en présence de couplages résiduels

[11]Mais la correction d'intensité par des simulations n'est que rarement employée, justifée par la proximité des paramètres de l'interaction quadrupolaire observés pour les sites d'oxygènes pontants.

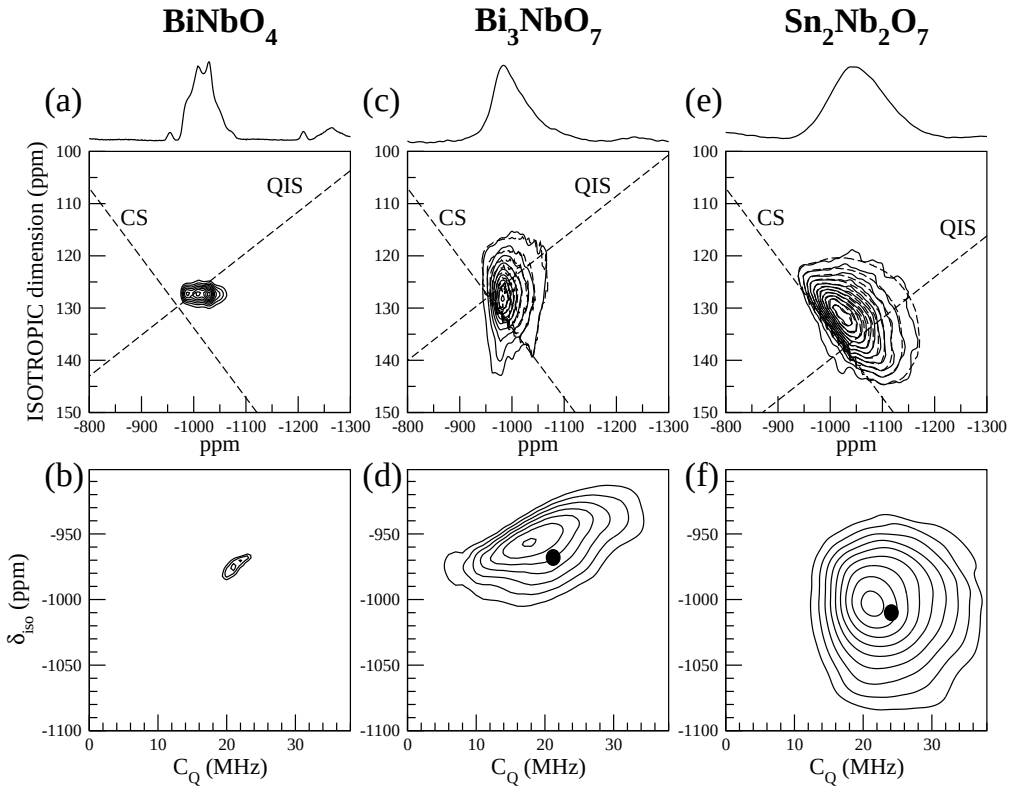


FIG. 2.7 – Exemple d'analyse par inversion de spectres MQMAS triple quanta du noyau ^{93}Nb acquis à 11.75T (ν_R = 31.25 kHz).(a,c,e) Spectres MQMAS expérimentaux (lignes continues) et simulés (lignes en tirets) à partir des distributions obtenues par inversion (b,d,f). (a) est cristallin, (c) et (e) sont amorphes. Les cercles noirs indiquent la valeur moyenne de $(C_q, \delta_{\mathrm{iso}})$. Dans le cas de Bi_3NbO_7, une analyse du spectre MQMAS uniquement par des effets de distribution ne permet par de rendre compte de la totalité du spectre. Un élargissement du aux couplages dipolaires résiduels ^{209}Bi-^{93}Nb pourraient expliquer cet élargissement. D'après [69].

dipolaires, comme le montre la figure 2.7. Une analyse à différents champs magnétiques semble là aussi nécessaire pour la distinction de tels effets.

2.2.4 Analyse de l'expérience MAT.

Récemment, nous avons étendu l'application de la procédure d'inversion/ajustement à l'analyse d'expériences MAT (Magic Angle Turning) [70, 71], une expérience à deux dimensions permettant de corréler le déplacement chimique isotrope à l'anisotropie de déplacement de chimique. Nous l'avons appliquée au silicium 29 [72, 73] en abondance naturelle dans un gel d'altération (silicium de surface observé par polarisation croisée ^{1}H-^{29}Si) et dans un verre aluminoborosilicaté [73]. Un exemple d'analyse est présenté à la figure 2.8 pour le gel d'altération. Dans le cas du verre (ici le verre de fritte pour le conditionnement des déchets), si le spectre MAS n'offre aucune résolution, la carte MAT montre l'existence d'une corrélation entre le déplacement chimique isotrope δ_{iso} et l'anisotropie de déplacement chimique [72]. Qui plus est, nous observons des anistropies faibles, de l'ordre de quelques dizaines de ppm, donc définitivement trop faible pour être attribuées à des espèces Q2 ou Q3 (oxygènes non-pontants). On ne peut que l'attribuer aux différentes connectivités des tétraèdres de silicium avec des unités voisines contenant soit du bore soit de l'aluminium. Voilà une alternative à

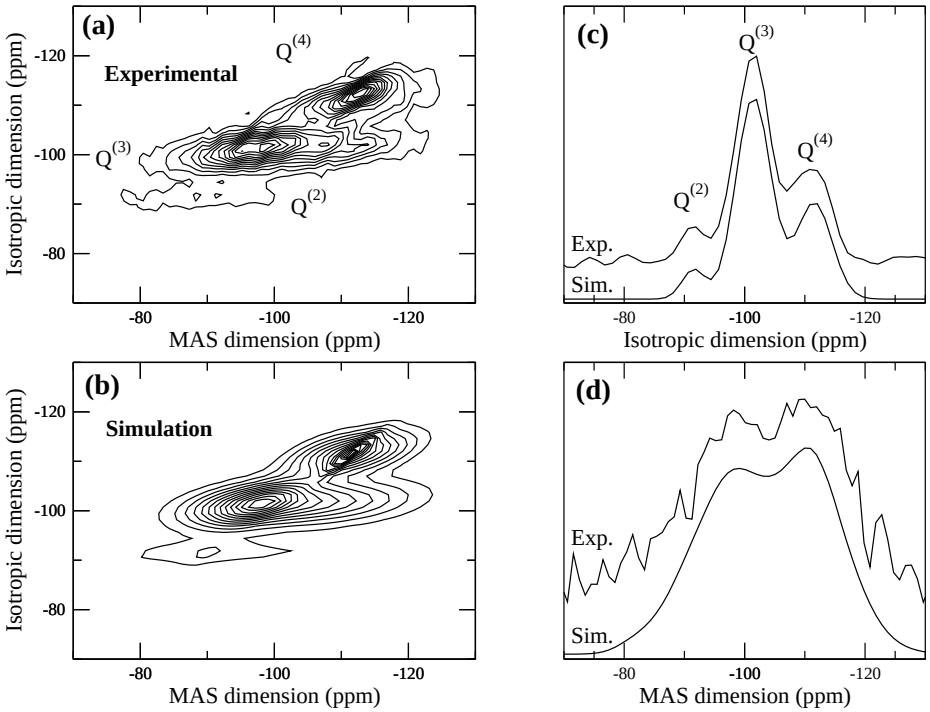


FIG. 2.8 – Spectre MAT (Magic Angle Turning) expérimental (a) et simulé (b) pour l'analyse d'un spectre de silicium-29 (en abondance naturelle) à faible fréquence de rotation (ν_R = 300 Hz). (c) est la projection isotrope (spectre qui serait obtenu à une fréquence de rotation infinie) et (d) la projection MAS (équivalente au spectre observé en acquisition directe). Ce type d'expérience est utile pour reconstruire un spectre résolu (c) à de très faibles fréquences de rotation et/ou pour analyser des petits tenseurs d'anisotropie de déplacement chimique. Une analyse détaillée de l'expérience est présentée dans [72].

l'utilisation de la RMN de l'oxygène-17 pour étudier le degré de mélange des différents oxydes au sein de la matrice vitreuse. Nous voyons donc en perspective une méthode de résolution de ces différentes espèces. L'utilisation d'une fréquence de rotation très faible permet de travailler en abondance isotopique naturelle et avec des échantillons de grand volume. Dans ce dernier cas, cette méthode laisse donc envisager des perspectives assez intéressantes. En outre, de nombreuses possibilités existent avec la séquence MAT pour y introduire des recouplages/découplages avec les noyaux voisins.

2.3 Premiers pas vers la *RMN premiers principes* des systèmes amorphes

L'introduction des nouvelles méthodologies haute-résolution DAS [38, 33], DOR [38, 34], MQ-MAS [1] STMAS [39], MQDOR [40] et de corrélation entre noyaux quadrupolaires [74], l'avancée des moyens expérimentaux, sonde MAS à très haute fréquence de rotation [75] et très hauts champs magnétiques, amènent des outils de plus en plus performant pour mesurer précisemment les paramètres RMN. Nous avons décrit plus haut, les outils d'extraction d'informations sur les distributions de ces paramètres. Leur interprétation demande ensuite une bonne connaissance de l'influence des facteurs structuraux (coordinence, angle de liaison, distance, ...). Les possibilités offertes par des calculs prédictifs premiers principes ou ab initio sont restés longtemps limitées, notamment pour la connaissance

fine des relations avec la structure locale. Par le passé, ces dernières ont été acquises pour la plupart à partir de tendances observées sur des échantillons cristallins et de structures connues, données ensuite extrapolées à des systèmes amorphes de compositions similaires. Les méthodes de calcul de déplacements chimique, majoritairement employées jusqu'à peu, sont basées sur l'utilisation de bases d'orbitales moléculaires, limitant leur emploi à des clusters de petite taille (de l'ordre de quelque dizaines d'atomes) reproduisant l'environnement local de l'atome étudié. L'introduction du formalisme GIPAW (Gauge Including Projector Augmented Wave) par Mauri et coll. [76], basé sur la Théorie de la Fonctionelle de Densité (DFT), a permis d'étendre le calcul du tenseur de déplacement chimique à des systèmes périodiques de grande taille (plusieurs centaines d'atomes). La méthode est basée sur un développement en ondes planes de la densité électronique et une représentation des électrons de coeur par une méthode de pseudopotentiels. La méthode PAW est indispensable pour reconstruire la fonction d'onde au noyau pour le calcul de la grandeur RMN. En présence d'un champ magnétique, GIPAW introduit une invariance de jauge dans le pseudopotentiel pour permettre le calcul du tenseur de déplacement chimique dans le formalisme PAW. Outre la possibilité de traiter correctement les systèmes cristallins, les systèmes amorphes peuvent être aussi étudiés via l'utilisation de supercellules. Il a donc été possible, *pour la première fois*, de calculer les spectres RMN d'un verre simulé par dynamique moléculaire, ce que nous avons montré sur le système Na_2O-$4SiO_2$ (NS4) [77, 78]. Qui plus est, les résultats obtenus sur des systèmes cristallins de référence ont démontré la grande précision de la méthode GIPAW.

2.3.1 Le verre Na_2O-$4SiO_2$ (NS4).

Pour simuler le verre NS4, nous avons utilisé des modèles obtenus par dynamique moléculaire classique (pour réaliser la trempe depuis l'état liquide) suivie d'une dynamique moléculaire premiers-principes ou ab initio (de type Car-Parrinello ou CPMD) [79]. Cette seconde étape apporte des corrections structurales substancielles, notamment sur les angles de liaison et les distances [79]. Il était donc intéressant de tester la sensibilité des spectres RMN à ces modifications en simulant les spectres RMN des modèles sans correction CPMD. Ces modèles classiques peuvent avoir leur utilité car ils permettent aussi d'explorer des valeurs de paramètres structuraux que la CPMD n'*explore* pas. Nous adoptons pas ce biais une approche similaire à ce qui peut-être fait par les méthodes basées sur des clusters en variant un paramètre comme un angle de liaison ou une distance [80], mais ici l'environnement de l'atome est mieux reproduit. Notamment, une description correcte de l' effet d'un alcalin à proximité d'un oxygène demande une taille de cluster qui peut être rédhibitoire [81] pour obtenir des valeurs en bon accord avec l'expérience. Par exemple, à l'aide des deux jeux de données (classique et ab-initio), il est possible d'établir clairement une corrélation linéaire de la constante de couplage quadrupolaire C_q des oxygènes non-pontants avec la distance de la liaison Si-O (figure 2.9). Cette distance est surestimée par la dynamique moléculaire classique, ce qui conduit à une différence évidente dans le spectre RMN (figure 2.9(a,b)) alors que le spectre du modèle CPMD est en bon accord avec le spectre expérimental. La comparaison des deux structures (ab-initio et classique) sur la base des facteur de structure obtenu par diffraction neutronique ne permet pas de mettre en évidence cette sous-estimation [79]. C'est l'un des intérets de ce type d'approche : obtenir des contraintes locales sur la structure, ou du moins plus sélectives que l'analyse globale fournit par un facteur de structure, et qui peuvent être modélisées par des relations simples. A partir de ces calculs, nous avons étudié de manière détaillée les relations RMN/structure dans ce verre [77]. Nous enviseageons d'incorporer ce genre de contraintes dans des affinements de structures de type Reverse Monte Carlo (de l'*inverse modeling*), sans avoir à recourir à un calcul DFT de la totalité des paramètres RMN. Une autre possibilité offerte par ce genre de calcul est aussi l'analyse des formes de distribution. On

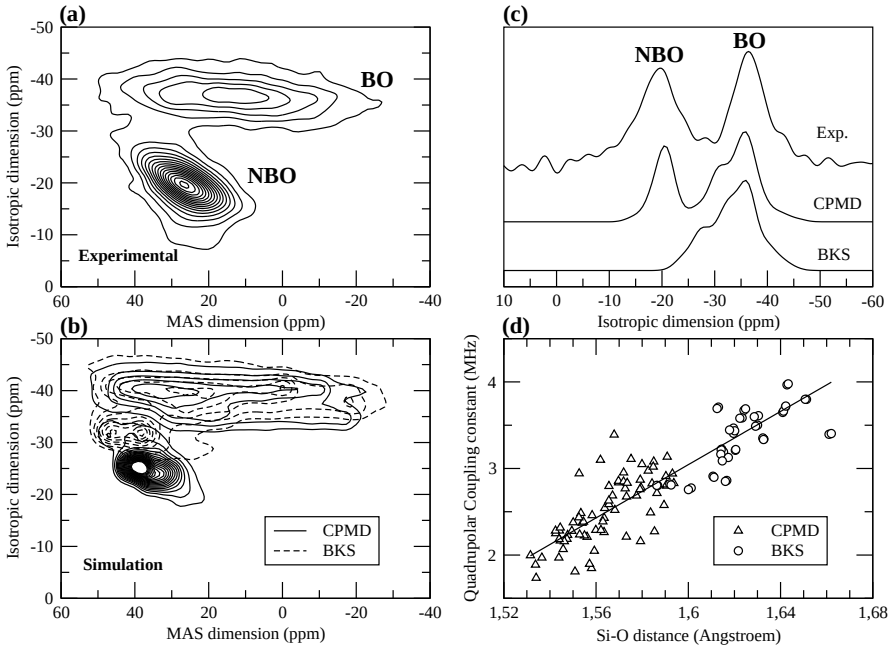


FIG. 2.9 – Spectres MQMAS triple quanta de ^{17}O expérimental (a) et simulés (b) du verre Na_2O-$4SiO_2$ à partir d'un modèle de 90 atomes [77] généré par dynamique moléculaire (DM) classique (BKS) et ensuite corrigé par une DM ab-initio (CPMD). (c) Comparaison des projections isotropes. (d) Exemple de corrélation RMN/structure : variation de la constante de couplage quadrupolaire C_q de l'oxygène non-pontant (NBO) en fonction de la distance Si-O.

observe par exemple que les données du verre NS4 montrent qu'un modèle de GIM rend compte de manière satisfaisante de la distribution $\Pi(C_q, \eta_q)$ du sodium, et vérifié expérimentalement sur différentes compositions de verres silicates, borosilicates et aluminoborosilicates [61, 72].

Sur ces systèmes alcalins mixtes, nous envisageons une poursuite en générant des modèles en modifiant la nature de l'alcalin. Nous avons présenté des résultats préliminaires pour le lithium [82]. A plus long terme, nous nous fixons comme objectif l'étude combinée RMN/DM de systèmes alcalins mixtes pour étudier plus en détail les possiblités offertes par la RMN [54].

2.3.2 Des systèmes modèles.

Dans la perspective d'un développement de méthodes Reverse Monte Carlo intégrant des données RMN, je me suis tourné vers des systèmes modèles simples (SiO_2 et B_2O_3) pour y étudier plus en détail les possibilités d'une analyse fine des effets de corrélation RMN/RMN (paramètres RMN corrélés) et RMN/structure. Une étude récente de la silice vitreuse [67] a proposé l'extraction d'une distribution de paramètres structuraux corrélés (SiOSi,SiO) à partir du spectre DAS de l'oxygène-17. Concernant l'oxyde de bore, nous avions aussi en tête la question de la fraction d'anneaux boroxols.

Dans le cas de la silice vitreuse, des modèles générés par une DM ab-initio ne permettaient pas d'obtenir une accord satisfaisant avec les données expérimentales, ni de rendre compte correctement de la corrélation connue entre les deux paramètres η_q et C_q. Nous avons alors utilisé des modèles, en collaboration avec P. Kroll et F. Mauri, générés par une méthode dite de réseau [83, 84]. Le spectre simulé montre un excellent accord avec les données expérimentale (figure 2.11). Dans le travail de Grandinetti et coll. [67], il avait été déduit des données RMN de l'oxygène-17 une augmentation de l'angle SiOSi avec la distance SiO, une tendance inverse à celle observée dans les silicates cristallins.

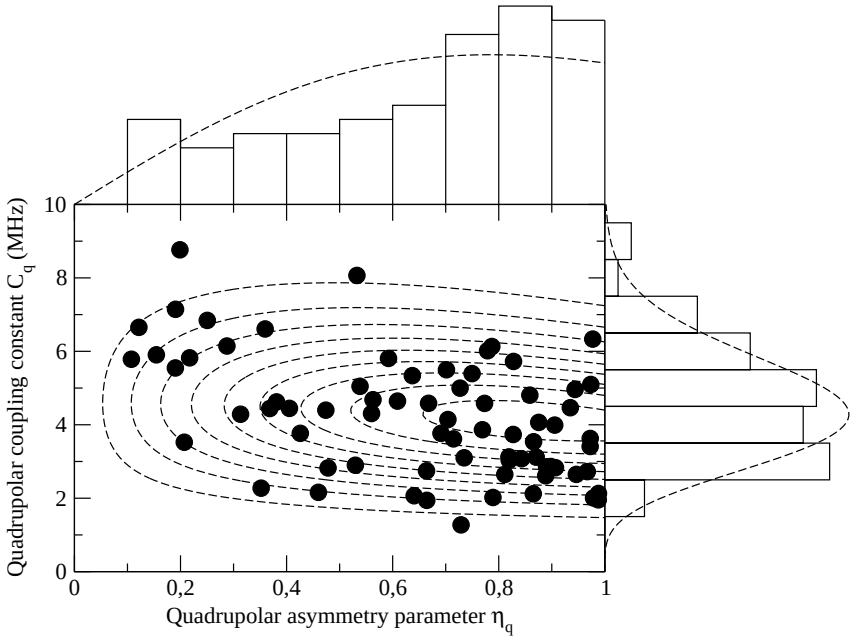


FIG. 2.10 – Distribution des paramètres quadrupolaires (C_q, η_q) de ^{23}Na dans le verre Na_2O-$4SiO_2$ prédit par dynamique moléculaire ab-initio [78, 77]. Les courbes en tirest représentent un ajustement par une distribution de type GIM (Eq. 2.4) avec $\sigma_q = 2.29$.

Nos modèles ont montré le même type de corrélations RMN/RMN que ceux observés expérimentalement mais ne s'accordent pas néanmoins sur l'interprétation d'un angle SiOSi croissant avec la distance SiO. Le protocole d'extraction des paramètres RMN pourrait être en cause ou le paramétrage des relations RMN/structure utilisées. En effet, la faible dispersion des facteurs géométriques (angle, distance) des données disponibles à partir de systèmes cristallins pose de sérieuses limites [85]. Nous avons donc utilisé nos modèles pour paramétrer les relations RMN/structure et étudier la consistance entre les informations données par la RMN de l'oxygène-17 et du silicium-29. Ce travail est en cours de finalisation.

En collaboration avec G. Ferlat et F. Mauri (IMPMC, Paris VI), nous avons réalisé une analyse similaire sur l'oxyde de bore vitreux B_2O_3. Ici nous nous sommes attachés plus particulièrement au problème de la prédiction de la fraction d'anneaux boroxols, notamment à partir de la corrélation du déplacement chimique isotrope du bore avec l'angle moyen des trois liaisons B-O-B. Un travail récent a montré une dépendance linéaire [86] et que la différence observé de 4-5 ppm (δ_{iso}) entre les bores des anneaux boroxols et en dehors, provenait donc d'une différence d'angle moyen B-O-B autour de chaque bore. Nous avons vérifié cette dépendance dans des échantillons obtenus par dynamique moléculaire avec des fractions d'anneaux élevées $f = 22$ % et $f = 75$ %. Pour ces derniers, une procédure spéciale a été utilisée en collaboration avec A. Takada (Asahi Glass Co. Ltd, Yokohma, Japon) en dérivant la structure vitreuse de la modification d'un système cristallin, l'enneaborate de césium [87] (Cs_2O-$9B_2O_3$), comportant une fraction molaire importante d'anneaux boroxols. Des simulations du spectre de l'oxygène-17 montrent un excellent accord avec les données expérimentales (figure 2.12(d)). En revanche, si nos simulations suggèrent que la dépendance angulaire de la constante de couplage quadrupolaire C_q de l'oxygène avec l'angle moyen observée dans les silicates est conservée, le paramètre d'asymétrie quadrupolaire la perd. Ces résultats laissent présager de nombreuses possiblités pour la prédiction de distributions angulaires à partir des données expérimentales du bore-11 et de l'oxygène 17.

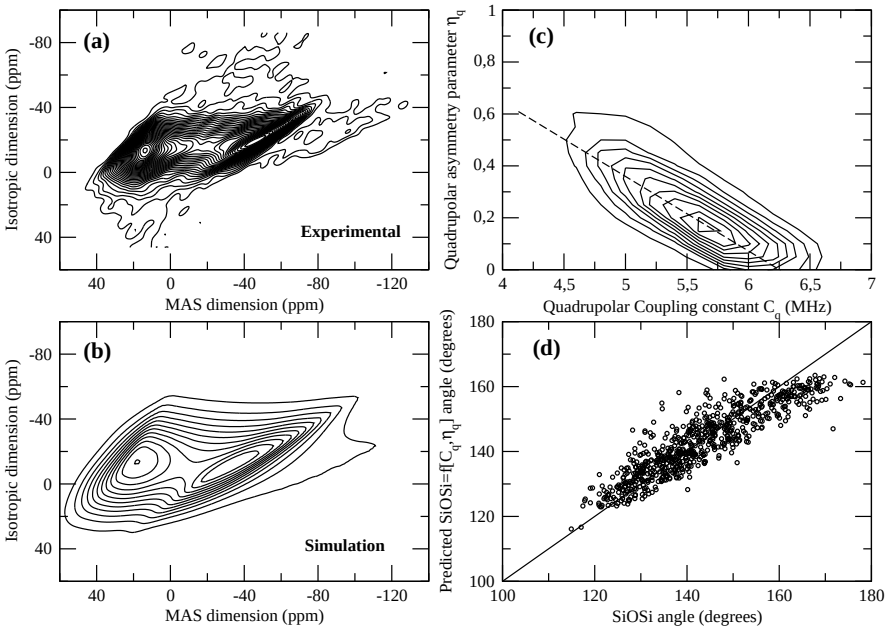


FIG. 2.11 – Analyse par RMN premiers-principes de la RMN de l'oxygène-17 dans la silice vitreuse. Spectre DAS experimental [67] (a) et simulé (b) de l'oxygène-17 dans la silice vitreuse. (c) Distribution reconstruite par noyaux des paramètres quadrupolaire de l'oxygène $\Pi(C_q, \eta_q)$; (d) Comparaison entre l'angle SiOSi reconstruit par une méthode de régression non paramétrique bivariée (à partir des valeurs de C_q et η_q) et l'angle du modèle. La ligne continue représente un accord parfait.

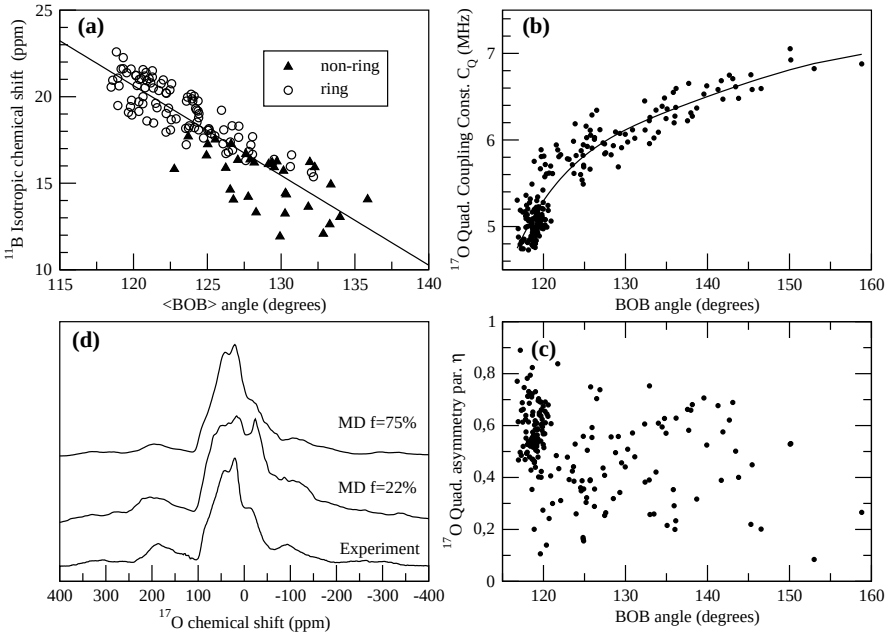


FIG. 2.12 – (a) Variation du déplacement chimique isotrope du bore en fonction de l'angle moyen B-O-B dans un modèle d'oxyde de bore vitreux simulé par DM (f=75%). Variation de la constante de couplage quadrupolaire C_q (b) et du paramètre d'asymétrie (c) de l'oxygène-17 dans le modèle d'oxyde de bore vitreux simulé par DM (f=75%) en fonction de l'angle BOB. (d) Comparaison entre le spectre MAS de l'oxygène-17 à 8.4T experimental[REF] et simulé dans deux modèles de l'oxyde de bore vitreux avec f=22% et f=75% .

Ces différents travaux, dont beaucoup sont en cours de finalisation ou de rédaction, montre tout le potentiel de cette nouvelle possibilité offerte par la *RMN premier principe* associé à la dynamique moléculaire. Au contraire des techniques usuelles (facteur de structure) plutôt sensible aux distances entres les noyaux, la *RMN premier principe* apporte de précieuses informations complémentaires sur les angles de connections. A très court terme, voilà un outil que le *RMNiste* utilisera quotidiennement au même titre que la transformée de Fourier. Notons aussi des travaux récents pour corréler des mesures directes de distances (SEDOR) entre alcalin et silicium [88] à des simulations de dynamique moléculaire, de même que des expériences de corrélation double-quanta ^{29}Si-^{29}Si [89].

L'utilisation de la simulation étant un des outils majeurs pour la compréhension et la prédiction des dommages causés par irradiation, nous en envisageons l'utilisation pour la prédiction de la signature de défaut ou de zones endommagées. Des résultats préliminaires expérimentaux que nous avons obtenus semblent indiquer que les irradiations aux ions lourds induisent un désordre *plus grand* dans une matrice borosilicatés sur la base d'un élargissement important des spectres RMN [90]. A ce titre, en parallèle des travaux préliminaires ont été présentés sur un verre sodoborosilicatés ternaire (15Na2O-15B2O3-70SiO2) pour démarrer une phase de validation des modèles de verres sur la base des spectres RMN [91].

Pour conclure, soulignons que s'il est possible à présent de calculer la signature RMN d'un système de plusieurs centaines d'atomes, la simulation de la dynamique d'un système de spins ne peut-être obtenue que pour une dizaine de spins. Bien que la considération de petits systèmes modèles soit la plupart du temps suffisante pour obtenir de bonnes prédictions, certains phénomènes généralement rassemblés sous les termes de *diffusion de spin et relaxation*, demandent l'utilisation de modèles et/ou de théories avancées : le calcul ab-initio de la dynamique de spin dans une grande assemblée de spins nucléaires reste encore hors de portée. Dans la même perspective, une approche prélimaire pour la prise en compte de couplage vibrations/RMN avait été proposée [92]. La partie suivante s'inscrit dans cette démarche de développements d'outils et théories pour la compréhension de tels phénomènes *collectifs*, mais en corrélation avec les techniques modernes de la RMN comme le MAS.

2.4 Des spins bien ordonnés.

La description des systèmes fortement couplés reste un problème délicat de la physique actuelle. A ce titre, les spins nucléaires ont longtemps fourni des modèles simples pour l'élaboration et la validation de concepts ou théories : les interactions magnétiques entres les spins nucléaires sont clairement et simplement définies ; la manipulation des spins par des irradiation de champ radiofréquence est parfaitement contrôlée. Citons l'exemple de la théorie de la relaxation [93], la matrice densité et le concept de température de spin [94], la théorie de l'hamiltonien moyen [95, 96]. Avec l'introduction de la rotation à l'angle magique et des séquences multi-impulsionnelles de découplage/recouplage, il est à présent possible dans la majorité des cas de s'affranchir de ces effets multiparticulaires pour ne considérer soit que des spins nucléaires isolés, soit des paires de spins ou petit groupes de spins. Généralement, les effets liés à des systèmes de grande taille sont englobés dans le phénomène de *diffusion de spin*, qui connaît actuellement un regain d'intérêt par les possibilités qu'il offre d'accéder à des distances dans les systèmes biologiques [97]. Dans les années 60-70, la théorie de la température de spin [94] avait été élaborée en partie pour décrire de tels phénomènes mais dans des expériences sans rotation de l'échantillon ou avec des séquences multimpulsionnelles permettant de moduler à volonté les interactions effectives (via la théorie du Hamiltonien moyen). A la fin de ma thèse, je me suis intéréssé aux phénomènes d'ordre dipolaire *mais* en présence de rotation à l'angle magique de l'échantillon. Rappelons qu'en présence d'un champ magnétique statique extérieur, les spins

nucléaires s'alignent le long de ce champ : c'est l'ordre Zeeman que le RMNiste manipule quotidiennement. Dans un système de spins nucléaires fortement couplés (interactions dipolaires homonucléaires ou autres), il est possible d'aligner les spins dans le champ local, c'est à dire dans le champ créé par ses voisins : c'est l'ordre dipolaire [98]. Une représentation en terme de la polulation des niveaux d'énergie $p(E)$ est donnée à la figure 2.13(a-b). En présence de rotation à l'angle magique, chaque interaction dipolaire *de paire* de spins est moyennée à zéro et conduit donc à l'affinement des raies observées.

De l'observation faite de la saturation rapide de l'ordre dipolaire avec une faible fréquence de rotation [99], il avait été conclu que l'ordre dipolaire ne pouvait subsister à des fréquences de rotation plus élevées. Nous avons revisité ce problème en introduisant une extension de la théorie des projecteurs [100, 101, 18] pour prendre en compte des variations *quasi*-adiabatiques (faible fréquence de rotation). Par une analyse détaillée, nous avons montré que le taux de saturation pour être factorisé en trois termes : un terme dépendant uniquement de la géometrie du mouvement (angle et fréquence de rotation), un terme dépendant uniquement de la structure cristalline considérée, et un terme dépendant de la dynamique du système (de la diffusion de spin). Qualitativement, le problème peut-être vu comme suit : la rotation à faible fréquence induit une variation dans le temps du champ local. Si celle-ci est très lente, chaque spin est capable de suivre ce champ local : c'est l'hypothèse d'adiabaticité. Pour des variations plus rapide, le spin va commencer à perdre son alignement car il va précesser autour du champ local. La projection du spin sur ce champ local donne l'intensité de l'ordre dipolaire qui subsiste à chaque instant : c'est le rôle des projecteurs *dépendant du temps* que nous avons introduit. Récemment, il a été souligné qu'une telle approche était sans doute nécessaire pour analyser quantitativement les effets des mouvements lents dans cristaux-liquides qui ne pouvaient définitivement pas être décrit par le théorie conventionelle de Redfield [102]. Nous pensons que ce formalisme peut être appliqué de manière générale pour aborder des problèmes de diffusion de spin ou de calculs de dynamique de spin pour des assemblées importantes de spins nucléaires.

Dans le cas de la fréquence de rotation rapide, par une analyse perturbative à l'aide de la théorie de Floquet (ou transformation canonique), nous avons montré que des interactions dipolaires résiduelles permettaient d'aligner les spins dans le *petit* champ local qu'elles créaient. Ces interactions faisant intervenir des interactions à trois corps, nous pouvons les décrire comme l'alignement d'un spin dans le champ créé par chacune des *paires voisines* de spins. Nous avons montré l'existence d'un tel ordre *pseudo*-dipolaire, notamment par des expériences de mélanges thermiques bien décrites par des théories développées aux temps héroïques de la RMN du solide (Théorie de Provotorov) [103, 17, 19]. Cette ordre constitue un réservoir dans lequel l'énergie ou aimantation des spins peut être stockée. Nous avons montré que cet ordre pouvait être employé pour de nouvelles expériences de polarisation croisée (ADRF-CPMAS) aussi bien pour les spins 1/2 [104] que les noyaux quadrupolaires [105] comme l'illustre les figures 2.13(c,d)-2.14. Ce type de méthode est intéressant car il apporte des avantages par rapport à la technique conventionnelle de transfert d'aimantation (Hartman-Hahn) : l'intensité du champ rf B_1^I nécessaire au vérouillage efficace de l'aimantation des protons doit excéder 3 ou 4 fois la fréquence de rotation[12], et son transfert efficace vers des noyaux peu abondants (^{13}C) nécessite alors un champ rf $B_1^S = B_1^I \pm n\nu_R$, $(n = 1, 2)$. Avec la montée en champ des aimants actuels, les fréquences de rotation nécessaire à l'obtention de spectres résolus deviennent aussi plus importantes[13]. Les champs rf nécessaires à l'expérience de polarisation croisée sont alors très exigeants vis à vis des technologies de tête de mesures. En revanche, dans un transfert par ordre dipolaire, le vérouillage de l'aimantation des protons est inutile et le champ radiofréquence sur le noyau recevant

[12] Pour éviter tout effet de résonance rotationelle qui conduirait à une perte d'aimantation des protons

[13] La montée en champ s'accompagne de l'augmentation des effets d'anisotropies de déplacement chimique car elles sont linéaires avec le champ.

l'aimantation des protons (par exemple ^{13}C) est très faible (de 100Hz à quelques kHz).

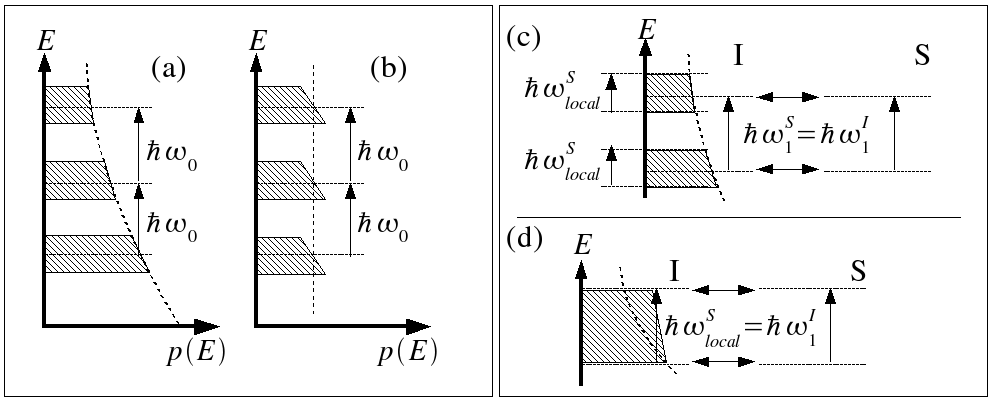


FIG. 2.13 – Représentation schématique (à haut champ magnétique) de la densité de population d'énergie $p(E)$ d'un ordre Zeeman (a) et d'un ordre dipolaire pur (b). Les zones hachurées représentent l'élargissement par les interactions dipolaires (c) Principe de la polarisation croisée dite Hartmann-Hahn entre des spins abondants S et une spin isolé I : l'application simultanée d'un champ rf B_1^S ($\omega_1^I = -\gamma^I B_1^I$) sur les spins S et B_1^I sur le spin I ($\omega_1^S = -\gamma^S B_1^S$) tel que $\omega_1^I = \omega_1^S$ permet un transfert d'aimantation des spins I vers le spin S. (d) Principe de la polarisation croisée par ordre dipolaire : si les spins I sont préparés dans un ordre dipolaire caractérisé par un champ local d'intensité ω^I_{local} alors l'application d'un champ rf B_1^I sur le spin I ($\omega_1^S = -\gamma^S B_1^S$) tel que $\omega^I_{local} = \omega_1^S$ permet un transfert d'aimantation des spins I vers le spin S.

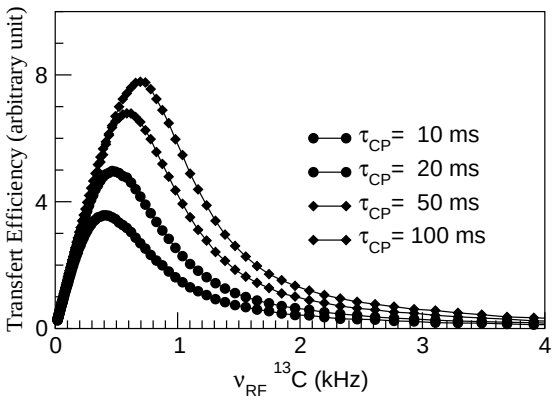


FIG. 2.14 – Exemple de courbe d'efficacité du transfert d'aimantation des protons vers le carbone-13 dans l'adamantane en présence de rotation rapide ($\nu_R = 12.5$ kHz) ; les protons sont préparés dans un ordre *pseudo*-dipolaire [103]. Cet exemple montre la faible intensité des champ rf nécessaire à ce transfert.

Chapitre 3

Matériaux d'intérêt pour le nucléaire.

Concernant le confinement des déchets nucléaires, le verre de référence actuellement utilisé en France est le verre R7T7, mis au point il y une trentaine d'année de manière semi-empirique : sa composition a été définie par des contraintes sur sa faisabilité industrielle et l'amélioration de ses propriétés. Ce verre est extrêment complexe, plus d'une trentaine d'oxydes auxquels sont ajoutés les produits de fission qui deviennent partie intégrante de la structure vitreuse. La loi de 1991 (Loi Bataille) avait défini plusieurs axes de recherche pour la gestion des déchets radioactifs à vie longue, notamment sur la faisabilité d'un stockage des colis vitrifiés en formation géologique profonde et la séparation poussée de certains radionucléides à vie longue (actinides mineurs, césium, iode) en vue de leur transmutation. Dans ce contexte de nouvelles matrices de conditionnement spécifiques (céramiques) ont été évaluées comme solution alternative à la transmutation. Concernant toutes ces matrices, des études de comportement à long terme sont actuellement en cours en laboratoire pour prédire au mieux le comportement du colis vis-à-vis de l'altération par l'eau (une agression externe du colis) ou de l'autoirradiation (une agression interne du colis). Dans la suite de ma thèse, j'ai aussi poursuivi des études sur les silicates de calcium hydratés et ciments, utilisés pour le conditionnement des déchets de faible activité, qui seront présentés en premier. Viendront ensuite les études sur les matrices de conditionnement spécifique : une étude fondamentale sur les mécanisme d'incorporation d'un élément trivalent dans l'hydroxyapatite, apport de la RMN en soutien aux étude sur l'élaboration de phosphates pour le conditionnement spécifique du césium et des actinides mineurs, et finalement une étude structurale de hollandites envisagées pour le stockage du césium. Concernant les verres de stockage, seront présentés nos résultats sur l'apport de la RMN à l'étude de l'altération des verres par lixiviation et par irradiations externes, puis les résultats concernant les développements en cours sur l'élaboration de futurs verres de stockage. Nous terminerons sur la question de l'extension de ce type d'études à des matériaux de stockage réels soulevant deux problèmes : celui du paramagnétisme soit inhérent du fait de la présence d'éléments paramgnétiques dans la structure, soit résultant des effets d'auto-irradiation, celui de la manipulation d'échantillons radioactifs. Nous décrivons certaines méthodologies que nous avons envisagées pour répondre à ces problématiques.

3.1 Les Silicates de calcium hydratés (CSH).

Les ciments sont des matériaux de grande diffusion utilisés dans le bâtiment ; ils sont utilisés dans le nucléaire comme matériaux de structure ainsi que comme matrice d'enrobage de déchets de faible activité. Il est donc important d'avoir des informations sur la structure et la texture de ces matériaux, ainsi que leur stabilité et leur capacité de rétention. Les silicates de calcium hydratés (CSH) sont les constituants majoritaires des ciments de Portland et sont responsables de leur principales

propriétés de cohésion et de durabilité. L'étude des caractéristiques structurales des CSH est donc essentielle, et la RMN du proton et du silicium est l'un des rares outils pour caractériser l'ordre local dans ces matériaux nanocristallins et poreux. Les ciments ont une structure en feuillet Td-Oh-Td (figure 3.1(a,b)), formé d'un plan de calcium entre deux chaînes tétraédriques de silicium de longueur variable. L'organisation à l'échelle atomique de ces silicates n'est pas parfaitement connue, en particulier lorsque le rapport Ca/Si augmente.

3.1.1 La polarisation croisée revisitée.

La polarisation croisée ^{1}H-^{29}Si[1] est un outil incontournable de la RMN pour l'étude des CSH. Nous avons revisité l'interprétation des expériences de polarisation croisée, plus précisement de la dynamique du transfert d'aimantation des protons vers le silicium. En effet, la distance entre les protons et le silicium est parfois largement plus grande que celle rencontrée dans les matériaux organiques (polymères,...) qui sont les systèmes ayant servi de référence à l'élaboration des théories pour l'interprétation quantitative de la polarisation croisée. Les mouvements moléculaires de ces protons distants peuvent conduire à des temps de relaxation dans la référentiel tournant $T_{1\rho}$ très courts[2]. Ceci peut conduire à une situation inhabituelle où le temps de transfert, noté T_{IS}, est plus long que $T_{1\rho}$. Or, l'hypothèse d'une situation inverse était implicitement faite dans tous les travaux précédents, une situation qui détermine la quantification des différents sites de silicium observés. Nous avons montré que l'utilisation d'une expérience TORQUE [106] permet de lever cette ambiguïté, car la dynamique de polarisation croisée seule ne permet pas de statuer sur la situation : $T_{IS} > T_{1\rho}$ ou $T_{IS} < T_{1\rho}$. A l'aide de ces nouvelles données, nous avons mis en évidence l'existence au sein de ces matériaux de différents types de protons ne pouvant être résolus par leur déplacement chimique mais ayant des mobilités différentes : ceux de l'interfeuillet et ceux de la surface externe des nanocristaux, de mobilité moins restreinte. En outre, ce résultat ramène à une réinterprétation sur la quantification des différents sites dans beaucoup de travaux antérieurs.

3.1.2 Structure des CSH.

Dans le cadre du post-doctorat de P. Bertani, nous avons exploré l'apport de techniques avancées pour la caractérisation de CSH sur des échantillons à différents rapport Ca/Si enrichis en silicium-29 [107, 108]. Les cartes de corrélation homonucléaire double-quanta (DQ) ^{29}Si-^{29}Si nous ont permis d'obtenir des informations sur la connectivité des tétraèdres de silicium, les cartes ^{1}H-^{29}Si de corréler les différents environnements du silicium aux différentes espèces de protons. Nous avons observé qu'à faible rapport rapport Ca/Si, les molécules d'H_2O sont la principales source de polarisation pour tous les sites de silicium en raison de leur proximité. A haut rapport Ca/Si, la présence de proton CaOH dans l'interfeuillet peut-être mise en évidence et sont corrélés à tous les sites de silicium. Le rapport Ca/Si influence notablement la longueur des chaînes silicatées et tend à la formation de dimères plutôt qu'à une formation bimodale de longeur de chaine. Ces résultats tendent plus à favoriser le modèle de la tobermorite comme modèle structural des CSH que celui de la jennite.

Ces méthodologies sont actuellement en cours d'application pour des études sur la durabilité des ciments [109, 110] ainsi que sur l'incorporation de l'aluminium dans les CSH [59, 60].

[1] Technique de transfert d'aimantation des protons vers le silicium, initialement introduite en RMN pour son apport en sensibilité.

[2] $T_{1\rho}$ est le temps de vie de l'aimantation vérouillée des protons pendant son transfert vers le silicium.

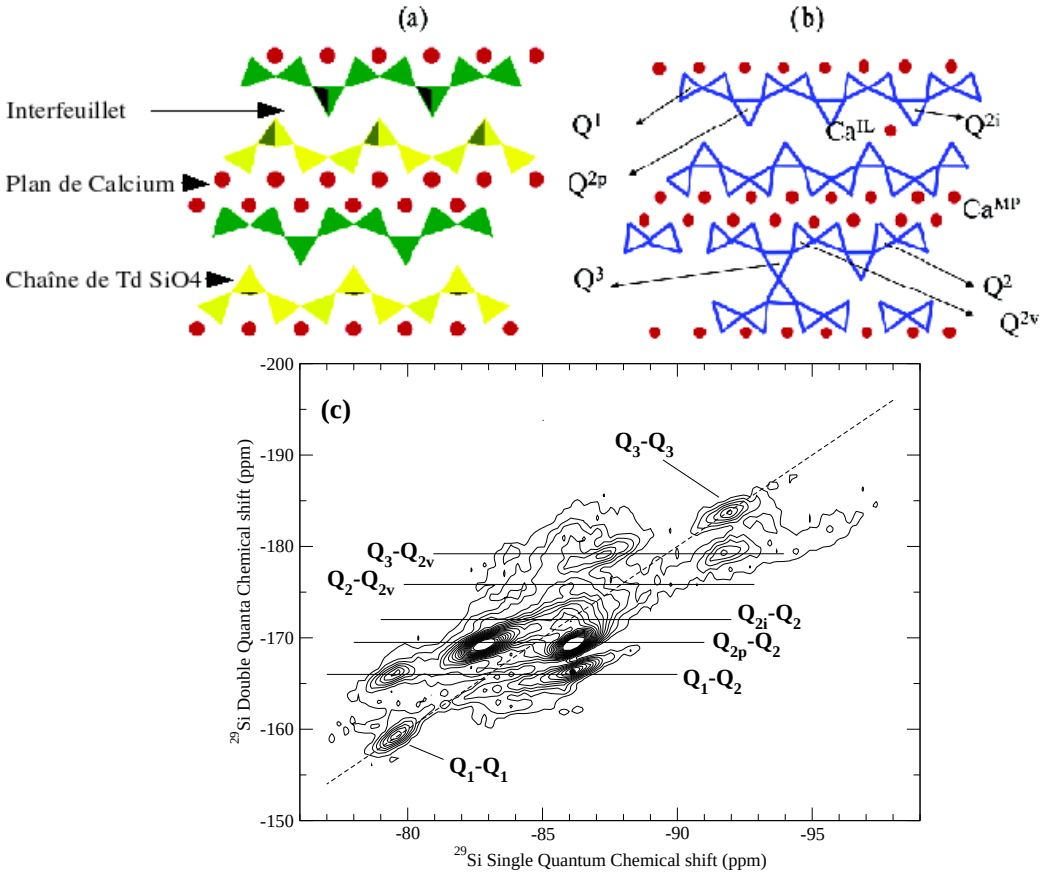


FIG. 3.1 – (a) Représentation de la structure de la tobermorite composée d'un plan de calcium (points rouges) bordé par deux plans de tétraèdres de silicium. L'espace entre les couches de silicium (interfeuillet) contient des molécules d'eau, des groupes hydroxyls et des ions calcium. (b) Modèle de structure des CSH. Sont indiqués les différents environnements de silicium tels qu'ils sont déterminés par RMN double-quanta représentée en (c) (Ca/Si=0.9) et indiquant les différentes connectivités. D'après [107].

3.2 Les nouvelles matrices cristallines de conditionnement.

3.2.1 Phosphates.

Dans la nature, il existe des solides mixtes apatites-britholite de composition respective $Ca_{10}(PO_4)_6(F,OH)_2$ et $Ca_4TR_6(SiO_4)_6(F,OH)_6$, TR étant une terre rare trivalente. Les composés de structure apatite ont pour propriétés de pouvoir incorporer de nombreux éléments tels que les radioéléments trivalents, tout en conservant leur structure, et sont donc des candidats potentiels pour le conditionnement des radioéléments. Le travail de thèse de J. Imbach [111, 20] s'inscrivait dans ce cadre et portait plus spécifiquement sur la solution solide hydroxyalapatite-hydroxylbritholite-(Y). L'objectif était une meilleure compréhension des modifications structurales causées par la substitution couplée $Ca^{2+}+P^{5+} \Leftrightarrow Y^{3+}+Si^{4+}$. Les échantillons avaient été préparés par voie hydrothermale en collaboration avec F. Brunet, du Laboratoire de Géologie de l'ENS Paris.

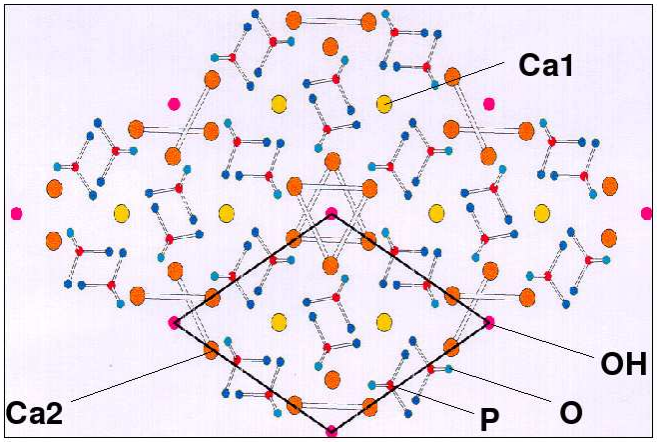


FIG. 3.2 – Vue de la structure de l'hydroxyapatite.

Les mesures RMN (complétées par des mesures de diffraction sur poudre[3], infrarouge et microscopie à balayage) nous ont permis de mettre en évidence un propention du cation trivalent (Y^{3+}) à se placer préferentiellement dans les sites de calcium le plus proches des protons (Ca_2 sur la figure 3.2). L'analyse quantitative des spectres RMN MAS du proton et du phosphore ont permis de caractériser leurs nouveaux environnements et l'utilisation de cartes de corrélation (HETCOR) ^{1}H-31P et ^{1}H-^{29}Si ont montré une proximité préférentielle des protons les plus déplacés (par rapport à la référence hydroxyalapatite) avec le silicium. Ces analyses RMN montre finalement que deux modes de substitution dans l'hydroxylapatite existent

1. substitution du calcium et du phosphore par l'yttrium et le silicium respectivement ;
2. apparition de lacunes de proton pour assurer la compensation de charge de l'yttrium.

Les expériences HETCOR se sont révélées très utiles pour identifier les phases annexes, avec une sensibilité meilleure que les mesures par diffraction. Des expériences de corrélation double quanta (DQ) ^{1}H-^{1}H ont montré un enchainement non aléatoire des sites hydroxyls au sein des canaux, notamment une tendance à la ségrégation des sites hydroxylapatite (Ca_2)$_3$OH) à fort taux d'incorporation d'yttrium en faveur d'enchainement plutôt du type Y-O-Y-Ca-O-Ca-O-Y-O-Y plutôt que Y-O-Y-Ca-O-Y-O-Y-Ca-O-Y [20]. La mise en évidence du deuxième mécanisme d'incorporation conduisant

[3] Ces mesures ne montraient aucun changement de symétrie crystalline lors de l'incorporation de l'yttrium

finalement à la formation d'une oxyhydroxybrotholite, a été confirmée par des expériences de calcination suivie d'analyses RMN.

Les méthodologies appliquées à cette étude de l'apatite l'ont été ensuite dans le cadre de la thèse de L. Campayo [21] en collaboration avec F. Audubert (CEA, Cadarache) sur l'élaboration d'un phosphate de césium de structure rhabdophane. Nous y avons mis en évidence l'intérêt de la RMN pour l'identification des phases annexes, soit dans des proportions trop faibles pour être détectés pas des techniques de diffraction, ou ne pouvant pas être résolues par ces même techniques. L'identification de ces phases annexes incorporant du césium se sont révélées primordiales pour la compréhension du comportement à la dissolution. Lors de ce travail, nous avions abordé la problématique des échantillons fortement paramagnétiques que nous exposerons par la suite. J'ai poursuivi cette collaboration dans le cadre de la thèse de D. Bregiroux [23] sur l'analyse par RMN de monazites de terres rares [112, 113]. Entre autres, nous y avons montré que des mesures RMN MAS 31P à très haute fréquence de rotation permettait de caractériser l'homogénéité de solutions solides .

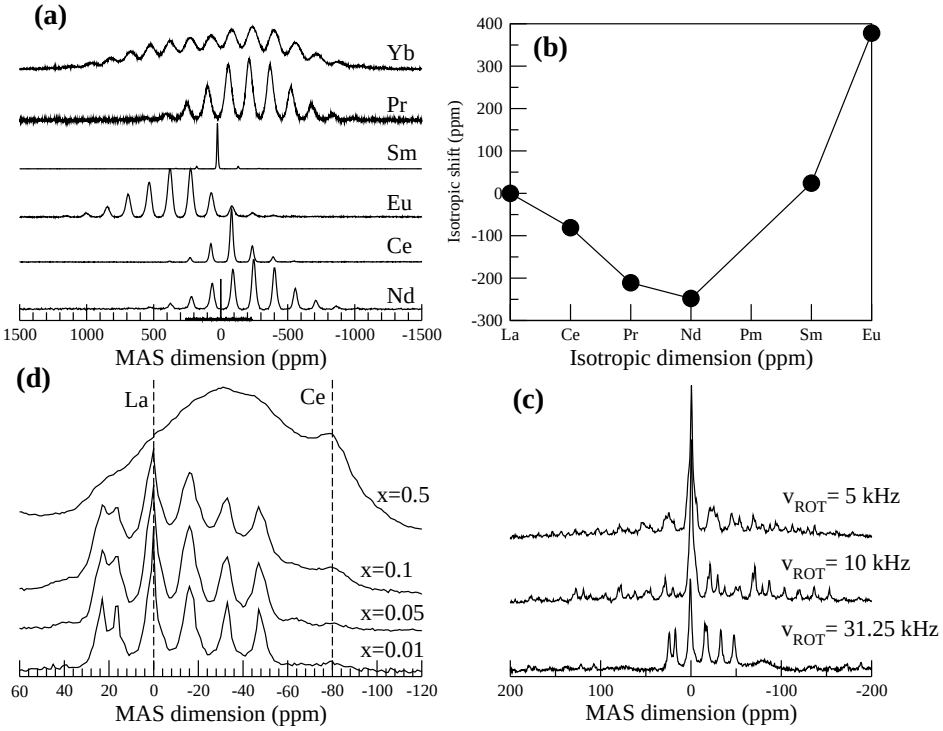


FIG. 3.3 – (a) Spectres RMN MAS du noyau ^{31}P à 11.75 T de phosphates terre rares (monazites) [112, 23] et (b) variation du déplacement isotrope en fonction de la nature de la terre rare. (c) Spectres de la solution solide $La_{0.99}Ce_{0.01}PO_4$ en fonction de la fréquence de rotation. (d) Spectres de la solution solide $La_{1-x}Ce_xPO_4$ ($\nu_R = 31.25$ kHz) ; les lignes en tirets indiquent les déplacements isotropes des pôles x=0 et x=1.

3.2.2 Les Hollandites.

Les matrices céramiques de type hollandite $Ba_xCs_y(M,Ti)_8O_{16}$ (x+y<2, M cation trivalent) possèdent de grande capacité d'accueil du césium (et de son fils le baryum), une bonne stabilité sous irradiation β et γ, ainsi que d'une bonne durabilité chimique. A ce titre, le CEA a développé des hollandites férrifères $Ba_xCs_y(Fe,Al)^{3+}_{2x+y}(Ti)^{4+}_{8-2x-y}O_{16}$. En collaboration avec D. Gourier et D. Caurant (LCAES, ENSCP) et dans le cadre de la thèse de V. Aubin-Chevaldonnet [22], nous nous sommes

intéressés à la caractérisation de hollandites *simplifiées* de type $Ba_xAl^{3+}_{2x}(Ti)^{4+}_{8-3x}O_{16}$ pour y étudier les modifications structurales sous irradiation β [114, 53] et de type $Ba_xCs_y(Ga,Al)^{3+}_{2x+y}(Ti)^{4+}_{8-2x-y}O_{16}$ pour y étudier l'incorporation du césium, en remplaçant le fer paramagnétique par le gallium [115]. Le spectre MAS de l'aluminium de ce type de composé est insuffisant pour y résoudre différents sites mais l'analyse quantitative du spectre MQMAS permet de mettre en évidence l'existence de trois environnements, comme le montre la figure 3.5. Compte tenu de la faible teneur en aluminium de ces échantillons, ils ne peuvent être liés à différentes substitutions Ti/Al des octahèdres adjacents. En revanche, différentes possibilités d'occupation des trois sites cationiques adjacents, occupés par un ion baryum ou une lacune, peut expliquer ces trois environnements (des calculs ab-initio permettraient de confirmer cette hypothèse). Des variations importantes de ces trois environnements sont observées lors l'incorporation du césium (figure 3.5(b)), attendu à proximité des octahèdres occupés par le Gallium, dont le rôle est effectivement d'accomoder cette incorporation.

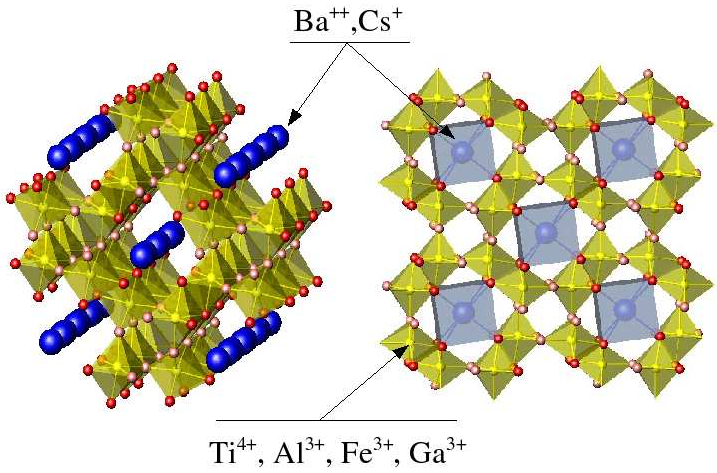


FIG. 3.4 – Vue de la structure de la Hollandite.

Nous avons entrepris des mesures sur des échantillons férrifères et il est intéressant de noter que dans ce cas, le paramagnétisme de l'ion Fe^{2+}, induit un élargissement conséquent du spectre de l'aluminium. La variation du spectre en fonction de la quantité de fer, indique clairement l'effet de déplacement de la résonance de l'aluminium par une interaction de contact entre le spin nucléaire de l'aluminium et le spin éléctronique du fer[4](figure 3.5(d)). En revanche, l'analyse des spectres d'échantillons férrifères contenant du césium s'est révélé beaucoup plus délicate [22].

Concernant les défauts induits par irradiation, la grande sensibilité de la RMN de l'aluminium a permis de confirmer[5] la formation de lacunes d'oxygène à proximité des sites d'aluminium, conduisant à des sites d'aluminium en coordinence plus faible que l'on observe dans la gamme des déplacement chimique en coordinence V.

Nous poursuivons actuellement ces travaux en collaboration avec J.V. Hanna (ANSTO) sur des échantillons dopés ^{49}Ti pour obtenir des informations supplémentaires sur l'organisation des baryums dans les canaux. Nous envisageons ensuite de la irradier pour y étudier les déplacements des ions dans les canaux sous irradiation.

[4]Des mesures de diffraction indique clairement qu'il n'y a aucun changement de coordination de l'aluminium

[5]En accord avec des mesures RPE et Mössbauer sur la hollandite $Ba_{1.16}Fe_{2.32}Ti_{5.68}O_{16}$

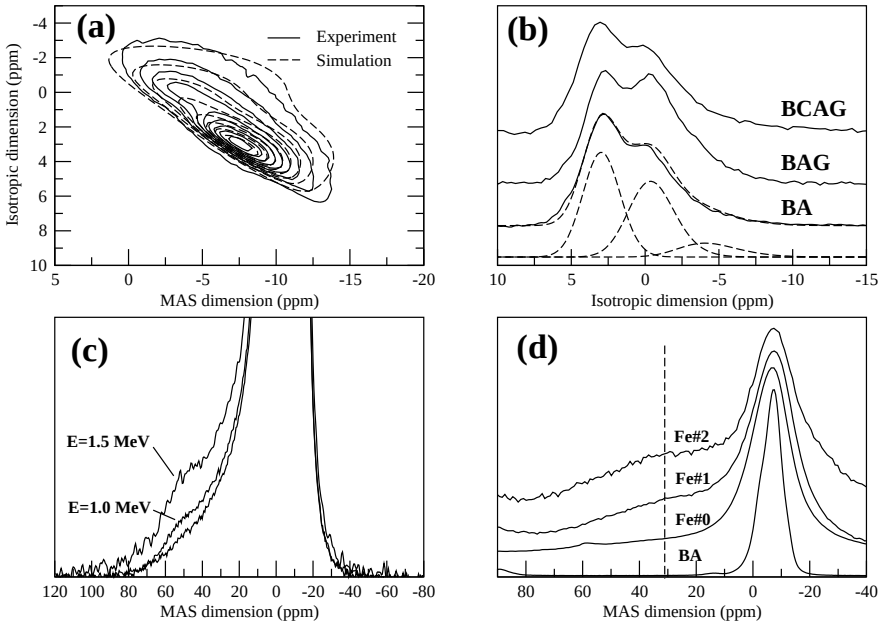


FIG. 3.5 – (a) Spectre MQMAS à 11.75T de ^{27}Al expérimental (lignes continues) et simulés (lignes en tirets) [53] de la hollandite BA ($Ba_{1.16}Al_{2.32}Ti_{5.68}O_{16}$) et (b) déconvolution de sa projection isotrope (BAG : $Ba_{1.28}Al_{1.64}Ga_{0.92}Ti_{5.44}O_{16}$; BCAG : $Ba_1Cs_{0.28}Al_{1.46}Ga_{0.82}Ti_{5.72}O_{16}$). (c) Spectres MAS de ^{27}Al de la hollandite BA montrant l'effet d'irradiations électroniques [53]. (d) Effet de l'incorporation du fer sur le spectre MAS de l'aluminium($Ba_{1.28}Al_{2.24-x}Fe_xTi_{5.44}O_{16}$ x=0.32, 0.64 et 0.92 pour Fe#0, Fe#1 et Fe#2, respectivement). [22].

3.2.3 Structure des verres altérés par l'eau.

Lors de la lixiviation des verres, il se forme à la surface une pellicule d'altération communément appelée *gel*. Ses propriétés sont importantes pour les études de comportement à long terme des verres de confinement des déchets radioactifs dans l'hypothèse d'un contact avec l'eau en stockage géologique. Dans le cas du verre français, cette couche de surface possède diverses propriétés diffusives qui modifient la cinétique de dissolution du verre et diminuent fortement la vitesse d'altération du verre (figure 3.6). En outre, elle possède de bonnes propriétés de rétention d'éléments tels que les métaux de transition, les terres rares et les actinides. Elle est en revanche appauvrie en bore et alcalin tels que Na[6] et Li, qui sont généralement choisis comme traceurs de l'altération car passant pratiquement totalement en solution [116]. Pour une meilleure compréhension de l'impact possible de la structure et de la texture du gel sur ces propriétés, nous avons entrepris une caractérisation par RMN des gels d'altération. Nous nous sommes intéressés à différents aspects : caractérisation du réseau vitreux du gel et de la surface des pores via la RMN des protons. Nous avons recherché notamment les méthodes pour établir un lien entre les observations faites par RMN (notamment le proton) et la morphologie ou texture du gel, caractérisée par d'autres techniques telles que le SAXS qui montre un taille de porosité généralement centrée de 2-4 nm, avec une influence forte du zirconium sur la taille des pores alors inférieurs à 2 nm [117, 118]. En outre, compte tenu de la complexité du verre industriel, nous travaillons sur des verres de compositions simplifiés, notamment afin de déterminer l'influence des éléments les plus représentatifs.

Dans un premiers temps, nous avions exploré une approche originale pour étudier les phénomènes

[6]Si les Alcalino-terreux (Ca) sont absents, le sodium est partiellement retenu dans la couche d'altération.

de repolymérisation conduisant à la formation du gel par RMN de l'oxygène-17. Nous avons comparé le spectre MQMAS d'un verre sain enrichi en oxygène-17 à celui d'un verre altéré (non marqué ^{17}O) dans un solution enrichie en oxygène-17 [65]. Ce dernier témoigne de la reconstruction d'un réseau aluminosilicaté que nous avons caractérisé en quantifiant chacun des sites observés. Ces données sont précieuses dans les modèles de simulation, notamment Monte Carlo [119], pour rendre compte de cette reconstruction. Nous avons plus récemment chercher à analyser plus en détail le rôle du zirconium (élément insoluble qui influence fortement la morphologie et la dynamique de dissolution du verre et de formation du gel) par la même approche et mis en évidence clairement la présence, dans des proportions fortement dépendante de la composition initiale du verre, de liaisons Si-O-Zr avec une signature RMN très proche de celle du verre. [36] Ceci témoigne de l'incorporation dans le réseau silicaté du zirconium lors de la phase de recondensation du gel.

Nous avons mené une étude de l'influence de la composition initiale du verre sur la structure de gel en fonction des conditions d'altération, acide ou basique. Notons que très peu de travaux RMN sur ces problématiques ont été rapportés dans la littérature [120] (ou finalement ce sont les cinétiques d'altération qui sont priviliégiées pour analyser ces phénomènes) et pour l'analyse des spectre protons notamment, les travaux publiés dans le domaine des gels de silices, zéolithe ou verre hydratés trempés fournissent des points de comparaison ou des éléments pour interpréter nos différents sites (voir références dans [121]). Dans les conditions acides, quelque soit la composition initiale du verre, le gel ne retient que le silicium et le zirconium. En revanche, à l'aide de la polarisation croisée et de carte de corrélation ^{1}H-^{29}Si, nous avons mis en évidence la présence de sites proton supplémentaires lié à la présence du zirconium, dont l'interprétation n'est pas encore établie. Nous avons aussi noté des différences significatives sur les spectres de protons en lien avec la taille de la porosité. Nous avons pu mettre en évidence des interactions silanols-eau moléculaire très différentes en fonction des conditions d'altération. L'analyse est beaucoup plus complexe pour les gels basiques car la rétention de l'aluminium au sein du réseau silicaté entraîne une perte de résolution du spectre silicium. Des cartes MQMAS témoigne du remplacement de sodium par le calcium en tant que compensateur lors de la lixiviation. Comme souvent pour ce type de matériaux, une difficulté est l'identification des différents sites sur le spectre proton compte tenu du fort recouvrement des différents raies. Pour ces gels, nous avons cherché une méthodologie pour identifier à la fois ces sites selon leur déplacement chimique mais aussi en fonction d'un paramètre lié à la dynamique : T_2 (temps de décroissance de l'écho) et $T_{1\rho}$ (relaxation dans le référentiel tournant), pouvant être liés à la fois à l'intensité des interactions dipolaires avec les protons voisins (information sur la proximités) et/ou à la mobilité [122, 123]. Cette approche récemment proposée permet de corréler le déplacement chimique d'une espèce à une distribtion de temps de relaxation obtenue par une analyse de Laplace [124]. Pour réaliser cette dernière, nous avons transposé une méthode de maximum entropie mais à l'aide d'une approche duale exposée dans les références [125, 126]. Ce type d'analyse couplée permet de différencier très nettement des sites selon des proximités (T_2) et/ou dynamique ($T_{1\rho}$ comme le montre les figures 3.7(a,b). Nous avons aussi exploité des expériences de découplage homonucléaire[7] et la mobilité de l'eau est nettement mis en évidence par la présence d'une tache en forme d'étoile (figure 3.7(c)) : le temps de corrélation des mouvements des molécules est inférieur au temp de cycle de la séquence et ne permet donc pas d'affiner la raie. Ceci souligne que la largeur de raie est essentiellement dûe à des effets dynamiques (mobilité), largeur dont nous avions soulignée qu'elle était fortement dépendante de la porosité de l'échantillon. Nous voyons que ce type d'expériences facilitent l'interprétation des spectres de proton, permettent d'accéder facilement à des informations d'ordre dynamique pouvant être reliée ensuite à une information sur la porosité.

[7] Méthodes visant à éliminer la contribution à la largeur des raies des interactions homonulaires ^{1}H-^{1}H

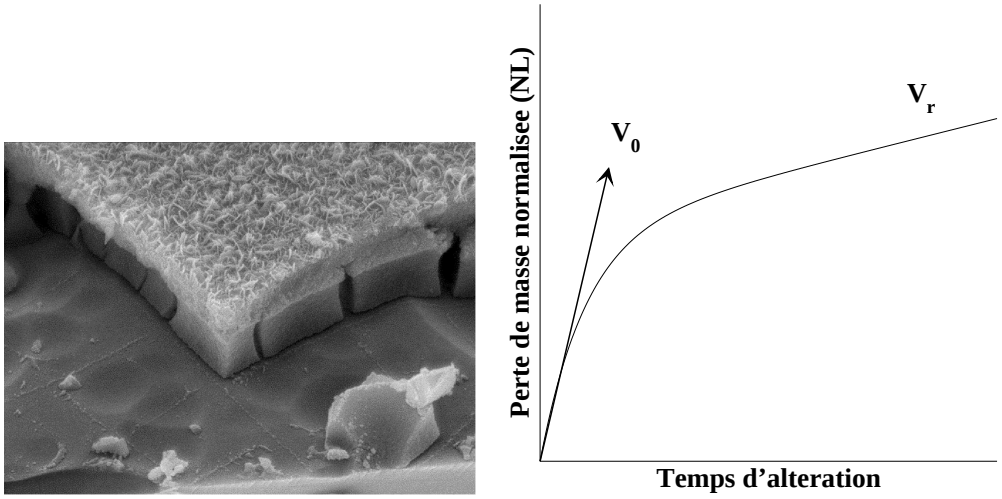


FIG. 3.6 – (Gauche)Cliché MEB d'une pellicule d'altération.(Droite) Représentation schématique de la cinétique de dissolution du verre. Sont représentées la vitesse initiale de dissolution correspondant au phénomènes d'interdiffusion de l'eau et d'hydrolyse, et la réduction de la cinétique vers une vitesse résiduelle qui est suivie de la formation de la pellicule d'altération.

Nous poursuivons actuellement l'exploitation de ces méthodes pour comprendre le rôle du Zirconium, en corrélation avec des effets de compositions ainsi que des métholodogies basées sur l'enrichissement sélectif du gel par de l'oxygène 17, pour y différencier les environnements à la surface des pores qui peuvent contrôler la diffusion de certaines espèces (alcalins) au sein du gel. Nous avons aussi débuté une exploration de la RMN du calcium-43, un élément retenu dans le gel pour en déterminer le rôle chimique. Nous avons acquis une série de spectres dans des silicates avec un rôle différent du calcium (modificateur, compensateur ou mixte[8]) et observé une grande sensibilité à ces différents types d'environnement. Ces spectres ont été analysés à l'aide de nos outils de quantification présentés auparavant. Il est intéressant de noter que dans le cas d'une composition mixte, il n'a pas été possible de partionner le spectre en une contribution de calcium modificateur et une de compensateur. A ce titre, une acquisition de spectre MQMAS est nécessaire pour une analyse plus fine. Ces résultats semblent suggérer un rôle *mixte* du calcium dans ce type de composition. La présence de zone dépolymérisée mélangeant sodium et calcium est d'ailleurs observée dans des borosilicates, comme le montre la figure 2.6. Ces résultats expérimentaux apportent des références pour mener des investigations plus poussées à l'aide de calculs ab-initio [127, 128].

3.2.4 Les effets d'irradiation.

Les effets d'irradiation sont essentiels pour la prédiction du comportement du colis sur le long terme. A ce titre, la RMN peut fournir une compréhension structurale à l'échelle atomique des modifications observées de propriétés macroscopiques (gonflement, dureté,...). Compte tenu de la difficulté d'une analyse par RMN d'échantillons radioactifs (discutée plus loin), ces effets d'irradiation sont simulés par des irradiations externes. Dans le cas des verres nucléaires, il avait été montré par B. Boizot et coll. par RMN et Raman [129] que des modifications de coordinence du silicium (Q2→Q3) et du bore (conversion des bores tétracoordonnés vers des bores tricoordonnés) et la formation d'oxygène moléculaire indiquaient clairement une migration des alcalins sous irradiation

[8] Composition des verres respective : $60SiO_2$-$20Al_2O_3$-20CaO, $60SiO_2$-$20Na_2O$-20CaO et $60SiO_2$-$10Na_2O$-$20Al_2O_3$-20CaO.

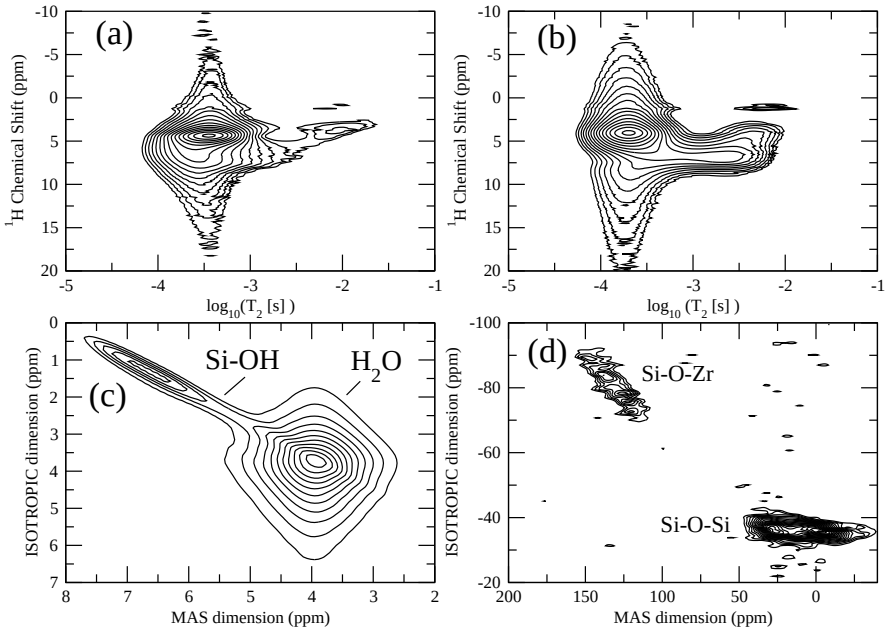


FIG. 3.7 – Exemple de développement de méthodes pour l'analyse des spectres proton des gels, et des matériaux poreux en général.(a) et (b) Carte de corrélation entre la distribution $p(T_2)$ (obtenue par transformée de Laplace de la décroissance de l'écho) et le déplacement chimique du proton de gels du verre $64.9SiO_2$-$17.3B_2O_3$-Na_2O-$4.1Al_2O_3$ [121] obtenues en condition acide (a) et basique (b). (c) Carte de corrélation ^{1}H-^{1}H par découplage homonucléaire montrant que la raie de l'eau (H_2O) exhibe un élargissement dynamique (mobilité) et le massif des silanols une forte distribution de déplacement chimique. (d) Spectre ^{17}O MQMAS triple quanta d'un gel d'altération montrant la participation du zirconium au réseau silicaté vitreux (Liaison Si-O-Zr).

électronique. En revanche, il n'avait pas été possible de statuer sur le devenir des alcalins (expulsion à la surface, clustérisation au sein de réseau vitreux). Des modifications beaucoup moins importantes sur des verres complexes de type R7T7 avaient été observées [130] indiquant un phénomène de blocage de la migration. Pour le confirmer, en collaboration avec B. Boizot et N. Ollier (CEA, Laboratoire des solides irradiés), nous nous sommes intéressés à l'influence de l'effet alcalin mixte (Mixed Alkali Effect ou MAE) sur le comportement du verre sous irradiation électronique. En effet, le MAE est caractérisé par une décroissance de plusieurs ordres de grandeur de la conductivité ionique lorsque deux alcalins sont mélangés dans des proportions à peu près égale, avec une variation non linéaire entre les deux pôles de plusieurs propriétés telles que la température de transition vitreuse ou la conductivité ionique. Nous avons étudié deux séries de verres à cinq oxydes [47] avec les couplages d'alcalins Na/Li et Na/K. Nous avons conduit une analyse combinée RMN/Raman de la structure du verre et avons mis en évidence l'existence d'une variation non linéaire de la fraction de bore en coordinence 4 (figure 3.8(c)). La grande sensibilité du bore permet de mettre en évidence des modifications de coordination ; une modification de la polymérisation du réseau est visible par RMN du silicium et confirmée par spectroscopie Raman. Nous avons noté des effets de blocage *sélectif* de la migration des alcalins : le mélange Na/Li bloque sélectivement la migration des cations modificateurs de réseau (pas de modification des espèces Qn observée) ; en revanche, le couplage Na/K entraîne un effet inverse (figure 3.8(a-b))blocage sélectif des cations compensateurs des bores tétraédriques. Ces effets sont doute à corréler avec la structure et composition initiale du verre, comme la variation de la fraction tétraédrique. Si des modifications de l'environnement de l'aluminium sont également observées (figure 3.8(d)) (pas de modification de coordinence), elles peuvent reliées à des modifications de compensateurs ou à une déformation des tétraèdres sous irradiation.

En terme de modification de l'organisation des alcalins au sein du réseau, nous avons mis en oeuvre des techniques simples de mesures de décroissance d'écho de spin pour sonder globalement l'intensité des variations de coupages dipolaires ^{23}Na-^{23}Na. Au temps d'écho court la dynamique de décroissance est modélisée par une gaussienne avec un coefficient (second moment) qui peut être facilemement relié à la répartition des alcalins, noté M_2^{Na-Na} [131]. En introduisant de manière simultanée une impulsion sur le lithium-7 on ajoute à la décroissance de l'écho l'effet des interactions dipolaires ^{23}Na-^{7}Li conduisant à un second moment $M_2^{Na-Na} + M_2^{Na-Li}$. L'analyse des deux expériences permet alors de sonder des variations de répartition des alcalins. Si les données des verres sains penchent plutôt en faveur d'une répartition homogène, la variation de M_2^{Na-Li} montre une diminution des interactions ^{23}Na-^{7}Li sous irradiation et indique donc des phénomènes de ségregation. Les mesures de relaxations semble aussi indiquer un accroissement des interactions ^{23}Na-^{23}Na. Nous avons débuté une série d'expériences d'irradiation sur des verres enrichis en oxygène-17 pour étudier plus précisemment les modifications du réseau vitreux.

L'analyse récente que nous avons faite sur un verre aluminoborosilicaté irradié aux ions lourds [90] ont montré des résultats similaires. Une modification de la coordinence des bores mais avec un degré de désordre supérieur du réseau vitreux après irradiation. Nous avons mis au point un protocole spécifique pour irradier de façon homogène des poudres de granulométrie très fine (quelques μm). Nous envisageons actuellement de renouveller cette expériences sur des verres enrichis en oxygène-17 pour corroborer nos observations.

3.2.5 Caractérisation de verres complexes pour le confinement.

En collaboration avec D. Caurant et O. Majérus (LCAES, ENSCP), et dans le cadre de la thèse d'A. Quintas [25] (CEA Marcoule), nous avons une mené une étude exhaustive de la structure d'un verre riche en terre rare dans le cadre d'études sur de nouvelles matrices vitreuses de confinement

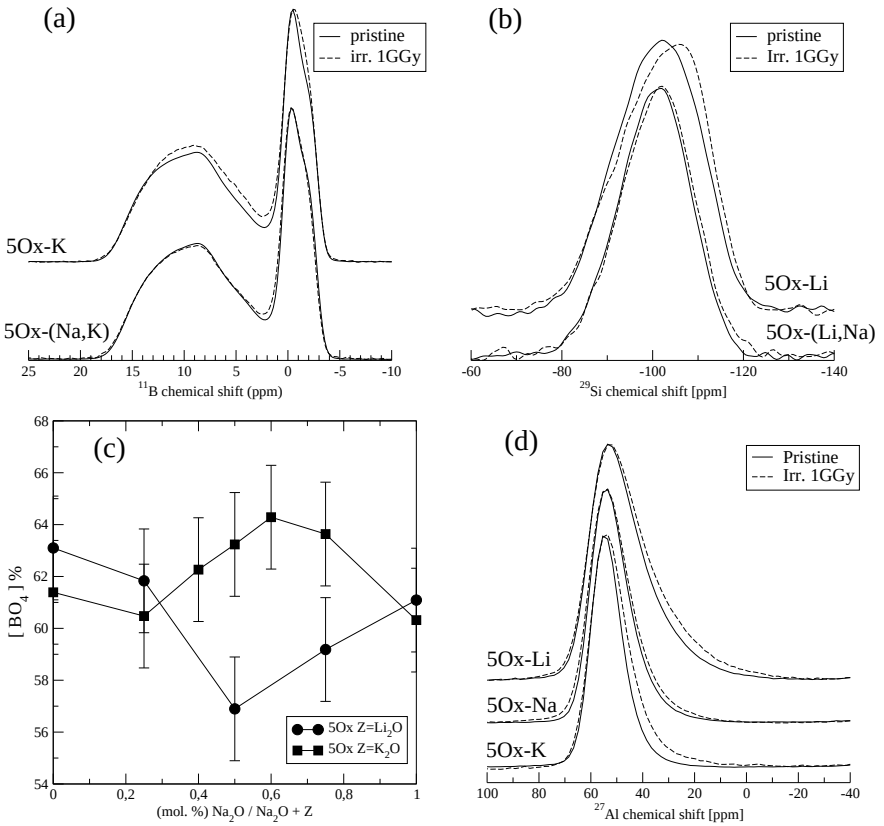


FIG. 3.8 – (a,b,d) Comparaison entre les spectres MAS de verres sains (lignes continues) et irradiés (lignes en tirets) de verres à cinq oxydes [132] ($\nu_{\mathrm{ROT}} = 12.5$ kHz and $B_0 = 11.75$ T) 1GGy correspond approximativement à 25% de la dose β totale reçu par la colis durant le stockage. (c) Variation de la fraction des bores en coordinence 4 en fonction de la composition d'un verre d'alcalin mixte [47].

avec une capacité d'accueil accrue des produits de fission. Ce verre est caractérisé par une forte teneur en terre rare (remplacé par La pour les études RMN). A l'aide des outils d'analyses que nous avons développés, nous avons mené une caractérisation structurale fine de ce verre, notamment à l'aide de nombreuses variations autour de la composition de référence. Une étude détaillée de la substitution couplée Na/Ca a permis de mettre en évidence des effets de compensation préférentiel ainsi que des modifications de coordinence du bore [55]. L'observation de plusieurs régimes dans les variations observées a pu être corrélée à des phénomènes de démixion se produisant lors de l'ajout de calcium. Ces résultats montre le rôle non interchangeable des deux ions. Une étude détaillée des effets du cation compensateur de l'aluminium tétraédrique a pu être entreprise grâce à l'analyse détaillée des spectres MQMAS de l'aluminium [56]. Une approche similaire par RMN MQMAS ^{23}Na a été adoptée pour l'étude de l'influence du molybdène sur la structure du réseau vitreux et sa solubilité dans un borosilicate mixte Na/Ca [58]. Ces travaux sont menés en raison de la difficulté d'incorporation du Mo dans les verres borosilicatés.

Dans le cadre de la thèse de J.N. Cachia [24] et en collaboration avec X. Deschanels (CEA Marcoule), nous avons étudié par RMN l'effet de l'incorporation d'une terre rare (La,Hf) sur la structure d'un verre aluminoborosilicaté. Une solubilité accrue des éléments trivalents par rapport aux éléments tétravalent avait été observée [133]. Les éléments trivalents (La,Nd,...) ont un rôle de modificateur intermédiaire dans une matrice aluminoborosilicaté, leur incorporation consomme des alcalins (entraînant une baisse de la fraction de bore en coordinence 4) et conduit à une dépolymérisation du réseau visible par RMN du silicium. Ils exhibent une meilleur solubilité dans ces verres que les éléments tétravalent participent à la formation du réseau (Hf,Pu,Th) [24, 134].

3.2.6 Vers la RMN en Actif.

L'extrapolation des études précédentes à des matériaux contenant des actinides implique de répondre à deux questions :

1. dans quelle mesure le paramagnétisme d'un actinide va-t-il gêner l'acquisition de spectre RMN MAS haute-résolution ? ;
2. quelles seront les contraintes à la manipulation d'échantillons radioactifs ?

A la première question, les difficultés liées au paramagnétisme ont déjà été présentées dans le cas des phosphates et des hollandites. La figure 3.9 montre un exemple de la perte de résolution du spectres de bore en fonction de la quantité de terre rare incorporée dans le verre. Toutefois, la RMN MQMAS permet de compenser cet élargissement . En effet les élargissements paramagnétiques sur différentes transitions d'un même noyau quadrupolaire sont fortement corrélés. En conséquence, la corrélation entre deux de ces transitions (ici la transition triple-quanta $-3/2 \leftrightarrow 3/2$ et centrale $-1/2 \leftrightarrow 1/2$) conduit à une refocalisation cet élargissement, qui agit donc comme une dispersion *cohérente* du déplacement chimique. Si l'information sur le déplacement est perdue, dans le cas particulier du bore, la résolution étant principalement d'origine quadrupolaire (au champ magnétique considéré ici 11.75T), on conserve une résolution des espèces tétra- et tri-coordonnées. Dans le cas de l'aluminium où la séparation spectrale des différentes coordinences a pour principale origine le déplacement chimique, cette solution ne devrait pas être efficace. En revanche, sur l'oxygène-17 la question reste ouverte.

Pour débuter une étude plus exhaustive, nous avons analysé une série de composés simples (monazites de terre rare) avec un noyau simple le phosphore-31 (I=1/2). Les spectres RMN MAS ont été présentés à la figure 3.3. Les spectres des autres terres rares ne sont pas présentés car il n'ont pu être

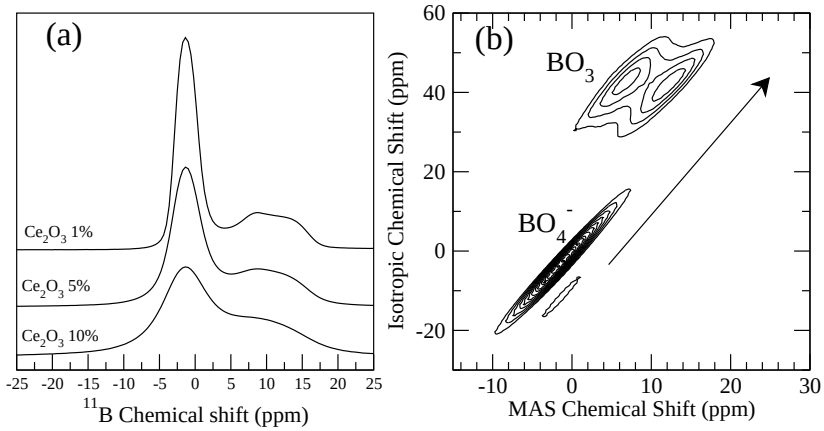


FIG. 3.9 – (a) Spectres RMN MAS ^{11}B à 11.75T d'un verre sodoborosilicaté à teneur croissante de cérium montrant la perte de résolution des sites de bore en coordinence 3 et 4. (b) Spectres MQMAS triple-quanta ^{11}B montrant que la résolution des sites de bore est conservée du fait de la différence d'interaction quadrupolaire ($^{[3]}$B : $C_q \approx 2.5$ MHz,$^{[4]}$B : $C_q \approx 0.1 - 0.5$ Mhz). La flèche indique la direction des élargissements dû au paramagnétisme, identique à celle de la distribution de déplacement chimique.

acquis, l'échantillon ne pouvant être mis en rotation[9]. Nous avons employé la méthode *brute force* : utiliser une fréquence de rotation rapide pour d'affranchir des effets d'élargissements. En effet, au premier ordre, l'effet du couplage spin nucléaire-électronique agit comme une interaction d'anisotropie de déplacement chimique, mais de forte intensité. L'utilisation de la rotation à l'angle magique est alors une méthode pour s'en affranchir, dans la limite de la fréquence de rotation accessible. Dans le cas contraire, au regard de l'interaction, nous nous retrouvons dans une situation de fréquence lente, nous avons alors essayer de recourrir à l'utilisation de techniques développées par le passé pour cette situation. Le PASS (Phase alternated Spinning Sidebands) [135] consiste à moduler chacune des bandes de rotations par un train d'impulsions de 180°. L'exemple présenté à la figure 3.10 est spectaculaire : l'obtention d'un spectre isotrope montre la complexité du spectre que le spectre obtenu en rotation à l'angle magique ne permettait pas de présager. De manière similaire, l'utilisation de la séquence MAT montre elle aussi la possibilité de reconstruire un spectre isotrope.

Concernant la deuxième question, le problème est principalement lié au risque d'explosion (*crash*) du rotor[10] entraînant par la-même une dispersion de l'échantillon. Ce problème a été discuté par I. Farnan proposant un rotor à triple barrière de confinement [136]. A l'intérieur du rotor, un premier insert en une matière plastique assure une protection contre la rupture en cas de crash. Un second insert à l'intérieur assure une protection contre les effets d'irradiation. A l'aide de ce dispositif, I. Farnan et coll. ont détecté par RMN du silicium l'amorphisation du zircon sous irradiation α dans des échantillons contenant du plutonium, soit l'isotope ^{238}Pu ($T_{1/2}$=87 ans), où ^{239}Pu ($T_{1/2}$=24000 ans). Une première limite à cette approche est l'utilisation de rotor assez volumineux pour s'accommoder de ce système de protection. Cela limite les fréquences de rotations utilisables mais des méthodes comme le PASS ou MAT peuvent apporter des solutions [73]. La seconde limite tient à la diminution importante du volume de l'échantillon, et en conséquence de la sensibilité de l'expérience. L'utilisation d'une bobine interne couplée inductivement à la bobine externe d'émission/réception est une voie proposée récemment [137]. Une autre approche que nous expérimentons actuellement dans le cadre

[9] Il reste le plus souvent *collé* dans l'aimant s'il n'est pas dilué avec une poudre non-magnétique.

[10] Le tube contenant l'échantillon sous forme de poudre

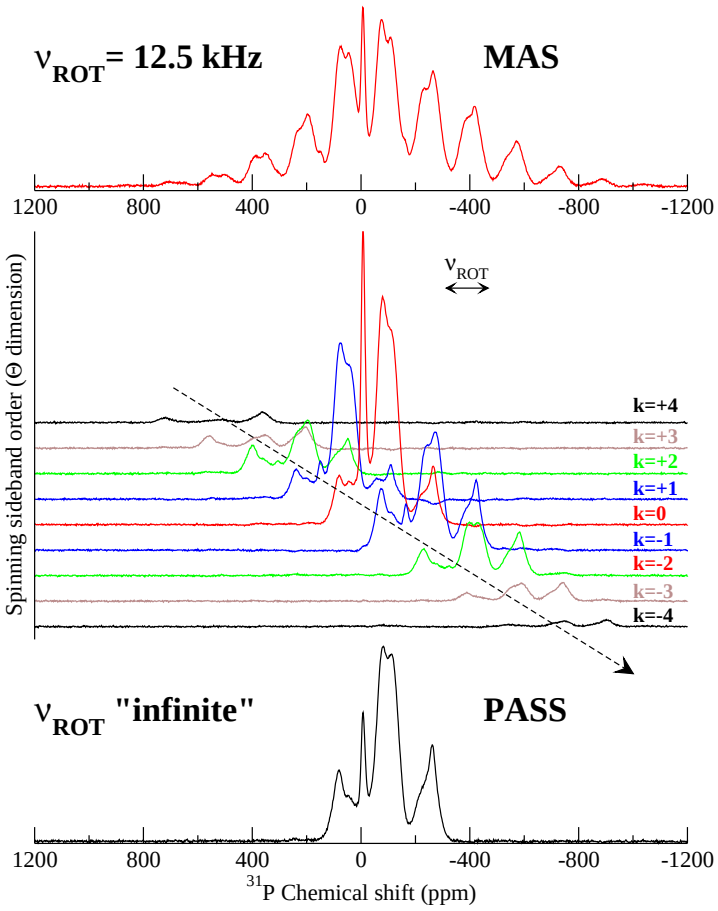


FIG. 3.10 – Exemple de séparation des bandes de rotation sur un phosphate $CaNdCs(PO_4)_2$ de structure Rhabdophane [113, 21]

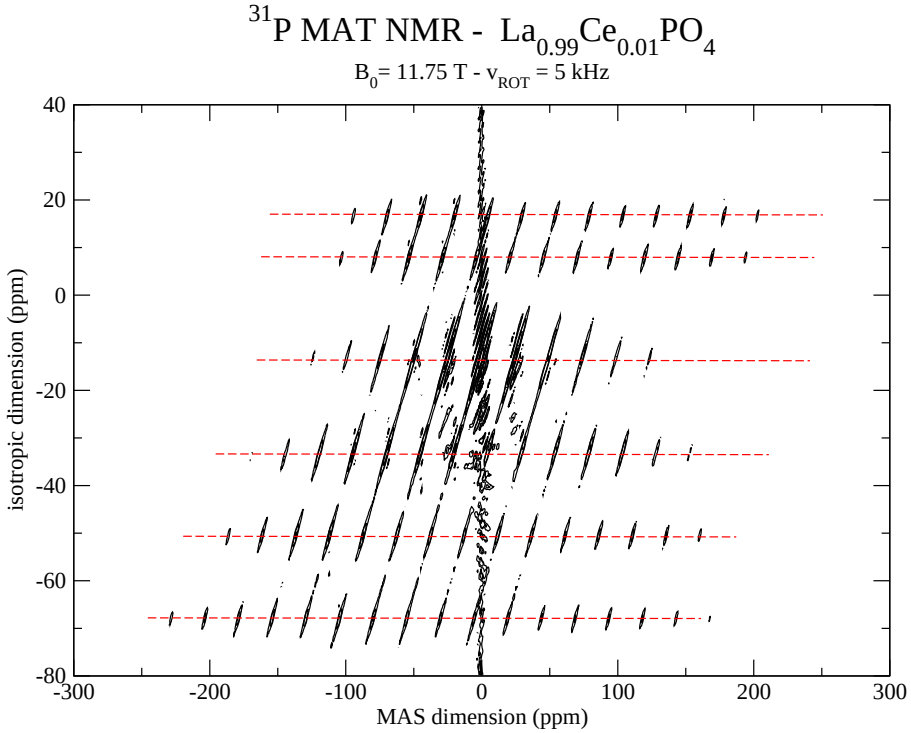


FIG. 3.11 – Spectre MAT à 11.75T du noyau ^{31}P de la monazite $LaPO_4$ dopée à 1% de cérium. Ce spectre est à comparer avec le spectre MAS de la figure 3.3. Malgré la faible fréquence de rotation ν_R=5 kHz, les raies des sites résolus à ν_R=31.25 kHz sont bien observées (lignes en tirets).

d'un projet pour le développement de la RMN MAS du tritium est de conserver les performances initiales de la sonde (système de rotation et rotors inchangés) mais d'assurer le confinement autour de la tête de mesure (contrôle des gaz de rotation de l'échantillon et étanchéification de la chambre MAS).

Pour conclure, les résultats de I. Farnan [138] sont assez encourageants. En effet, la présence de plutonium dans des proportions relativement importantes ne semble pas induire des effets dégradant la résolution du spectre. Des expériences pour vérifier ce point sur des matrices vitreuses sont actuellement en cours, en collaboration avec C. Berthon (CEA Marcoule).

Chapitre 4

Projets de recherche

4.1 Projets transverses CEA

Verres de stockage. Concernant les études structurales des verres et des gels d'altération, elles se poursuivent dans le cadre d'un programme transverse au CEA (VESTALE) et d'un programme du GDR MATINEX (Collaboration LCAES-ENSCP). Il s'agit de comprendre l'influence de la composition sur la structure du gel d'altération et le rôle spécifique de certains éléments comme le zirconium et le calcium. Nous envisageons l'utilisation d'expériences plus sophistiquées de corrélations hétéronucléaires, en poursuivant notre approche par la RMN de l'oxygène-17. Dans le cadre d'un programme du GDR MATINEX, nous participons à l'étude de l'influence de la terre rare sur la cinétique d'altération et sur la structure du verre et de son gel d'altération. Un post-doctorat est actuellement financé sur cette thématique.

RMN en actif et paramagnétisme. Ces études sont conduites dans la cadre du projet d'acquisition d'un spectromètre RMN du Solide pour travailler en actif à Marcoule dans l'installation Atalante (laboratoire dédié à l'étude des matériaux radioactifs, Collaboration C.Fillet et C. Berton, CEA Valrhô). Ce projet a trouvé un financement et nous poursuivons nos investigations sur les différentes méthodologies et instrumentations à développer pour l'étude par RMN MAS d'échantillon radioactifs. La finalité d'un tel projet comporte, entre autres, l'étude par RMN des effets d'autoirradiation. La validation de différentes solutions de confinement ou de nouvelles solutions détections sont actuellement à l'étude.

Matrices de stockage de l'hydrogène solide L'objet de ce projet est le développement d'outils de caractérisation basés sur la RMN des matrices solides de stockage de l'hydrogène. Un stage postdoctoral est en cours sur cette thématique. Nous développons actuellement des méthodologies RMN pour l'étude d'alanates dopés ainsi que le développement d'un montage permettant une analyse RMN sous pression [139].

4.2 Projet ANR RMNSOLIDE-HR-HC 2005-2008

Ce projet est en collaboration avec trois partenaires : Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température (Orléans, UPR 4212) , Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (UMR 7574, CNRS-Université de Paris VI) et le Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (Lille, UMR 8012) et s'intitule *Développements méthodologiques et instrumentaux en RMN Solide Haute Résolution à très Haut Champ Magnétique.*

Dans ce projet, nous proposons de mettre en commun nos expertises complémentaires autour de la

caractérisation structurale par résonance magnétique nucléaire de réseaux d'oxydes. Nous intervenons dans le cadre de la démarche exposée dans le premier chapitre sur la modélisation des spectres RMN de systèmes amorphes et l'utilisation de calculs ab-initio combinée à de la dynamique moléculaire pour améliorer notre connaissance des relations structures/RMN. Un stage postdoctoral démarrera début novembre pour poursuivre le travail débuté sur des systèmes modèles (SiO2, B2O3, NS4,...), notamment l'intégration de résultats de techniques de corrélations hétéronucléaires (via la liaison chimique ou par proximité spatiale) pour aborder des questions de structure à moyenne distance.

4.3 Projet ANR MASTRIT (2005-2008)

Ce projet est en collaboration avec trois partenaires : Service de Marquage Moléculaire et de Chimie Bioorganique (CEA Saclay-DSV/DBJC), Service de Biophysique des Protéines Membranaires (CEA Saclay-DSV/DBJC) et le Laboratoire de Biotechnologie et Pharmacologie génétique Appliquée (ENS de Cachan) et s'intitule *Long range distance measurement by solid state Tritium NMR. Observing the structure and dynamics of biological complex systems at work*. Ce projet s'inscrit aussi comme une étude préliminaire d'utilisation de la RMN du solide sur des échantillons faiblement radioactifs.

La mesure de distance est l'une des approches la plus utilisée de la RMN du solide, surtout pour résoudre des questions de biologie structurale aussi bien en phase liquide que solide. Dans ce domaine, un ordre de grandeur des distances qui peuvent être mesurées est de 5-6 Åpour des mesures basées sur la paire ^{13}C-^{13}C. Or pour certaines questions, il serait nécessaire de pouvoir mesurer des distances beaucoup plus grandes de l'ordre de 15 Å. Pour y répondre, nous étudions la possibilité d'utiliser le noyau le plus sensible du tableau périodique : le tritium ^{3}H ($\nu_0 = 533$ MHz contre $\nu_0 = 500$ MHz pour ^{1}H à 11.75T). Un marquage sélectif ^{3}H offre l'avantage ne pas conduire à une dénaturation de la molécule (par rapport au fluor qui est actuellement une voie explorée par différents groupes). Pour la détection, ne se pose aucun problème de bruit de fond et concernant la chimie, il est parfois plus simple de marquer un site avec un tritium que d'avoir à opérer une dilution isotopique de ^{1}H avec ^{2}H. Le sensiblité du tritium permet en outre de travailler à des doses acceptables (environ 100mCi) des mesures de distance. Nous avons élaboré un protocole pour sécuriser une sonde MAS (étanchéification, système de récupération des gaz de rotation,...). La fiabilisation du prototype de la sonde triple résonance (^{1}H :^{3}H/X) est en cours. En parallèle, nous avons débuté sur des systèmes modèles la validation des techniques de mesures de distances sur des paires ^{1}H-^{1}H [140]. L'accessibilité de ce nouvel isotope pour la RMN du solide offre des perspectives très stimulantes pour de nombreuses applications dont notamment des études pour les matériaux tritigènes dans le cadre du projet ITER.

Chapitre 5

Conclusion

La richesse de la RMN tient à la diversité de ses outils permettant d'obtenir des informations à la fois *statique* : les environnements d'un atome dans un matériau ; et *dynamique* : les mobilités ou mouvements de ces différentes espèces ; elle n'est plus à démontrer. Nous nous sommes attachés ici à les appliquer et à les développer si nécessaire pour des problématiques liées aux matériaux désordonnés. Nous les avons ensuite appliquées à des matériaux d'intérêt pour le nucléaire, plus particulièrement pour le confinement des déchets. Ces matériaux, devant s'accomoder d'éléments radioactifs, présentent toujours un certain degré de désordre : structural ou de substitution. De ce fait, une analyse locale telle que peut la fournir la RMN est essentielle pour une bonne connaissance de la structure de ces matériaux. La compléxité de la composition de ces matériaux nous amène à des questions fondamentales comme l'interaction entre alcalins et alcalino-terreux (Na/Ca) dans une matrice vitreuse, l'effet alcalin mixte, la structure du réseau vitreux, l'interférence du paramagnétisme avec la résolution des spectres RMN. Les outils développés ici dépassent donc le cadre des matériaux du nucléaire.

Nous avons montré l'importance de la modélisation des spectres RMN car la quantitativité est et reste sans aucun doute une propriété essentielle de cette spectroscopie pour ses applications. Les nouvelles possibilités offertes par l'avancée significative des calculs ab-initio ont été illustrées. La *RMN premier principe* fournit des données essentielles pour la validation de modèles de structures, les contraintes structurales pour ajuster au mieux les méthodes de simulations. L'émergence continue des nouvelles techniques de corrélation impliquant des noyaux quadrupolaires apporteront les éléments manquants pour caractériser au mieux l'ordre local et à moyenne distance dans les matériaux amorphes.

Les projets présentés à la fin de ce mémoire s'inscrivent dans cette démarche, notamment les matériaux pour le stockage solide de l'hydrogène où des aspects dynamiques (diffusion de l'hydrogène, mouvement des groupement structuraux, relaxation,) jouent un rôle aussi important que des aspects structuraux ; l' exploration de la RMN MAS du tritium et la RMN MAS des échantillons fortement paramagnétiques. Ils sont donc motivants pour poursuivre ces études. Des solutions pour résoudre les difficultés pour l'étude des matériaux radioactifs sont à l'étude ; la RMN devrait apporter les éléments nouveaux à la compréhension à l'échelle atomique des modifications macroscopiques induites sous auto-irradiation.

Bibliographie

[1] L. Frydman, J. Harwood, *Journal of the American Chemical Society* **117**, 12779 (1995).

[2] J.H. Shirley, *Physical Review B* **138**, 1065 (1979).

[3] G. Floquet, *Ann. Ec. Norm. Sup.* **12**, 47 (1883).

[4] T. Charpentier and C. Fermon and J. Virlet, *Journal of Magnetic Resonance* **132**, 181 (1998).

[5] T. Charpentier and C. Fermon and J. Virlet, *Journal of Chemical Physics* **109**, 3116 (1998).

[6] T. Charpentier and J. Virlet , *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **12**, 227 (1998). Erratum : Solid State NMR 13, (1998) 201.

[7] *MQMAS Spectra of 59Co (I=7/2) in K3Co(CN)6 and Na3Co(NO2)6* . Oral communication.

[8] P. Faucon and T. Charpentier and D. Bertrandie and A. Nonat and J. Virlet and J.-C. Petit, *Inorganic Chemistry* **37**, 3726 (1998).

[9] P. Faucon and T. Charpentier and A. Nonat and J.-C. Petit, *Journal of the American Chemical Society* **120**, 12075 (1998).

[10] P. Faucon and J.-C. Petit and T. Charpentier and J.-F. Jacquinot and F. Adenot, *Journal of the American Chemical Society* **82**, 1307 (1999).

[11] P. Faucon and T. Charpentier and P. Henocq and J.C. Petit and J. Virlet and F. Adenot, [141], pp. 551–559.

[12] I. Klur , Etude par RMN de la Structure des Silicates de Calcium Hydratés, Thèse de troisième cycle, spécialité sciences de matériaux, Université Paris VI, CEA Saclay - DSM/DRECAM/SCM (1996).

[13] F. Angeli , Structure et réactivité aqueuse des verres silicatés. Apport de la résonance magnétique nucléaire haute-résolution., Thèse de troisième cycle, spécialité sciences de matériaux, Université Paris VII, CEA Saclay - DSM/DRECAM/SCM (2000).

[14] T. Charpentier and J. Virlet (Denver, Colorado, USA., 1999). Oral communication.

[15] F. Angeli and T. Charpentier and P. Faucon and J.-C. Petit, *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 10356 (1999).

[16] F. Angeli and P. Faucon and T. Charpentier and J.C. Petit and J. Virlet, [141], pp. 71–77.

[17] T. Charpentier and F.S. Dzheparov and J.-F. Jacquinot and J. Virlet (Chamonix-Mont Blanc, France, 1999). Oral communication.

[18] T. Charpentier and F.S. Dzheparov and J.-F. Jacquinot and J. Virlet, *MODERN PROBLEMS OF SPIN DYNAMICS, Proceedings of ITEP seminar on spin dynamics*, F.S. Dzheparov, ed. (Moscow, 1998).

[19] T. Charpentier and F.S. Dzheparov and J.-F. Jacquinot and J. Virlet, *MODERN PROBLEMS OF SPIN DYNAMICS, Proceedings of ITEP seminar on spin dynamics*, F.S. Dzheparov, ed. (Moscow, 1998).

[20] J. Imbach , Etude de la solution solide hydroxylapatite-britholite. Apport de la résonance magnétique nucléaire du solide, Thèse de troisième cycle, Université Paris XI, CEA Saclay - DSM/DRECAM/SCM (2001).

[21] L. Campayo, Incorporation du césium dans des phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au condtionnement des radionucléides séparés, Thèse de troisième cycle, Université de Limoges, CEA Cadarache (2003).

[22] V. Aubin-Chevaldonnet, Synthèse, caractérisation et étude du comportement sous irradiation électronique de matrices de type hollandite destinées au confinement du césium radioactif., Thèse de troisième cycle, spécialité sciences des matériaux, Université Paris VI, ENSCP - LCAES (2004).

[23] D. Bregiroux, Synthèse par voie solide et frittage de céramiques à structure monazite, Thèse de troisième cycle, Université de Limoges, CEA Cadarache (2005).

[24] J.N. Cachia, Solubilité d'éléments aux degrés d'oxydation III et IV dans les verres de borosilicate, Thèse de troisième cycle, spécialité chimie des matériaux, Université Montpellier II, CEA Marcoule (2005).

[25] A. Quintas, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, Thèse de troisième cycle, spécialité chimie inorganique, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, ENSCP - LCAES (2007).

[26] J. Stebbins, P. Zhao, S. Lee, J. Oglesby, *Journal of Non-Crystalline Solids* **293-295**, 67 (2001).

[27] K. Mackenzie, M. Smith, *Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials* (Pergamon, 2002).

[28] L.-S. Du and J.F. Stebbins, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **27**, 37 (2005).

[29] L.-S. Du and J.F. Stebbins, *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 3508 (2005).

[30] L.-S. Du and J.F. Stebbins, *Chemistry of Materials* **15**, 3913 (2003).

[31] L.-S. Du and J.F. Stebbins, *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 10063 (2003).

[32] L.-S. Du and J.F. Stebbins, *Journal of Non-Crystalline Solids* **315**, 239 (2003).

[33] K. Mueller, *et al.*, *J. Magn. Reson.* **86**, 470 (1990).

[34] A. Samoson, E. Lippmaa, A. Pines, *Molecular Physics* **65**, 112 (1988).

[35] L. Züchner and J.C.C. Chan and W. Müller-Warmuth and H. Echert, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 4495 (1998).

[36] F. Angeli, M. Gaillard, P. Jollivet, T. Charpentier, *Journal of Non-Crystalline Solids* **submitted** (2007).

[37] D. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 5071 (2004).

[38] A. Llor, J. Virlet, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 164 (1988).

[39] Z. Gan, *Journal of the American Chemical Society* **122**, 3242 (2000).

[40] A.P.M. Kentgens and E.R.H. van Eck and T.G. Ajithkumar and T. Anupo and J. Past and A. Reinhold and A. Samoson, *Journal of Magnetic Resonance* **178**, 212 (2006).

[41] J.W. Zwanziger, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **3** (1994).

[42] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling, B. Flannery, *Numerical Recipes in C : The Art of Scientific Computing, Second Edition* (Cambridge University Press, 1992).

[43] N.P. Galatsnos and A.K. Katsaggelos, *IEEE Trans. Image Processing* **1**, 322 (1992).

[44] F. Angeli and J.-M. Delaye and T. Charpentier and J.-C. Petit and D. Ghaleb and P. Faucon, *Journal of Non-Crystalline Solids* **276**, 132 (2000).

[45] F. Angeli and J.-M. Delaye and T. Charpentier and J.-C. Petit and D. Ghaleb and P. Faucon, *Chemical Physics Letter* **320**, 681 (2000).

[46] T. Charpentier, Résonance magnétique nucléaire haute résolution des noyaux quadrupolaires dans les solides, Thèse de troisième cycle, spécialité physique des solides, Université Paris XI, CEA Saclay - DSM/DRECAM/SPEC (1998).

[47] N. Ollier and T. Charpentier and B. Boizot and G. Wallez and D. Ghaleb, *Journal of Non-Crystalline Solids* **341**, 26 (2004).

[48] D. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *Chemical Geology* **229**, 173 (2006).

[49] D. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, D. Massiot, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 180 (2007).

[50] G. Czjzek, *et al.*, *Physical Review B* **23**, 2513 (1981).

[51] G. Le Caër and R.A. Brand, *Journal of Physics : Condensed Matter* **10**, 10715 (1998).

[52] B. Bureau and G. Silly and J.Y. Buzaré and C. Legein and D. Massiot, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **14**, 181 (1999).

[53] V. Aubin-Chevaldonnet and D. Gourier and D. Caurant and S. Esnouf and T. Charpentier and J.M. Costantini, *Journal of Physics : Condensed Matter* **18**, 4007 (2006).

[54] E. Ratai, H. Eckert, *Solid State Ionics* **105**, 37 (1998).

[55] A. Quintas and T. Charpentier and O. Majérus and D. Caurant and J.-L. Dussossoy and P. Vermaut, *Applied Magnetic Resonance* **in press** (2007).

[56] A. Quintas and O. Majérus and D. Caurant and M. Lenoir and T. Charpentier, [142]. Poster.

[57] A. Quintas and M. Lenoir and D. Caurant and O. Majérus and J.L. Dussossoy and T. Charpentier and D. Neuville, [142]. Poster.

[58] D. Caurant and O. Majérus and E. Fadel and M. Lenoir and C. Gervais and T. Charpentier and D. Neuville, [142]. Oral Communication.

[59] X. Chen and F. Brunet and T. Charpentier and I. Pochard and A. Nonat, *In preparation* (2007).

[60] X. Chen, Influence d'ions aluminates sur la composition, la structure et les propriétés cohésives des hydrosilicates des calcium, Thèse de troisième cycle, Université de Limoges UFR des Sciences et Techniques (2007).

[61] F. Angeli and M. Gaillard and P. Jollivet and T. Charpentier, *Chemical Physics Letter* **440**, 324 (2007).

[62] K. Shimoda, Y. Tobu, K. Kanehashi, T. Nemoto, K. Saito, *Chemical Physics Letter* **12**, 1588 (2005).

[63] K. Shimoda, Y. Tobu, K. Kanehashi, T. Nemoto, K. Saito, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **30**, 198 (2006).

[64] K. Shimoda, Y. Tobu, K. Kanehashi, T. Nemoto, K. Saito, *Journal of Magnetic Resonance* **186**, 114 (2007).

[65] F. Angeli and T. Charpentier and S. Gin and J.-C. Petit, *Chemical Physics Letter* **341**, 23 (2001).

[66] T.M. Clark and P.J. Grandinetti, *Journal of Physics : Condensed Matter* **15**, S2387 (2003).

[67] T.M. Clark and P.J. Grandinetti and P. Florian and J.F. Stebbins, *Physical Review B* **70**, 064202 (2004).

[68] S.K. Lee and J.F. Stebbins, *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 3141 (2003).

[69] J.V Hanna and K.J. Pike and T. Charpentier and T.F.Kemp and M.E. Smith and R.W. Schurko, *To be submitted* (2007).

[70] Z. Gan, *Journal of the American Chemical Society* **114**, 8307 (1992).

[71] J.Z. Hu and W. Wang and F. Liu and M.S. Solum and D.W. Alderman and R.J. Pugmire and D.M. Grant, *Journal of Magnetic Resonance* **A 113**, 210 (1995).

[72] D. Sakellariou, T. Charpentier, *Applied Magnetic Resonance* **in press** (2007).

[73] D. Sakellariou and J.-F. Jacquinot and T. Charpentier, *Chemical Physics Letter* **411**, 171 (2005).

[74] D. Iuga, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 11540 (2005).

[75] A. Samoson, *et al.*, *Topics in Current Chemistry* **246**, 15 (2005).

[76] C. Pickard, F. Mauri, *Physical Review B* **63**, 245101 (2001).

[77] T. Charpentier and S. Ispas and M. Profeta and F. Mauri and C.J. Pickard, *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 4147 (2004).

[78] T. Charpentier and S. Ispas and M. Profeta and F. Mauri and C.J. Pickard (Denver, Colorado, USA., 2004). Oral communication.

[79] S. Ispas and M. Benoit and P. Jund and R. Jullien, *Physical Review B* **64**, 214106 (2001).

[80] K. Vermillion and P. Florian and P.J. Grandinetti, *Journal of Chemical Physics* **108**, 7274 (1998).

[81] S. Ispas and T. Charpentier (Autrans, France, 2007). Communication orale.

[82] P. Kroll, *J. Mater. Chem.* **13**, 1657 (2003).

[83] P. Kroll, *J. Non.-Cryst. Solids* pp. 1127–1132 (2005).

[84] F. Mauri and A. Pasquarello and B.G. Pfrommer and Y.-G. Yoon and S.G. Louie, *Physical Review B* **62**, R4786 (2000).

[85] P. Umari and A. Pasquarello, *Physical Review Letters* **95**, 137401 (2005).

[86] A. Takada and C.R.A. Catlow and G.D. Price, *Physics and Chemistry of Glasses* **44**, 147 (2003).

[87] U. Voigt and H. Lammert and H. Eckert and A. Heuer, *Physical Review B* **72**, 064207 (2005).

[88] L. Olivier and X. Yuan and A.N. Cormack and C. Jäger, *Journal of Non-Crystalline Solids* **293/295**, 53 (2001).

[89] M. Gaillard and S. Peuget and T. Charpentier and B. Boizot and N. Ollier and PY. Noël (Rhodes, Greece, 2006). Oral communication.

[90] T. Charpentier and D. Sakellariou and J.M. Delaye and G. Ferlat and F. Mauri (Chamonix-Mont Blanc, France, 2005). Poster.

[91] S. Rossano and F. Mauri and C.J. Pickard and I. Farnan, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 7245 (2005).

[92] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford Science Publication, Clarendon Press Oxford, 1961).

[93] M. Goldman, *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids* (Oxford Science Publication, Clarendon Press Oxford, 1971).

[94] U. Haeberlen, *High resolution NMR in solids* (Springer-Verlag, Berlin, 1976).

[95] M. Mehring, *High resolution NMR spectroscopy in solids* (Springer-Verlag, Berlin, 1976).

[96] B. Elena, G. Pintacuda, N. Mifsud, L. Emsley, *Journal of the American Chemical Society* **128**, 9555 (2006).

[97] J. Jeener, P. Broekaert, *Phys. Rev.* **157**, 232 (1967).

[98] J. Jeener, J. D. Bell, P. Broekaert, E. Dumont, M. Koenig, *Adv. Magn. Res.* **14**, 95 (1990).

[99] T. Charpentier, D. Sakellariou, J. Virlet, F. Dzheparov, J. Jacquinot, *JCP* **accepted** (2007).

[100] T. Charpentier and F.S. Dzheparov and J.-F. Jacquinot and J. Virlet, *Comptes Rendus Physique* **5**, 387 (2004).

[101] A. G. Redfield, *Phys. Rev.* **98**, 1787 (1955).

[102] T. Charpentier and F.S. Dzheparov and J.-F. Jacquinot and J. Virlet, *Chemical Physics Letter* **352**, 447 (2002).

[103] T. Charpentier and J.F. Jacquinot and J. Virlet (Denver, Colorado, USA., 2004). Oral communication.

[104] T. Charpentier and F.S. Dzheparov and J.-F. Jacquinot and J. Virlet and K.H. Lim and A. Pines (Chamonix-Mont Blanc, France, 2001). Oral communication.

[105] P. Tekely and V. Gérardy and P. Palmas and D. Canet and A. Retournard, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **4**, 361 (1995).

[106] F. Brunet and Ph. Bertani and T. Charpentier and A. Nonat and J. Virlet, *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 15494 (2004).

[107] F. Brunet and Ph. Bertani and Th. Charpentier and J.-F. Jacquinot and A. Nonat and J. Virlet (Guerville, France., 2004).

[108] C.N. Chao, Etude sur l'hydratation des ciments composés CEM V. Application au comportement à long terme des bétons, Ph.D. thesis, Université de Bourgogne, spécialité Chimie-Physique, Dijon (2007).

[109] F. Brunet and T. Charpentier and C.N. Chao and H. Peycelon and A Nonat, *In preparation* (2007).

[110] J. Imbach and F. Brunet and T. Charpentier and J. Virlet, *American Mineralogist* **87**, 947 (2002).

[111] D. Bregiroux and F. Audbert and T. Charpentier and D. Sakellariou, *Solid State Sciences* **9**, 432 (2007).

[112] T. Charpentier, D. Sakellariou, D. Bregiroux, F. Audubert (York, UK., 2006).

[113] D. Caurant and D. Gourier and V. Aubin and T. Charpentier and T. Advocat (Dijon, France, 2006). Communication orale.

[114] V. Aubin-Chevaldonnet and D. Caurant and D. Gourier and A. Dannoux and T. Charpentier and L. Mazerolles and T. Advocat, *Journal of Nuclear Materials* **366**, 137 (2007).

[115] S. Gin and I. Ribet and P. Frugier and T. Chave and F. Angeli and J.E. Lartigue and G. de Combarieu and N. Godon (Versailles, France, 2005).

[116] A. Ledieu and F. Devreux and P. Barboux and L. Sicard and O. Spalla, *Journal of Non-Crystalline Solids* **343**, 3 (2004).

[117] D. Rebiscoul D. and A. Van der Lee and F. Rieutord and O. Spalla and A. El-Mansouri and P. Frugier P. and A. Ayral and S. Gin, *Journal of Nuclear Materials* **326**, 9 (2004).

[118] A. Ledieu , Altération par l'eau des verres borosilicatés : expériences, modélisation et simulations Monte Carlo, Thèse de troisième cycle, spécialité sciences de matériaux, Polytechnique-X, PMC, Polytechnique/X - CNRS UMR7643 (2004).

[119] B.C. Bunker and D.R. Tallant and T.J. Headley and G.L. Turner and R.J. Kirkpatrick, *Phys. Chem. Glasses* **29**, 109 (1988).

[120] F. Angeli and M. Gaillard and P. Jollivet and T. Charpentier, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 2577 (2006).

[121] M. Gaillard and T. Charpentier and F. Angeli and P. Jollivet (Blankenberge, Belgique, 2006). Oral communication.

[122] M. Gaillard and T. Charpentier and F. Angeli and P. Jollivet (Breckenridge, Colorado, USA, 2006). Poster.

[123] H. Koskela and I. Kilpeläinen and S. Heikkinen, *Magnetic Resonance in Chemistry* **42**, 61 (2004).

[124] R.N. Silver and H. Röder, *Physical Review E* **56**, 4822 (1997).

[125] Maximum entropy and the problem of moments : A stable algorithm, *Physical Review E* **71**, 057701 (2005).

[126] M. Profeta and M. Benoit and F. Mauri and C.J. Pickard, *Journal of the American Chemical Society* **126**, 12638 (2004).

[127] M. Benoit and M. Profeta and F. Mauri and C.J. Pickard and M.E. Tuckerman, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 6052 (2004).

[128] B. Boizot and G. Petite and D. Ghaleb and N. Pellerin and F. Fayon and B. Reynard and G. Calas, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **166/167**, 500 (2000).

[129] N. Ollier and G. Concas and G. Panzer and B. Champignon and T. Charpentier, *Journal of Non-Crystalline Solids* **328**, 207 (2003).

[130] T. Charpentier and N. Ollier and M. Gaillard and F. Angeli and P. Jollivet, *Proceedings of the XXXVth ITEP Winter School* (2007). In press.

[131] N. Ollier and T. Charpentier and B. Boizot and G. Petite, *Journal of Physics : Condensed Matter* **16**, 7625 (2004).

[132] C. Lopez, Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires, Thèse de troisième cycle, sépcialité Chimie, Radioactivité et Radiochimie, Université d'Orsay, Paris XI, CEA Valrhô (2002).

[133] X. Deschanels and S. Peuget and J.N. Cachia and T. Charpentier, *Progress in Nuclear Energy* **in press** (2007).

[134] O.N. Antzukin, S.C. Shekar, M.H. Levitt, *Journal of Magnetic Resonance* **A 115**, 7 (1995).

[135] I. Farnan, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 5232 (2004).

[136] D. Sakellariou, G. L. Goff, J.-F. Jacquinot, *Nature* **447**, 694 (2007).

[137] I. Farnan, H. Cho, W. Weber, *Nature* **445**, 190 (2007).

[138] M.A. Pilette and T. Charpentier and P. Berthault (INSTN, Saclay, France, 2007). Poster, http ://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00172672/fr.

[139] O. Lafon, *et al.* (Chamonix, France, 2007). Poster, http ://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00172672/fr/.

[140] *21st International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management* (MRS, Davos, Suisse, 1997).

[141] *XXI International Congress on Glass*.