



**HAL**  
open science

**Développement et mise en oeuvre d'une nouvelle  
méthode fondée sur le phénomène de nutation pour la  
décomposition d'un signal composite de Résonance  
Magnétique Nucléaire: application au signal 1H de l'eau  
dans des argiles synthétiques**

Grégory Trausch

► **To cite this version:**

Grégory Trausch. Développement et mise en oeuvre d'une nouvelle méthode fondée sur le phénomène de nutation pour la décomposition d'un signal composite de Résonance Magnétique Nucléaire: application au signal 1H de l'eau dans des argiles synthétiques. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2006. Français. NNT: 2006NAN10150 . tel-01748153

**HAL Id: tel-01748153**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748153>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES

U.F.R. Sciences & Techniques de la Matière et des Procédés  
Ecole Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaire  
Département de Formation Doctorale de Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

## Thèse

présentée par **Grégory TRAUSCH**

pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université Henri Poincaré-Nancy I**

en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

# **Développement et mise en œuvre d'une nouvelle méthode fondée sur le phénomène de nutation pour la décomposition d'un signal composite de Résonance Magnétique Nucléaire. Application au signal $^1\text{H}$ de l'eau dans des argiles synthétiques.**

Sous la direction de D. CANET, Professeur à l'Université Henri Poincaré - Nancy I

Soutenue le 14 Novembre 2006 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président :	M. Pierre TURQ	Professeur, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI
Rapporteurs :	M. Rainer KIMMICH	Professor Doktor, Universität Ulm
	M. Pierre LEVITZ	Directeur de recherche CNRS, Ecole Polytechnique
Examineurs :	M. Daniel CANET	Professeur, Université Henri Poincaré - Nancy I
	M. Pierre MUTZENHARDT	Professeur, Université Henri Poincaré - Nancy I



*Apprenez à penser par vous-même.  
Si vous ne le faites pas, d'autres le feront pour vous...*

## *Remerciements*

Ce travail de thèse, mené au sein de l'équipe de Méthodologie RMN de l'Université Henri Poincaré (Nancy I), a été dirigé par le Professeur Daniel Canet. Je souhaite ici lui exprimer ma profonde reconnaissance, d'une part pour la grande qualité de la formation scientifique et méthodologique qu'il m'a dispensée depuis qu'il m'a accueilli comme étudiant de DEA, et d'autre part pour ses qualités humaines et sa disponibilité.

Le sujet de ce travail est né d'une collaboration avec le laboratoire LI2C de Pierre Turq, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), qui m'a fait le plaisir et l'honneur de présider mon jury. Je souhaite le remercier pour la pertinence de ses remarques, tant en tant que Président qu'en tant que collaborateur, et pour son implication.

Merci à Rainer Kimmich, Professor Doktor à l'Université d'Ulm, d'avoir accepté d'être l'un des deux rapporteurs de mon travail. Ce fut un honneur pour moi qu'un si grand nom de la RMN accepte de se pencher si attentivement sur mon manuscrit (avec toutes les difficultés que la barrière de la langue présente !). Je tiens également à exprimer ma reconnaissance au second rapporteur de ma thèse, Pierre Levitz (Directeur de Recherche CNRS à l'Ecole Polytechnique), pour le temps qu'il a passé à examiner mon manuscrit.

Pierre Mutzenhardt, Professeur à l'Université Henri Poincaré (Nancy I), a eu la gentillesse de prendre part à mon jury de thèse malgré un emploi du temps déjà chargé à cette période. Un grand merci à lui d'avoir trouvé le temps pour cela !

La dernière personne à qui je veux exprimer ma gratitude est mon voisin de bureau, Jérôme Bedet, pour m'avoir supporté pendant ces trois dernières années mais aussi, et surtout, pour la qualité du support informatique qu'il a assuré concernant mes doléances « spéciales » relatives au logiciel de traitement de données qu'il a développé.

Pour conclure, merci au reste des membres de l'équipe pour leur bonne humeur (avec une mention spéciale à Christie et Sabine !) et leur sympathie.

# *Table des Matières*

1 - Exposé de la problématique et de ses implications.....	7
1.1. L'eau et le stockage en profondeur des déchets nucléaires .....	7
1.2. Description et propriétés des argiles.....	9
1.2.1. Description atomique .....	9
1.2.2. Description structurale .....	12
1.2.3. Propriétés des molécules d'eau dans ces milieux .....	14
1.3. Accès aux paramètres de diffusion translationnelle de l'eau dans les argiles.....	15
1.3.1. Techniques d'investigation précédemment employées pour l'étude des phénomènes de transport dans les argiles .....	15
1.3.1.1. Traceurs radioactifs .....	15
1.3.1.2. Diffusion des neutrons.....	16
1.3.1.3. Dynamique moléculaire.....	17
1.3.2. Apport attendu de l'étude par Résonance Magnétique Nucléaire .....	17
1.4. Particularités liées à la structure de ces milieux sur l'étude par Résonance Magnétique Nucléaire.....	19
1.4.1. Choix des échantillons .....	20
1.4.2. Paramètres accessibles a priori par RMN du proton.....	23
1.4.3. Nécessité de mettre au point des outils adaptés.....	24
1.5. Conclusion du chapitre 1.....	25
Références bibliographiques du chapitre 1 .....	27
2 - Etude des spectres $^1\text{H}$ conventionnels de l'eau dans des argiles synthétiques .....	32
2.1. Présentation et description des spectres $^1\text{H}$ conventionnels de l'eau dans les argiles synthétiques de type hectorite .....	32
2.1.1. Hectorite monométhylammonium (MMA) monocouche sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en $\text{D}_2\text{O}$ .....	33
2.1.2. Hectorite sodium (Na) bicouche sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en $\text{H}_2\text{O}$ .....	34
2.1.3. Hectorite sodium (Na) pseudo-monocouche sous une atmosphère à 43% d'humidité relative en $\text{H}_2\text{O}$ .....	35
2.2. Simulation des spectres $^1\text{H}$ .....	36
2.2.1. Considérations particulières relatives aux systèmes étudiés .....	37
2.2.1.1. Distribution du champ magnétique radiofréquence $B_1$ .....	37
2.2.1.2. Présence d'un doublet de Pake .....	37
2.2.1.3. Modélisation du phénomène d'échange chimique.....	42
2.3. Utilisation des simulations pour l'ajustement des paramètres caractérisant les spectres expérimentaux .....	46
2.3.1. Hectorite MMA sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en $\text{D}_2\text{O}$ .....	47
2.3.2. Hectorite Na sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en $\text{H}_2\text{O}$ .....	49

2.3.3. Hectorite Na sous une atmosphère à 43% d'humidité relative en H <sub>2</sub> O .....	53
2.4. Discussion et conclusion du chapitre 2.....	54
Références bibliographiques du chapitre 2.....	56
3 - Mise au point d'une méthode originale de décomposition spectrale fondée sur le phénomène de nutation en Résonance Magnétique Nucléaire .....	59
3.2.1. Considérations théoriques .....	59
3.2.2. Intérêt des expériences de nutation à faible champ .....	60
3.3.1. Hectorite MMA sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en D <sub>2</sub> O.....	60
3.3.2. Hectorite Na sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en H <sub>2</sub> O .....	60
3.3.3. Hectorite Na sous une atmosphère à 43% d'humidité relative en H <sub>2</sub> O .....	60
4 - Mesure par RMN du coefficient d'autodiffusion de l'eau dans les argiles synthétiques....	90
4.1. Rappels sur l'utilisation de la RMN pour l'étude du phénomène de diffusion translationnelle .....	90
4.1.1. Méthodes par gradient de champ magnétique statique B <sub>0</sub> .....	94
4.1.2. Méthodes par gradient de champ magnétique radiofréquence B <sub>1</sub> .....	97
4.1.2.1. Mesures par incrément de l'amplitude du gradient employé.....	100
4.1.2.2. Mesures par incrément de la durée d'application $\delta$ du gradient .....	101
4.1.2.3. Mesures par variation de l'intervalle de diffusion $\Delta$ .....	101
4.2. Résultats expérimentaux et conclusion partielle sur les mesures de diffusion dans les argiles considérées.....	101
4.3. Essai de détermination des paramètres de relaxation T <sub>1</sub> , T <sub>2</sub> et T <sub>1<math>\rho</math></sub> .....	104
4.3.1. Mesure du temps de relaxation longitudinale T <sub>1</sub> .....	105
4.3.2. Mesure du temps de relaxation transversale T <sub>2</sub> .....	107
4.3.3. Mesure du temps de relaxation transversale T <sub>1<math>\rho</math></sub> sous l'action d'un spin-lock ....	111
4.4. Intérêt des expériences de nutation.....	112
4.4.1. Détermination univoque des paramètres de relaxation .....	112
4.4.2. Exploitation des mesures de diffusion .....	113
4.5. Conclusion du chapitre 4.....	114
Références bibliographiques du chapitre 4.....	116
5 - Conclusion générale .....	119
5.1. Bilan.....	119
5.2. Perspectives .....	120
5.2.1. Expérimentales .....	120
5.3.2. Instrumentales.....	121



# Introduction

La caractérisation et la modélisation du comportement de l'eau dans les argiles est actuellement d'un intérêt majeur, notamment dans le cadre du stockage en profondeur des déchets radioactifs. En effet, le mode de confinement retenu fait intervenir une barrière de type argile. Par conséquent, il convient d'être parfaitement certain de l'étanchéité d'un tel dispositif afin d'éviter toute pollution de la biosphère.

Différentes études sur la mobilité de l'eau confinée dans de l'argile ont déjà été menées, en particulier au moyen de techniques ou méthodes comme la diffusion neutronique, la dynamique moléculaire ou l'emploi de traceurs radioactifs. Les résultats ainsi obtenus ayant besoin d'être confirmés et complétés, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) semblait être une technique intéressante car elle est censée permettre la détermination des paramètres dynamiques d'une molécule (dont, entre autres, la diffusion translationnelle).

Bien que les argiles étudiées dans cette thèse soient synthétiques et ne contiennent par conséquent aucune impureté paramagnétique susceptible de perturber le signal RMN des protons de l'eau, les spectres standards ne sont pas exploitables directement car ils présentent une résonance élargie. Ils montrent toutefois certaines singularités et, vraisemblablement, la présence de différents types de protons sans qu'une détermination exacte de leur nombre ne soit possible *a priori*, même à l'aide d'une méthode classique de déconvolution spectrale. Les tentatives menées pour déterminer les paramètres de relaxation longitudinale et transversale conduisent également à une impossibilité de conclure au sujet de la composition de la phase aqueuse de l'échantillon. Nous nous sommes heurtés à la même difficulté lors des mesures du coefficient de diffusion translationnelle.

En fait, comme indiqué ci-dessus, le signal RMN des protons de l'eau contenue dans les argiles ne se limite pas à une raie lorentzienne ou gaussienne, mais correspond à une superposition de deux ou plusieurs résonances. Dans certains cas, on observe même une forme de raie caractéristique d'un ensemble de molécules d'eau orientées à la surface de l'argile. Il apparaît ainsi ce que l'on appelle un « doublet de Pake », ce qui n'a, à notre connaissance, jamais été mentionné dans la littérature. Nous avons évidemment procédé à une décomposition à l'aide d'un programme de simulation mis au point au laboratoire et conçu spécifiquement pour ce type de spectre. Ce programme peut éventuellement prendre en compte le phénomène d'échange et il nous a conduit à des résultats intéressants mais

incomplets du fait de la coïncidence quasi-parfaite de résonances correspondants à deux types d'eau distincts.

Les difficultés rencontrées lors de l'exploitation des différentes expériences de relaxation ou de diffusion et les résultats partiels mentionnés précédemment nous ont amenés à imaginer une méthode permettant de lever l'indétermination sur le nombre et les proportions des composants du système. Cette méthode se fonde sur les particularités du phénomène de nutation en RMN lorsque l'amplitude du champ radiofréquence employé est faible. En effet, dans ces conditions, nous avons pu montrer (et cela constitue sans nul doute l'élément le plus original de ce travail de thèse) que la fréquence de nutation d'une espèce est fonction de ses temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ . Dans le cas du signal de l'eau dans les argiles, une transformation de Fourier de la courbe de nutation nous permet dès lors de séparer les contributions respectives des différents types de protons. Une procédure d'ajustement conduit alors aux proportions de ces différentes espèces. Par suite, l'utilisation de ces paramètres permet i) la levée de l'indétermination pesant sur les expériences de relaxation et de diffusion, ii) la validation des simulations des spectres  $^1\text{H}$  statiques de l'eau que nous avons effectuées iii) et, *in fine*, la valeur exacte du coefficient de diffusion des différents types d'eau.

# Chapitre 1

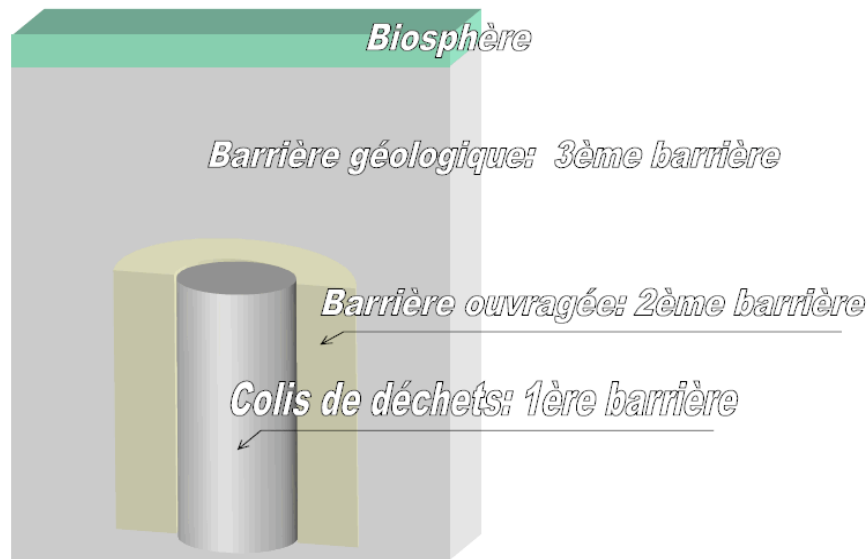
# 1 - Exposé de la problématique et de ses implications

Une part non négligeable de la production énergétique en France et dans le Monde entier est obtenue grâce à l'exploitation des propriétés de fission de certains noyaux atomiques. Cette technique a longtemps semblé ne présenter que des avantages en termes de rendement et de pollution atmosphérique par rapport aux énergies fossiles, mais depuis quelques années le problème de la gestion du stockage des déchets radioactifs issus du processus de fission est devenu plus aigu. En effet, on sait que le parc des centrales nucléaires françaises (entre autres) devra être renouvelé d'ici quelques années, entraînant de cette manière la production d'un surplus de matériaux radioactifs dont il faudra se débarrasser sans risque pour la biosphère. Devant la dimension importante du problème, tant sur le plan technique que social, plusieurs solutions sont actuellement à l'étude. La contribution de ce travail de thèse s'inscrit dans la perspective d'un confinement en sous-sol (pris au sens géologique du terme) des matériaux contenant les radionucléides.

## 1.1. L'eau et le stockage en profondeur des déchets nucléaires

Le concept du stockage géologique [1] repose sur un modèle multi-barrières, schématisé par la figure 1.1, dont l'objectif est d'empêcher, dans le cas idéal, la diffusion des radionucléides de leur lieu d'enfouissement originel, et, dans la réalité, de faire en sorte que le transport de ces espèces soit le plus lent possible.

Les éléments radioactifs sont tout d'abord insérés dans une matrice vitrifiée qui constitue la première barrière de rétention. Cette structure ainsi obtenue est enfermée dans une sorte de sarcophage en acier qui constitue le deuxième niveau de protection ; l'ensemble {matrice + sarcophage} est ce qu'on appelle habituellement le « colis ». Pour parfaire le dispositif, le colis est inséré dans un milieu argileux compact et sec. Il s'agit là de la barrière dite « ouvragée » dont certaines propriétés font l'objet de l'étude menée au cours de cette thèse. Enfin, le rôle d'ultime rempart séparant la barrière ouvragée de la biosphère est assuré par le milieu géologique du site d'enfouissement lui-même.



**Figure 1.1. Schéma de principe du confinement en profondeur selon un modèle multi-barrières.**

L'objectif de ce mode de stockage est d'isoler les déchets de la biosphère aussi longtemps que leur radioactivité résiduelle ne peut pas être considérée comme inoffensive. La période d'isolement nécessaire est fonction du niveau initial de radioactivité du colis d'une part, mais également de la demi-vie des radioéléments qui le composent d'autre part. Compte tenu de la diversité des déchets produits, les durées d'isolement à considérer s'étalent de quelques centaines d'années pour les plus courtes à quelques centaines de milliers d'années dans les cas les plus contraignants. La qualité de l'isolement des colis radioactifs est, dans le modèle de confinement retenu, directement liée à la perméabilité des différentes barrières.

Ce sont les propriétés physico-chimiques de la couche ouvragée qui nous intéressent, et plus particulièrement le lien qui existe entre le type de matériau utilisé pour sa constitution et sa perméabilité aux molécules d'eau qui sont présentes dans le milieu. En effet, l'eau est à la fois le principal facteur de vieillissement du colis de déchets radioactifs et du relâchement consécutif des radioéléments qui y sont contenus, mais c'est également le vecteur du transport des radionucléides du colis au travers des différentes couches protectrices. On comprend donc mieux pourquoi la compréhension et modélisation des phénomènes de transport mis en jeu dans la barrière ouvragée est une des questions auxquelles une réponse doit être apportée pour peu que l'on veuille édifier un dispositif de stockage sûr.

Nous avons considéré pour notre étude trois argiles synthétiques (décrites plus loin) différant par leur taux d'hydratation respectif et les contre-ions associés aux molécules d'eau

présentes. Pour tenter d'apporter des éléments de réponse quant à la perméabilité de tels milieux, nous avons cherché à mesurer en premier lieu la grandeur caractérisant la mobilité intrinsèque de l'eau, à savoir son coefficient de diffusion translationnelle. Comme nous le verrons par la suite, nous avons également été amenés à nous intéresser à d'autres grandeurs caractéristiques de ce milieu auxquelles la Résonance Magnétique Nucléaire permet d'accéder.

## **1.2. Description et propriétés des argiles**

Le choix d'un matériau de type argile n'est pas anodin [2]. En effet, ce milieu possède certaines particularités intéressantes parmi lesquelles on peut mentionner une grande capacité à la rétention des molécules d'eau et des ions, une bonne intégration au milieu géologique d'une manière générale, une grande abondance naturelle et pour finir une faculté d'autoréparation. Nous allons maintenant voir plus en détail leurs propriétés atomiques et structurales.

### **1.2.1. Description atomique**

Les argiles sont un matériau composé essentiellement de silicates disposés en feuillets, appelés phyllosilicates ou silicates lamellaires. Par conséquent, les silicates constituent le motif de base de la structure des argiles. Ils sont eux-mêmes composés d'une combinaison de couches dites octaédriques et tétraédriques.

Les tétraèdres obéissent à la formule  $\text{SiO}^4$  (voir figure 1.2 page suivante, [3]) dans lesquels l'atome de silicium est entouré des quatre atomes d'oxygène. Les tétraèdres se combinent en partageant trois atomes d'oxygène (dits « basaux ») et forment de cette manière une maille hexagonale. Les atomes d'oxygène non partagés, dénommés « apicaux », pointent tous dans la même direction. L'électro-neutralité est assurée par incorporation de cations de petite taille dérivés, en général, du silicium ou de l'aluminium.

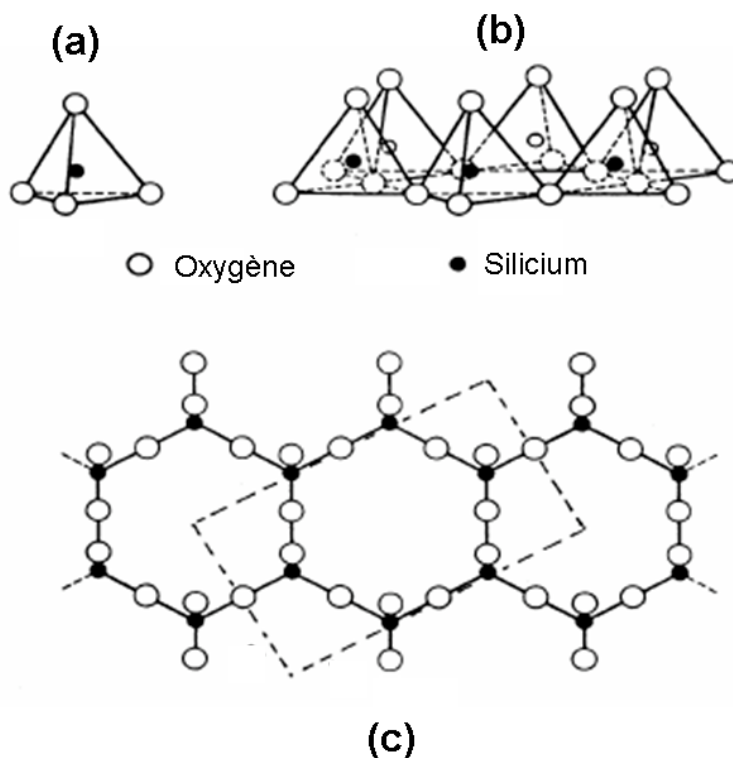


Figure 1.2. (a) site tétraédrique isolé (b) assemblage de plusieurs sites tétraédriques (c) projection d'un assemblage de sites T mettant en évidence la maille hexagonale.

Un élément octaédrique (« O ») est composé d'un cation central et de six groupements  $\text{HO}^-$ , chacun à un sommet de la structure (figure 1.3, [1][3]). Cette configuration permet l'insertion de cations plus larges comme  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  par exemple. A ce stade de la description, il faut noter que le taux d'occupation des sites octaédriques est binaire. En effet, si tous les sites sont occupés, l'argile considérée relève de la catégorie des argiles dites trioctaédriques. Si cette condition n'est pas remplie, on remarquera alors un site vacant pour deux occupés, auquel cas on parle d'argile dioctaédrique.

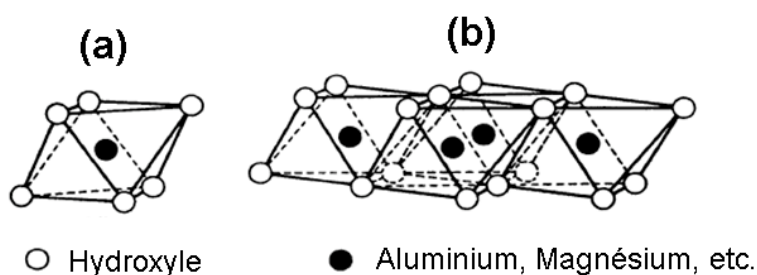
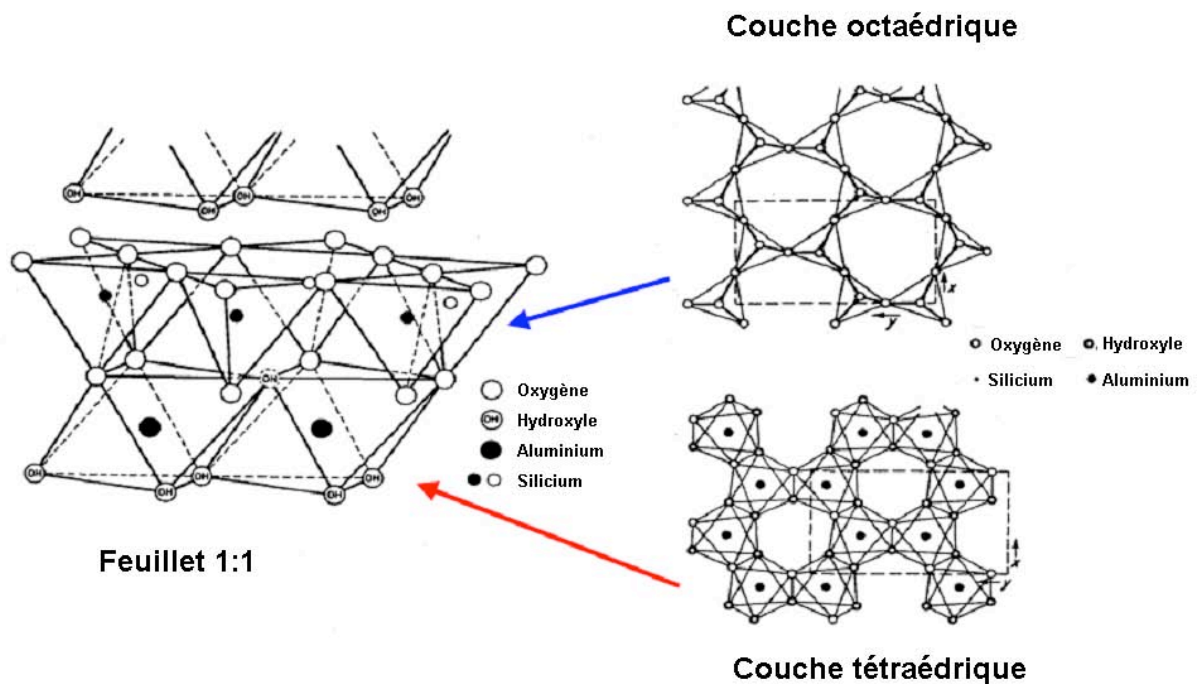


Figure 1.3. (a) site octaédrique isolé (b) assemblage de plusieurs sites octaédriques

Une couche octaédrique est constituée de deux plans d'ions  $\text{OH}^-$  (ou  $\text{O}^{2-}$ ) grâce auxquels elle est susceptible de s'agencer avec une couche T pour constituer des feuillets



(figure 1.4, [3]). Les assemblages les plus courants sont T:O et T:O:T, mais on peut trouver des argiles ne comprenant qu'un seul type de couche. C'est le cas de la brucite, par exemple, pour laquelle on ne trouve que des structures de type O. Les feuillets résultants de ces assemblages peuvent être électriquement neutres ou bien chargés, la valeur de la charge dépendant des substitutions de cations dans les couches T et O.



**Figure 1.4. Représentation d'un assemblage de couches T et O de stœchiométrie 1:1. Cette dernière a été choisie pour une question de simplicité de représentation.**

La stœchiométrie du feuillet, sa charge, ou encore le type de cation des sites octaédriques sont autant de critères qui, entre autres, permettent d'établir une classification des milieux argileux. Les échantillons d'hectorite que nous avons étudiés font partie de la classe des smectites, caractérisées par une stœchiométrie 2:1 (*i.e.* une couche correspond à l'assemblage d'une couche O avec deux couches T selon la séquence T:O:T) et une charge de maille comprise entre 0.4 et 1.2. Le tableau I ci-après présente une classification des phyllosilicates 2:1 en fonction de la charge de maille [4].

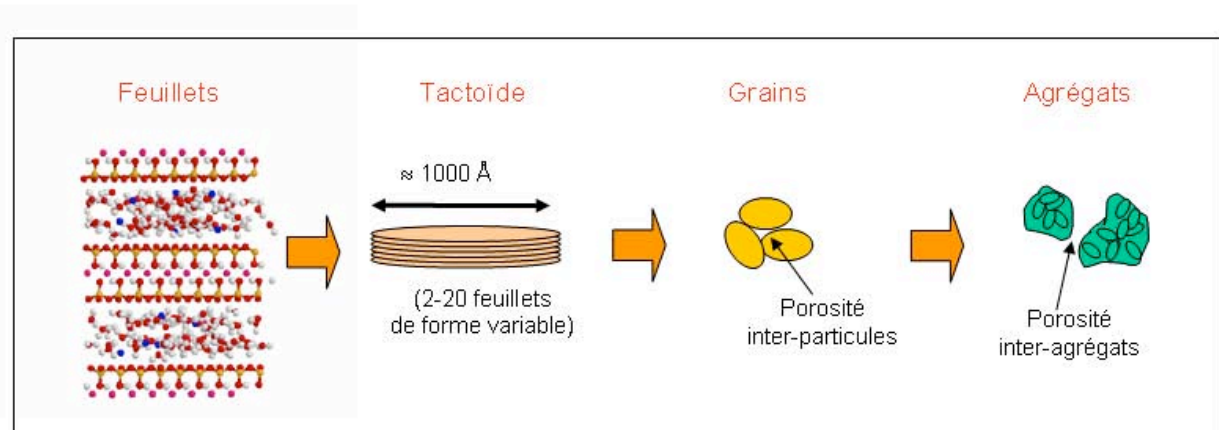
Charge /maille	Diocatédrriques	Triocatédrriques
0	<i>Pyrophyllite</i> $(\text{Si}_8)^{\text{IV}}(\text{Al}_4)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	<i>Talc</i> $(\text{Si}_8)^{\text{IV}}(\text{Mg}_6)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
0.4 à 1.2	<i>Montmorillonite</i> $(\text{Si}_8)^{\text{IV}}(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_y$ <i>Beidellite</i> $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)^{\text{IV}}(\text{Al}_4)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_x$	<i>Hectorite</i> $(\text{Si}_8)^{\text{IV}}(\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_y$ <i>Saponite</i> $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)^{\text{IV}}(\text{Mg}_6)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_x$
1.2 à 1.8	$(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)^{\text{IV}}(\text{Al}_{4-y}\text{N}^{2+y})^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_{x+y}$	$(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)^{\text{IV}}(\text{Mg}_{6-y}\text{N}^{3+y})^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_{x+y}$
2	<i>Muscovite</i> $(\text{Si}_6\text{Al}_2)^{\text{IV}}(\text{Al}_4)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{K}_2$	<i>Phlogopite</i> $(\text{Si}_6\text{Al}_2)^{\text{IV}}(\text{Mg}_6)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{K}_2$
4	<i>Margarite</i> $(\text{Si}_6\text{Al}_4)^{\text{IV}}(\text{Al}_4)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{Ca}_2$	<i>Clintonite</i> $(\text{Si}_6\text{Al}_4)^{\text{IV}}(\text{Mg}_6)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{Ca}_2$

**Tableau I. Classification des phyllosilicates en fonction de la charge de maille**

Avant de passer à la description structurale générale des argiles, nous devons mentionner que la charge de maille est compensée par la présence d'ions situés entre les feuillets formés par les couches O et T. On qualifie l'espace entre deux feuillets d' « interfoliaire ».

### 1.2.2. Description structurale

Nous avons représenté sur la figure 1.5 le schéma de la structure d'une argile à différentes échelles d'observation [5]. L'argile peut être décrite en termes de constitution comme la stratification de feuillets microscopiques qui forment ce qu'on appelle un tactoïde, et plusieurs tactoïdes se concentrent pour donner un grain. A un niveau de description macroscopique, on s'aperçoit que les grains se regroupent pour former des agrégats, qui sont ceux que l'on perçoit dans une poudre d'argile.



**Figure 1.5. Représentation multi-échelles de la structure d'un milieu de type argile [12].**

Cette description du milieu permet également de caractériser sa topologie. Les argiles font partie de la classe des matériaux poreux, ce qui implique par conséquent la possibilité de définir leur tortuosité à différentes échelles comme on le fait pour leur structure. En reprenant la description partant du niveau microscopique vers le niveau macroscopique, on montre que l'on peut définir trois grands types de porosités [6].

Le premier caractérise l'espace interfoliaire apparaissant lors de la stratification précédemment évoquée. Ce sont les nanopores, de dimension inférieure à  $20\text{\AA}$ . A une dimension supérieure, nous pouvons remarquer qu'il existe des interstices au niveau de l'agrégation des particules formées par les feuillets, ce qui constitue les mésopores de l'argile. L'ordre de grandeur communément admis pour leur taille va de  $20\text{\AA}$  à  $500\text{\AA}$ . Enfin, au niveau de description le plus élevé, nous pouvons noter qu'il subsiste par nature des espaces inter-agrégats. Ces derniers espaces forment le type de porosité que l'on devine à la simple vue d'une poudre d'argile. Il s'agit de la classe des macropores dont le diamètre moyen est supérieur à  $500\text{\AA}$ . Notre investigation portant sur les phénomènes de transport, nous devons maintenant essayer de comprendre comment les molécules d'eau sont susceptibles de se comporter dans un milieu relevant d'une telle topologie.

Dans un souci de clarté, nous avons représenté sur la figure 6 un récapitulatif du système en ce qui concerne ses différentes porosités. Ce sont en effet les différentes sortes de pores et de canaux qui vont gouverner la distribution et la mobilité des molécules d'eau dans le milieu.

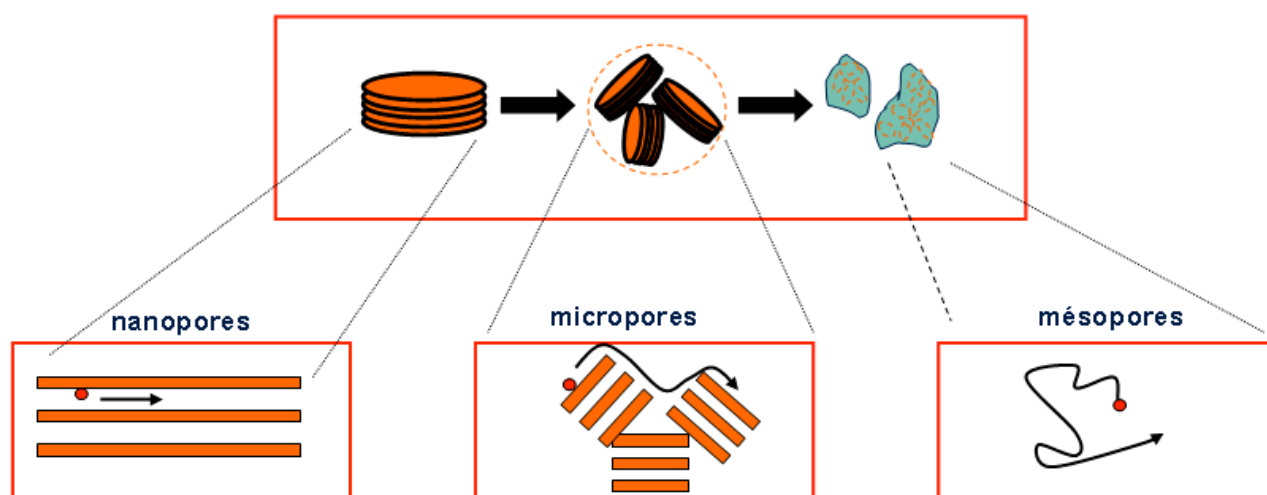


Figure 1.6. Visualisation des différentes formes de porosité au sein de l'argile [12].

### 1.2.3. Propriétés des molécules d'eau dans ces milieux

Sur les deux cas limites que constituent ici la nanoporosité et la mésoporosité, il est possible d'effectuer une prévision quant à la dynamique des molécules d'eau. En effet, dans le cas des molécules confinées dans les espaces interfoliaires [7][8][9], nous pouvons prévoir des mouvements lents essentiellement dus à la réduction de la distribution des molécules d'eau à une simple couche, voire double dans le meilleur des cas. Cela se traduit par une interaction eau-feuillets extrêmement forte qui s'oppose à la mobilité des molécules d'eau.

Considérons maintenant l'autre cas pour lequel on peut raisonnablement prévoir le comportement de l'eau. Des études menées précédemment sur la répartition de l'eau dans les argiles ont montrées la présence systématique de plus de deux couches de molécules lorsque l'on considère les interstices de type mésopores. Par conséquent, l'observation de ce type d'eau montrera en moyenne un effet de l'interaction eau-paroi moins marqué que dans le cas des nanoporosités. Le corollaire de cette observation est une mobilité accrue de ces molécules d'eau par rapport à celles confinées entre les feuillets.

La conclusion partielle à ce stade tient à une distribution importante des mobilités au sein du système, couvrant aussi bien les mouvements lents que les mouvements rapides. Il reste néanmoins à traiter le cas des microporosités pour lesquelles nous pouvons tout imaginer. Nous pourrions imaginer que, s'agissant du cas intermédiaire, la dynamique des molécules se situe entre celles des deux autres cas, donc un mouvement « moyennement »

rapide. Néanmoins rien ne permet de l'affirmer *a priori* car nous n'avons pas d'information sur la distribution des molécules dans ce type de pore. Il n'y a par conséquent pas plus de raison pour que les mouvements soient lents que pour qu'ils soient rapides, ou bien encore intermédiaires.

Ces considérations sur le système étudié ne doivent pas être prises comme des certitudes que nous énonçons, mais simplement comme une ébauche de description dynamique qui pourrait être confirmée ou infirmée par les mesures de coefficients de diffusion, si ces dernières s'avèrent réalisables.

### **1.3. Accès aux paramètres de diffusion translationnelle de l'eau dans les argiles**

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la connaissance exacte du coefficient de diffusion de l'eau dans les argiles devrait permettre de caractériser la perméabilité de ces milieux et de construire des modèles d'écoulements *ad hoc* afin d'effectuer des simulations. Il existe plusieurs techniques ou méthodes permettant la mesure de la diffusion moléculaire parmi lesquelles on peut citer la diffusion neutronique, la dynamique moléculaire, les traceurs radioactifs ou encore la Résonance Magnétique Nucléaire. Ces méthodes ne sont certes pas formellement équivalentes, mais elles permettent tout du moins d'obtenir des résultats complémentaires.

#### **1.3.1. Techniques d'investigation précédemment employées pour l'étude des phénomènes de transport dans les argiles**

Nous présentons ici quelques-unes des méthodes utilisées pour caractériser les phénomènes dynamiques dans les échantillons d'argile. Ceci ne se veut pas être une présentation exhaustive, mais simplement un bref panorama des techniques existantes.

##### **1.3.1.1. Traceurs radioactifs**

Il existe deux méthodes complémentaires pour observer les phénomènes diffusifs par l'emploi de traceurs radioactifs. Sur le principe, celles-ci s'apparentent à des expériences de

type percolation où l'on observe au choix le régime transitoire ou le régime stationnaire du front de diffusion du traceur. Cela permet, en théorie, d'accéder au coefficient de diffusion du vecteur des traceurs radioactifs (en général l'eau) et à son gradient de concentration au sein du milieu [10].

Une restriction connue de cette technique d'investigation est qu'elle ne permet de rendre compte du phénomène de diffusion qu'à l'échelle macroscopique (il s'agit en fait d'une caractérisation des phénomènes diffusifs aux temps longs). Qui plus est, la complexité du système argileux ainsi que les limitations inévitables des modèles théoriques utilisés pour l'exploitation des expériences ne permettent pas de faire des prévisions précises et fiables à l'aide de cette technique. En effet, la problématique du stockage est telle qu'elle impose une caractérisation exhaustive des modes de transport des molécules d'eau, et cela implique par conséquent une description microscopique du phénomène de diffusion pour laquelle l'étude par traceurs radioactifs est inadaptée.

On peut cependant espérer qu'à l'avenir, les modèles employés pour l'exploitation des résultats auront été perfectionnés et permettront peut-être de fournir quelques renseignements sur l'aspect microscopique du transport.

### **1.3.1.2. Diffusion des neutrons**

Cette technique est largement utilisée par la communauté scientifique car elle permet d'étudier à la fois les propriétés structurales, dynamiques et magnétiques de la matière. En ce sens, elle produit souvent des résultats complémentaires aux investigations menées par Résonance Magnétique Nucléaire.

On a, à l'aide des neutrons, la possibilité d'effectuer des mesures de diffusion aux temps courts (diffusion microscopique). Ce type de mesure exploite la propriété de cohérence du flux neutronique diffusé lors du passage dans l'échantillon. En effet, à l'instar des photons qui peuvent diffuser de manière cohérente (cas du LASER) ou incohérente (cas de la lumière naturelle), la diffusion moléculaire translationnelle est caractérisable moyennant la détermination de la quantité de neutrons diffusant de manière incohérente et quasi-élastique au sortir de l'échantillon. Cela revient en fait à une mesure d'énergie des neutrons [11].

Dans le cas des argiles, cette technique peut être intéressante car les neutrons sont particulièrement sensibles, entre autres, aux atomes d'hydrogène portés par les molécules d'eau et par les groupements hydroxyles de structure. Par chance, le signal des hydrogènes de

l'eau est prépondérant et la mesure de la section efficace de diffusion incohérente permet alors de mesurer l'effet des phénomènes de transport impliquant les molécules d'eau.

Les expériences menées sur des échantillons d'argile hydratée ont montré que les coefficients de diffusion de l'eau dans ces milieux sont proches de celui de l'eau libre, ce qui semble étonnant. Pour autant, cette constatation est la même quel que soit le protocole expérimental utilisé pour effectuer la mesure (temps de vol ou écho de spin) [12].

### **1.3.1.3. Dynamique moléculaire**

La dynamique moléculaire permet l'étude de l'évolution d'un système de particules au cours du temps. Les résultats des simulations s'appuyant sur la dynamique moléculaire produisent des résultats permettant la compréhension de résultats expérimentaux et la prévision de certaines caractéristiques du système.

Les simulations de dynamique moléculaires effectuées jusqu'ici [13][14] ont produit des résultats intéressants concernant la dynamique des molécules d'eau confinées. Elles ont mis en évidence l'importance de la structure et de la géométrie du milieu sur les mouvements des molécules d'eau et de leurs contre-ions. En effet, il a été prédit de cette manière un comportement diffusif microscopique dit « continu » pour H<sub>2</sub>O, alors que les contre-ions associés suivraient quant à eux un modèle de diffusion par sauts (ou discret). Néanmoins, la vérification expérimentale de ces conclusions est toujours en cours.

### **1.3.2. Apport attendu de l'étude par Résonance Magnétique Nucléaire**

La Résonance Magnétique Nucléaire est devenue dès les années 50 une technique de choix pour l'étude des phénomènes dynamiques, tant en phase liquide qu'en phase solide. Les études réalisées jusqu'à présent par RMN pour la caractérisation des phénomènes de transport dans des milieux argileux ne concernent essentiellement que des gels ou des suspensions (de la boue) plus proches de systèmes colloïdaux que l'argile compacte dont il est question pour la constitution de la barrière ouvragée [15][16][17]. On peut considérer qu'il s'agit là du cas limite où l'argile est hydratée à l'infini. L'aspect dynamique du système quasi-sec n'a pas encore été traité de manière approfondie, mais il faut cependant noter que l'étude du milieu en fonction de son taux de dilution a fait l'objet de travaux récents [18]. Cela peut trouver son explication dans la nature de la méthodologie choisie. Les mesures de coefficients de diffusion se font traditionnellement en RMN en employant une technique de type PGSE

(Pulsed Gradient Spin Echo) pour laquelle ce sont des gradients du champ magnétique statique qui sont mis en jeu [19]. Malheureusement, il s'avère que cette technique est en général assez mal adaptée aux mesures dans des milieux fortement hétérogènes en raison de la présence de gradients internes, qui sont la conséquence des variations de susceptibilité magnétique. Les travaux précédemment cités conduisent néanmoins à des résultats satisfaisants malgré les difficultés expérimentales potentielles.

Il est à noter cependant que d'autres méthodologies originales se fondant sur des techniques d'imagerie par onde continue [20] et par écho stimulé [21] ont été essayées récemment pour la détermination du coefficient de diffusion de l'eau.

Devant la difficulté inhérente à la détermination des phénomènes de transport dans les systèmes argileux réels (ou des systèmes modèles réalistes) par RMN, le laboratoire LI2C de l'Université Pierre et Marie Curie – Paris VI a sollicité notre expertise quant à la faisabilité de mesures RMN dans de tels milieux. En effet, nous disposons au laboratoire d'une technique alternative pour l'étude des phénomènes de transport qui se fonde sur la mise en œuvre de gradients de champ radiofréquence. Une des propriétés intéressantes de ces gradients réside dans leur immunité totale aux variations de susceptibilité magnétique au sein du milieu [22], conséquence directe de son hétérogénéité. Nous espérons donc pouvoir effectuer simplement ces mesures dans les argiles à l'instar de celles faites dans des zéolithes par exemple. Les données ainsi produites pourraient permettre de confirmer ou d'infirmer celles provenant des expériences de diffusion neutronique et des prédictions des simulations de dynamique moléculaire.

D'autres études par RMN (autres que celles concernant des mesures de diffusion) ont bien évidemment déjà été menées dans des milieux de la famille des roches argileuses. S'il est effectivement une méthodologie récurrente pour la caractérisation des milieux poreux, c'est bien la relaxométrie par RMN [23]. Dans ce cas précis, cela revient à mesurer la distribution des temps de relaxation dans le système en fonction du champ magnétique appliqué et à la rapprocher d'une caractéristique physico-chimique du milieu considéré.

Il est possible, par exemple, de lier le temps de relaxation transversale à la topologie du système via la relation simplifiée suivante :

$$\frac{1}{T_2} = \rho_2 \frac{S}{V} + \frac{1}{T} \quad (1.1)$$



dans laquelle  $\rho_2$  est la vitesse de relaxation de surface,  $S$  et  $V$  représentant respectivement la surface et le volume du pore considéré. Cette relation est valable pour des pores suffisamment petits (jusqu'au millimètre). Au-delà de cette limite, il faudrait prendre en compte un terme de diffusion et un terme de relaxation supplémentaire concernant le fluide remplissant le pore. En faisant certaines hypothèses simplificatrices sur la géométrie du milieu, on peut dès lors accéder aux dimensions caractéristiques du système sous investigation. Les hypothèses communément admises sont les suivantes :

- Pour un pore sphérique :  $S/V = 3r^{-1}$
- Pour un pore cylindrique :  $S/V = 2r^{-1}$
- Pour un pore plan :  $S/V = r^{-1}$

en considérant que  $r$  est un rayon de pore « moyen ». Un étalonnage de  $\rho_2$ , donc de  $S$ , s'impose néanmoins si on veut accéder à la vraie valeur de  $r$ . Malgré cela, cette technique permet tout de même de déterminer si un milieu comporte une distribution de tailles de pores ou non [24]. La même chose est possible dans le cas de suspensions argileuses pour déterminer la distribution des diamètres de particules, mais cette fois les mesures sont effectuées pour le temps de relaxation longitudinale  $T_1$  [25].

La relaxométrie RMN permet également l'étude des transitions vitreuses dans les systèmes colloïdaux argileux [26][27], ce qui conduit à une description de la dynamique du système. Pour ce type d'expérience, on étudie l'évolution de la dérivée du temps de relaxation longitudinale par rapport à la fréquence en fonction de cette dernière pour différentes concentrations de colloïdes et l'évolution de ce même temps de relaxation en fonction de la fréquence de travail. Un modèle théorique basé sur un calcul de fonctions de densités spectrales permet de caractériser la transition vitreuse.

Au-delà de ces mesures, et après présentation « exhaustive » des possibilités de la technique RMN à nos collaborateurs du LI2C, ceux-ci se sont montrés intéressés par la possibilité d'obtenir d'autres paramètres physico-chimiques comme le nombre et la concentration des différents types d'eau du milieu.

#### **1.4. Particularités liées à la structure de ces milieux sur l'étude par Résonance Magnétique Nucléaire**

Même si de nos jours la RMN est une technique utilisée de manière routinière par un grand nombre de non-spécialistes, il n'en reste pas moins que l'étude de systèmes originaux tels que ceux qui nous ont été proposés ne peut pas se faire sérieusement sans un minimum de précautions ; ceci afin d'être sûr de ce que l'on mesure et de pouvoir parer aux difficultés qui seront irrémédiablement rencontrées.

### 1.4.1. Choix des échantillons

Les argiles naturelles contiennent généralement des espèces paramagnétiques dont la particularité est de posséder des électrons célibataires, dits aussi non appariés. Il se trouve que la présence de tels systèmes au sein d'un échantillon perturbe grandement la mesure RMN [28]. En effet, un spin nucléaire est capable d'interagir avec le spin électronique d'un électron célibataire via une interaction de type dipôle magnétique-dipôle magnétique de la forme de l'équation **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

$$E_{inter} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \quad (1.2)$$

avec  $\vec{r}$  représentant le rayon vecteur séparant les deux dipôles magnétiques  $\vec{\mu}_1$  et  $\vec{\mu}_2$  comme indiqué sur la figure 1.7.

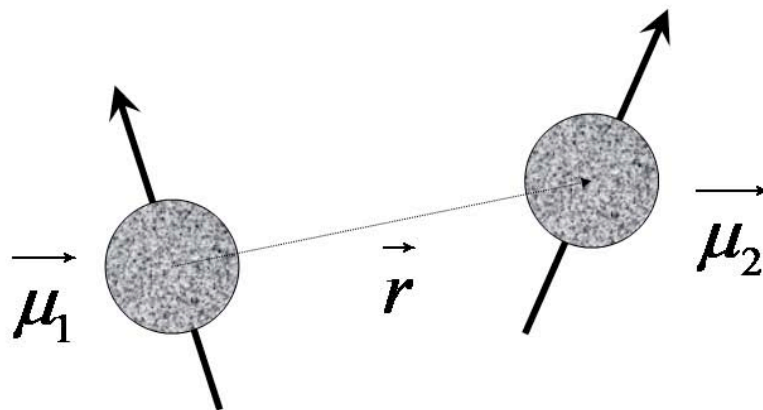


Figure 1.7. Représentation schématique d'un système de deux dipôles magnétiques en interaction.

L'expression d'un moment magnétique  $\vec{\mu}$  est donnée par :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1.3)$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $\vec{I}$  est le moment cinétique de spin du système portant le moment magnétique et  $\gamma$  est une quantité appelée rapport gyromagnétique définie comme :

$$\gamma = g \frac{q}{2m} \quad (1.4)$$

avec  $m$  représentant la masse du système considéré,  $q$  sa charge électrique et  $g$  est un nombre sans dimension connu sous le nom de facteur de Landé.

Lors d'une expérience RMN, il existe des interactions dipolaires homonucléaires et hétéronucléaires qui n'affectent pas l'allure du spectre si le milieu est isotrope et si les réorientations moléculaires sont rapides (annulation par effet de moyenne temporelle). Cependant, ces interactions agissent au niveau de chaque molécule et régissent, entre autres, les vitesses de relaxation du noyau observé. Considérons maintenant un proton, noté  $^1\text{H}$ , et un électron noté  $e^-$ . Sachant que le facteur de Landé de l'électron est -2 et que celui du proton vaut 5.59, l'expression (1.4) permet de calculer  $\gamma_{^1\text{H}} = 26,75 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , ainsi que  $\gamma_{e^-} = 17,6 \cdot 10^{10} \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit une différence de près de trois ordres de grandeur. Une conséquence immédiate est l'intensité de l'interaction dipolaire. En remplaçant  $\overline{\mu}_1$  et  $\overline{\mu}_2$  par leur valeur respective dans l'équation (1.2), le cas d'une interaction dipolaire entre un proton et un électron met en jeu une énergie  $10^6$  fois plus grande (en première approximation) que dans le cas où les deux dipôles en présence seraient des protons éloignés de la même distance. Cette comparaison est généralisable à tout noyau considéré à la place du proton. On comprend ainsi pourquoi la présence d'espèces paramagnétiques a une influence drastique lors d'une expérience RMN.

Sachant que la largeur des raies observées est directement proportionnelle à la vitesse de relaxation, une conséquence visible sur le spectre est un élargissement considérable du pic correspondant à la résonance d'un noyau donné, et dans un cas où la concentration d'espèces paramagnétiques est trop importante, le signal est tellement élargi qu'il en devient inexploitable ou même inobservable.

Un autre effet du paramagnétisme sur le signal RMN concerne les fréquences de résonances elles-mêmes. En effet, en vertu de la relation

$$2\pi\nu_0 = \gamma \overline{B_0} \quad (1.5)$$

où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau et  $\|\overline{v_0}\|$  la valeur de la fréquence de résonance (appelée également fréquence de précession), il est immédiat de constater que si  $\|\overline{B_0}\|$  est

invariant spatialement, la fréquence de précession  $\|\overline{\nu}_0\|$  est unique au sein de l'échantillon. La présence d'un électron non apparié près d'un noyau donné tend à perturber son environnement magnétique, et de fait ce dernier ne verra exactement le champ  $\overline{B}_0$ , mais un champ  $\overline{B}' = (\overline{B}_0 + \overline{\Delta B}_{local})$  résultant de la perturbation locale et dont l'amplitude diffère de celle du champ  $\overline{B}_0$ . Il s'avère dans notre cas que l'amplitude de  $\overline{B}'$  est toujours supérieure à celle de  $\overline{B}_0$ . La fréquence de résonance du noyau ne sera par conséquent plus exactement  $\nu_0$  mais  $(\nu_0 + \Delta\nu) > \nu_0$ . En étendant ce raisonnement à tous les noyaux de l'échantillon, on observe « macroscopiquement » une dispersion de la fréquence de résonance sur une large plage spectrale, et par extension une distribution du signal sur cette même plage.

La figure 1.8 récapitule la manière dont se modifie le spectre lorsque le milieu contient une espèce paramagnétique.

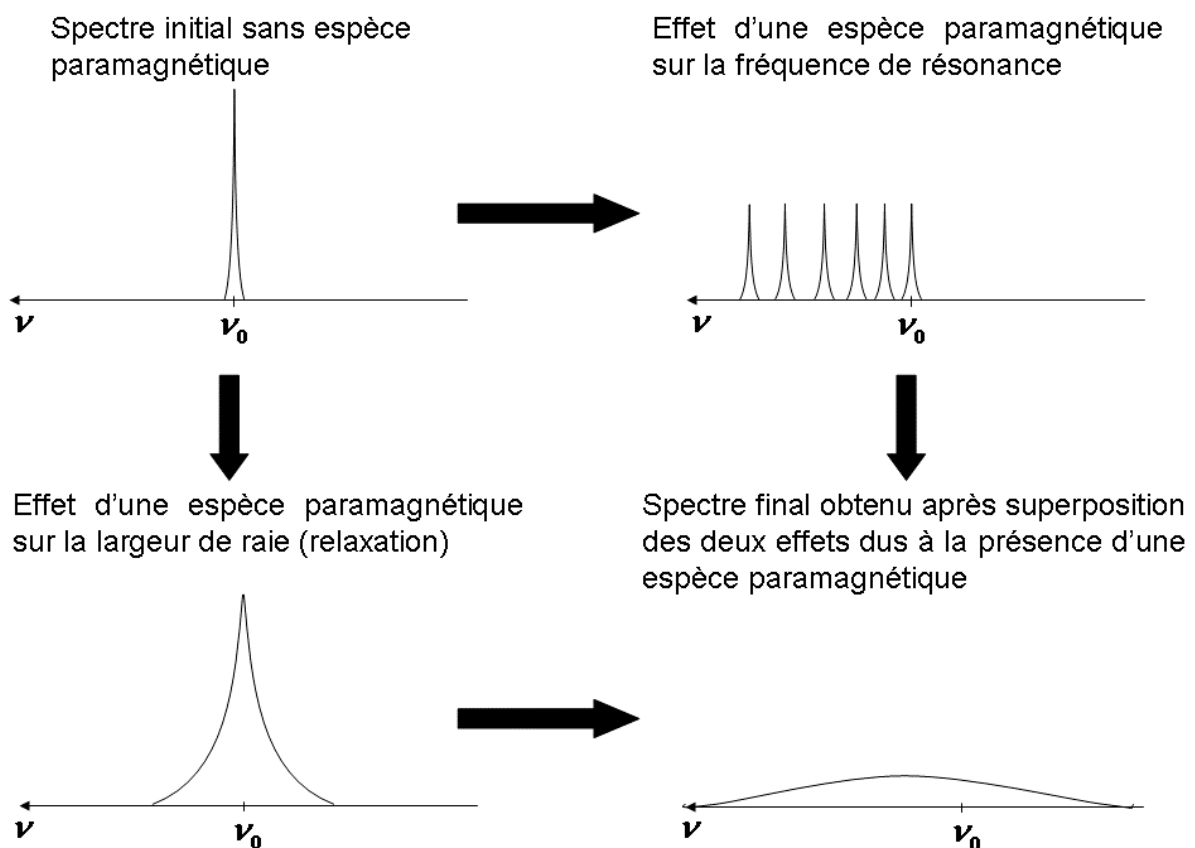
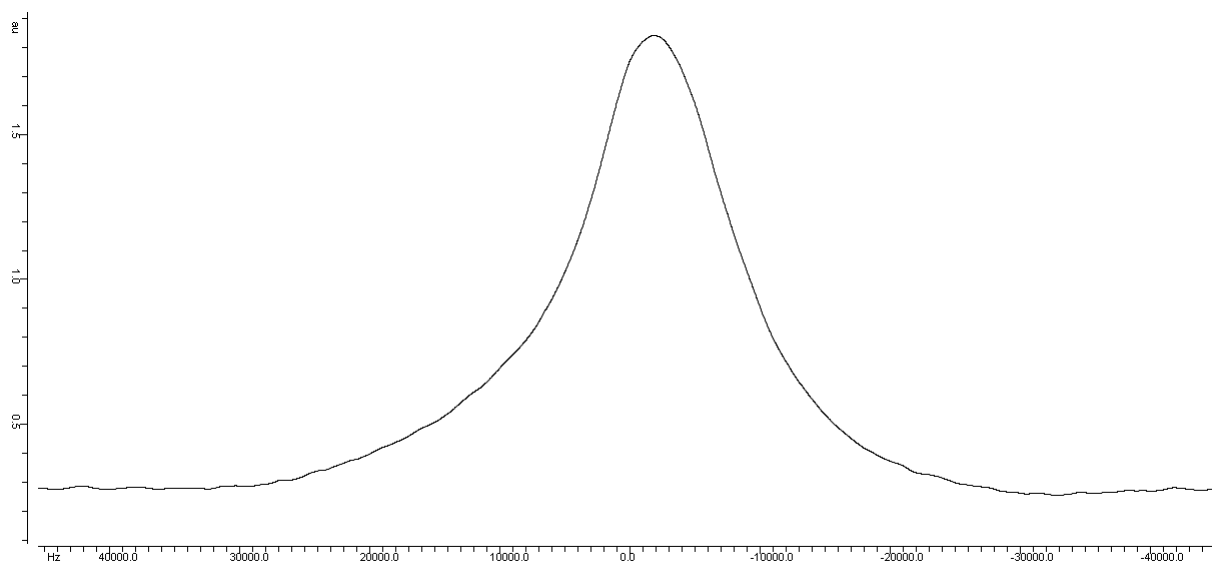


Figure 1.8. Schéma récapitulatif des différents effets induits sur le spectre par la présence d'une espèce portant un électron non apparié.

Comme nous venons de le voir, un contrôle parfait de la composition des échantillons est nécessaire. Pour ce faire, l'utilisation d'échantillons synthétiques exempts d'espèces

paramagnétiques et ferromagnétiques s'avère indispensable. Une analyse par RMN sur une argile naturelle de type montmorillonite purifiée par spectrométrie de flamme a néanmoins été essayée, mais nous avons constaté une trop forte concentration résiduelle en fer (malgré la purification) empêchant toute exploitation du signal. La figure 1.9 ci-après vous présente l'allure du spectre RMN  $^1\text{H}$  obtenu sur un spectromètre à 4,68 T (fréquence de résonance du proton à 200 MHz)



**Figure 1.9.** Spectre  $^1\text{H}$  standard de l'argile naturelle purifiée obtenu après 1024 accumulations. La largeur à mi-hauteur du pic est de 12000Hz.

#### **1.4.2. Paramètres accessibles a priori par RMN du proton**

La RMN est une technique spectroscopique universelle [29]. Elle autorise la détermination directe et indirecte de nombreux paramètres physico-chimiques permettant de caractériser quasi-complètement un noyau et son environnement au sein d'une molécule ou dans milieu en particulier.

Dans la perspective d'un travail concernant les molécules d'eau contenues dans des argiles hydratées, nous nous sommes posés la question de ce qui était raisonnablement mesurable. Le cahier des charges « fourni » avec les échantillons ne concernait que la caractérisation des phénomènes de transport impliquant les molécules d'eau, ce qui nous conduisait naturellement à tenter de mesurer le coefficient de diffusion translationnelle. Par extension de ce type de mesure, il a été montré que des grandeurs liées à la topologie du

milieu, par exemple la tortuosité, sont théoriquement accessibles. Nous avons également pensé que la détermination des vitesses de relaxation pouvait également présenter un intérêt car ces dernières sont à même de fournir des indications sur l'environnement immédiat des molécules d'eau. Lors de l'étude de certains échantillons, la présence dans le spectre de doublets de Pake (traduisant une anisotropie locale) nous a amené à la mesure des couplages dipolaires qui peuvent potentiellement apporter des renseignements concernant les molécules à la surface de l'argile. Dernier point, et non des moindres, il nous a semblé lors de nos études préliminaires qu'il y avait échange chimique entre molécules d'eau de différents types. La cinétique de cet échange a pu être évaluée.

### **1.4.3. Nécessité de mettre au point des outils adaptés**

Comme nous le verrons plus loin dans ce manuscrit, les mesures des paramètres présentés au paragraphe précédent ne peuvent pas être faites « en routine » sur les systèmes argileux.

Les spectres  $^1\text{H}$  standards que nous avons obtenus lors de notre étude préliminaire nous ont montré (*cf* chapitre suivant) un système d'une certaine complexité. Les procédures habituelles de déconvolution spectrale [30] se sont montrées totalement inefficaces, et la décomposition du signal selon un certains nombres de paramètres qui nous semblaient pertinents ont fourni des résultats malheureusement incomplets à partir desquels aucune conclusion n'a été possible quant aux grandeurs qui nous intéressaient.

Le corollaire de cette apparente impasse est l'impossibilité, non pas d'effectuer des mesures de coefficients de diffusion, mais tout simplement de pouvoir espérer les exploiter. En effet, le traitement des données peut, sous certaines conditions expérimentales, requérir la connaissance de certains paramètres tels que les temps de relaxation du noyau sous investigation (par exemple) pour être à même de produire un résultat ; cette complication n'est malheureusement pas contournable car les termes de relaxation interviennent systématiquement dans l'expression théorique servant de base au traitement des courbes expérimentales.

Devant cette constatation peu engageante et la rareté des travaux antérieurement menés sur des systèmes semblables, nous avons été dans l'obligation de créer et de mettre au

point une méthodologie de travail nous permettant d'accéder à une partie, si ce n'est à la totalité, des paramètres que nous pensions pouvoir extraire des mesures RMN. Le mode opératoire que nous avons développé permet de déterminer le nombre et la quantité de chaque forme de proton contenue dans l'argile. La connaissance de ces paramètres, qui font par ailleurs partie de ceux que nous cherchions à déterminer, conduit à la possibilité d'exploiter correctement les spectres  $^1\text{H}$  standards ainsi que les courbes de diffusion.

### **1.5. Conclusion du chapitre 1**

La Résonance Magnétique Nucléaire appliquée aux argiles compactes nous a semblé être un véritable défi que nous n'avons à aucun moment été véritablement certains de pouvoir relever. La méconnaissance partielle de ces systèmes en termes dynamiques et l'absence d'un faisceau convergent de données expérimentales provenant d'autres techniques d'investigation sont autant de facteurs compliquent la tâche, voire la rendent impossible dans certains cas.

Pour ce travail de thèse, nous avons choisi une méthodologie faisant appel à un nombre d'hypothèses aussi réduit que possible et à des techniques expérimentales inhabituelles. Cette démarche trouve sa justification dans la nature même de la problématique, en ce sens qu'il s'agit de mesurer un paramètre par RMN auquel d'autres se sont déjà intéressés et au sujet duquel il n'existe pas de conclusion unique. Pour ce faire, nous devons donc penser à un outil RMN encore inutilisé jusque là. Notre choix s'est porté sur les méthodes de mesure employant un gradient de champ radiofréquence, et nous verrons qu'il a été nécessaire de compléter les résultats obtenus par des expériences de relaxation. Cependant, la description dynamique du système après ces expériences restant toujours incomplète, nous avons entrepris d'effectuer des simulations de spectres statiques couplées à des expériences de nutation (effectuées dans des conditions particulières) afin de lever le voile sur nos interrogations.

La présentation des échantillons et des simulations fait l'objet du chapitre 2. Après avoir décrit les spectres  $^1\text{H}$  conventionnels de chacune des argiles et mis en avant différentes hypothèses pouvant expliquer leurs allures respectives, nous exposons les considérations physiques et la méthodologie qui sous-tendent les simulations de spectres présentées.

Le troisième chapitre, quelque peu déroutant dans sa présentation, illustre l'intérêt des expériences de nutation. Nous y présentons les concepts théoriques qui nous ont menés à l'interprétation des spectres de nutation à l'aide d'un algorithme d'ajustement mis au point à cette occasion. Les résultats obtenus y sont bien évidemment discutés.

La partie de ce travail concernant les phénomènes de transport est consignée dans le chapitre 4. Après avoir fait le point sur les outils dédiés aux mesures de diffusion translationnelle en RMN, nous montrons quelles sont les difficultés rencontrées dans les milieux argileux auxquels nous nous sommes intéressés. La nécessité de connaître les différents paramètres de relaxation ( $T_1, T_2, T_{1\rho}$ ) s'étant fait sentir afin d'exploiter au mieux les courbes de diffusion, nous discuterons des séquences utilisées et des résultats produits. Il sera alors temps de conclure par la détermination effective des paramètres de diffusion.

Cet ensemble expérimental et théorique que nous allons vous présenter au cours de ce manuscrit et dont c'est la première application aux argiles compactes (à notre connaissance), nous a permis de caractériser presque complètement les systèmes qui nous ont été confiés. Néanmoins, nous devons nuancer ces propos en mentionnant que la précision des paramètres déterminés n'est pas toujours aussi grande que nous le souhaiterions.



## Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] ANDRA, *Rapport de synthèse sur l'avancement des études et des recherches relatives à la faisabilité d'un stockage des déchets à haute activité et à vie longue en formation géologique profonde*, 2001
- [2] Sauzeat E., Guillaume D., Neaman A., Peiffert C., Ruck R., Dubessy J., Cathelineau M., Villiéras F., Yvon J., *MX-80 : une référence méthodologique pour l'ANDRA*, Note technique ANDRA, 2001
- [3] Peaver D., Eslinger E., *Clay minerals for the petroleum geologists and engineers*, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Short Course Notes (1988), 22, 343
- [4] Caillère S., Henin S., Rautureau M., *Les argiles*, ed. Septima-Paris, 1989
- [5] Erzan A., Gungor N., *Fractal geometry and size distribution of clay particles*, Journal of Colloid and Interface Science (1995), 176(2), 301-7
- [6] Tournassat C., Neaman A., Villieras F., Bosbach D., Charlet L., *Nanomorphology of montmorillonite particles : Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations*, American Mineralogist (2003), 88(11-12, Pt. 2), 1989-95
- [7] Sposito G., Prost R., *Structure of water adsorbed on smectites*, Chemical Reviews (Washington, DC, United States) (1982), 82(6), 553-73
- [8] Powell D. H., Tongkhao K., Kennedy S. J., Slade P. G., *Interlayer water structure in Na- and Li-montmorillonite clays*, Physica B : Condensed Matter (Amsterdam) (1998), Volume date 1997, 241-43 & 387-89
- [9] Hawkins R. K., Egelstaff P. A., *Interfacial water structure in montmorillonite from neutron diffraction experiments*, Clays and Clay Minerals (1980), 28(1), 19-28

- [10] Bourg I. C., Sposito G., Bourg A. C. M., *Tracer diffusion in compacted, water-saturated bentonite*, Clays and Clay Minerals (2006), 54(3), 363-74
- [11] Squire G. L., *Introduction to the thermal neutron scattering*, ed. Dover, 1996
- [12] Cadène A., *Etude expérimentale multi-échelle du transport ionique et aqueux en milieu poreux chargé : argiles*, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2005
- [13] Marry V., Turq P., *Microscopic simulations of interlayer structure and dynamics in bihydrated heteroionic montmorillonites*, Journal of Physical Chemistry B (2003), 107(8), 1832-39
- [14] Marry V., *Modélisation de la structure et de la dynamique de l'eau et des ions des des argiles de stockage de type montmorillonite*, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2002
- [15] Porion P., Al-Mukhtar M., Faugère A. M., Delville A., *<sup>23</sup>Na Nuclear Magnetic Resonance and <sup>1</sup>H Pulsed Gradient Spin-Echo Detection of the Critical Concentration Corresponding to the Isotrope/Nematic Transition within Aqueous Dispersions of Charged Anisotropic Nanoparticles*, Journal of Physical Chemistry B (2004), 108(30), 10825-31
- [16] Nakashima Y., *Diffusion of H<sub>2</sub>O in smectite gels : obstruction effects of bounds water*, Clays and Clay Minerals (2003), 51(1), 9-22
- [17] Porion P., Faugère M. P., Lécolier E., Gherardi B., Delville A., *Water self-diffusion within nematic dispersions of nanocomposites : a multiscale analysis of 1H pulsed gradient spin-echo NMR measurements*, Journal of Physical Chemistry B (2003), 107(17), 4012-23
- [18] Nakashima Y., *Pulsed field gradient proton NMR study of the self-diffusion of H<sub>2</sub>O in montmorillonite gel : Effects of temperature and water fraction*, American Mineralogist (2000), 85, 132-38

- [19] (a) Price W. S., *Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion : part I. Basic theory*, Concepts in Magnetic Resonance (1997), 9, 297-336
- (b) Price W. S., *Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion : part II. Experimental aspects*, Concepts in Magnetic Resonance (1998), 10(4), 197-237
- [20] Fagan A. J., Nestle N., Lurie D.J., *Continuous wave MRI diffusion study of water in bentonite clay*, Magnetic Resonance Imaging (2005), 23(2), 317-19
- [21] Nakashima Y., Mitsumori F., Nakashima S., Takahashi M., *Measurement of self-diffusion coefficients of water in smectite by stimulated echo  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance imaging*, Applied Clay Science (1999), 14, 59-68
- Canet D., *Radiofrequency field gradient experiments*, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (1997), 30, 101-135
- [22] Canet D., *Radiofrequency field gradient experiments*, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (1997), 30, 101-35
- [23] Kimmich R., *NMR – Tomography, Diffusometry, Relaxometry*, ed. Springer, 1997
- [24] Fleury M., *Caractérisation de structures poreuses par relaxométrie RMN*, Revue de l'institut français du pétrole (1998), 53(4), 489-93
- [25] Zavada T., Kimmich R., Grandjean J., Kobelov A., *Field-cycling NMR relaxometry of water in synthetic saponites: Lévy walks on finite planar surfaces*, Journal of Chemical Physics (1999), 110(14), 6977-81.
- [26] Levitz P. E., Korb J.-P., *Probing glass transition of clay colloids by NMR relaxometry: Interplay between fluid Brownian dynamics and particle jamming*, Europhysics Letters (2005), 70 (5), 684-89

- [27] Levitz P. E., *Confined dynamics, forms and transitions in colloidal systems : from clay to DNA*, Magnetic Resonance Imaging (2005), 23(2), 147-52
- [28] Banci L., Bertini I., Luchinat C, *Nuclear and electron relaxation*, ed. VCH, 1991
- [29] Canet D., Boubel J.-C., Canet-Soulas E., *La RMN – Concepts, méthodes et applications (2<sup>e</sup> édition)*, ed. Dunod, 2002
- [30] Montigny F., Brondeau J., Canet D., *Analysis of time-domain NMR data by standard non-linear least squares*, Chemical Physics Letters (1990), 170(2,3), 175

# Chapitre 2

## 2 - Etude des spectres $^1\text{H}$ conventionnels de l'eau dans des argiles synthétiques

Une étude RMN commence toujours par l'exploitation du spectre conventionnel de l'espèce considérée. On entend par « conventionnel » le spectre obtenu sans autre préparation que le retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire et sans conditions expérimentales particulières comme, par exemple, la rotation de l'échantillon telle qu'elle se pratique en RMN de l'état solide. En effet, l'allure du spectre conventionnel permet de déterminer la faisabilité potentielle d'un type d'expérience donné. Par exemple, il pourrait être très difficile (voire impossible) de déterminer le temps de relaxation transversale d'une espèce, et ce quelle que soit la méthode utilisée, si le spectre présente un pic de résonance très large (de l'ordre du kilohertz).

Au-delà du simple critère de faisabilité, le spectre conventionnel permet d'une manière générale la détermination de caractéristiques physico-chimiques pertinentes comme le déplacement chimique, la concentration et les valeurs des éventuels couplages scalaires ou dipolaires (voire quadrupolaires dans certains cas) [1].

Comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre précédent, nous nous sommes intéressés pour ce travail de thèse à des échantillons d'argiles synthétiques dont nous allons présenter les spectres conventionnels, ainsi que les interprétations que nous en avons faites. Nous exposerons ensuite la méthodologie que nous avons utilisée pour simuler l'allure de ces spectres afin d'en extraire les valeurs des propriétés physico-chimiques permettant, dans ces systèmes, de caractériser les molécules d'eau et leur environnement. Comme nous le verrons, il s'agit des intensités des différentes composantes, des largeurs de raie, des couplages dipolaires et éventuellement d'une vitesse d'échange. Pour plus de détails quant à la préparation des échantillons, on renverra le lecteur au chapitre 2 de la thèse d'Anthony Cadène (référence [12] de la bibliographie du chapitre précédent).

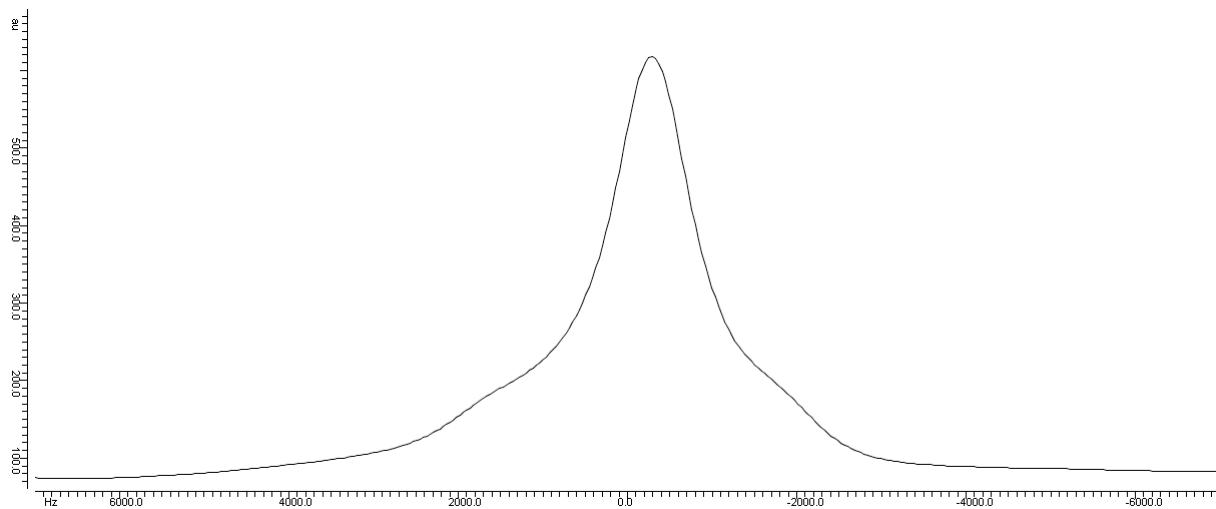
### **2.1. Présentation et description des spectres $^1\text{H}$ conventionnels de l'eau dans les argiles synthétiques de type hectorite**

Les trois échantillons d'argiles que nous avons étudiés diffèrent principalement par le type du contre-ion présent dans l'espace interfoliaire et par le taux d'humidité relative de l'atmosphère sous laquelle le système a été placé. Nous pouvons d'ores et déjà définir la terminologie utilisée pour caractériser l'espace interfoliaire : on parle d'argile monocouche lorsqu'une seule couche de molécules d'eau est présente dans cet espace, de deux couches lorsque deux couches de molécules d'eau sont présentes entre les feuillets et d'argiles pseudo monocouche lorsqu'il existe au sein de l'échantillon une distribution des deux types d'hydratation interfoliaire précédemment cités [2].

Voyons maintenant le détail de nos échantillons, ceux-ci relevant de la famille des hectorites caractérisée par une maille trioctaédrique dont la charge est comprise entre 0,4 et 1,2.

### **2.1.1. Hectorite monométhylammonium (MMA) monocouche sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en D<sub>2</sub>O**

La figure 2.1 ci-dessous représente le spectre conventionnel de l'eau dans l'hectorite MMA en équilibre avec une atmosphère à un taux d'humidité relative de 85% en D<sub>2</sub>O. Le spectromètre utilisé possède un champ magnétique de 4,68T, ce qui correspond à une fréquence de résonance du proton de 200 MHz. La séquence utilisée est un simple basculement dans le plan de mesure de l'aimantation initialement à l'équilibre suivi de l'acquisition du signal.



**Figure 2.1. Spectre conventionnel de l'hectorite MMA « monocouche » sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en D<sub>2</sub>O. Le spectre est obtenu sur un spectromètre à 4.68 T après 1024 accumulations.**

Un des points les plus remarquables lorsqu'on observe ce spectre est l'importance de la largeur à mi-hauteur avoisinant 1500 Hz ainsi que la présence de deux épaulements de part et d'autre de la résonance centrale.

L'importance de la largeur à mi-hauteur laisse présager un temps de relaxation transversale très court, ce qui peut être source de problèmes lors des expériences de mesure de diffusion. Les deux épaulements de part et d'autre de la résonance centrale peuvent a priori relever de trois causes différentes. Il peut en effet s'agir d'un signal unique dont la fréquence de résonance est légèrement différente de la précédente, ce qui permettrait d'expliquer l'apparente dissymétrie du spectre, mais il est également possible que l'on soit en présence de deux signaux distincts correspondant chacun à un type de proton donné. La dernière hypothèse que nous pouvons émettre au sujet de ce massif est qu'il s'agit du reliquat d'un « doublet de Pake » (voir plus loin). Ce spectre, dont la forme est loin d'être celle d'un spectre haute résolution, nous permet cependant de conclure à la présence d'au moins deux espèces de protons au sein de l'échantillon, l'une correspondant certainement à l'eau dite « libre » alors que l'autre doit être représentative de l'eau de cœur située entre les feuillets et/ou les agrégats.

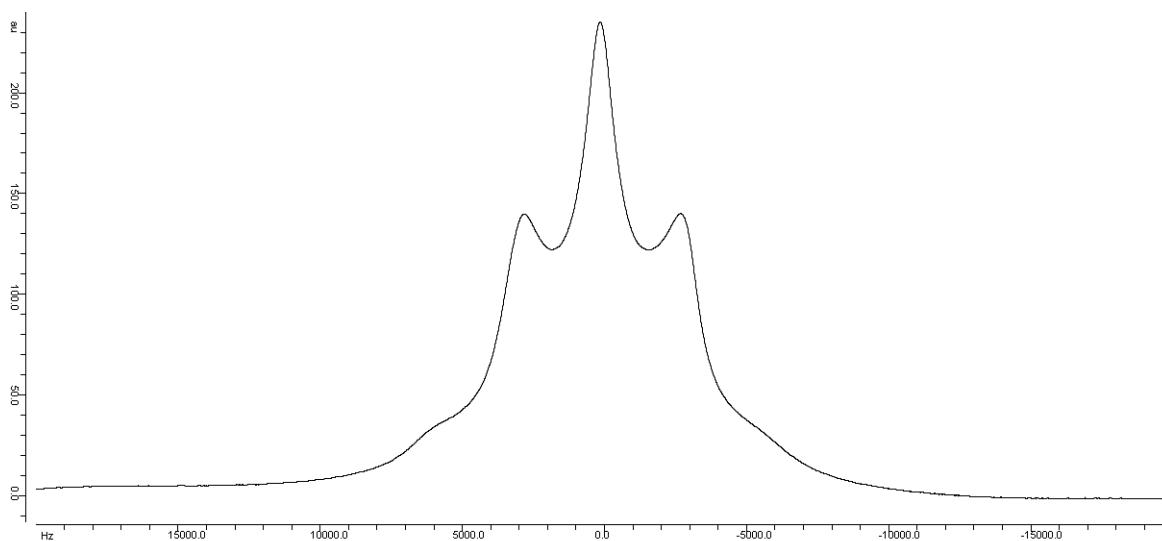
L'utilisation d'une atmosphère ne comportant que de l'eau lourde permet de mettre en évidence un phénomène d'échange entre les deutériums et les protons. Il est effectivement fort peu probable que la totalité du signal provienne des hydrogènes portés par les cations  $\text{CH}_3(\text{NH}_3)^+$  car, comme nous le verrons plus loin, nous observons que l'allure des spectres respectifs les deux autres argiles (ne comportant pas d'ions MMA et hydratées sous atmosphère  $\text{H}_2\text{O}$ ) est sensiblement la même que pour l'échantillon considéré ici. Nous pouvons par conséquent faire l'hypothèse raisonnable selon laquelle le signal observé provient quasi-exclusivement des protons des molécules d'eau, ces dernières résultant de l'échange hydrogènes des ions MMA avec les deutériums de l'eau lourde.

### **2.1.2. Hectorite sodium (Na) bicouche sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en $\text{H}_2\text{O}$**

Le spectre 2.2 ci-après a été obtenu dans les mêmes conditions que le spectre précédent. Par rapport à ce dernier, les conclusions auxquelles nous arrivons après interprétation sont à peu près les mêmes que pour l'hectorite MMA, à savoir que les



résonances présentes possèdent des largeurs à mi-hauteur importantes et que nous sommes vraisemblablement en présence de plusieurs types de proton.



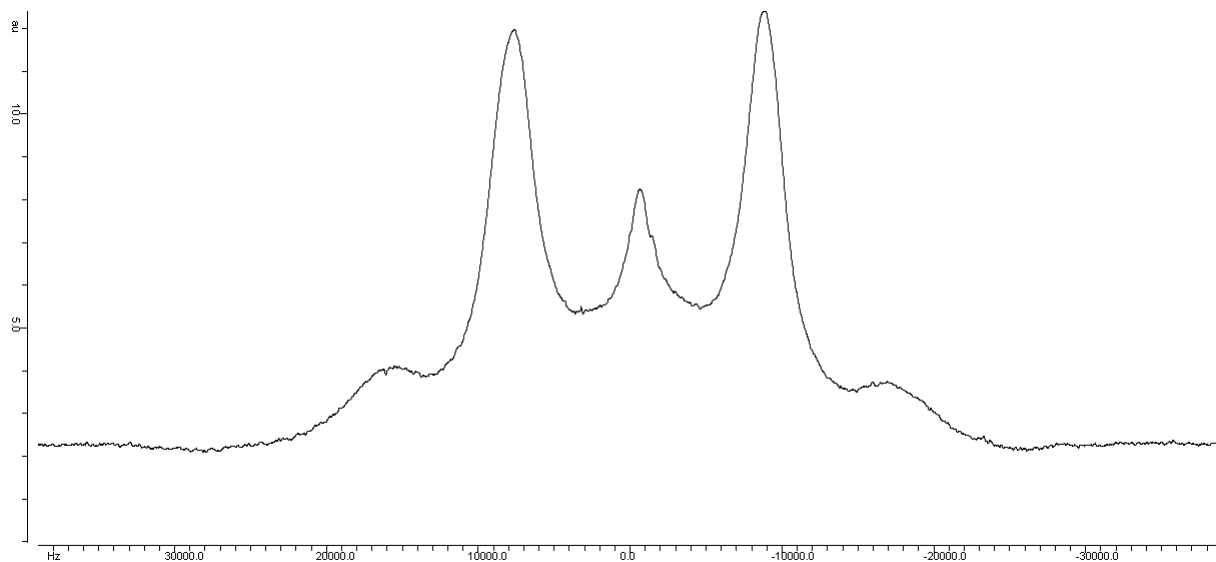
**Figure 2.2. Spectre conventionnel de l'hectorite Na « bicouche » sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en H<sub>2</sub>O. Le spectre est obtenu sur un spectromètre à 4.68 T après 1024 accumulations.**

En revanche, là où persistait auparavant une incertitude quant à la nature du massif superposé à la résonance centrale, nous pouvons affirmer ici, et ce de manière univoque, qu'il s'agit d'un « doublet de Pake ». La présence de ce dernier traduit une orientation préférentielle par rapport au champ magnétique statique  $B_0$  de certaines molécules contenant des protons. Un doublet de Pake (en fait un doublet élargi avec deux épaulements extérieurs) est caractéristique, à l'état solide, de deux noyaux de spins  $\frac{1}{2}$  équivalents couplés par une interaction dipolaire. Le couplage dipolaire correspond au demi-écart entre les deux maxima, alors que l'écart entre les deux épaulements extérieurs est égal à quatre fois le couplage dipolaire. On retrouve la même figure pour un noyau de spin 1 (comme le deutérium), toujours à l'état solide, les écarts entre maxima étant, dans ce cas, représentatifs de l'interaction quadrupolaire.

Nous verrons plus loin que l'éclatement du doublet de Pake peut, en principe, apporter des informations concernant le couplage dipolaire entre les deux protons de la molécule d'eau, et par extension nous renseigner sur l'environnement des molécules.

### **2.1.3. Hectorite sodium (Na) pseudo-monocouche sous une atmosphère à 43% d'humidité relative en H<sub>2</sub>O**

Il s'agit du troisième, et dernier, échantillon auquel nous nous sommes intéressés. Il diffère uniquement du précédent par une valeur moindre du taux d'humidité de l'atmosphère avec laquelle il s'est équilibré.



**Figure 2.3.** Spectre conventionnel de l'hectorite Na « pseudo-monocouche » sous une atmosphère à 43% d'humidité relative en H<sub>2</sub>O. Le spectre est obtenu sur un spectromètre à 4.68 T après 1024 accumulations.

Après examen du spectre de la figure 2.3, nous ne pouvons que constater une parenté évidente avec l'argile sodée présentée à la section précédente. L'allure générale présente toujours un massif de type doublet de Pake superposé à une résonance centrale, mais les signaux sont toutefois beaucoup plus larges qu'auparavant. Pour preuve, la largeur du doublet dans le cas présent, de l'ordre de 9000 Hz, est le triple de celle du spectre précédent où l'écart entre les deux branches n'excédait pas 3000 Hz. De la même manière, le pic central s'est lui-aussi élargi comme montre la valeur de la largeur à mi-hauteur associée dont la valeur est passée de 2000 Hz à plus de 6000 Hz.

## **2.2. Simulation des spectres <sup>1</sup>H**

Les informations que nous avons pu extraire de l'exploitation des spectres conventionnels des différents échantillons sont peu nombreuses et nous devons admettre que parmi celles-ci, aucune ne peut vraiment être considérée comme certaine et/ou précise, excepté la présence d'un doublet de Pake sur deux des trois spectres. La détermination précise

des interactions existant au sein des échantillons ainsi que le nombre de signaux différents pourrait cependant nous être d'une aide précieuse lorsque nous nous intéresserons aux mesures de diffusion. C'est pourquoi nous avons décidé d'effectuer des simulations des spectres conventionnels qui nous permettront par la suite de valider les différentes hypothèses que nous avons émises lors de l'exploitation des expériences de nutation (cf chapitre 3), de relaxation et de diffusion (cf chapitre 4) et d'ajuster précisément la valeur des paramètres physico-chimiques intervenant dans nos modèles.

### **2.2.1. Considérations particulières relatives aux systèmes étudiés**

#### **2.2.1.1. Distribution du champ magnétique radiofréquence $B_1$**

Le champ radiofréquence  $B_1$  est appliqué sous forme d'impulsions pour amener l'aimantation nucléaire perpendiculairement au champ statique  $B_0$ . Une fois dans cette configuration, un signal de précession libre peut être enregistré. Du fait de la bobine à partir de laquelle il est créé, le champ radiofréquence n'a pas la même valeur en tout point de l'échantillon. Il s'ensuit des effets pervers, appelés effets « d'offset » qui se produisent lorsque la fréquence du signal (ramenée à celle de la porteuse, *i.e.* la fréquence dans le repère mobile) est supérieure à  $\gamma B_1/2\pi$  ou simplement du même ordre de grandeur, avec  $\gamma$  représentant le rapport gyromagnétique de l'espèce considérée.

Ces effets se traduisent par une diminution de l'intensité du signal et un déphasage. Ils passent généralement inaperçus dans le cas d'un spectre haute résolution, mais ils peuvent expliquer certaines distorsions dans des spectres constitués d'une ou plusieurs résonances assez larges. Les légères différences entre spectres expérimentaux et simulés (voir plus loin) peuvent donc s'expliquer de cette façon.

#### **2.2.1.2. Présence d'un doublet de Pake**

Deux des trois spectres présentés montrent la présence d'un doublet de Pake. L'expression analytique de ce type de signal dans le domaine des fréquences est établie depuis longtemps [3] et prend la forme [1] :

$$S(\nu) = \begin{cases} \frac{1}{4\sqrt{3u}\sqrt{u-\nu}} & -2u \leq \nu < -u \\ \frac{1}{4\sqrt{3u}} \left( \frac{1}{\sqrt{u-\nu}} + \frac{1}{\sqrt{u+\nu}} \right) & -u \leq \nu \leq u \\ \frac{1}{4\sqrt{3u}\sqrt{u+\nu}} & u < \nu \leq 2u \end{cases} \quad (2.1)$$

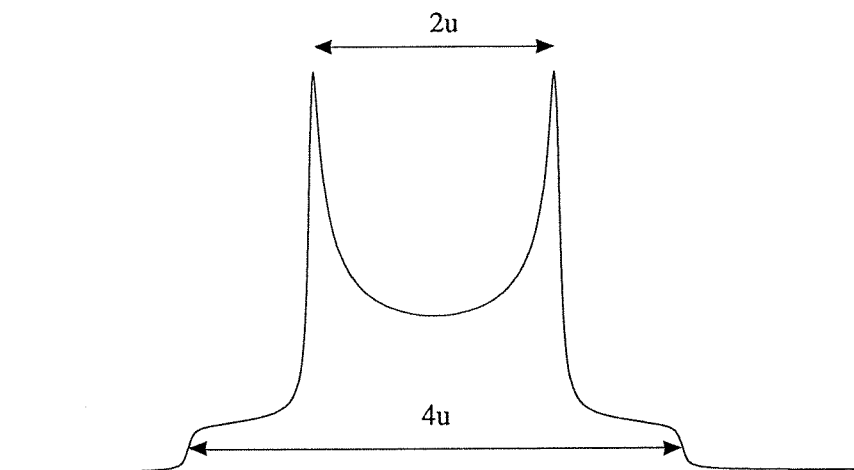
Avec :

$$u = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{3\gamma^2 h}{8\pi^2 r^3} \quad (2.2)$$

$u$  représente l'interaction dipolaire entre les deux noyaux équivalents (de rapport gyromagnétique  $\gamma$ ),  $r$  étant la distance internucléaire. L'intégrale, sur tout l'espace des fréquences, du produit de convolution de l'expression (2.1) avec une fonction (généralement gaussienne) permet de rendre compte du spectre réel correspondant au doublet de Pake. Cette fonction gaussienne est, dans ce cas, une fonction d'élargissement dont le rôle est de traduire l'effet du temps de relaxation transversale et de toutes les autres interactions auxquelles le noyau considéré peut être soumis. Par conséquent, il vient :

$$S_{\text{exp}}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(h) \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\nu-h)^2}{2\sigma^2}} dh \quad (2.3)$$

Le spectre ainsi obtenu est représenté sur la figure 2.4 ci-après.



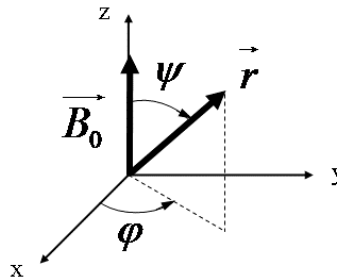
**Figure 2.4. Simulation d'un doublet de Pake dans l'espace des fréquences**

Lorsque nous avons décidé de simuler les spectres expérimentaux, nous avons eu à choisir de travailler dans l'espace des temps, donc sur les FID, ou dans l'espace des

fréquences. Pour une question de rigueur et de cohérence, nous avons choisi la première possibilité. En effet, il se trouve que le FID est constitué des données expérimentales « brutes » alors que le spectre est un objet mathématique résultant d'une suite de plusieurs opérations, dont une transformation de Fourier et on sait que cette dernière peut produire des artefacts (notamment du fait de l'inexactitude du premier point du FID ou de la troncature des données).

A notre connaissance, la forme analytique d'un doublet de Pake dans l'espace des temps n'a pas été explicitement exploitée dans la littérature ; si bien que nous nous sommes attachés à proposer une forme analytique fonction du temps dont la transformée de Fourier correspond, toutes choses étant égales par ailleurs, à l'expression communément admise dans le domaine des fréquences (voir équations (2.1) et(2.2)).

Si on définit le repère moléculaire comme sur la figure 2.5, l'orientation du rayon-vecteur  $\vec{r}$  reliant les deux spins en interactions par rapport au champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  est spécifiée par l'angle  $\psi$ .



**Figure 2.5. Représentation de l'orientation du rayon vecteur par rapport au champ statique**

Pour une orientation donnée de  $\vec{r}$ , définie de manière univoque par le seul angle  $\psi$  car on a affaire à un système de symétrie cylindrique, il existe deux fréquences de résonances :

$$\begin{aligned} \nu_+(\psi) &= \nu_0 + u(3\cos^2\psi - 1) \\ \nu_-(\psi) &= \nu_0 - u(3\cos^2\psi - 1) \end{aligned} \tag{2.4}$$

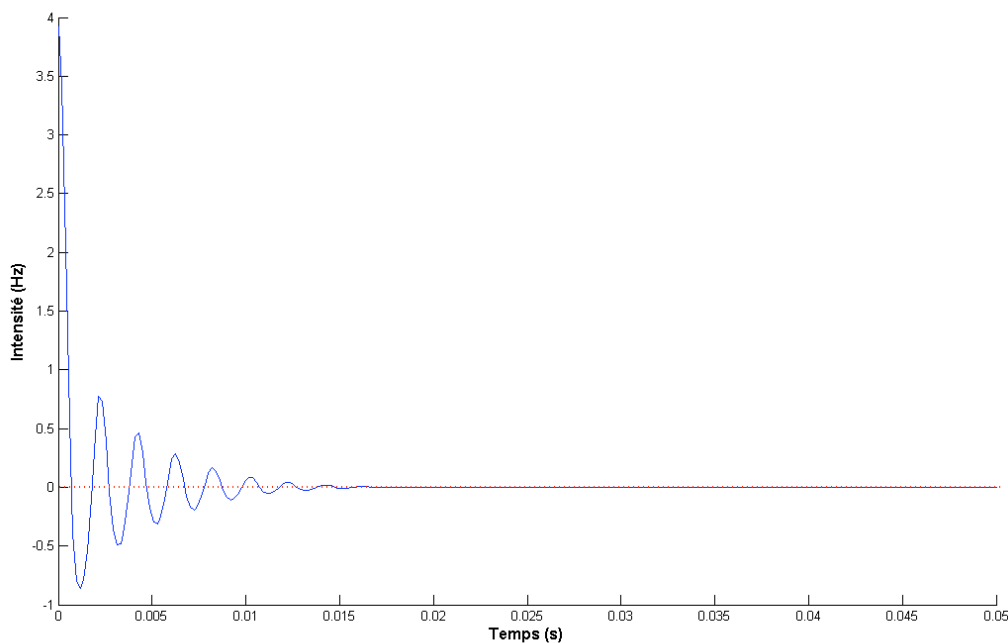
$\nu_0$  est la fréquence de résonance, toujours ramenée à celle de la porteuse (donc, dans notre cas, proche de zéro). Par conséquent, pour cette orientation, on mesure un signal  $s(t)$  qui correspond à l'expression **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

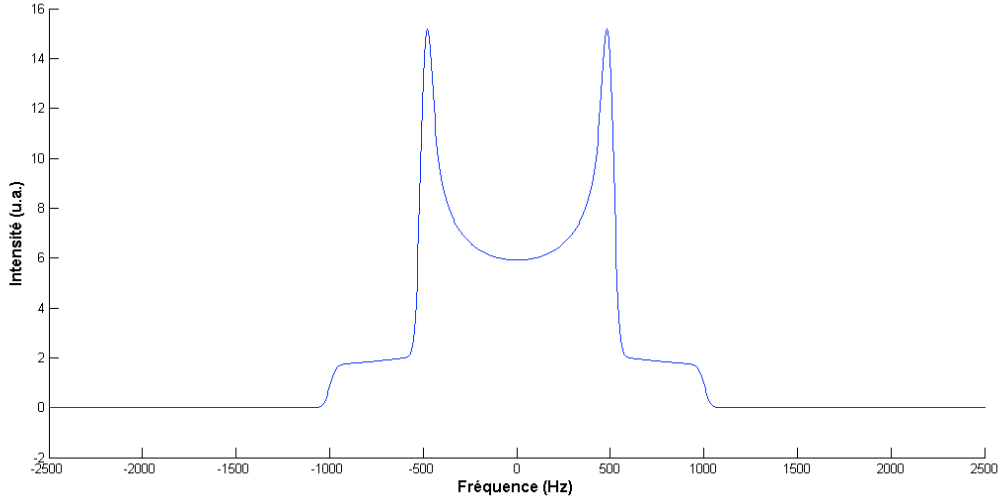
$$s(t) = \frac{S_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} \left( e^{2i\pi\nu_+(\psi)t} + e^{2i\pi\nu_-(\psi)t} \right) e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}} \quad (2.5)$$

$\sigma$ , rappelons-le, est l'écart-type de la distribution gaussienne d'élargissement. L'échantillon est une poudre qui comprend toutes les orientations possibles. Le signal macroscopique enregistré sur tout l'échantillon est obtenu en intégrant sur les angles polaires  $\psi$  et  $\varphi$ . Le résultat final est de la forme :

$$S(t) = K \int_0^\pi \left( e^{2i\pi\nu_+(\psi)t} + e^{2i\pi\nu_-(\psi)t} \right) e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}} \sin\psi d\psi \quad (2.6)$$

la constante  $K$  contient le facteur de normation de la fonction d'élargissement gaussienne ainsi que le facteur résultant de l'intégration sur l'angle  $\varphi$ , le tout multiplié par l'amplitude du signal. Une transformation de Fourier de (2.6) donne l'expression complexe du spectre correspondant au doublet de Pake. La figure 2.6 présente le FID simulé dans l'espace des temps et la partie réelle de sa transformée de Fourier dans l'espace des fréquences.





**Figure 2.6. Doublet de Pake simulé pour une valeur de  $u=500\text{Hz}$  et un facteur d'élargissement gaussien de  $6.10^{-3}\text{s}$ . Haut : Fid simulé. Bas : partie réelle de la transformée de Fourier de ce Fid.**

L'écart entre les deux branches du doublet correspond effectivement à  $2u$  alors que la largeur totale est de  $4u$  comme attendu. On peut constater l'identité entre le spectre de la figure 2.6 et celui de la figure 2.4. Dans la pratique, attendu que la présence de l'intégrale (2.6) dans le cadre de l'ajustement des expériences de nutation alourdira considérablement le calcul, nous faisons l'hypothèse d'un doublet de Pake « on-resonance » (i.e. fréquence de résonance identique à celle de la porteuse, d'où  $\nu_0 = 0\text{Hz}$ ). La conséquence immédiate est donnée par (2.4), à savoir :

$$\nu_+(\psi) = -\nu_-(\psi) = u(3\cos^2\psi - 1) \quad (2.7)$$

Il en résulte une forme simplifiée pour l'équation **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** :

$$S(t) = K' \int_0^\pi \cos[2\pi u(3\cos^2\psi - 1)t] e^{\frac{-t^2}{2\sigma^2}} \sin\psi d\psi \quad (2.8)$$

On s'affranchit de cette manière du paramètre  $\nu_0$  qu'il faudrait déterminer si le massif n'était pas « on-resonance ». En effet, comme nous le verrons plus loin, la détermination des paramètres de l'argument des fonctions exponentielles complexes intervenant dans (2.6) fera, en partie, appel à un algorithme de type Nelder-Mead [4]. Ce dernier procédant par itérations successives, la suppression d'un degré de liberté permettant de passer d'une hyper-surface à 4 dimensions  $(K, u, \nu_0, \sigma)$  à une hyper-surface à 3 dimensions  $(K', u, \sigma)$  réduira le temps de calcul de manière importante. Qui plus est, cette simplification est légitimée par le rapport des

ordres de grandeur de  $u$  et  $\nu_0$ . L'examen des spectres conventionnels montre que la valeur de  $u$  est, au minimum, de quelques milliers de Hertz. Nous venons de supposer que le doublet devait être centré sur  $\nu_0 = 0$  Hz pour que (2.8) soit valable, mais il convient de remarquer que cette condition n'est pas toujours vérifiable exactement lors d'une expérience compte-tenu de la largeur des signaux mis en jeu. Néanmoins, en convenant qu'une erreur maximale de 100Hz peut être commise expérimentalement sur le positionnement « on-résonance » du doublet, on montre que cela n'a aucune incidence sur la validité de notre hypothèse.

Nous avons ci-après confronté (voir figure 2.7) le résultat de notre simulation à la génération d'un doublet directement dans l'espace des fréquences. Dans les deux cas, la valeur de  $u$  est fixée arbitrairement à 500 Hz pour un doublet parfaitement « on-résonance » (soit  $\nu_0 = 0$  Hz) avec un facteur d'élargissement  $\sigma_t = 5 \cdot 10^{-3}$  s dans le domaine des temps et  $\sigma_f = \sigma_t^{-1} = 0,2 \cdot 10^3$  Hz pour la simulation dans l'espace des fréquences. On constate une coïncidence quasi-parfaite entre les deux courbes.

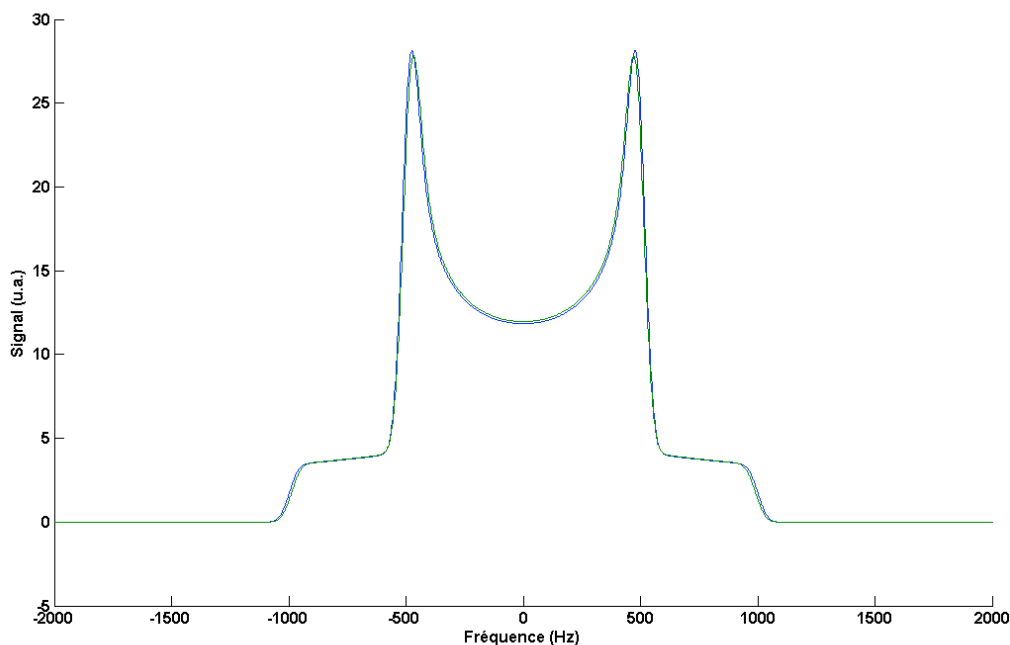


Figure 2.7. Comparaison entre un doublet de Pake simulé dans l'espace des temps dont on a représenté la partie réelle de la transformée de Fourier (bleu) et un doublet généré dans l'espace des fréquences (vert).

### 2.2.1.3. Modélisation du phénomène d'échange chimique



Nous avons évoqué à la section 2.1.1 la possibilité d'existence d'un phénomène d'échange chimique au sein des systèmes étudiés. Dans le cas de l'argile MMA, il s'effectue entre noyaux de natures différentes et la vitesse d'échange est impossible à évaluer uniquement à l'aide de spectres  $^1\text{H}$ . Ce phénomène pourrait également être présent dans les deux autres échantillons d'argile Na où les protons s'échangeraient entre molécules d'eau d'environnements différents (typiquement eau libre et eau de cœur) et, éventuellement, des molécules d'eau « entières » qui pourraient s'échanger. Le cas échéant, nous devons prendre en compte ce phénomène.

De façon très générale l'échange chimique, qui est le passage d'une espèce d'un site de fréquence de résonance  $\nu_A$  à un site de fréquence de résonance  $\nu_B$ , a une incidence considérable sur l'allure des spectres de RMN [5,6,7] si  $\nu_A \neq \nu_B$ . Si on note  $\tau_A$  et  $\tau_B$  les temps de résidences respectifs de A et B, il est possible de définir une constante de vitesse  $k_{RMN}$  de la manière suivante :

$$k_{RMN} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_B} \right) \quad (2.9)$$

qui n'est rien d'autre que la moyenne harmonique des temps de résidence.

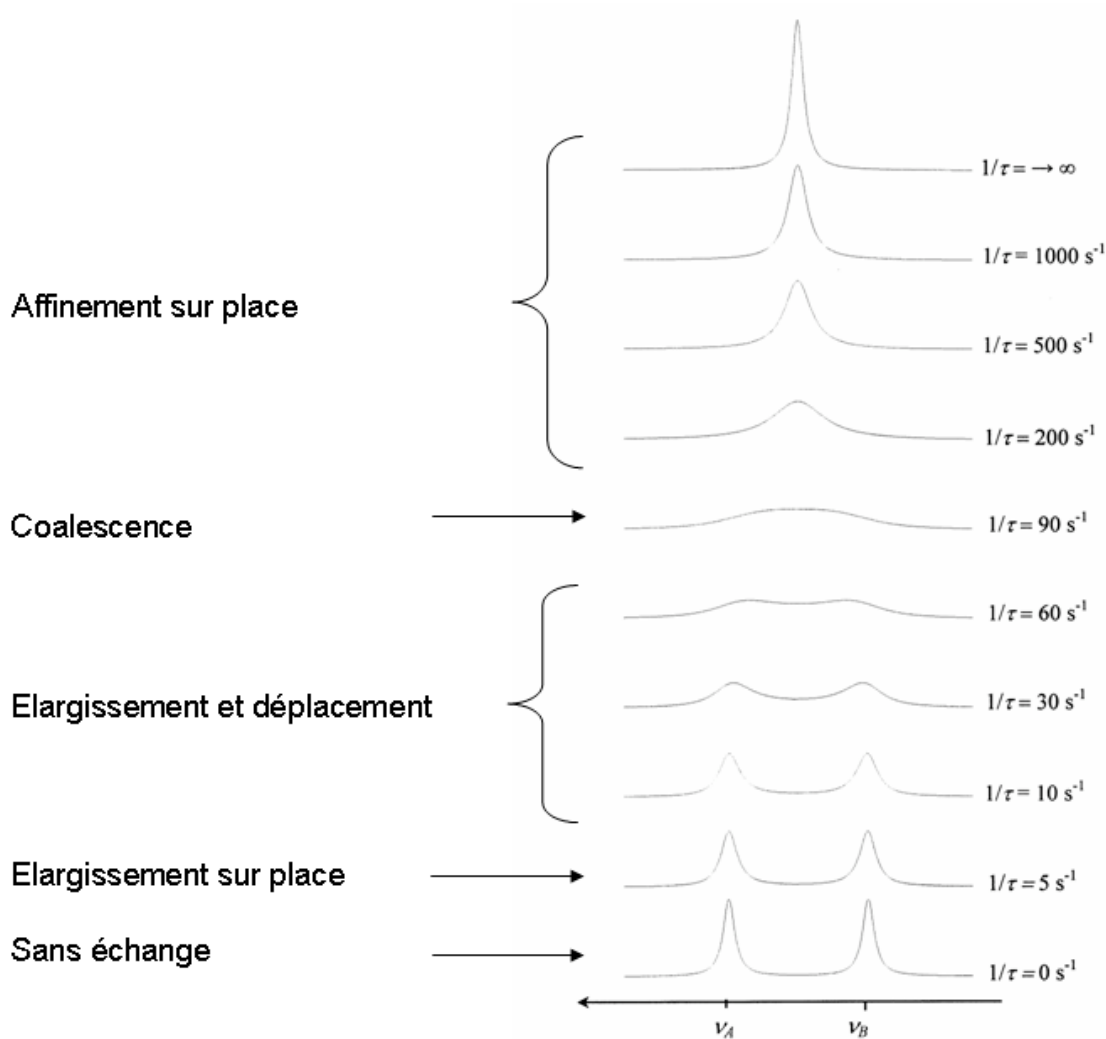


Figure 2.8. Simulation de l'incidence du phénomène d'échange entre deux sites également peuplés de fréquences de résonance  $\nu_A$  et  $\nu_B$  ( $|\Delta\nu| = 20 \text{ Hz}$ ) en fonction de la constante d'échange  $k_{RMN} = 1/\tau_{RMN}$ .

On peut tout d'abord considérer le cas où la constante de vitesse  $k_{RMN}$  (de l'échange) est faible vis-à-vis de la valeur absolue de la différence des fréquences de résonance  $|\nu_A - \nu_B|$ .

On conçoit que, dans ce cas, le phénomène d'échange affecte peu la mesure de RMN et on observe par conséquent deux pics distincts aux fréquences  $\nu_A$  et  $\nu_B$  respectivement. Cela sera évidemment le cas pour une grande partie du doublet de Pake puisque celui-ci est visible, tout du moins pour les fréquences relativement éloignées de la résonance.

Considérons maintenant l'autre cas limite pour lequel  $k_{RMN} > |\nu_A - \nu_B|$ ; on observe alors un pic « moyen » situé entre  $\nu_A$  et  $\nu_B$ . Pour une même constante de vitesse, cela se produira inmanquablement lorsque les deux fréquences de résonance se rapprochent, comme c'est le cas pour les résonances de la partie centrale du doublet de Pake qui deviennent très proches de celle dite de l'eau dite « libre ». Entre ces deux situations, il a été montré depuis fort

longtemps que les pics centrés sur  $\nu_A$  et  $\nu_B$  s'élargissent progressivement sur place avant de coalescer (voir figure 2.8). Il serait bien évidemment illusoire de prendre en compte cette situation intermédiaire dans notre cas et nous avons choisi de traduire le phénomène d'échange sur nos simulations par un modèle simple se ramenant à l'utilisation d'une sorte de filtre passe-bande [8].

Nous avons vu dans les sections précédentes que les spectres relatifs à l'argile Na ne comportent *a priori* que deux espèces de protons différentes, l'une représentée par le doublet de Pake et l'autre par la résonance centrale. L'échange s'effectuant entre ces deux espèces, nous avons opté pour l'introduction dans l'expression mathématique du doublet de Pake d'une fonction  $H$  connue sous le nom de « fonction de Heaviside » [9] définie comme :

$$H(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ 1 & \text{si } x \geq 0 \end{cases} \quad (2.10)$$

Adaptée à notre situation, il vient pour la fonction de Heaviside l'expression **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** suivante :

$$H\left(\left|\nu_0 - u\left(3\cos^2(\psi) - 1\right)\right| - \nu_{\text{coupure}}\right) = \begin{cases} 0 & \text{si } \left|\nu_0 - u\left(3\cos^2(\psi) - 1\right)\right| < \nu_{\text{coupure}} \\ 1 & \text{si } \left|\nu_0 - u\left(3\cos^2(\psi) - 1\right)\right| \geq \nu_{\text{coupure}} \end{cases} \quad (2.11)$$

Les notations utilisées ont la signification introduite à la section 2.2.1.2 et la variable  $\nu_{\text{coupure}}$  se rapporte à la valeur de fréquence de résonance en deçà de laquelle nous considérons qu'il y a coalescence. Il est bien entendu que  $\nu_{\text{coupure}}$  constituera un des paramètres à ajuster lors de l'application des simulations à nos échantillons et que nous atteindrons ainsi une estimation de la vitesse d'échange. Par extension, on considère que la valeur de  $\nu_{\text{coupure}}$  est assimilable à  $k_{RMN}$  et fournit un bon ordre de grandeur de la cinétique d'échange. L'expression du doublet de Pake soumis à l'échange sera par conséquent celle définie par **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** :

$$S(t) = K' \int_0^\pi \cos\left[2\pi u\left(3\cos^2\psi - 1\right)t\right] H\left(\left|\nu_0 - u\left(3\cos^2(\psi) - 1\right)\right| - \nu_{\text{coupure}}\right) e^{\frac{-t^2}{2\sigma^2}} \sin\psi \, d\psi \quad (2.12)$$

Ci-dessous sont représentés deux spectres correspondant au même doublet de Pake, l'un prenant en compte la présence d'un phénomène d'échange chimique correspondant à une fréquence de coupure  $\nu_{\text{coupure}}$  égale à  $500\text{s}^{-1}$  (rouge) et l'autre exempt de cette caractéristique (noir).

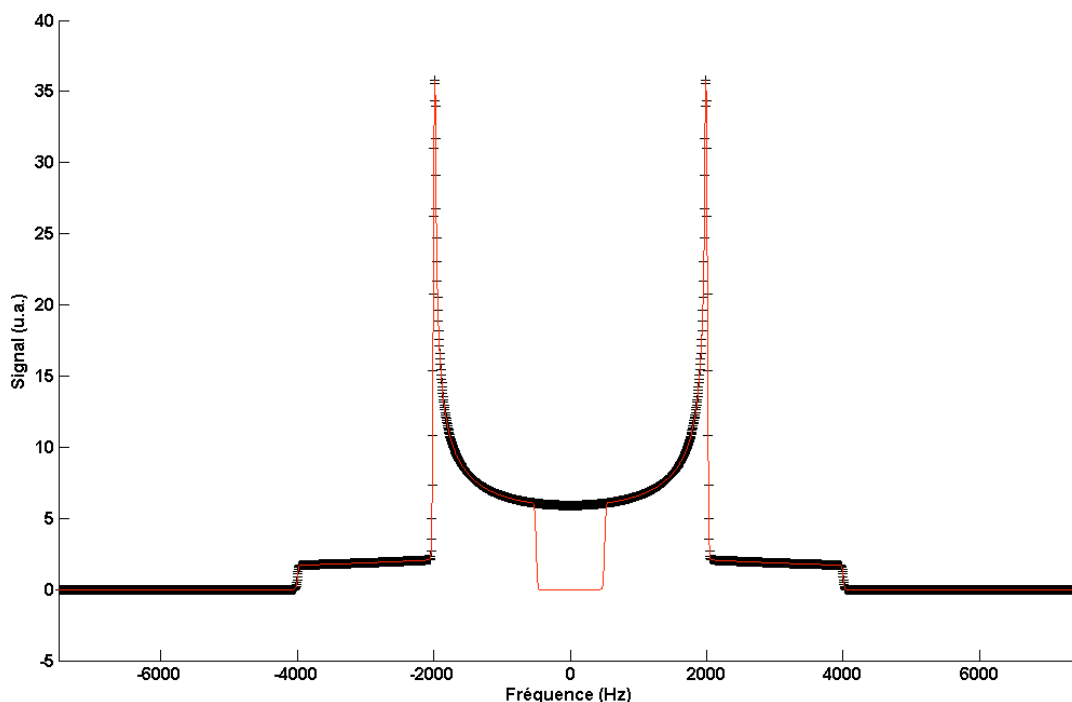


Figure 2.9. Superposition de deux doublets de Pake ( $u=2000\text{Hz}$  et  $\sigma = 10^{-2}\text{ s}$ ). Le doublet représenté en rouge prend en compte un phénomène d'échange caractérisé par une constante de vitesse de  $500\text{s}^{-1}$ .

### 2.3. Utilisation des simulations pour l'ajustement des paramètres caractérisant les spectres expérimentaux

Compte tenu des éléments que nous venons d'exposer, il nous a été possible de procéder aux simulations des spectres  $^1\text{H}$  conventionnels. Ces simulations sont légitimées par le simple fait que les procédures de déconvolution classiques se sont montrées inefficaces sur nos systèmes.

Dans une certaine mesure, les paramètres tels que le nombre de signaux et leurs proportions respectives sont obtenus grâce à l'ajustement des expériences de nutation (voir chapitre 3). Les estimations initiales concernant les autres paramètres sont directement déduites des spectres eux-mêmes, par exemple la valeur du couplage dipolaire  $u$  (lorsqu'il apparaît), la fréquence de résonance  $\nu_0$  des différentes espèces, le facteur d'élargissement

gaussien ou lorentzien des signaux autres que le doublet de Pake ou bien une valeur maximale de la vitesse d'échange lorsqu'il y a lieu d'en tenir compte.

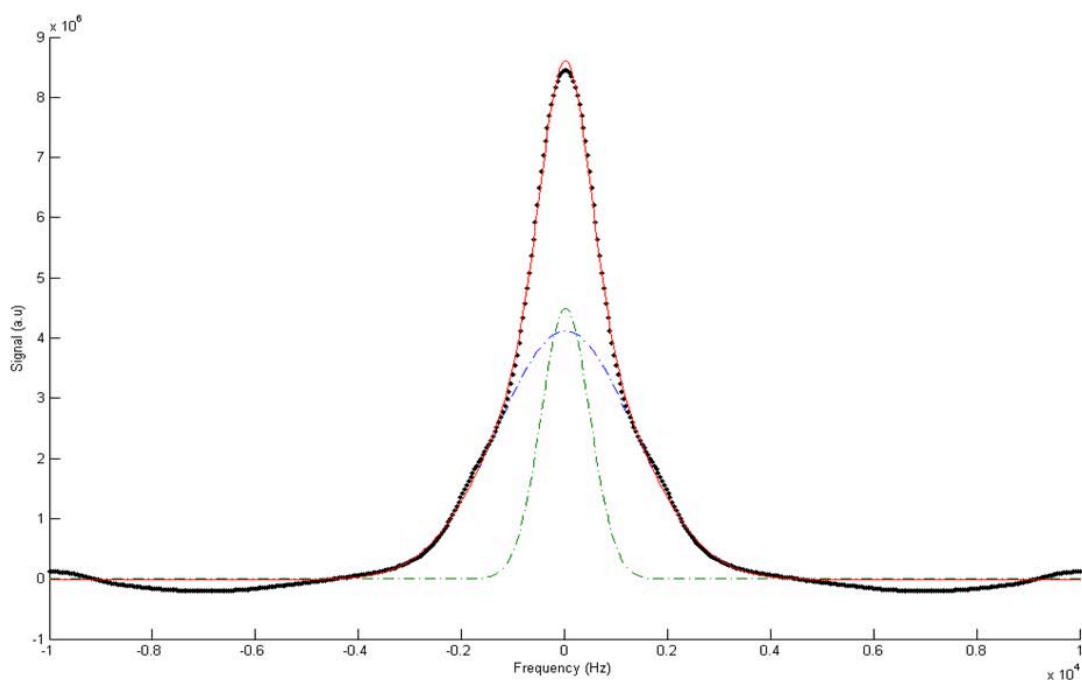
Nous nous sommes servis d'un algorithme « hybride » œuvrant dans le domaine des temps [10] utilisant une méthode de type Nelder-Mead [4] pour l'affinement des facteurs d'élargissement, des fréquences de résonances et de la valeur du couplage dipolaire  $u$ . Les autres paramètres sont ajustés par une procédure relevant de la régression multilinéaire [11] (type Newton-Raphson) après linéarisation au premier ordre.

Lorsque cela s'est avéré nécessaire, nous avons tenu compte dans nos simulations du phénomène d'échange chimique entre deux protons (ou deux molécules d'eau). Dans la mesure où nous avons choisi un modèle extrêmement simple pour en traduire les effets (voir 2.2.1.3), la détermination de la fréquence de coupure  $\nu_{\text{coupure}}$  intervenant dans l'expression (2.11) n'est pas incluse dans l'une ou l'autre des deux procédures décrites ci-dessus. Il n'est pas avéré utile d'appliquer ces méthodes à la détermination de  $\nu_{\text{coupure}}$  car (i) la précision retournée par l'algorithme serait purement fictive et n'aurait aucun sens physique eu égard au modèle employé, (ii) il en résulterait un accroissement important du temps de calcul d'autre part car, dans ce cas, il faudrait faire appel à la procédure type Nelder-Mead.

Ce sont ces deux raisons qui font que la quantité  $\nu_{\text{coupure}}$  est estimée en fonction de la concordance entre le spectre simulé et le spectre réel. De cette manière, on obtient une valeur qu'il faut simplement considérer comme un ordre de grandeur permettant de se faire une idée de la cinétique d'échange.

### **2.3.1. Hectorite MMA sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en D<sub>2</sub>O**

La figure 2.10 montre la superposition du spectre simulé et du spectre expérimental. Nous avons fait figurer le détail du spectre simulé (rouge) comprenant deux composantes, toutes deux « on-résonance », l'une relevant d'une forme gaussienne (bleu) comptant pour 72% du signal total et l'autre de forme lorentzienne (vert) dont l'amplitude représente 28% du spectre.



**Figure 2.10.** Superposition du spectre conventionnel  $^1\text{H}$  d'une hectorite MMA sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en  $\text{D}_2\text{O}$  (noir) avec le spectre simulé (ligne rouge). Ce dernier est la somme d'une composante lorentzienne (tirets verts) et d'une composante gaussienne (tirets bleus) toutes deux centrées sur 0 et comptant respectivement pour 28% et 72% du signal total.

L'écart type de la fonction gaussienne employée dans le domaine des temps est de  $1,11 \cdot 10^{-4}$  s et la constante de temps caractérisant la largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne est de l'ordre de  $5,13 \cdot 10^{-4}$  s. Ces ordres de grandeur seront confirmés par les expériences de nutation détaillées au chapitre 3.

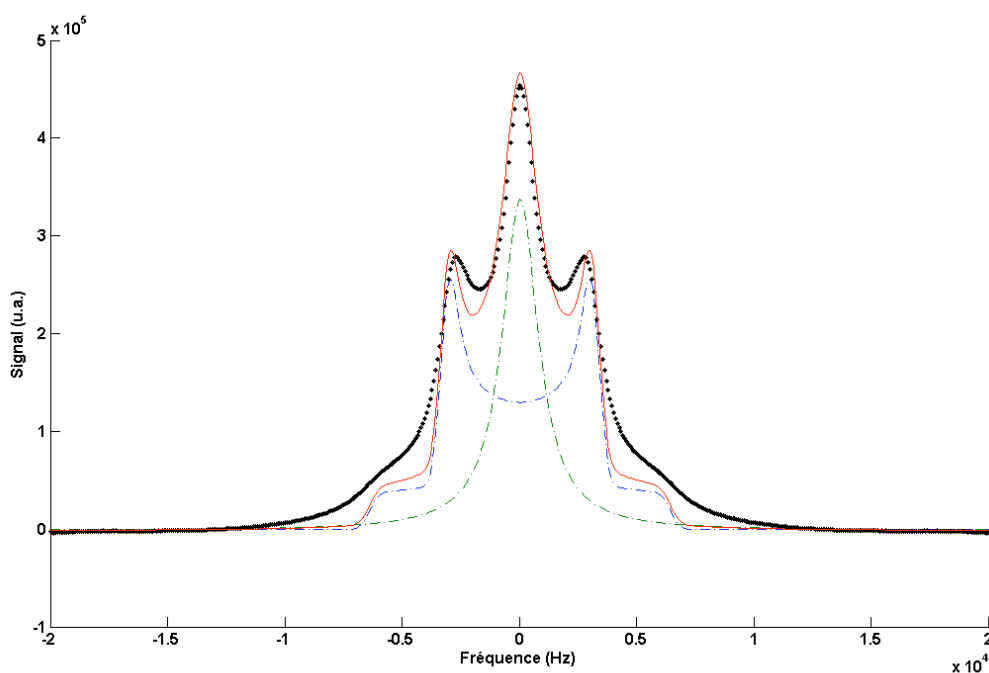
Il convient de noter que cette simulation ne prend pas en compte l'échange chimique. Dans la mesure où la concordance entre les données expérimentales et simulées est presque parfaite, il ne nous a pas semblé pertinent d'introduire ce phénomène. Néanmoins, cela ne signifie pas pour autant que l'échange entre protons n'existe pas au sein de l'échantillon. La nécessité de faire intervenir une fonction gaussienne (en lieu et place d'une lorentzienne) pour l'une des deux espèces en présence peut, en partie, trouver sa justification par l'existence d'un phénomène de coalescence partielle.

On remarque, pour les fréquences de résonance importantes, une distorsion de la ligne de base dont notre modèle ne rend pas compte. Il s'agit de l'illustration de l'effet d'offset introduit à la section 2.2.1.1 ou d'oscillations électriques résiduelles (et indésirables) suivant la fin de l'impulsion radiofréquence. Nous avons, dans une certaine mesure, essayé de compenser cet effet (lors de l'acquisition) par l'emploi d'un temps mort ( $D_0$ ) entre la fin de l'impulsion à  $90^\circ$  et le moment où le récepteur est ouvert. Le résultat que nous présentons est

obtenu avec une valeur de  $D_e$  égale au double du « dwell time » ( $D_w$ ). Le « dwell time » correspond au temps d'échantillonnage, c'est-à-dire à l'intervalle de temps séparant deux points successifs du FID [12]. Pour une valeur plus élevée de  $D_e$ , on observe une diminution de l'intensité du signal et la nécessité d'appliquer une correction de phase à l'ordre 1 (linéaire avec la fréquence).

### 2.3.2. Hectorite Na sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en $H_2O$

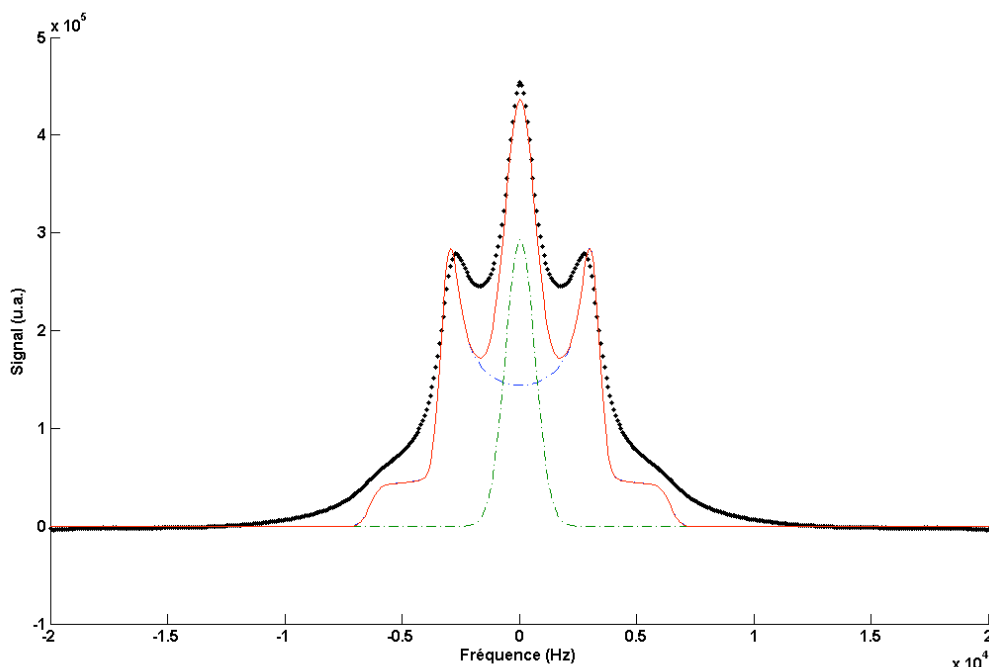
Il s'agit du premier des deux échantillons dont le spectre fait apparaître un massif de type doublet de Pake. Comme pour l'argile précédente, nous avons représenté sur la même figure les données expérimentales (noir) auxquelles nous avons superposé le spectre simulé (rouge) composé d'une fonction lorentzienne contribuant au signal total à hauteur de 65% (vert) et d'un doublet de Pake (bleu) complétant les 35% restants du spectre. Ces premiers essais ne prenaient pas en compte le phénomène d'échange.



**Figure 2.11.** Superposition du spectre conventionnel  $^1H$  d'une hectorite Na sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en  $H_2O$  (noir) avec le spectre simulé (ligne rouge). Ce dernier est la somme d'une composante lorentzienne (vert) et d'un doublet de Pake (bleu). Ces deux composantes sont toutes deux centrées sur 0.

Le résultat obtenu n'est pas du tout satisfaisant, non seulement en ce qui concerne les deux vallées de part et d'autre de la résonance centrale du spectre, mais également au niveau des épaulements extérieurs. Les paramètres pour cette simulation étaient  $u=3421$  Hz et un

facteur d'élargissement de  $5.10^{-4}$ s pour le doublet de Pake alors que la composante lorentzienne est gouvernée par une constante de décroissance de  $1,7.10^{-4}$ s. Si on mène la même investigation en utilisant une forme gaussienne d'écart-type  $1,3.10^{-7}$ s pour la résonance centrale, on obtient la figure 2.12. Le résultat est encore moins bon que le précédent.



**Figure 2.12.** Superposition du spectre conventionnel  $^1\text{H}$  d'une hectorite Na sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en  $\text{H}_2\text{O}$  (noir) avec le spectre simulé (ligne rouge). Ce dernier est la somme d'une composante gaussienne (vert) et d'un doublet de Pake (bleu). Ces deux composantes sont toutes deux centrées sur 0.

. Le résultat obtenu montre sans équivoque que cette nouvelle hypothèse ne rend pas mieux compte du spectre expérimental que dans le cas de la forme lorentzienne. De la même manière, en considérant un pic central gaussien ou lorentzien, nous avons tenté de lui superposer un doublet de Pake ne subissant plus un élargissement gaussien, mais de forme lorentzienne. Nous nous sommes une fois encore heurtés à un problème de concordance entre l'expérience et les simulations.

Nous avons jusqu'à maintenant fait appel à des modèles ne faisant aucune hypothèse autre que celle de l'existence du doublet de Pake. Selon toute vraisemblance, il se dégage des résultats ainsi obtenus que ces modèles sont incomplets car ils ne rendent pas exactement compte de la réalité expérimentale.

Les difficultés éprouvées jusque-là pour modéliser les spectres  $^1\text{H}$  conventionnels nous ont conduits à proposer une forme fonctionnelle alternative pour le doublet de Pake. Celle-ci

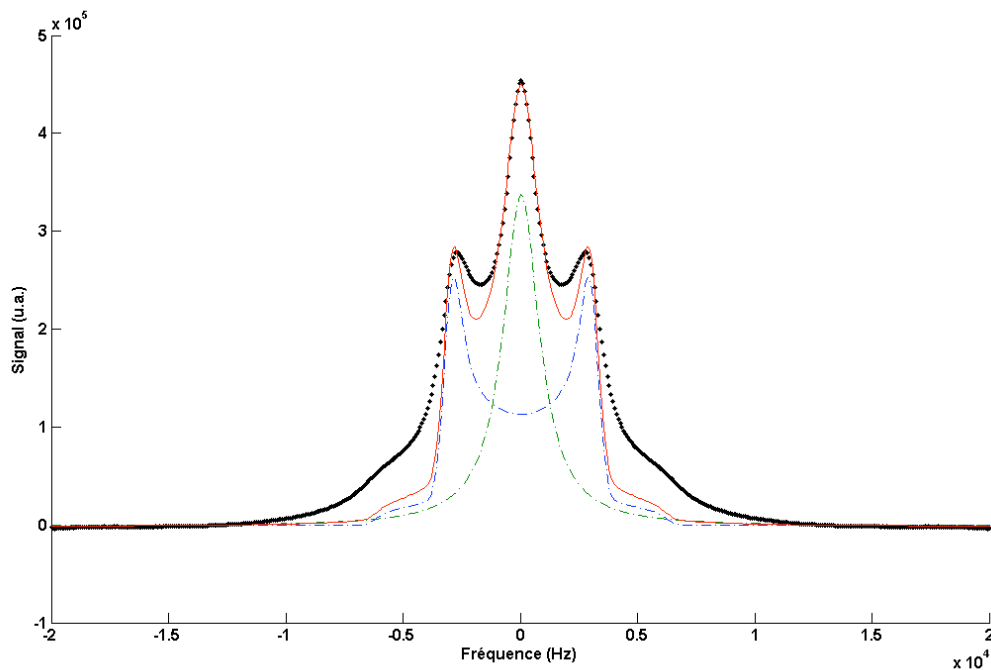


repose sur l'hypothèse que la poudre ne comporte pas une distribution équiprobable des angles  $\psi$ , mais présente une direction privilégiée centrée sur une valeur notée  $\psi_0$ . Mathématiquement, le doublet de Pake peut être modélisé par l'intégrale :

$$S(t) = K'' \int_0^\pi \cos \left[ 2\pi u \left( 3 \cos^2 \psi - 1 \right) t \right] e^{\frac{-t^2}{2\sigma^2}} e^{-\frac{(\psi - \psi_0)^2}{2\sigma_\psi^2}} \sin \psi d\psi \quad (2.13)$$

en admettant que la distribution des orientations est de type gaussien.  $K''$  est le produit de  $K'$  (voir équation (2. 8)) avec le facteur de normalisation de la distribution introduite, d'écart-type  $\sigma_\psi$ .

Dans la mesure où les résultats ne furent, encore une fois, pas probant (figure 2.13, avec  $\psi_0 = \pi/2$  et  $\sigma_\psi = 0,9$  rad) et qu'un tel modèle trouverait assez difficilement une justification physique, nous avons préféré l'abandonner.



**Figure 2.13. Superposition du spectre conventionnel  $^1\text{H}$  d'une hectorite Na sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en  $\text{H}_2\text{O}$  (noir) avec le spectre simulé (ligne rouge). Ce dernier est la somme d'une composante lorentzienne (vert) et d'un doublet de Pake (bleu) avec une direction privilégiée. Ces deux composantes sont toutes deux centrées sur 0.**

Une considération physique importante que nous avons omise jusqu'à maintenant est la forte probabilité d'existence du phénomène d'échange chimique au sein du système. En

reprenant la forme théorique que nous avons déterminée à la section 2.2.1.3, la meilleure simulation que nous ayons pu obtenir est illustrée par la figure 2.14 ci-après.

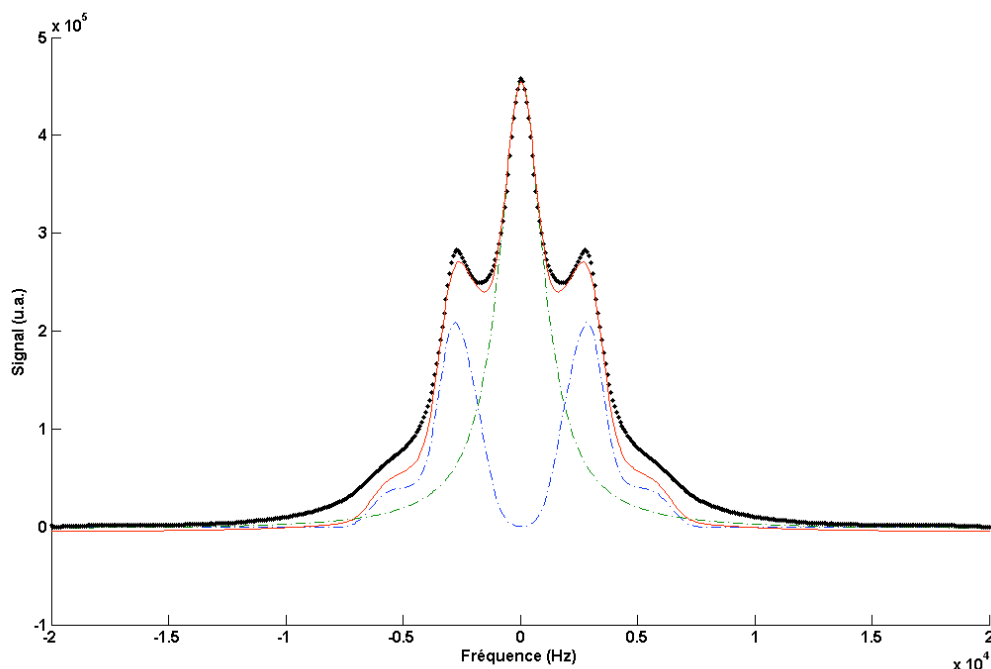


Figure 2.14. Superposition du spectre conventionnel  $^1\text{H}$  d'une hectorite Na sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en  $\text{H}_2\text{O}$  (noir) avec le spectre simulé (ligne rouge). Ce dernier est la somme d'une composante lorentzienne (vert) et d'un doublet de Pake (bleu) dont la troncature figure l'échange chimique. Ces deux composantes sont toutes deux centrées sur 0 et comptent respectivement pour 65% et 35% du signal total.

L'accord simulation-expérience est presque parfait, si ce n'est au niveau des deux épaulements caractéristiques du doublet de Pake. Cette discordance peut être due à des effets d'offset dont on ne tient pas compte dans nos modèles théoriques, mais aussi à la manière dont on a choisi de modéliser l'échange. La forme du doublet de Pake est ici la même que celle de la figure 2.9, ce qui montre l'intérêt de faire intervenir l'échange chimique afin de simuler au mieux le spectre expérimental. La valeur retenue ici pour  $\nu_{\text{coupure}}$  est  $1500\text{s}^{-1}$ .

Le doublet de Pake est caractérisé par un splitting dipolaire  $u$  de 3213 Hz et par un facteur d'élargissement gaussien de  $3 \cdot 10^{-4}\text{s}$ . La connaissance du splitting dipolaire nous permet de déterminer un paramètre d'ordre  $S$  [13] égal à 0,11. Pour mémoire, on peut rappeler que le paramètre d'ordre peut être vu comme une mesure du degré de rigidité du système. En se référant à la relation **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et en considérant que  $S$  varie entre -0.5 et 1 (voir équation **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), on voit que la rigidité du système est maximale lorsque  $S$  tend vers 1.

$$u_{\text{observé}} = S.u_{\text{rigide}} \quad (2.14)$$

avec  $u_{\text{rigide}}$  s'exprimant dans notre cas par :

$$u_{\text{rigide}} = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{3\gamma_H^2 h}{8\pi^2 r_{H-H}^3} \quad (2.15)$$

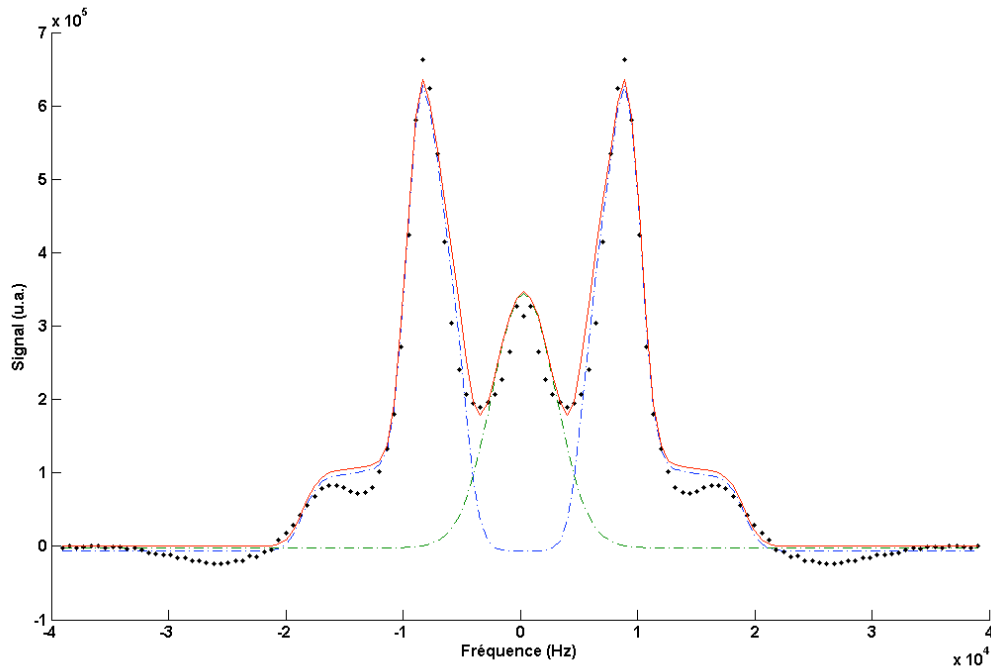
et  $S$  relevant de la forme :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\psi - 1 \rangle \quad (2.16)$$

le symbole  $\langle \rangle$  désigne la moyenne temporelle de la quantité qu'il entoure. La composante lorentzienne est définie, quant à elle, par une constante d'amortissement dans le domaine des temps de  $1,4 \cdot 10^{-4}$  s.

### 2.3.3. Hectorite Na sous une atmosphère à 43% d'humidité relative en H<sub>2</sub>O

Cet échantillon est le même que précédemment, à la différence près que le taux d'hydratation de l'atmosphère avec laquelle il est en équilibre est diminué de moitié. Après des errements similaires à ceux décrit précédemment, nous avons réalisé qu'il allait de soi que le modèle prenant en compte l'échange chimique devait être utilisé.



**Figure 2.13. Superposition du spectre conventionnel  $^1\text{H}$  d'une hectorite Na sous une atmosphère à 43% d'humidité relative en  $\text{H}_2\text{O}$  (noir) avec le spectre simulé (ligne rouge). Ce dernier est la somme d'une composante gaussienne (vert) et d'un doublet de Pake (bleu) dont la troncation est due à l'échange chimique. Ces deux composantes sont toutes deux centrées sur 0 et comptent respectivement pour 36% et 74% du signal total.**

On retrouve un pic central (vert) dont le rapport au signal total est de 36% alors que les 64% restant sont attribués au doublet de Pake tronqué (bleu).

Nous avons appliqué une valeur de  $5000\text{s}^{-1}$  pour  $\nu_{\text{coupure}}$ . Le doublet de Pake, centré sur 0 Hz, est déterminé par  $u=9336$  Hz et un élargissement gaussien de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  s. Le paramètre d'ordre découlant du splitting dipolaire est 0,34.

La composante gaussienne est également « on-résonance » et l'écart-type que nous avons déterminé est égal à  $5,9 \cdot 10^{-5}$  s.

On peut remarquer que les problèmes de concordance au niveau de la ligne de base et des épaulements du doublet de Pake sont toujours présents, vraisemblablement imputables aux mêmes causes que nous avons déjà évoquées.

#### **2.4. Discussion et conclusion du chapitre 2**

Nous venons de montrer que, moyennant certaines considérations physiques simples, les simulations des spectres conventionnels des espèces étudiées sont en accord avec l'expérience. Le cas de l'hectorite MMA n'est pas le plus intéressant dans le sens où nous ne possédons pas de points de comparaisons pour les grandeurs que nous avons déterminées. En revanche, la comparaison des paramètres physico-chimiques caractérisant les argiles sodées s'avère instructive.

Nous avons mis en évidence sur chacun de ces spectres deux espèces de protons distincts comme nous pouvions nous y attendre (*cf* sections 2.1.2 et 2.1.3). Il nous semble que dans le cas de ces échantillons qui présentent, rappelons-le, un massif de type doublet de Pake, l'attribution des résonances peut se faire assez facilement. Lorsque l'on compare les spectres 2.2 et 2.3, la différence la plus flagrante se situe au niveau de l'intensité de la résonance centrale. En effet, la diminution de moitié du taux d'hydratation de l'atmosphère entraîne une division par un facteur 2 de la hauteur du pic central (les spectres présentés ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales). Ce facteur identique est certainement le fruit du hasard et il nous aurait fallu d'autres échantillons avec des valeurs du taux

d'hydratation différentes pour pouvoir conclure à ce sujet. Néanmoins cela montre, selon nous, que cette résonance centrale doit pouvoir être attribuée à l'eau inter-agrégats, donc à celle située à la surface de l'argile. En effet, en imaginant un processus de « séchage » permettant de passer d'un taux d'humidité de 85% à 43%, il paraît vraisemblable que les molécules d'eau qui disparaîtront en premier seront celles qui ne sont pas au cœur de l'argile. Ceci est corroboré par la nature même du doublet de Pake. Dans notre cas, celui-ci résulte de la présence de molécules d'eau relativement peu mobiles comme celles que l'on trouve entre les feuillets d'argiles. Sans pouvoir conclure de manière quantitative au sujet de leur mobilité, il semblerait que ce type d'eau est plus « confiné » que celui inter-agrégats, donc moins mobile et plus enclin à contribuer à l'apparition d'un doublet de Pake qui traduit le fait que toutes les directions ne soient pas équiprobables. Cette propriété ne peut provenir que d'une interaction forte avec la surface de l'argile qui, au vu du paramètre d'ordre  $S$ , est plus importante dans le cas de l'argile la moins hydratée. Nous avons parlé au chapitre 1 de l'existence de molécules d'eau inter-particules. Ces molécules représentent un cas intermédiaire et il n'est pas possible de déterminer, à la vue de nos résultats, si elles contribuent plutôt au doublet de Pake ou au pic central. L'absence de doublet de Pake dans le cas de l'argile MMA pourrait indiquer l'importance du contre-ion dans les interactions entre l'eau et la surface de l'argile.

D'autre part, l'expérience montre que la diminution du taux d'hydratation fait croître la valeur du splitting dipolaire  $u$  observé. Pour mémoire, nous trouvons 9336 Hz dans le cas de l'argile la moins hydratée et 3213 Hz pour l'autre, soit un facteur 2,9 entre ces deux valeurs. L'évolution de l'écart-type de la fonction gaussienne d'élargissement est du même ordre, à savoir 3,3. On peut par conséquent penser qu'il existe une corrélation entre le taux d'hydratation de l'atmosphère, l'éclatement du doublet de Pake et la fonction d'élargissement sans que nous puissions malheureusement aller plus en avant dans cette voie. Pour ce faire, nous aurions, encore une fois, besoin d'un panel d'échantillons beaucoup plus vaste.

Il nous reste à discuter des valeurs des fréquences de coupure  $\nu_{coupure}$  (donc de l'ordre de grandeur des constantes d'échange RMN) que nous avons déterminées. Rappelons que dans le cas de l'argile Na en équilibre avec une atmosphère saturée à 85% en  $H_2O$ , nous avons trouvé  $k_{RMN}$  de l'ordre de  $1500s^{-1}$ . Cette constante de vitesse passe à  $5000s^{-1}$  pour l'hectorite Na équilibrée avec une atmosphère saturée à 43% en  $H_2O$ , ce qui correspondrait à un échange trois à quatre fois plus rapide.

## Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] Canet D., Boubel J.-C., Canet-Soulas E., *La RMN – Concepts, méthodes et applications (2<sup>e</sup> édition)*, ed. Dunod, 2002
- [2] Lagaly G., *Interaction of alkylamines with different types of layered compounds* , Solid State Ionics (1986), 22, 43-51
- [3] Abragam A., *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961, Chap. 4, 7
- [4] Nelder J. A., Mead R.; *A Simplex Method for Function Minimization*, Comput. J. (1965), 7, 308-313,.
- [5] Perrin C. L., T. J. Dwyer, *Application of 2D NMR to Kinetics of Chemical Exchange*, Chemical Review (1990), 90, 935.
- [6] Zimmerman J.R., Brittin W.E., *Nuclear Magnetic Resonance Studies in Multiple Phase Systems: Lifetime of a Water Molecule in an Adsorbing Phase on Silica Gel*, Journal of Physical Chemistry (1957), 61, 1328-33
- [7] Allerhand A., Gutowsky H.S., *Spin-Echo NMR Studies of Chemical Exchange. I. Some General Aspects*, Journal of Chemical Physics (1964), 41(7), 2115-26
- [8] Winder S., *Analog and Digital Filter Design*, 2nd edition, Newnes, 2002
- [9] Moore D. H., *Heaviside Operational Calculus*, American Elsevier, New York, 1971
- [10] Montigny F., Brondeau J., Canet D.; *Analysis of time domain data by standard non-linear least-squares*, Chem. Phys. Letters (1990), 170(2-3), 175-180
- [11] Dahlquist G., Bjorck A.; *Numerical Methods*, ed. Prentice-Hall, 1974

- [12] Müllen K., P.S. Pregosin, *Fourier Transform NMR techniques : A Practical Approach*, ed. Academic Press, 1976
- [13] Emsley J.W., Lindon J.C., *NMR Spectroscopy Using Liquid Crystals Solvents*, ed. Pergamon Press, 1975

# Chapitre 3



# 3 - Mise au point d'une méthode originale de décomposition spectrale fondée sur le phénomène de nutation en Résonance Magnétique Nucléaire

*Ce chapitre constitue le cœur du travail mené ces trois dernières années et se présente sous une forme assez peu conventionnelle. En effet, pour en rendre la diffusion plus facile, le choix a été fait de rédiger ce chapitre en anglais. Deux textes en attente de publication présentant l'aspect théorique de la méthode et son application à l'échantillon d'argile MMA constituent le corps de cette partie du manuscrit. On trouvera en annexes quelques compléments concernant des expériences complémentaires (relevant toujours du phénomène de nutation) que nous avons menées sur les deux autres échantillons d'argiles dont il est également question dans ce mémoire.*

*Le plan, même s'il s'agit de la juxtaposition de deux (futurs) publications, pourrait être établi de la manière suivante :*

## **3.1. Le phénomène de nutation en RMN**

*Un rappel du phénomène de nutation en RMN est donné dans les deux articles.*

## **3.2. Cas particulier d'un champ radiofréquence $B_1$ de faible amplitude**

### **3.2.1. Considérations théoriques**

*Le premier article expose les fondements généraux de la théorie pour un spectre standard ne comportant qu'une seule résonance large.*

*Le second article comporte une extension de la théorie aux spectres plus complexes et s'appuie sur l'exemple de résonances adoptant la forme d'un doublet de Pake.*

### **3.2.2. Intérêt des expériences de nutation à faible champ**

*On montre ce que peuvent apporter de telles expériences, dans le cas d'une résonance simple (article 1) et plus complexe (article 2).*

### **3.3. Résultats et exploitation des expériences de nutation dans le cas du signal de l'eau dans les argiles**

#### **3.3.1. Hectorite MMA sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en D<sub>2</sub>O**

*cf premier article*

#### **3.3.2. Hectorite Na sous une atmosphère à 85% d'humidité relative en H<sub>2</sub>O**

*cf annexes de ce chapitre*

#### **3.3.3. Hectorite Na sous une atmosphère à 43% d'humidité relative en H<sub>2</sub>O**

*cf second article et annexes*

### **3.4. Conclusion du chapitre 3**

*Discussion autour des résultats obtenus et de ce qu'on peut encore attendre de ce genre d'expériences.*

# Separation of components of a $^1\text{H}$ -NMR composite signal by nutation experiments under low amplitude radio-frequency fields. Application to the water signal in clays.

## Introduction

NMR nutation experiments consist in observing the motion of nuclear magnetization in the presence of a radio-frequency (rf) field  $B_1$  (it can be recalled that, in conventional NMR experiments, the rf field is used in the form of pulses). In the rotating frame, this motion is a rotation in a plane perpendicular to the rf field provided that, prior to the application of the rf field, the nuclear magnetization is perpendicular to the rf field direction. Such a rotation is called nutation and proceeds normally at the angular velocity  $\omega_1 = \gamma B_1$  ( $\gamma$  is the gyromagnetic ratio of the considered nucleus), thus not bearing any molecular information. However, in the solid state, nutation experiments are commonly used for quadrupolar nuclei in NMR spectroscopy [1] or NQR spectroscopy [2] and in both cases, they lead to the determination of quadrupolar coupling constants.

A common belief is that there is not much to expect from nutation experiments in the liquid state, except determining the time constant of the nutation decay, also called  $T_{2\rho}$  [3] or trivially measuring the amplitude of the rf field by application of the relation given above. In fact, looking carefully at the solution of Bloch equations [4] reveals that, under conditions of low rf field amplitude, the nutation angular velocity does depend on relaxation rates. The Fourier transform of the nutation curve should yield distinct signals depending on the relevant spin relaxation parameters. This should be especially rewarding in the case of species with negligible chemical shift differences but with large differences in relaxation times. In such a situation, one has to deal with a more or less broadened resonance, the components of which are difficult to separate. It will be shown that a proper theory allows us to interpret nutation spectra and, in the case of the clay sample considered here as an example, to achieve an efficient separation of the different types of water and to determine safely their relative proportions.

## Theory

Let us assume that a rf field of amplitude  $B_1$  is applied along the  $x$  axis of the rotating frame; as a consequence, we are only concerned by the  $m_z$  and  $m_y$  magnetization components. If the on-resonance condition is assumed, the relevant Bloch equations can be written as

$$\begin{aligned}\frac{dm_z}{dt} &= \frac{m_0 - m_z}{T_1} - \gamma B_1 m_y \\ \frac{dm_y}{dt} &= -\frac{m_y}{T_2} + \gamma B_1 m_z\end{aligned}\tag{0.1}$$

The symbols used here have their usual meaning :  $m_0$  is the nuclear magnetization at thermal equilibrium, while  $T_1$  and  $T_2$  are respectively longitudinal and transverse relaxation times. By deriving with respect to  $t$  and combining the two new equations, it comes :

$$\frac{d^2 m_z}{dt^2} + \left( \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \frac{dm_z}{dt} + \frac{1 + T_1 T_2 (\gamma B_1)^2}{T_1 T_2} \left( m_z - \frac{m_0}{1 + T_1 T_2 (\gamma B_1)^2} \right) = 0\tag{0.2}$$

Such a differential equation was mentioned in the early days of NMR by Torrey<sup>4</sup> but it was considered only in the case of a rf field amplitude sufficiently strong so that  $T_1 T_2 (\gamma B_1)^2$  is much larger than unity. Although a complete solution of Bloch equations is available [5], it would be difficult to extract a legible solution corresponding to the simple case considered here. As a matter of fact, we shall assume throughout that magnetization is at thermal equilibrium prior to the beginning of the experiment and that the rf field is applied on resonance, so that a relatively simple solution of equation (3.2) can be expected.

The immediate consequence of equation (3.2) is there exists a steady state (which can occur if the rf field is applied during a sufficiently long time so that the derivatives of  $m_z$  with respect to  $t$  can be set to zero). Let us define  $\omega_1$  by  $\omega_1 = \gamma B_1$ ; one has

$$m_z^{st} = \frac{m_0}{1 + T_1 T_2 \omega_1^2}\tag{0.3}$$

The other magnetization component reaches as well a steady state

$$m_y^{st} = \frac{m_0 \omega_1 T_2}{1 + T_1 T_2 \omega_1^2} \quad (0.4)$$

Of course, if the amplitude of the rf field is large enough with respect to the product of relaxation times (as it is the case in conventional NMR experiments), both  $m_z^{st}$  and  $m_y^{st}$  tend to 0, which is regarded as the common situation. Nevertheless, a non-zero steady state value, although surprising, is not unusual and is in fact systematically met when a rf field is applied continuously in the course of an experiment [6,7,8]. Let us now define a new variable  $m_z' = m_z - m_z^{st}$  and write the corresponding differential equation

$$\frac{d^2 m_z'}{dt^2} + \left( \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \frac{dm_z'}{dt} + \frac{1 + T_1 T_2 \omega_1^2}{T_1 T_2} m_z' = 0 \quad (0.5)$$

The solutions of this differential equation will depend on the sign of the following quantity,  $\Delta$  being the discriminant of the corresponding characteristic equation.

$$\Delta^2 = \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^2 - 4\omega_1^2 \quad (0.6)$$

According to the strength of the rf field (*i.e.* the value of  $\omega_1$ ), two cases have to be considered

:

(i)  $4\omega_1^2 < \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^2$

The roots of the characteristic equation are real;  $m_z$  and  $m_y$  just decay according to two relaxation times  $T_1^{eff}$  and  $T_2^{eff}$

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_1^{eff}} &= \frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_d} \sqrt{1 - \omega_1^2 T_d^2} \\ \frac{1}{T_2^{eff}} &= \frac{1}{T_s} + \frac{1}{T_d} \sqrt{1 + \omega_1^2 T_d^2}\end{aligned}\quad (0.7)$$

with

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_s} &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \\ \frac{1}{T_d} &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)\end{aligned}\quad (0.8)$$

In passing, it can be noticed that  $T_s$  is nothing else than  $T_{2\rho}$  [3,4].

The temporal evolution of the magnetization component of interest (which will actually be measured, see below) can then be expressed as

$$m_z(t) = m_z^{st} + a \exp\left(-\frac{t}{T_1^{eff}}\right) + b \exp\left(-\frac{t}{T_2^{eff}}\right) \quad (0.9)$$

with the following notations

$$\begin{aligned}a &= \frac{T_2^{eff} - T_1}{T_2^{eff} - T_1^{eff}} (m_0 - m_z^{st}) - \frac{\omega_1 T_1^{eff} T_2^{eff}}{T_2^{eff} - T_1^{eff}} m_y^{st} \\ b &= \frac{T_1 - T_1^{eff}}{T_2^{eff} - T_1^{eff}} (m_0 - m_z^{st}) + \frac{\omega_1 T_1^{eff} T_2^{eff}}{T_2^{eff} - T_1^{eff}} m_y^{st}\end{aligned}\quad (0.10)$$

It can be noticed that, when the rf field amplitude tends to zero,  $T_1^{eff}$  and  $T_2^{eff}$  tend to  $T_1$  and  $T_2$ , respectively, as predicted in the absence of any rf field. Actually, it can be seen that this situation of a very weak rf field does not bring much new information contrary to the forthcoming case.

$$(ii) \quad 4\omega_1^2 > \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^2$$

The roots of the characteristic equation are complex;  $m_z$  and  $m_y$  oscillate according to the effective frequency (in rad.s<sup>-1</sup>)

$$\omega_1^{eff} = \omega_1 \sqrt{1 - \frac{1}{\omega_1^2 T_d^2}} \quad (0.11)$$

We see immediately that  $\omega_1^{eff}$  depends on  $T_d$ , hence the possibility to discriminate between species of different  $T_d$  through a frequency analysis of the nutation curves. Of course, this is valid for sufficiently low rf field amplitudes such that the second term under the square root is non negligible with respect to one. It can be emphasized that, experimentally, the rf field is applied continuously (and not in the form of a pulses train) and is supposed to be on resonance. On the other hand, it acts on magnetization initially at thermal equilibrium. Owing to these particular conditions and because we shall only be interested in the  $m_z$  component, the solution of the corresponding differential equation is as follows

$$m_z(t) = m_z^{st} + \exp\left(-\frac{t}{T_s}\right) \left[ A \cos(\omega_1^{eff} t) + B \sin(\omega_1^{eff} t) \right] \quad (0.12)$$

with

$$\begin{aligned} A &= m_0 - m_z^{st} \\ B &= \frac{1}{\omega_1^{eff} T_s} (m_0 - m_z^{st}) \end{aligned} \quad (0.13)$$

As in practice,  $m_z$  has been found easier to measure than  $m_y$ , thus the following sequence has been used (a standard two-step (or four-step) phase cycle for the acquisition can be added).

$$\overleftarrow{\frac{(B_1)}{t}} \rightarrow -(\pi/2) - Acq \quad (0.14)$$

On the other hand, a series of simulations has shown that in all cases of practical interest the sine term in (3.12) is negligible with respect to the cosine term. Therefore, the basic equation for interpreting these nutation experiments reduces to

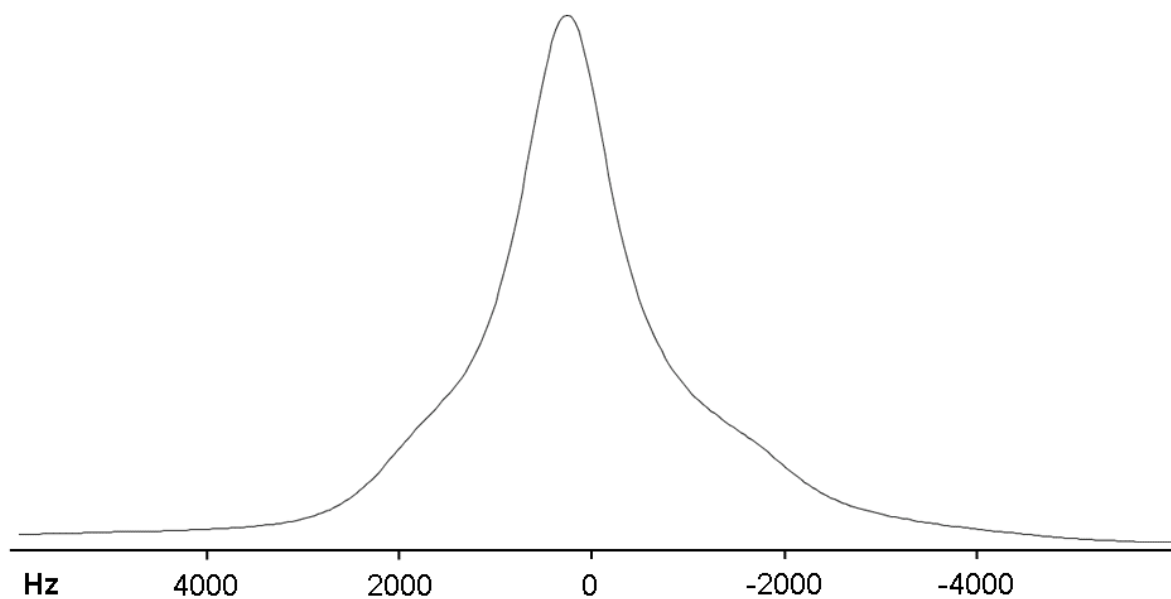
$$m_z(t) - m_z^{st} = (m_0 - m_z^{st}) \exp\left(-\frac{t}{T_s}\right) \cos(\omega_1^{eff} t) \quad (0.15)$$

In the time domain, we have just a superposition of damped cosine functions, their frequencies depending on the relaxation parameters pertaining to each species. A real Fourier transform should therefore lead to as many signals as there exist species with different spin relaxation characteristics, the intensity (area) of these signals providing the proportion of the relevant species. Although Lorentzian lineshapes would be expected from equation (3.15) with a linewidth at half height equal to  $\frac{1}{\pi T_d}$ , Gaussian lineshapes have been invariably observed with a standard deviation proportional to  $\omega_1$ . This latter feature reflects, as indicated by equation (11), a distribution of  $B_1$  or of  $T_d$  (or of both).

### **Experimental results and data processing**

As an example we have chosen a synthetic clay sample because natural clays contain iron and other paramagnetic species which broaden so much NMR lines that it is impossible to extract any information from the latter. The synthetic clay is MMA-Hectorite (MMA meaning that mono-methyl ammonium is the counter-ion) hydrated under an atmosphere with a D<sub>2</sub>O hydration rate of 43% [9]. The observed H<sub>2</sub>O signal simply results from exchange of interlayer heavy water deuterons with ammonium protons. Since it has no contact with ammonium ions, D<sub>2</sub>O located at interfaces is therefore not involved in the present study. The proton line (at 200MHz and ambient temperature) is shown in figure 1.





**Figure 1: The 200 MHz proton NMR spectrum (ambient temperature) of the clay sample described in the text. Notice the two shoulders at the base of the peak indicating the presence of another resonance.**

It is a relatively broad signal (linewidth at half-height of more than 1 kHz) with two shoulders at its bottom indicating the presence of two resonances at approximately the same chemical shift. It is rather difficult to decompose directly this signal and our purpose is to have recourse to nutation experiments to achieve such decomposition. This will be possible at the condition that the relaxation parameters pertaining to these two species are sufficiently different so that their respective  $T_d$  (see equation (3.8)) change significantly their nutation frequencies (see equation (3.11)). While  $T_1$  may be somewhat similar, it can be inferred that  $T_2$  will be more sensitive to the state of water molecules (those close to the clay surface or those belonging to a sort of interlayer bulk) [10].

Sequence (3.14) was used for different  $B_1$  amplitudes. The duration  $t$  of the nutation was incremented regularly for satisfying the Nyquist criterion so that a real fast Fourier transform can be applied to the final data and yield a “spectrum” in a frequency range lying between 0 and a frequency significantly larger than  $\omega_1$  (see equations (3.15) and (3.11)). We mean by final data the integral of the peak obtained for each value of  $t$ . These data, plotted as a function of  $t$ , appear approximately as a damped cosine function and will be denoted below as “nutation curve” (figure 2).

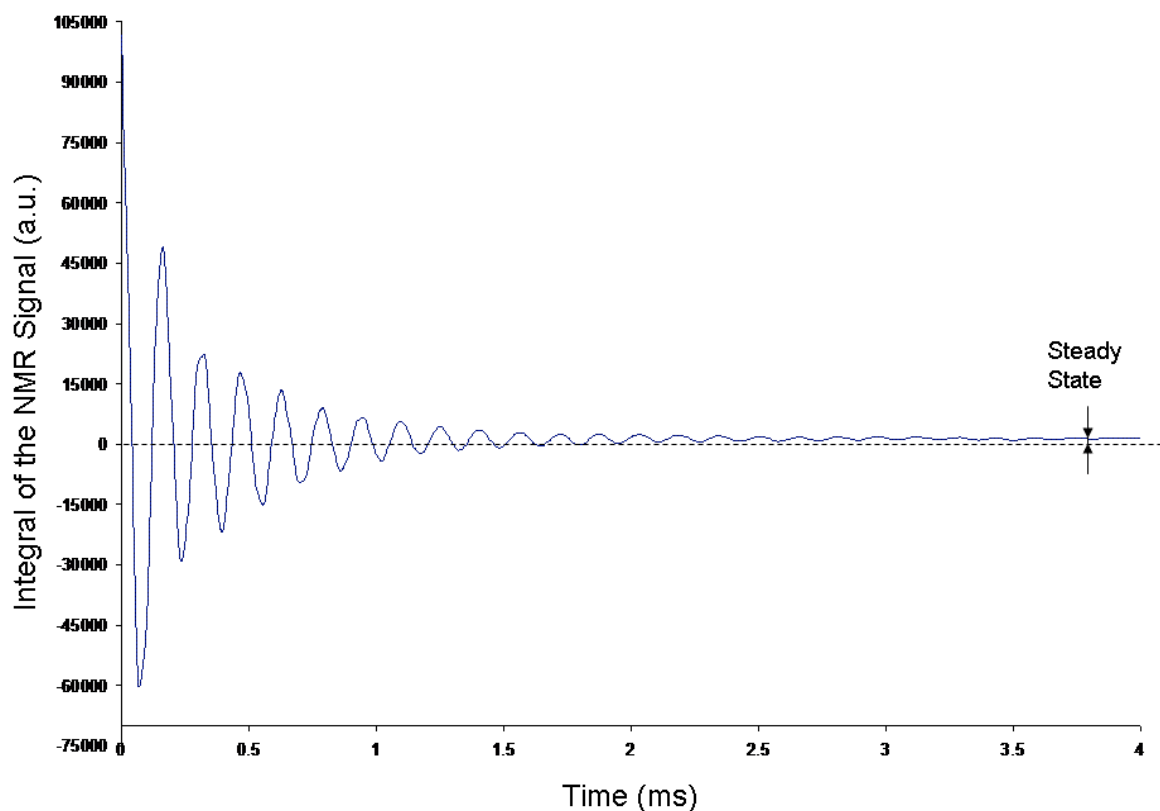
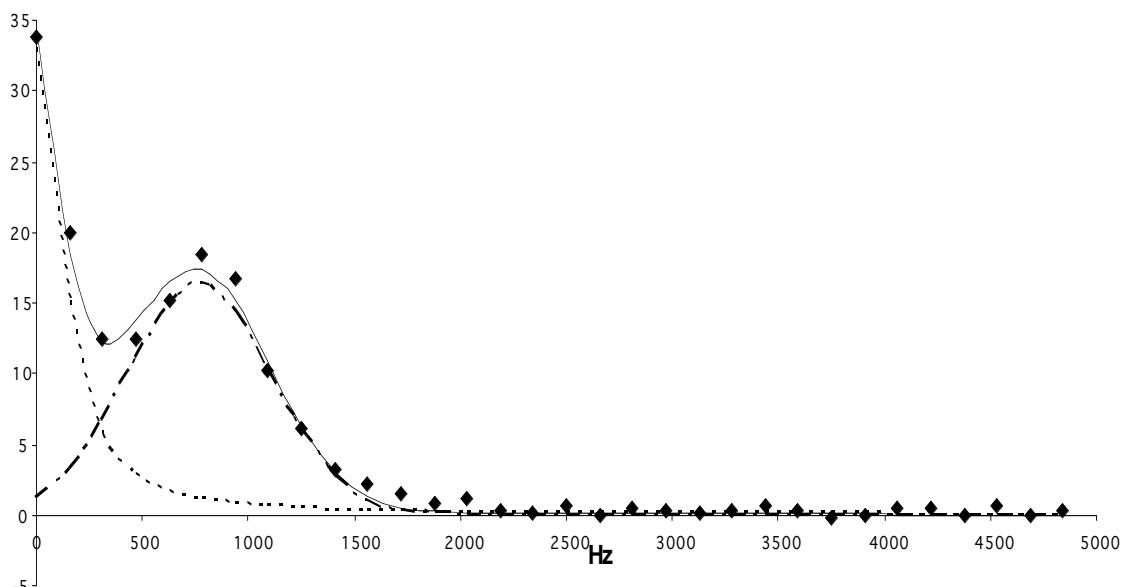


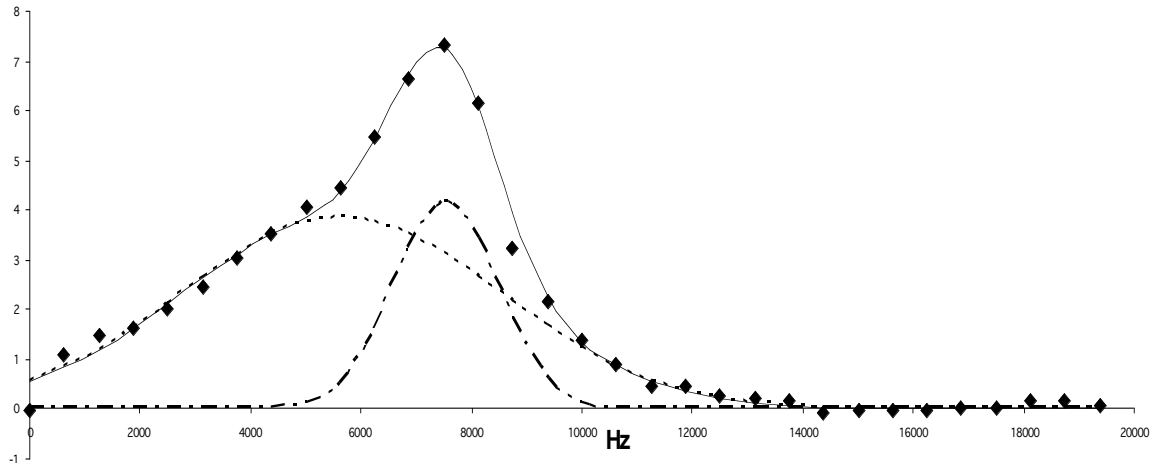
Figure 2: A typical nutation curve (arising from the longitudinal component of nuclear magnetization) deduced from the integral of peaks (see figure 1) obtained for different times of rf field application (here  $\frac{\gamma B_1}{2\pi} = 7500$  Hz). At long times, one can notice a steady state value.

In fact, the Fourier transform is applied after the subtraction of the steady state value. As the latter involves necessarily two species (at least) of different relaxation times, it was found difficult to be exploited and is merely a curiosity.



**Figure 3:** The spectrum resulting from the Fourier transform of a nutation curve (after subtraction of the steady state value) obtained at very low rf amplitude ( $\gamma B_1/2\pi = 780$  Hz). Diamonds represent experimental data. In addition to the signal close to  $\nu_1 = \gamma B_1/2\pi$  (the dashed peak, which is always observed regardless of the rf amplitude), an approximate half-Lorentzian function appears at zero frequency (dotted signal). The solid line is a plot of the superposition of the dotted and dashed signals. The peak decomposition has been achieved in the time domain as explained in the text.

Figure 3 shows the spectrum corresponding to a weak value of the rf field. A signal appears at  $\nu' \cong \frac{\omega_1}{2\pi}$ , as observed invariably for any value of the rf field amplitude (see figure 4). This signal occurs because the value of  $T_d$  is small meaning that, for this species,  $T_1$  and  $T_2$  are similar so that the relevant  $\omega_1^{eff}$  value is very close to  $\omega_1$ , regardless of the rf field amplitude (see equation (3.11)). This is characteristic of properties of (nearly) bulk water. As a consequence, this signal can be assigned to (almost) free interlayer water.



**Figure 4:** The spectrum resulting from the Fourier transform of a nutation curve (after subtraction of the steady state value) obtained at moderate rf amplitude ( $\gamma B_1/2\pi = 7500$  Hz). Diamonds represent experimental data. In addition to the expected signal close to  $\nu_1 = \gamma B_1/2\pi$  (the dashed peak), it can be seen that the Lorentzian of figure 3 has been substituted by a signal (dotted line) at a frequency smaller than  $\nu_1$ . The solid line is a plot of the superposition of the dotted and dashed signals. The peak decomposition has been achieved in the time domain as explained in the text.

Conversely, for water close to the clay surface, hindered motions lead to a large value for the spectral density at zero frequency, the latter being involved in  $\frac{1}{T_2}$  (and not in  $\frac{1}{T_1}$ ) making  $\frac{1}{T_d}$  large enough so that the roots of the characteristic equation are real for a weak rf amplitude (case (1) of the theory section), hence an approximate exponential decay in the nutation curve.

When going to larger rf field amplitudes, these roots become complex leading to a signal at  $\nu''$  smaller than  $\nu'$  since the value of the relevant  $T_d$  makes the square root of (3.11) significantly smaller than one (and consequently  $\omega_1^{eff}$  smaller than  $\omega_1$ ). This is illustrated by the spectrum of figure 4 where the signal at  $\nu' \cong \frac{\omega_1}{2\pi}$  is still present but superposed to a broader signal, the maximum of the latter being shifted to a smaller frequency.

The decomposition shown in figure 4 has been obtained by assuming that the time domain data (nutaton curve) include two damped cosine functions (Gaussian damping) at frequencies  $\nu'$  and  $\nu''$  respectively. We devised a general algorithm (to be published elsewhere) which applies to an arbitrary number of signals (cosine functions damped by either an exponential or a Gaussian function) and returns i) the exact frequency of each signal (denoted until now as  $\nu'$  and  $\nu''$ ), ii) its amplitude, iii) the broadening factor (*i.e.* the time constant of the exponential decay, and the standard deviation in the case of a Gaussian damping). Of course, this algorithm applies as well to the situation of figure 3 where we have an exponentially damped cosine function at zero frequency and the usual Gaussian damped cosine function at  $\nu' \cong \frac{\omega_1}{2\pi}$ . For each signal, the frequency and the broadening factor are guessed and the amplitudes of all signals are determined by *linear* least-squares. Then, frequencies and broadening factors are refined by iterative *non-linear* least-squares (with analytical expressions for derivatives). New amplitudes are then calculated in the same manner as in the first step and the whole process is repeated until stability is reached. The results obtained for all the experimental rf field amplitude values are gathered in table 1.

Amplitude of the rf field (expressed as $\frac{\gamma B_1}{2\pi}$ ) (Hz)	$\nu'$ (Hz)	$\sigma'$ (Hz)	$\nu''$ (Hz)	$T_d$ ( $\mu$ s)	$\sigma''$ (Hz)	$\frac{A'}{A''}$
780	769	338	0	-	-	0.46
3000	3190	2310	1809	60	4850	0.88
5000	5030	2660	3472	43	7180	0.47
6000	5844	2780	4303	40	8570	0.35
7500	7554	3330	6002	35	11000	0.27
12500	12756	6550	11039	25	17600	0.39
20000	19882	10000	18184	20	24300	0.45
25000	25126	11300	23310	17	26700	0.31
40000	41692	20400	37785	9	45800	0.53

**Table 1: Results obtained for the clay sample (mma-Hectorite) studied here.  $\sigma'$  and  $\sigma''$  are the standard deviations corresponding to the two Gaussian signals respectively at frequencies  $\nu'$  and  $\nu''$ . The quantities  $A'$  and  $A''$  represent the respective contributions of each component to the global signal.  $T_d$ , defined as  $2T_d^{-1} = (T_2^{-1} - T_1^{-1})$ , concerns the signal at  $\nu''$  and can be deduced from equation (11).**

A major result is the ratio of the amplitudes of the two signals. It can be seen from table 1 that this quantity, which should be constant, is somewhat scattered. This is not surprising owing to the uncertainties which necessarily result from the data processing. Nevertheless we arrive at a mean value of 0.46. This value has been successfully used for simulating the standard spectrum of figure 1. The same type of conclusion holds for the value of  $T_d$  which can be derived from  $\nu''$  and we find a mean value of 31  $\mu$ s (equation (3.11)). Of course, this cannot be done for the signal at  $\nu'$  since, in that case,  $\frac{1}{T_d}$  is close to zero. Thus, the transverse relaxation time of water in interaction with the clay surface is very likely of the order of 20  $\mu$ s. Conversely, as a result of the distribution of  $B_1$  or of  $T_d$  (or of both), the line broadening (represented by the Gaussian standard deviation) increases linearly with the rf field amplitude for both signals. The larger value for the standard deviation corresponding to  $\nu''$  can be explained by the fact that the frequency of this signal is directly proportional to  $B_1$  (contrary to the signal at  $\nu'$ ) and thus reflects more importantly the  $B_1$  distribution. An

extrapolation at  $\omega_1 = 0 \text{ rad.s}^{-1}$  would, in principle, provide the value of  $T_s$  but this determination is ruled out by the poor accuracy of the extrapolation process.

## **Conclusion**

The type of experiment described in this paper is quite easy to perform once the rf field has been properly calibrated. At first sight, this experiment was able to provide spin relaxation information. It turned out that neither the steady state values, nor the nutation curves themselves can yield reliable information, except perhaps for the order of magnitude of short transverse relaxation times. Conversely, the proportion of the different species is obtained in a straightforward way and constitutes undoubtedly an invaluable piece of information for helping in the analysis of the standard spectrum (see figure 1) or of classical relaxation and diffusion experiments.

Nevertheless, the major feature which emerges from the present paper is the dependence of nutation frequencies upon relaxation parameters. This explains, among other things, why total defocusing produced by rf field gradients can be difficult to reach when dealing with low  $B_1$  and small  $T_d$  [11].

The theory presented here can be extended to the case where the rf field is not applied on resonance (this will be the subject of a future paper dealing with nutation of a Pake doublet). This is simply accomplished by substituting to  $B_1$  an effective rf field amplitude,  $B_1^{eff}$ , which accounts for the frequency difference between the carrier and the considered resonance.

## **Acknowledgements**

The authors would like to thank Pr. J. Breu from Bayreuth University (Germany), for providing excellent samples of synthetic hectorite.

## References

- [1] see for instance : W.S. Veeman, *Quadrupole nutation in solids*, Zeitung für Naturforschung (1992), 47a, 353-360
- [2] M. Bloom, E.L. Hahn, B. Herzog, *Free magnetic induction in nuclear quadrupole resonance*, Physical Review (1955), 97, 1699-1709
- [3] J.S. Blicharski, *Nuclear magnetic relaxation in rotating frame*, Acta Physica Polonica (1972), A41, 223-236
- [4] H.C. Torrey, *Transient nutations in nuclear magnetic resonance*, Physical Review (1949), 76, 1059-1068
- [5] Gareth A. Morris, Paul B. Chilvers, *General analytical solutions of Bloch equations*, Journal of Magnetic Resonance A (1994), 107, 236-238
- [6] F. Bloch, *Nuclear Induction*, Physical Review (1946), 70, 460-474
- [7] B. Boulat, G. Bodenhausen, *Cross relaxation in magnetic resonance: an extension of the Solomon equations for a consistent description of saturation*, Journal of Chemical Physics (1992), 97, 6040-6043
- [8] H. Desvaux, *Study of dynamic processes in liquids using off-resonance rf irradiation*, Progress in Magnetic Resonance Spectroscopy (1999), 35, 295-340
- [9] N. Malikova, A. Cadene, V. Marry, E. Dubois, P. Turq, *Diffusion of water in clays on the microscopic scale - Modelling and experiment*, Journal of Physical Chemistry B, accepted for publication
- [10] B. Rotenberg, A. Cadène, J.F. Dufrière, Serge Durand Vidal, J.C. Badot, P. Turq, *An analytical model for probing ion dynamics in clays with broadband dielectric spectroscopy*, Journal of Physical Chemistry B (2005), 109- 32,15548-15557

- [11] J. Bedet, D. Canet, S. Leclerc, P. Mutzenhardt, D. Stemmelen, G. Trausch, *Optimal conditions for two-point estimation of self-diffusion coefficients through rf gradient experiments*, Chemical Physics Letters (2005), 408, 237-240



# **<sup>1</sup>H nutation experiments under low amplitude radio-frequency fields. Quantitative analysis of a complex NMR signal arising from water in clays and including a Pake doublet.**

## **Introduction**

NMR nutation experiments consist in observing the motion of nuclear magnetization in the presence of a radio-frequency (rf) field  $B_1$ . In the so-called rotating frame (this frame rotates around the direction of the static magnetic field  $B_0$  and its angular velocity is equal to  $2\pi\nu$ ,  $\nu$  being to the transmitter frequency), this motion is a rotation in a plane perpendicular to the rf field provided that, prior to its application, the nuclear magnetization is perpendicular to the  $B_1$  direction. Such a rotation is called nutation and proceeds normally at the angular velocity  $\omega_1 = \gamma B_1$ ,  $\gamma$  representing the gyromagnetic ratio of the considered nucleus.

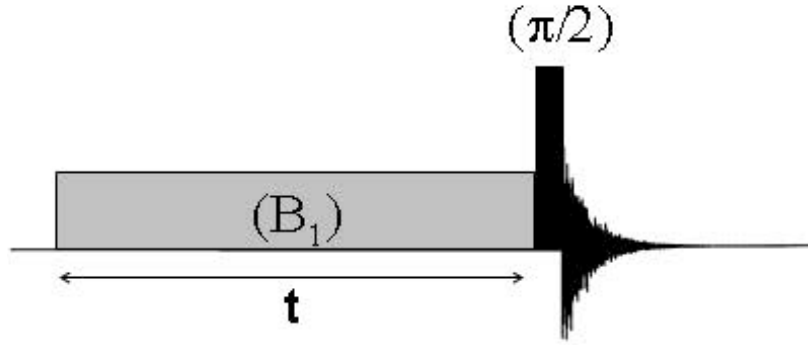
However, looking carefully at the solution of Bloch equations [1] reveals that, under conditions of low rf field amplitude, the nutation angular velocity depends *also* on the relaxation times  $T_1$  and  $T_2$ , respectively the longitudinal relaxation time and the transverse relaxation time. We have recently worked out the relevant theory [2] and shown that the simple experiment sketched in figure 1 leads to a signal whose amplitude is, to a very good approximation, given by :

$$S(t) = S_0 \exp\left(-\frac{t}{T_s}\right) \cos(\omega_1^{eff} t) \quad (0.16)$$

with

$$\omega_1^{eff} = \omega_1 \sqrt{1 - \frac{1}{(\omega_1 T_d)^2}} \quad \text{and} \quad \frac{1}{T_{s,d}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T_2} \pm \frac{1}{T_1} \right)$$

Equation (0.16) is valid for the on-resonance situation (*i.e.* the transmitter frequency identical to the resonance frequency).



**Figure 1. Pulse sequence used for nutation experiments. In order to measure the longitudinal component of magnetization at the outcome of the nutation interval, the rf phase must be the same for this interval  $t$  and the  $\pi/2$  pulse.**

It can be seen that when  $\omega_1$  is large (that is for standard values of  $B_1$ ),  $\omega_1^{eff} \approx \omega_1$  as expected. On the other hand, when  $\omega_1$  becomes very weak ( $\omega_1 < T_d$ ), the oscillatory behaviour given by equation (0.16) no longer applies. Instead, one has a simple exponential decay. In between, the effective nutation frequency  $\omega_1^{eff}$  is discriminating according to relaxation times. It is evidently this feature which is exploited here.

### **Case of a composite structureless signal**

We first consider a spectrum involving a simple broad signal with hardly visible shoulders (not shown here, see [2]) suggesting the presence of two resonances at least. The signal amplitude is measured as a function of the duration of the radio-frequency field application. This duration, denoted  $t$  (see figure 1), is incremented regularly at every new experiment.

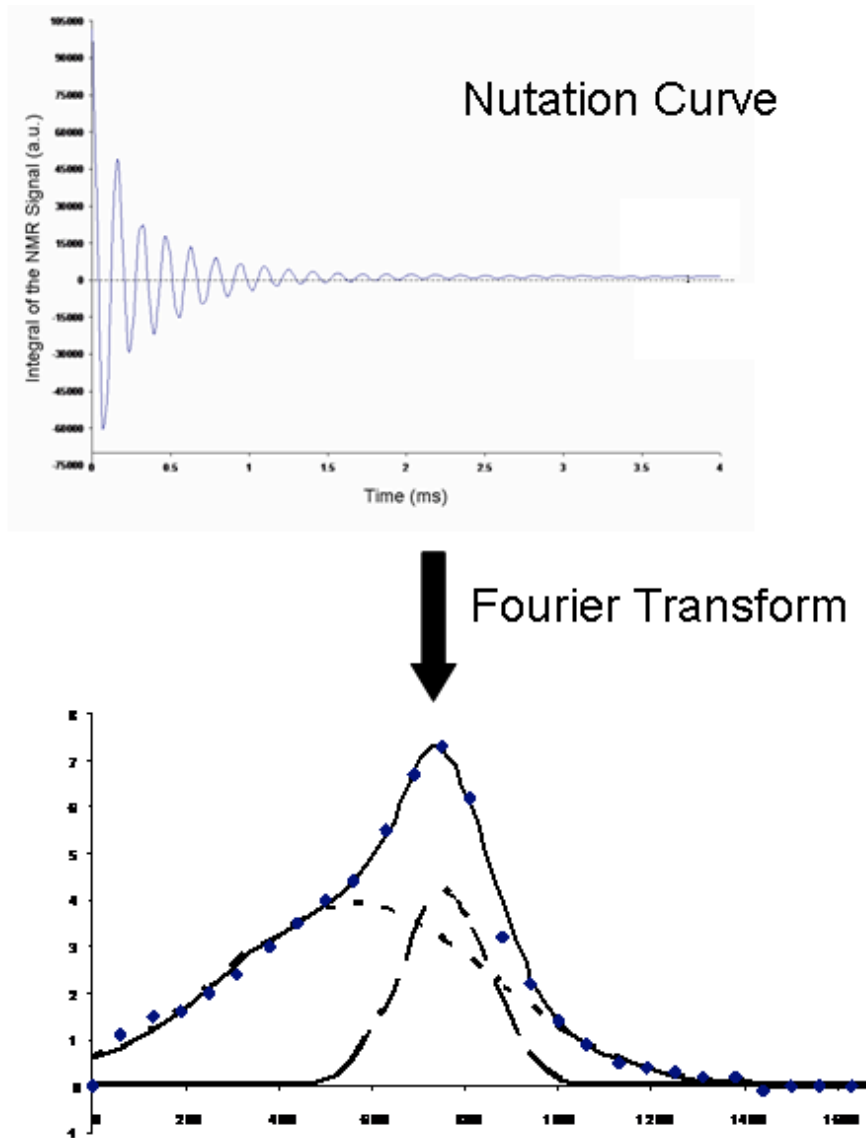


Figure 2. Separation of two species of water in the case of a clay sample (Synthetic hectorite in equilibrium with a 85% D<sub>2</sub>O relative moisture rate atmosphere). The upper graph shows the nutation curve and the lower represents its Fourier transform with the decomposition into two signals. The B<sub>1</sub> amplitude is such that  $\nu_1 = 7500$  Hz.

One obtains (according to equation (0.16)) a damped cosine function that we will dub “nutation curve”. On the other hand, if the increment is chosen so as to satisfy the Nyquist criterion, the Fourier transform of the latter provides a peak at the frequency  $\nu_1^{eff} = \omega_1^{eff} / 2\pi$ .

Suppose now that we have two species at the same chemical shift value, but differing by their relaxation times (this usually concerns the transverse relaxation time). Obviously, we observe the superposition of two damped cosine functions with different frequencies since

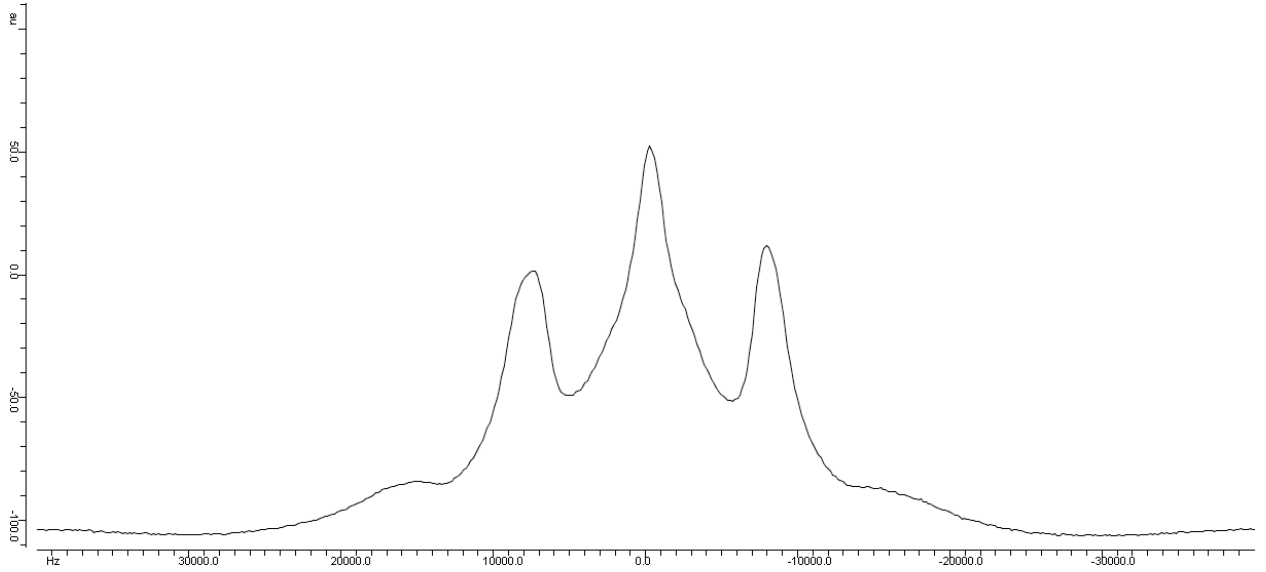
$\omega_1^{eff}$  does depend on relaxation rates. This is exemplified in figure 2 where the contribution of two different types of water embedded in a clay sample is clearly unravelled.

It can be noticed that, instead of the expected Lorentzian lineshapes, overlapping Gaussian lineshapes better fit experimental data. This kind of lineshape arises from various distributions ( $B_1$ , relaxation times...). One of the signals is centered on a value close to  $\nu_1 = \omega_1/2\pi$ , meaning that, for the corresponding species,  $T_1$  and  $T_2$  must be of the same order of magnitude. The other signal, involving presumably a  $T_2$  much shorter than  $T_1$ , is significantly shifted towards a lower frequency. Finally, from the intensity of these two signals (obtained after a proper fit in the time domain), we are able to deduce the respective proportions of the two species : the signal corresponding to  $\omega_1^{eff} \approx \omega_1$  is attributed to a species having properties similar to the bulk water and represents 30% of the whole signal. The main component, centered on  $\nu_1^{eff} = 3330$  Hz, is related to molecules of water in interaction with the clay surface and its contribution is approximately 70%. These two types of water result from exchange of  $D_2O$  with the counter-ion (mono-methyl-ammonium  $CH_3(NH_3)^+$  in this case) or with the hydroxyls  $HO^-$  at the clay surface. These  $H_2O$  molecules can subsequently exchange with  $D_2O$  or  $HOD$ , and presumably the proton spectrum arises, on a whole, from  $HOD$  molecules.

### **Case of several signals including a Pake doublet [3]**

To our surprise, the proton spectrum of water in another clay exhibits, in addition to the usual broad resonance, a characteristic Pake doublet. This clay sample is a synthetic hectorite-Na [4] (this notation indicating that sodium is the counter-ion) in equilibrium with a 43% relative moisture rate atmosphere. This is shown in figure 3. A Pake doublet, in the case of spins  $\frac{1}{2}$ , arises necessarily from the dipolar interaction between two equivalent nuclei. These are obviously the two water protons.

On the other hand, dipolar interactions appear if and only if the medium is anisotropic. The clay itself being anisotropic, this means that the Pake doublet corresponds to water molecules which interact sufficiently with the clay surface for experiencing the anisotropic property of clay.



**Figure 3. Proton spectra of hectorite-Na (under a 43% H<sub>2</sub>O relative moisture rate atmosphere) exhibiting a Pake doublet in addition to central broad line.**

The problem is now to simulate a Pake doublet. This should be done in the time domain where the fitting procedure is run [5] (in order to avoid any artifact associated with Fourier transform). This simulation can be achieved through the following considerations:

1. The orientation of a given platelet with the static magnetic field  $B_0$  is defined by the angle  $\psi$

2. Two resonances separated by  $2D_0(3\cos^2\psi - 1)$  correspond to this orientation where  $2D_0$  would be the splitting for  $\psi = \pi/2$  (residual dipolar coupling).

3. Assuming on-resonance condition for the center of the Pake doublet, the frequency (expressed in  $rad.s^{-1}$ ) of the NMR signal in the time domain is of the form :

$$\pm\omega_{Pd} = \pm 2\pi D_0 (3\cos^2\psi - 1) \quad (0.17)$$

4. The above expression has to be multiplied by a broadening function, generally Gaussian of the form  $\exp(-t^2/2\sigma^2)$  where  $\sigma$  is the standard deviation of the Gaussian distribution.

5. Finally an integral with respect to  $\psi$  has to be calculated to yield the whole signal in the usual time domain :

$$s(t) = s_0 \int_0^\pi \cos(\omega_{Pd}t) \exp\left(\frac{-t^2}{2\sigma^2}\right) \sin\psi d\psi \quad (0.18)$$

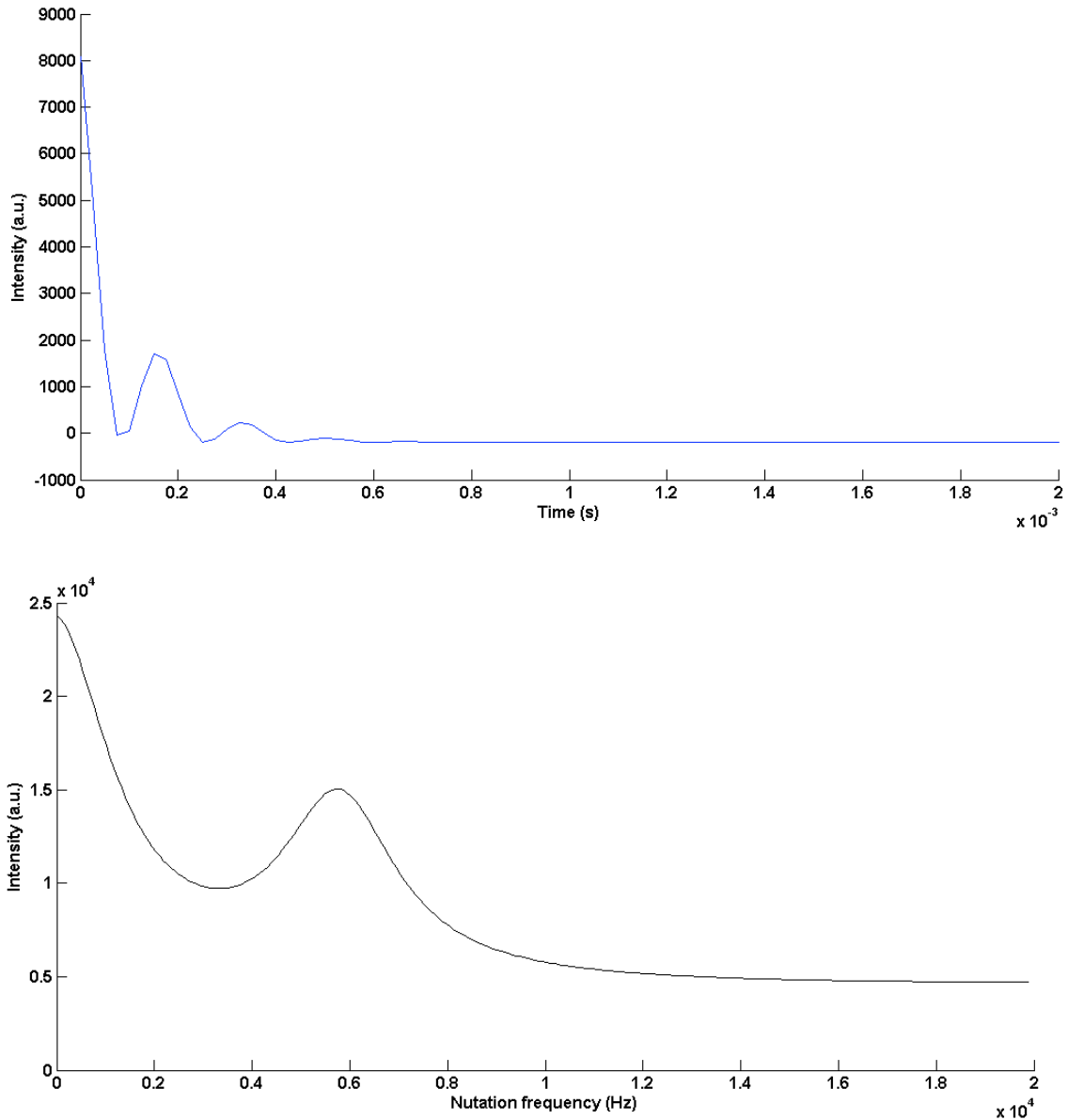
This corresponds actually to a standard fid (free induction decay) following a hard rf pulse but not exactly to a nutation curve. For the latter, we simply have to replace  $\omega_{Pd}$  by  $\omega_1^{eff}$ , recognizing that  $\omega_1$  depends on the frequency because on-resonance conditions do not apply any more. It is well known that, in such a situation, an effective radio-frequency field  $B_1^{eff}$  must be defined fulfilling the condition  $B_1^{eff} > B_1$ . This leads, with an approximation which proved to be sufficient in the present application, to a nutation frequency  $\omega_1^{Pd}$  (expressed in  $rad.s^{-1}$ , see equation (0.19)) which is a function of the resonance frequency of the considered doublet:

$$\omega_1^{Pd}(\omega_{Pd}) = \sqrt{\omega_1^2 + \omega_{Pd}^2} \quad (0.19)$$

Finally, one obtains the following expression for the effective nutation frequency (as defined previously):

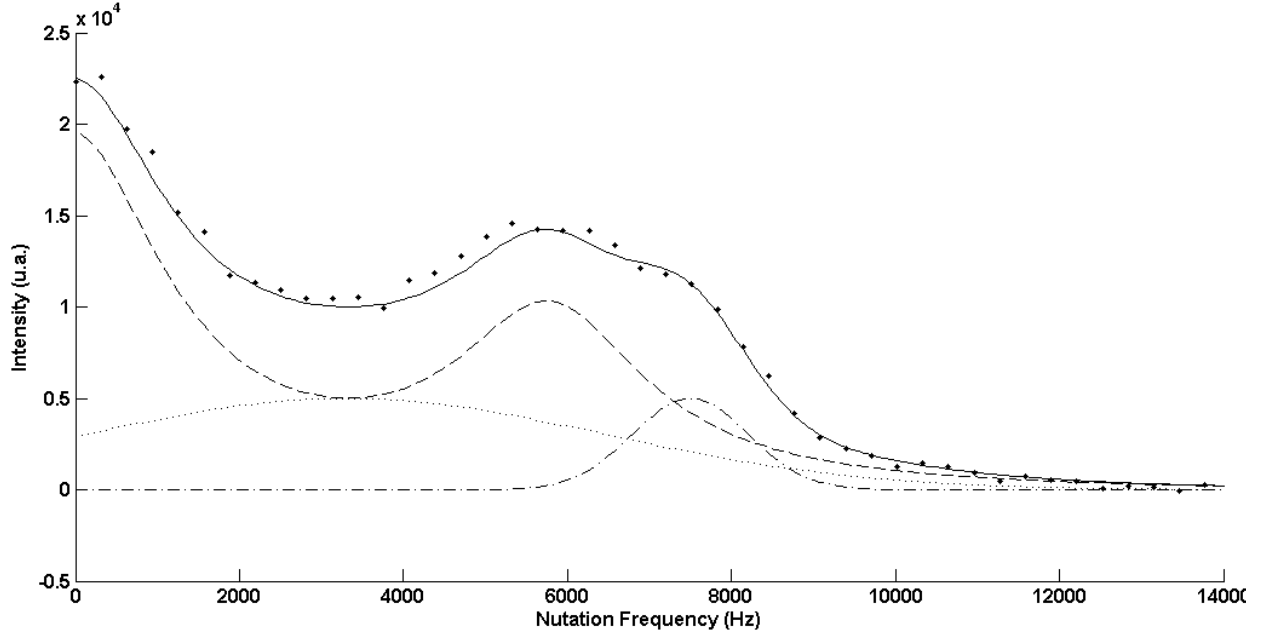
$$\omega_1^{eff} = \omega_1^{Pd}(\omega_{Pd}) \sqrt{1 - \frac{1}{[\omega_1^{Pd}(\omega_{Pd})]^2 T_d^2}} \quad (0.20)$$

and  $\omega_1^{eff}$  has simply to be inserted in place of  $\omega_{Pd}$  in (0.18). The Fourier transform of the nutation curve corresponding to a simulated time-domain Pake doublet is shown in figure 4 and is seen to be quite different from a simple Gaussian line.



**Figure 4. Nutation curve (top) and its associated Fourier transform (bottom) of a simulated time domain Pake doublet with a B1 amplitude such that  $\nu_1 = 7500$  Hz,  $D_0 = 9336$  Hz,  $T_d = 1,132,370.10^{-4}$  s,  $T_s = 1,132,383.10^{-4}$  s. Notice the component at zero frequency on the nutation spectrum (bottom).**

We have now to interpret the experimental nutation curve. It turns out that three signals, including the Pake doublet, were necessary for fitting the time domain data. In figure 5 are shown these three components in the frequency domain, along with the decomposition of the Fourier transform of the experimental nutation curve. We notice the usual peak at  $\nu_1$  attributed to pseudo bulk water as in the sample of figure 2.



**Figure 5. Decomposition of the nutation curve into three components for a sample of Hectorite Na under a 43% H<sub>2</sub>O relative hydration rate atmosphere. Dots represent experimental data, the solid line is the sum of the three signals and the dashed line corresponds to the Pake doublet. The two other signals are Gaussian lines. The one whose frequency is close to 7500 Hz is related to pseudo bulk water.**

We can distinguish in this decomposition a pattern characteristic of the Pake doublet (see figure 4). It corresponds obviously to water interacting with the clay surface. It remains a third Gaussian peak with a nutation frequency smaller than  $\nu_1$  which indicates a restricted mobility for water molecules of the relevant species. The proportions of these three types of water are as follows. Pseudo bulk water: 10 %, Pake doublet : 65 %, third signal : 25 %.

### **Material and methods**

A home-made 200MHz (<sup>1</sup>H resonance frequency) spectrometer was used for availability reasons (any other spectrometer could have been used). Experiments were run at ambient temperature.

The fitting procedure involves initial parameters  $\omega_1^{eff}$  (see eq. (0.16) and (0.20)) and possibly  $\sigma$  in the case of a Pake doublet (eq. (0.18)). With these parameters and with analytical expressions for derivatives, a Newton-Raphson [6] method is used for determining the best set of signal amplitudes and attenuation constants ( $T_s$  in eq. (0.16) or its equivalent in the case of a Gaussian lineshape). Thereafter, a Nelder-Mead Simplex [7] algorithm is applied for improving  $\omega_1^{eff}$  and  $\sigma$  if needed. We use this algorithm because, when a Pake doublet has to



be considered, analytical derivatives cannot be calculated due to the fact that  $\sigma$  is involved in an integral. The whole process is then repeated until convergence.

### **Discussion and conclusion**

This novel method has proven very useful for unravelling indirectly the different components constituting a composite NMR signal, even if the latter involves a Pake doublet. This is not possible unambiguously from the standard spectrum itself because the various components do not yield sufficiently characteristic spectral patterns. However, the proportions derived from this analysis can be shown to be consistent with the experimental standard spectrum (to be published elsewhere).

It remains to assign the various components. It is obvious that the signal at  $\omega_1^{eff} \approx \omega_1$  (which exists in all clay samples that we have studied) corresponds to almost free water. Very likely, it is interstitial water molecules. At the other extremity, the Pake doublet corresponds also obviously to water interacting directly with the clay surface. Finally, signals at  $\omega_1^{eff} < \omega_1$  arise necessarily from relatively short  $T_2$ 's (in comparison with  $T_1$ ) which reflect some motion hindrance. We can tentatively assign these components to inter-platelet water.

## References

- [1] Torrey H.C.; *Transient nutations in nuclear magnetic resonance*, Physical Review (1949), 76, 1059-1068
- [2] Trausch G., Canet D., Cadène A., Turq P.; *Separation of components of a  $^1\text{H}$  NMR composite signal by nutation experiments under low amplitude radiofrequency fields. Application to the water signal in clays*, Journal of Physical Chemistry A (2006), submitted
- [3] Canet D.; *Nuclear Magnetic Resonance: Concepts and Methods*, Wiley, 1996
- [4] Caillère S., Henin S., Rautureau M.; *Les argiles*, Septima Paris, 1989
- [5] Montigny F., Brondeau J., Canet D.; *Analysis of time domain data by standard non-linear least-squares*, Chemical Physics Letters (1990), 170(2-3), 175-180
- [6] Dahlquist G., Björck A.; *Numerical Methods*, Prentice-Hall, 1974
- [7] Nelder J. A., Mead R.; *A Simplex Method for Function Minimization*, Comput. J. (1965), 7, 308-313

## Annexes

Ci-dessous sont rassemblés les résultats représentatifs des expériences de nutation que nous avons menées sur l'argile Na sous une atmosphère à 85% de H<sub>2</sub>O.

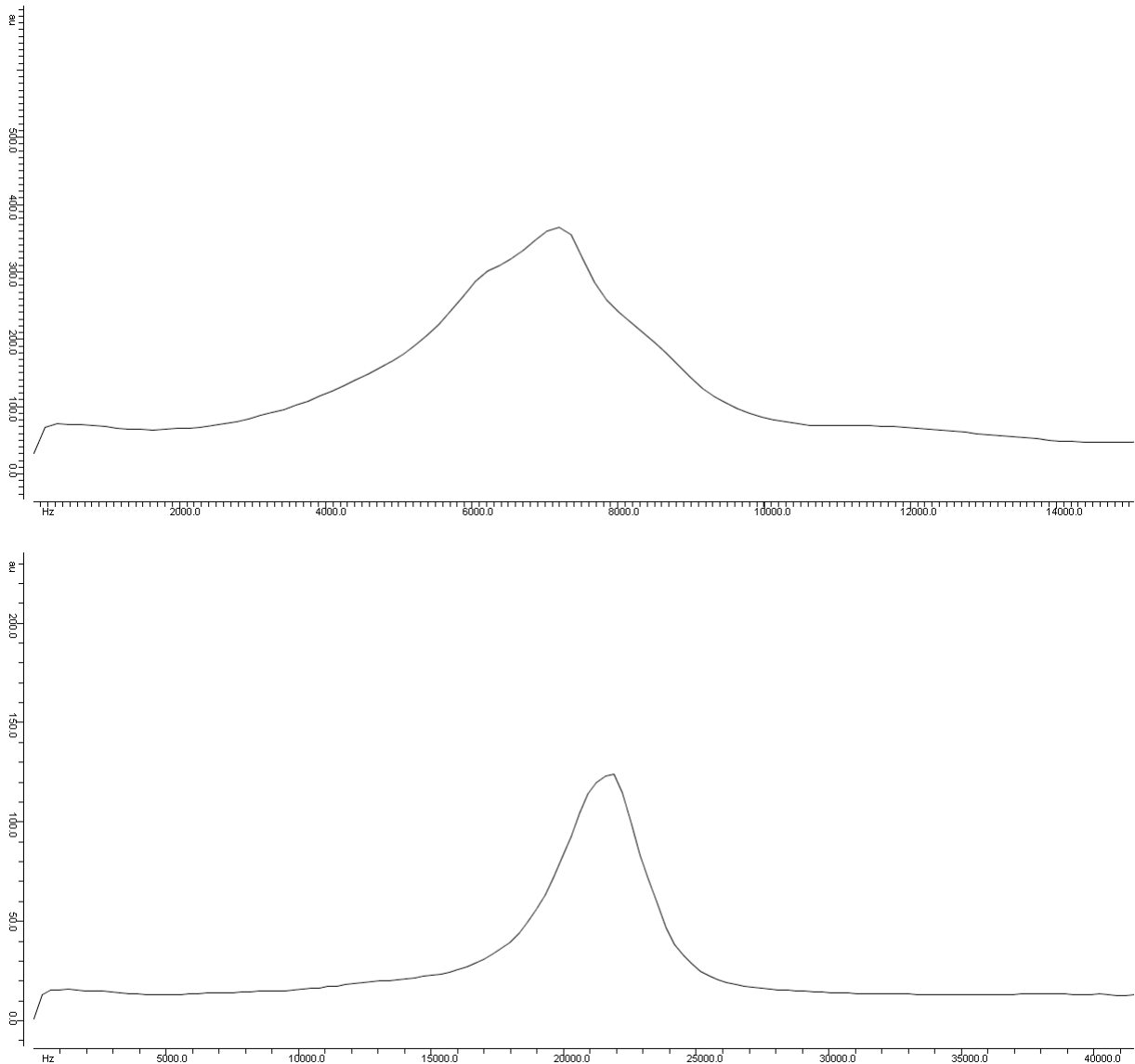
Amplitude of the rf field (expressed as $\frac{\gamma B_1}{2\pi}$ ) (Hz)	$\nu'$ (Hz)	$\sigma'$ (Hz)	$\nu''$ (Hz)	$T_d$ ( $\mu$ s)	$\sigma''$ (Hz)	$\frac{A'}{A''}$
7000	6965	6143	6477	60	14456	1.56
8800	8792	6475	8206	50	14866	1.64
11000	10708	6544	10019	35	16013	1.69
13000	13025	6828	12547	47	17932	1.95
15500	15651	7207	14621	31	19574	2.15
18500	18508	7559	17382	25	20541	2.31
21500	21487	7869	20201	22	21344	2.38

**Table 2. Synthèse des résultats obtenus pour l'argile Na sous une atmosphère à 85% d'humidité relative. Les notations utilisées ont la symbolique introduite précédemment pour la table 1.**

Bien que cet échantillon présente un doublet de Pake sur son spectre <sup>1</sup>H conventionnel, les ajustements des courbes de nutation n'ont pas nécessité l'emploi des équations traduisant le comportement du doublet de Pake lors du phénomène de nutation. En effet, lorsqu'on compare visuellement l'allure théorique d'une courbe de nutation d'un doublet de Pake (voir figure 4 du second article) et la figure 3.1 ci-dessous, on note que l'amplitude de décroissance centrée à la fréquence 0 est extrêmement réduite. Le caractère peu marqué de la présence du doublet sur ce spectre doit être lié au fort taux d'hydratation de l'atmosphère avec laquelle l'échantillon est en équilibre. Il est fort probable que le signal de l'eau « libre » masque une partie du signal de l'eau liée.

Lors des tentatives d'utilisation de la forme fonctionnelle relative au doublet, il a été impossible d'obtenir (i) un résultat dans des limites de temps acceptables et (ii) des valeurs correspondant aux paramètres à ajuster qui avaient un sens physique. La faible intensité de la décroissance du doublet est très certainement responsable des échecs successifs de nos ajustements. Dès lors, nous avons opté pour un ajustement basé sur une somme

d'exponentielles qui ont très bien traduit les spectres de nutations et dont les caractéristiques sont consignées dans le tableau précédent.



**Figure 3.1. Courbes de nutation de l'argile Na 85% pour deux valeurs de champ radiofréquence. Haut : 7000 Hz. Bas : 21500 Hz.**

L'examen approfondi des valeurs extraites des expériences de nutation montre un comportement similaire à celui observé dans le cas de l'argile MMA concernant les tendances d'évolutions respectives des différents paramètres. Les valeurs de  $T_d$ , dont on pourrait s'attendre à ce qu'elles restent constantes, décroissent lorsque l'amplitude du champ radiofréquence appliqué augmente. En fait, l'inverse de  $T_d$  est défini par :

$$\frac{1}{T_d} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Il est bien connu qu'en présence d'un champ radiofréquence de « spin-lock », les vitesses de relaxation varient avec l'amplitude de ce champ rf [1] (le « spin-lock » est le maintien de l'aimantation nucléaire suivant un des axes du plan de mesure à l'aide d'une impulsion radiofréquence colinéaire à cet axe). Rien n'interdit de penser qu'il en va de même dans le cas d'une expérience de nutation puisque la mesure a lieu également en présence d'un champ radiofréquence. Une évolution différente des deux temps de relaxation avec l'amplitude expliquerait alors cette évolution inattendue de  $T_d$ .

Les écarts-types des gaussiennes adoptent, quant à elles, une croissance linéaire avec le champ radiofréquence. Le rapport des amplitudes, bien que présentant en apparence une variation importante, conduit à déterminer que la composante correspondant à l'eau liée varie entre 30% et 40% du signal et que, par conséquent, celle relative à l'eau libre compte de 70 à 60%, les valeurs moyennes que nous avons retenues étant 35% et 65% respectivement. Le choix d'utiliser une somme de gaussiennes est justifié a posteriori par les résultats concernant les proportions des espèces. En effet, la simulation du spectre statique correspondant est basée sur ces valeurs et le résultat obtenu était en bon accord avec l'expérience (*cf* chapitre 2).

### Références bibliographiques du chapitre 3-Annexes

- [1] Chaumette H., *Relaxation Nucléaire dans des conditions de « spin-lock » en présence d'interactions dipolaires. Applications aux élastomères*, Thèse de l'Université Henri Poincaré – Nancy I, 2003

# Chapitre 4

# 4 - Mesure par RMN du coefficient d'autodiffusion de l'eau dans les argiles synthétiques

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la détermination du coefficient de diffusion translationnelle de l'eau dans l'argile deutérée MMA. Après avoir passé en revue et comparé les différents outils RMN à disposition, nous montrerons la nécessité de déterminer les paramètres de relaxation avant de pouvoir exploiter les courbes de diffusion et la difficulté d'accès à ces paramètres. Nous nous emploierons ensuite à interpréter les résultats obtenus.

## 4.1. Rappels sur l'utilisation de la RMN pour l'étude du phénomène de diffusion translationnelle

Quelle que soit la procédure RMN fondée sur l'utilisation de gradients de champ magnétique [1] visant à déterminer le coefficient de diffusion translationnelle d'une espèce, elle se ramène à la méthodologie décrite sur la figure 4.1. Il faut cependant noter que nous avons participé à la mise au point d'une autre méthode qui pourrait s'avérer intéressante dans le cas des signaux très larges. Celle-ci consiste à inverser sélectivement l'aimantation nucléaire dans une tranche de l'échantillon et à observer son évolution. Il a été montré que l'aimantation de la tranche augmente du fait de l'apport, par diffusion translationnelle, de molécules dont l'aimantation n'a pas été initialement perturbée. On accède ainsi au coefficient d'auto-diffusion [2].



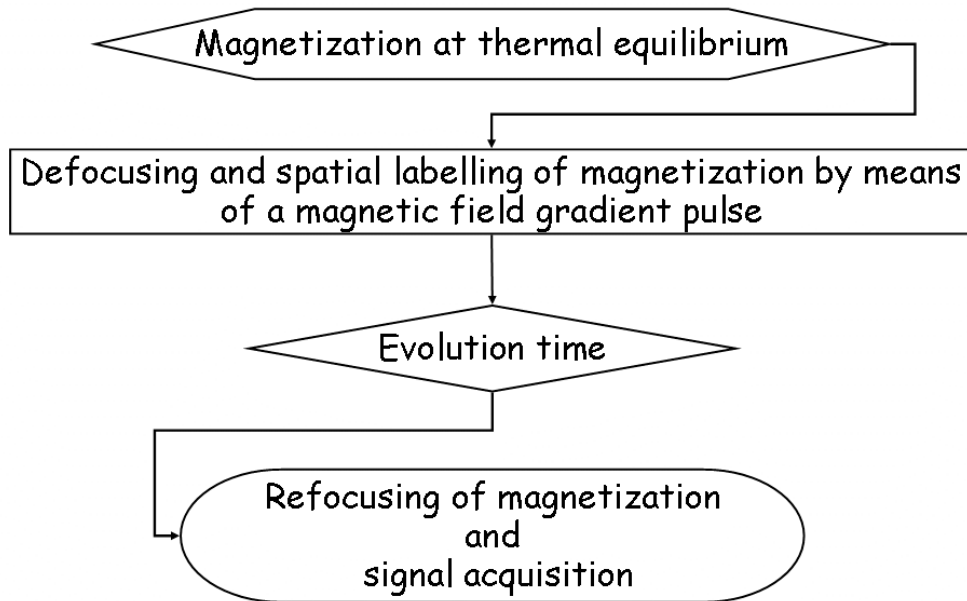


Figure 4.1. Principe d'une expérience de mesure de diffusion translationnelle par RMN.

Revenons à la méthodologie usuelle de la figure 4.1. Elle repose sur le concept de « marquage spatial » de l'aimantation nucléaire. On considère que cette dernière est à l'équilibre thermodynamique au début de l'expérience, c'est-à-dire qu'elle est orientée selon la direction du champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  et que son amplitude est maximale. La première phase consiste à défocaliser (macroscopiquement) et à marquer spatialement cette aimantation à l'aide d'un gradient de champ magnétique. Lors de l'application d'une impulsion de gradient, chaque noyau est soumis à l'action d'un champ magnétique dont l'intensité dépend directement de sa position au sein de l'échantillon.

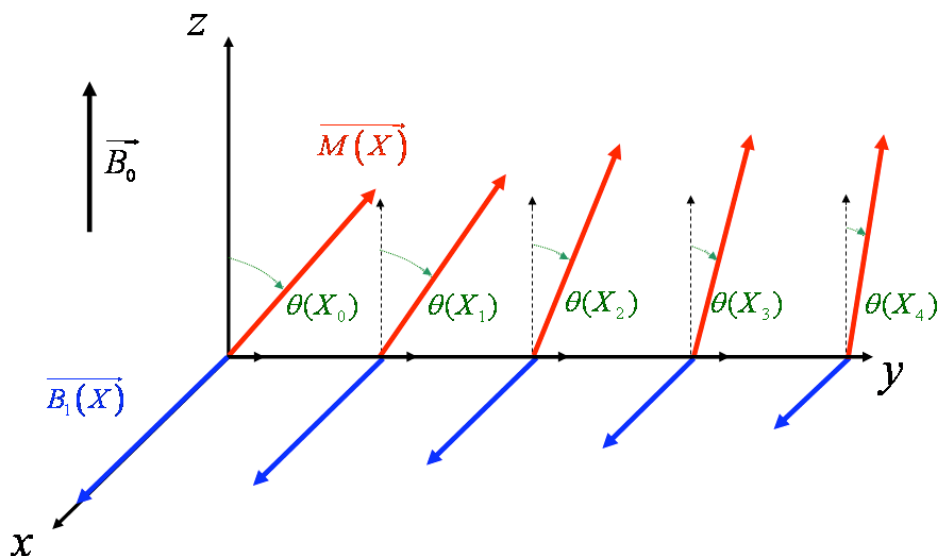


Figure 4.2. Schématisation du codage spatial. Pour chaque valeur de la coordonnée  $X$ , on a figuré le repère mobile  $(x, y, z)$  ainsi que l'amplitude du champ rf responsable d'une nutation d'angle  $\theta(X)$ .

Compte tenu des méthodes expérimentales auxquelles nous avons eu recours, nous avons préféré illustrer notre propos en envisageant un gradient de champ radiofréquence  $\overline{B}_1$  plutôt qu'un gradient de champ statique. Les deux approches s'avèrent en fait très similaires. L'action du champ rf peut être plus facilement appréhendée dans le repère tournant (cf chapitre 3). Dans ce repère,  $\overline{B}_1$  est stationnaire et orienté selon la direction  $x$  (par exemple) et provoque une nutation dans le plan  $(y, z)$ . Si  $\overline{B}_1$  varie spatialement (*e.g.* de façon linéaire dans la direction spatiale  $X$ , auquel cas on parle d'un gradient  $B_1$  selon  $X$ ), l'angle de nutation est proportionnel à l'abscisse spatiale  $X$ . Ce codage est schématisé (figure 4.2) pour différentes localisations  $X_0, X_1, X_2, X_3, X_4 \dots$

En complément de sa fonction de marquage spatial, l'impulsion de gradient (ou le bloc d'impulsions équivalent) doit permettre de défocaliser toute l'aimantation ; en d'autres mots cela signifie que l'ouverture du récepteur à ce moment précis nous conduirait, en principe, à enregistrer un signal nul (en fait du bruit de fond). En notant  $\theta$  l'angle de nutation pour une localisation représentée par l'abscisse  $X$  et  $g_1$  un gradient supposé constant tel que  $g_1 = |dB_1(X)/dX|$ , il vient :

$$\theta = \gamma g_1 X \delta \quad (0.21)$$

où  $\delta$  est la durée d'impulsion de gradient. Si  $g_1$  et  $\delta$  sont suffisamment grands, toutes les valeurs possibles de  $\theta$  sont, au sein de l'échantillon, atteintes avec la même probabilité. Par conséquent, la moyenne de  $\sin(\theta)$  sur l'échantillon est nulle et l'aimantation nucléaire est dite totalement défocalisée. Plus formellement et compte tenu des notations de la figure 4.3, on devrait calculer l'intégrale :

$$\int_{-r}^r \int_{-\sqrt{r^2+X^2}}^{\sqrt{r^2+X^2}} \sin [\gamma \delta (B_{10} - g_1 (X - r))] dXdY \quad (0.22)$$

On peut montrer qu'une telle intégrale tend effectivement vers zéro avec des oscillations résiduelles [3].

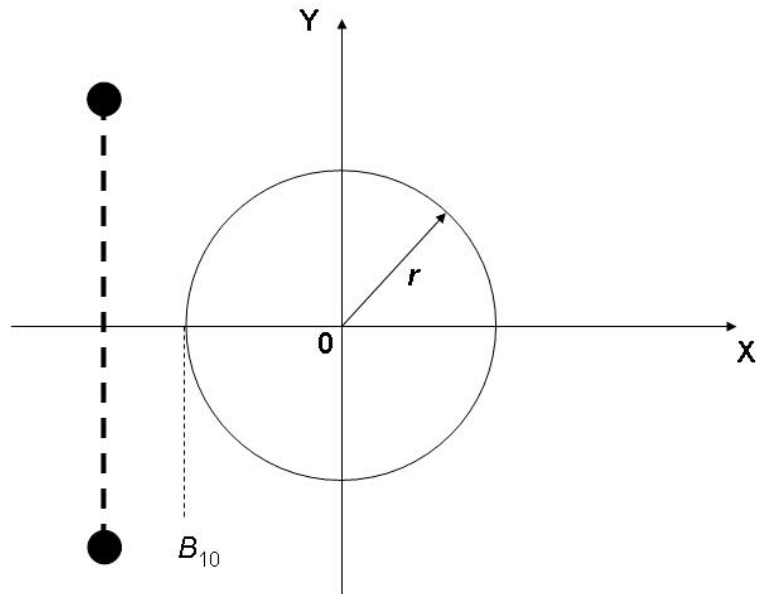


Figure 4.3. Schéma de la section d'un tube de RMN avec, en pointillés, le plan de la spire générant le gradient de champ radiofréquence.  $B_{10}$  est la valeur du champ pour l'abscisse  $X=-r$  et  $B_1(X) = B_{10} - g_1(X-r)$ ,  $g_1$  étant un gradient suivant  $X$ .

Dès lors que le marquage spatial et la défocalisation sont effectués, on laisse agir les phénomènes de diffusion et de relaxation pendant un temps d'évolution, traditionnellement noté  $\Delta$ , et appelé communément intervalle de diffusion. Il convient de noter que la diffusion et la relaxation n'interviennent pas exclusivement pendant l'intervalle  $\Delta$  mais également pendant toutes les autres étapes de l'expérience. Souvent, on considère (pour des systèmes usuels) qu'au regard des échelles de temps mises en jeu, ces phénomènes ne sont vraiment à prendre en compte que lors de cette phase dite d'évolution. Au terme de cette période, une impulsion de gradient de phase opposée à la première (ou un bloc d'impulsions équivalent) permet de refocaliser l'aimantation de l'échantillon selon l'axe du champ magnétique statique  $B_0$ . Il ne reste alors qu'à procéder à la mesure du signal au moyen d'une impulsion de lecture à  $90^\circ$  basculant l'aimantation dans le plan de mesure où le signal de précession libre est enregistré.

Le signal ainsi acquis est fonction des différents paramètres expérimentaux  $\delta$ ,  $\Delta$  et  $g_1$  [1] mais aussi, et surtout, de certaines caractéristiques physico-chimiques propres au noyau considéré. Parmi celles-ci, il faut citer les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ , et le coefficient de diffusion translationnelle noté  $D$ . On montre alors que le signal RMN prend la forme d'un produit de fonctions :

$$S(\delta, \Delta, g_1) = K \times f(T_1, T_2, \delta, \Delta) \times h(D, \delta, \Delta, g_1) \quad (0.23)$$

$K$  est une constante,  $f$  est une fonction traduisant les phénomènes de relaxation et  $h$  ne rend exclusivement compte que de la diffusion translationnelle.

#### **4.1.1. Méthodes par gradient de champ magnétique statique $B_0$**

Cette méthode est celle utilisée de manière standard dans tous les laboratoires qui effectuent des mesures de diffusion translationnelle en phase liquide depuis sa mise au point par Stejskal et Tanner dans les années 60 [4]. Le principe de la méthode employant des gradients de champ statique relève de ce que nous venons d'exposer ci-dessus. Cependant, il ne s'agira plus de nutation (dans un plan vertical du repère mobile) mais de précession (dans le plan horizontal du repère mobile).

La séquence la plus simple est constituée d'une séquence de Hahn dans laquelle sont insérées deux impulsions de gradient de champ magnétiques de part et d'autre de l'impulsion à  $180^\circ$ . On la trouve généralement dans la littérature sous la dénomination PGSE (Pulsed Gradient Spin Echo, [5]). Cette séquence fut, petit à petit, supplantée par une variante nommée PGSTE (pour Pulsed Gradient STimulated Echo, [6]) dont le principal avantage est de marquer la composante longitudinale de l'aimantation plutôt que la composante transversale. Dans la mesure où, pour les systèmes impliquant des mouvements lents, le temps de relaxation longitudinale  $T_1$  est bien supérieur à  $T_2$ , le temps de relaxation transversale, l'aimantation nucléaire subit par conséquent une atténuation par relaxation moindre que dans le cas de l'utilisation de la séquence PGSE. En effet, on montre que les décroissances dues à la relaxation sont respectivement en  $e^{-\frac{\Delta}{T_1}}$  et  $e^{-\frac{2\delta}{T_2}}$ .

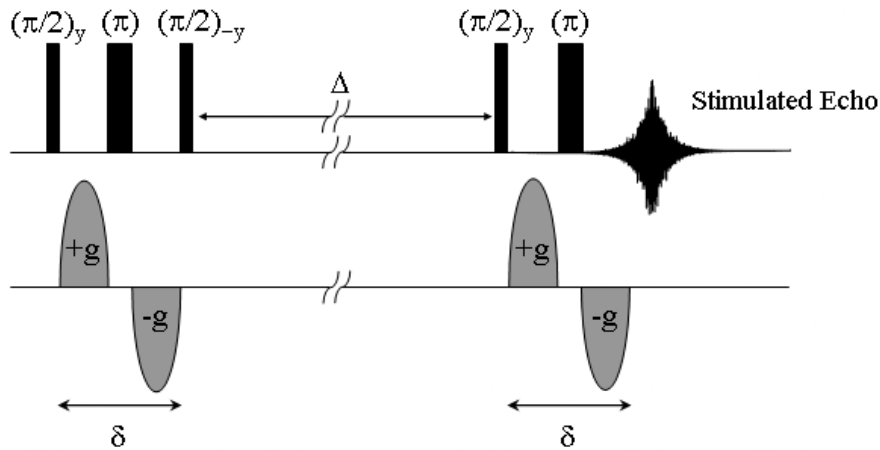


Figure 4.4. Schéma de principe de la séquence STE\_BP (STimulated Echo with Bipolar Gradients) employant des impulsions de gradients de champ magnétique statique ( $B_0$ ).

Les résultats obtenus par cette séquence sont généralement améliorés en implantant pendant  $\Delta$  une impulsion de gradient (de durée et d'amplitude différentes de celles des gradients de marquage) dont le but est de défocaliser (« spoiler ») toute l'aimantation transversale résiduelle qui pourrait affecter malencontreusement le signal RMN. Dans le même ordre d'idée, on insère souvent avant l'acquisition la sous-séquence  $(\pi/2)_{-y} - \tau - (\pi/2)_y$  de manière à placer, pendant ce temps, l'aimantation à mesurer selon  $z$  (aimantation longitudinale). Ce temps mort permet la disparition des perturbations dues à l'application des gradients. Il est bien évident que cette procédure (connue dans la littérature sous le nom de « LED », pour Longitudinal Eddy current Decay, [7]) n'a de sens que si  $\tau \ll T_1$ .

L'ultime raffinement de la méthode par écho stimulé se trouve représenté sur la figure 4.4. En lieu et place des deux simples impulsions de gradient de champ statique, on utilise deux blocs identiques, chacun composé d'une impulsion de gradient selon une phase donnée, immédiatement suivie par une impulsion à  $180^\circ$  qui précède une deuxième impulsion de gradient de phase opposée à la première. On appelle cette séquence STE\_BP (STimulated Echo with Bipolar Gradients, [8]).

La première utilité des gradients bipolaires est d'atténuer à hauteur de 95% (dit-on dans la littérature) les courants de Foucault (« eddy currents » en anglais) qui prennent naissance dans les matériaux entourant les bobines de gradient du fait de la variation brutale du champ magnétique. Ces courants de Foucault sont vus par la bobine de détection et sont à l'origine de signaux transitoires qui peuvent masquer complètement le signal RMN. Leur atténuation

étant très lente, on conçoit aisément que tout dispositif permettant de les annihiler soit le bienvenu. Modifier la polarité des gradients revient à changer le signe des courants de Foucault et donc à les supprimer si toutefois les deux impulsions de gradient sont identiques (à la polarité près). Du point de vue de la précession (donc de l'action des gradients sur l'aimantation nucléaire), ce changement de polarité est compensé par l'impulsion à 180°.

Une autre justification de l'emploi d'une paire de gradients bipolaires se trouve dans la sensibilité des méthodes par gradients de champ statique vis-à-vis des contraintes « magnétiques » imposées par les milieux hétérogènes. En effet, ces derniers sont, par définition, composés de plusieurs phases possédant chacune une susceptibilité magnétique, notée  $\chi$ , qui lui est propre. Cela signifie par conséquent que, lorsqu'un système hétérogène est soumis à un champ magnétique statique  $\overline{B_0}$ , on voit apparaître au sein de chaque phase un champ magnétique de réaction (à  $\overline{B_0}$ ) qui se superpose au champ extérieur de telle sorte que le champ magnétique total [9] s'exprime, dans une phase donnée, par :

$$\overline{B_{total}} = (1 + \chi_m) \overline{B_0} \quad (0.24)$$

$\chi_m$  est la susceptibilité magnétique de la phase considérée, de signe négatif pour les substances diamagnétiques. Une conséquence immédiate de (0.24) peut être appréhendée simplement (en première approximation) si on considère deux phases contiguës  $A$  et  $B$  de susceptibilité magnétique respective  $\chi_A$  et  $\chi_B$ . Chaque phase va donc voir un champ magnétique local directement proportionnel à sa valeur de  $\chi_m$ . Si on s'intéresse à l'interface entre  $A$  et  $B$  [10, 11], on voit que la différence (en valeur absolue) des champs magnétiques suit la relation :

$$\Delta B_{local} = |\chi_A - \chi_B| B_0 \quad (0.25)$$

et on remarque que cette différence est directement proportionnelle (i) à l'intensité du champ extérieur appliqué et (ii) à la différence entre les susceptibilités. Considérons maintenant un système (hypothétique) où sont en présence (i) de l'air à l'état gazeux ( $\chi_{air} = 3,7 \cdot 10^{-7}$ ) et (ii) du diamant ( $\chi_{diamant} = 2,2 \cdot 10^{-5}$ ), le tout plongé dans un champ  $B_0$  de 14,04T (qui correspondrait à une fréquence de résonance de 600MHz pour le proton). Dans ces conditions, en considérant

une interface de l'ordre du millimètre, le gradient de champ à l'interface est de  $31 \text{ G.cm}^{-1}$ . Cette valeur n'est plus négligeable au regard des gradients habituellement appliqués pour mesurer les coefficients de diffusion.

Ce gradient « local » se superpose au gradient extérieur appliqué et en modifie la valeur, ce qui entraîne de nombreux artefacts expérimentaux lorsque les gradients interne et extérieur sont du même ordre de grandeur. L'emploi des gradients bipolaires permet la compensation totale de ces effets indésirables tant que la diffusion reste négligeable durant le temps d'application des impulsions de gradient, mais la méthode reste tout de même assez lourde à mettre en place. Qui plus est, l'emploi (avec des valeurs standards de gradient appliqué de l'ordre d'une centaine de Gauss par centimètre) reste limité à des systèmes où le temps de relaxation transversale n'est pas trop court, cela à cause des différents intervalles qui doivent être insérés de part et d'autre des impulsions de gradient.

#### **4.1.2. Méthodes par gradient de champ magnétique radiofréquence $B_1$**

Le laboratoire développe depuis le début des années 90 une méthodologie alternative basée sur l'emploi de gradients de champ radiofréquence [12]. Il a été montré que de tels gradients ne sont (i) pas sensibles aux variations de susceptibilité magnétique et (ii) ont des temps de montée et descente qu'on peut considérer comme totalement négligeables ; ce sont ces deux raisons qui font que leur emploi semble être particulièrement bien adapté aux milieux hétérogènes possédant une forte anisotropie de susceptibilité magnétique et, en général, des temps de relaxation transversale relativement courts. La première propriété tient au fait que l'amplitude du champ rf est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle du champ  $B_0$ . Comme les gradients internes sont directement proportionnels à l'amplitude du champ magnétique, ceux-ci, dans le cas d'un champ rf, sont parfaitement négligeables vis-à-vis des gradients appliqués [12, 13]. La deuxième propriété s'explique par l'insertion de la bobine de gradient dans un circuit accordé (« tuned ») et, comme pour les impulsions rf standards, on pourra admettre une forme rectangulaire quasi-parfaite.

Un des principaux inconvénients de la méthode employant les gradients de champ radiofréquence réside dans la (relative) faiblesse des gradients disponibles. Avec notre dispositif, nous parvenons en moyenne à des valeurs maximales de l'ordre d'une cinquantaine de Gauss par centimètre. La figure 4.5 représente la séquence utilisée pour effectuer les mesures de diffusion à l'aide de ce type de gradients [12].

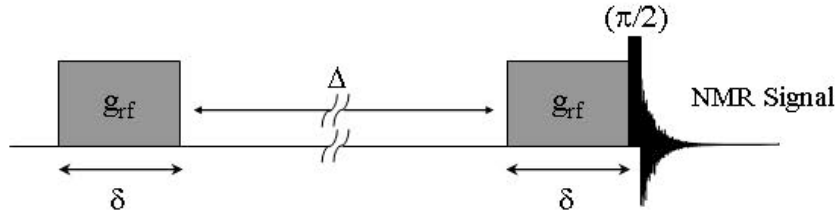


Figure 4.5. Séquence employant des impulsions de gradient de champ magnétique radiofréquence  $B_1$ . Cette séquence est strictement équivalente à la séquence STE\_BP de la figure 4.2.

Cette séquence est formellement équivalente aux séquences PGSTE ou STE\_BP dont nous avons parlé auparavant. En effet, il a été montré (figure 4.6) que l'effet d'une impulsion de gradient de champ statique de part et d'autre de laquelle sont appliquées deux impulsions à  $90^\circ$  (de phases opposées) peut être reproduit à l'aide d'une seule impulsion de champ radiofréquence.

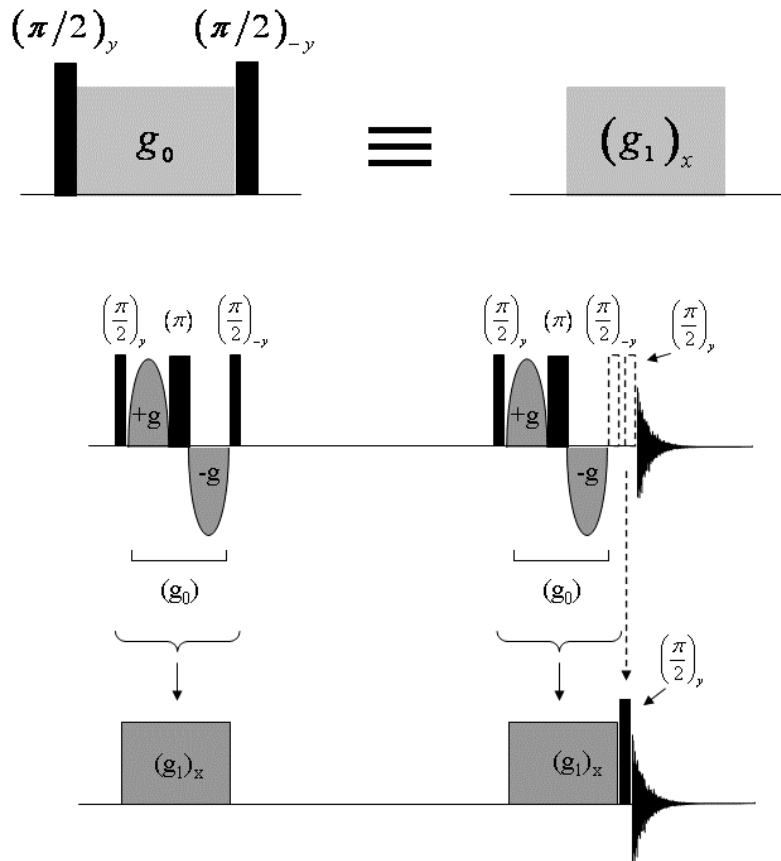


Figure 4.6. Equivalence formelle entre gradient  $B_0$  et  $B_1$  et entre les séquences des figures 4.3 et 4.5. En pointillés : deux impulsions sans utilité pratique mais qui démontrent l'analogie entre les deux procédures.

Le signal acquis à la fin de la séquence (figure 4.5) s'exprime de manière complète selon :



$$S = S_0 e^{\frac{-\Delta}{T_1}} e^{\frac{-2\delta}{T_{1,2}}} e^{-\gamma^2 \delta^2 g_1^2 \left( \Delta + \frac{2\delta}{3} \right) D} \quad (0.26)$$

avec  $S_0$  représentant le signal à l'équilibre,  $\Delta$  est la durée de l'intervalle d'évolution,  $\delta$  la longueur d'impulsion de gradient rf d'amplitude  $g_1$ ,  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce considérée (de rapport gyromagnétique  $\gamma$ ). Les paramètres de relaxation entrant en compte sont le temps de relaxation longitudinale  $T_1$  et le temps de relaxation sous l'effet d'une impulsion de champ radiofréquence, noté  $T_{1,2}$  (ou  $T_{2\rho}$  ou encore  $T_s$ , cf chapitre 3), tel que :

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \quad (0.27)$$

La première fonction exponentielle traduit les effets de la relaxation pendant l'intervalle de diffusion, la relaxation pendant les impulsions de gradients étant décrite par la deuxième exponentielle. Cette partie du signal compose la fonction  $f$  intervenant dans l'équation (0.23). La partie « diffusion », symbolisée par la fonction  $h$  dans (0.23), est concentrée dans l'argument de la troisième fonction exponentielle. En fait, cet argument est une somme de deux contributions diffusives. La première, d'expression littérale  $-\gamma^2 \delta^2 g_1^2 \Delta D$ , rend compte de la décroissance par diffusion pendant l'intervalle d'évolution  $\Delta$ . La seconde, donnée par  $-\frac{2\gamma^2 \delta^3 g_1^2 D}{3}$ , montre la manière dont agit la diffusion lors de l'application d'une impulsion de gradient. Lorsque le système est tel que  $T_1 \gg T_2$  et si les durées d'impulsions de gradient  $\delta$  sont suffisamment courtes devant  $\Delta$ , l'expression (0.26) peut se simplifier en :

$$S = S_0 e^{\frac{-\Delta}{T_1}} e^{\frac{-\delta}{T_2}} e^{-\gamma^2 \delta^2 g_1^2 \Delta D} \quad (0.28)$$

On note que, par rapport à la méthode employant des gradients  $B_0$ , l'atténuation du signal due à la relaxation transversale est moins importante ( $e^{\frac{-\delta}{T_2}}$  au lieu de  $e^{\frac{-2\delta}{T_2}}$ ). n outre, cette atténuation ne concerne que l'intervalle  $\delta$  et non pas tous les délais additionnels inhérents à la méthode par gradients de champ statique. Enfin, et nous nous devons d'insister sur ce point, la

séquence par gradient de champ radiofréquence est beaucoup plus simple que son homologue et par conséquent est moins sujette à d'éventuels artefacts instrumentaux et expérimentaux.

Un autre point intéressant concerne l'effet indésirable des courants de convection qui apparaissent généralement selon la direction  $z$  (direction des gradients de température et en même temps, pour la plupart des spectromètres, direction des gradients de champ statique). Ces courants de convection sont de nature à fausser complètement les résultats puisqu'il s'agit également de mouvements de translation. Les gradients  $B_1$  s'appliquent selon une direction horizontale, et par conséquent les valeurs obtenues par cette technique ne dépendent pas des courants de convection. Il s'agit bien sûr d'un avantage supplémentaire de ce type de gradients. Il faut noter que, pour les gradients  $B_0$ , il existe des procédures de compensation mais qui, évidemment, compliquent encore un peu plus la séquence d'impulsions [14].

Ainsi que le laisse apparaître la figure 4.5 et l'équation ci-dessus, on peut, en théorie, faire varier trois paramètres expérimentaux que sont  $\Delta$ ,  $\delta$  et  $g_I$ . Nous allons voir maintenant quelles sont les différences essentielles entre ces différents modes d'utilisation de la séquence.

#### **4.1.2.1. Mesures par incrément de l'amplitude du gradient employé**

Il s'agit là de la méthode la plus intéressante. En effet, au regard de l'expression (0.26), on constate qu'une série d'expériences menées par incrément de l'amplitude du gradient permet de travailler selon les mêmes facteurs d'atténuation par relaxation. On peut par conséquent effectuer les mesures sans connaissance au préalable des paramètres de relaxation ; il suffit pour cela de choisir des valeurs de gradient suffisamment élevées afin de diminuer d'autant l'intervalle  $\Delta$  et la durée des impulsions pour que la perte de signal par relaxation soit significativement négligeable devant la décroissance induite par le phénomène de diffusion.

Le problème de cette méthodologie réside dans l'accès à des valeurs élevées de gradients. Il faut savoir qu'aujourd'hui, les meilleures sondes équipées de gradients  $B_I$  ne délivrent qu'une amplitude de l'ordre d'une cinquantaine de gauss par centimètres ; cela s'avère malheureusement insuffisant pour la majorité des milieux poreux car on ne commence à observer une décroissance du signal qu'à partir d'une quarantaine de gauss par centimètre, ce qui ne laisse qu'une plage de variation de  $10 \text{ G.cm}^{-1}$ .

#### **4.1.2.2. Mesures par incrément de la durée d'application $\delta$ du gradient**

Cette pratique suppose la connaissance du temps de relaxation transversale, voire du temps de relaxation longitudinale pour le cas où  $T_1$  et  $T_2$  seraient du même ordre de grandeur (voir l'expression du temps de relaxation  $T_{12}$  qui agit pendant les impulsions de gradient). En tout état de cause, il apparaît que, pour les systèmes qui nous intéressent ici, la relaxation transversale (spin-spin) est beaucoup plus rapide que la relaxation longitudinale (spin-réseau), et en utilisant une amplitude de gradient élevée on parvient à des conditions expérimentales telles que (0.28) soit vérifiée. Dans la mesure où la décroissance due à la diffusion est gouvernée par l'exponentielle de la durée d'impulsion de gradient prise au carré, l'intervalle de travail en est d'autant réduit. Néanmoins, il faut noter que de trop faibles valeurs de  $\delta$  ne permettent pas de défocaliser complètement l'aimantation.

#### **4.1.2.3. Mesures par variation de l'intervalle de diffusion $\Delta$**

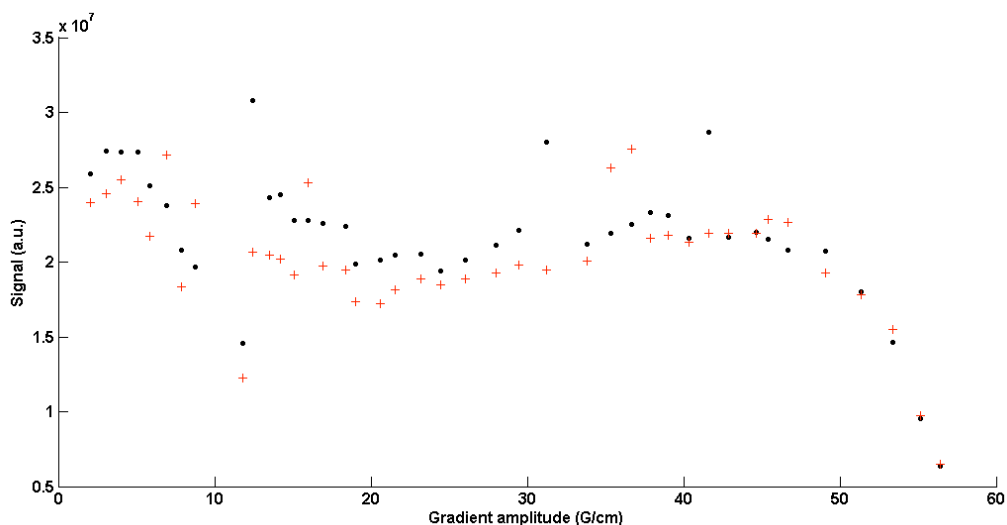
Il s'agit là de la dernière façon d'effectuer des mesures par cette séquence. On ne l'utilise, en général, qu'en dernier recours. En effet, autant les valeurs de  $\delta$  sont habituellement très inférieures aux temps de relaxation transversale (ce qui permet de négliger les effets de la relaxation pendant les impulsions), autant les valeurs des intervalles de diffusion  $\Delta$  sont en général assez proches des temps de relaxation longitudinale. Cela a pour conséquence une décroissance du signal due à la relaxation longitudinale non négligeable devant celle induite par diffusion car ces deux contributions sont toutes deux en facteur de  $\Delta$ .

$$S \propto e^{-\left(\gamma^2 \delta^2 g_r^2 D + \frac{1}{T_1}\right) \Delta} \quad (0.29)$$

Par ailleurs, cette simple dépendance en  $\Delta$  de l'argument de l'exponentielle nous conduira à devoir utiliser une plage de variation très grande, nous exposant ainsi d'autant plus aux problèmes de décroissance par relaxation.

### **4.2. Résultats expérimentaux et conclusion partielle sur les mesures de diffusion dans les argiles considérées**

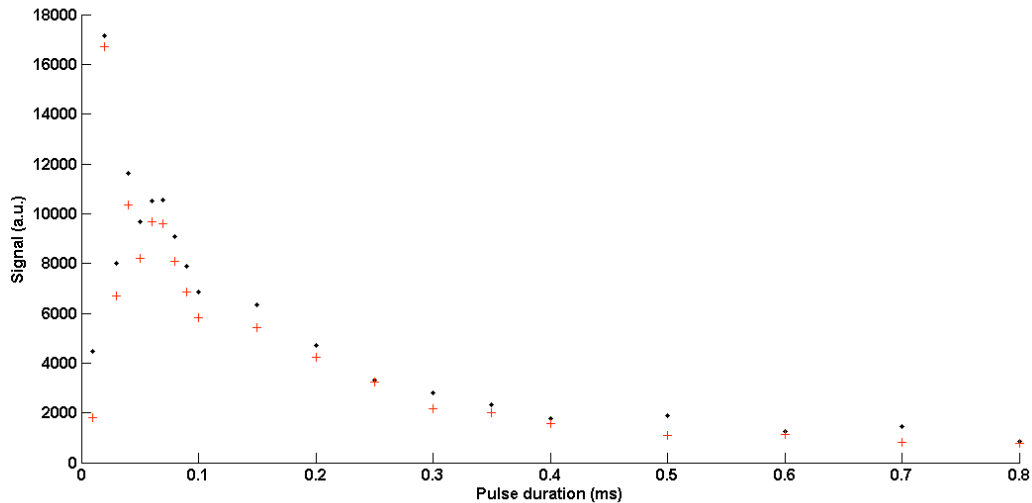
Nous avons essayé d'effectuer les mesures de diffusion translationnelle  $^1\text{H}$  sur l'échantillon d'hectorite MMA deutérée par le biais des trois méthodes exposées ci-dessus.



**Figure 4.7.** Courbe de diffusion obtenue par incrément de l'amplitude du gradient ( $2\text{G.cm}^{-1}$  à  $56\text{G.cm}^{-1}$ ). Les deux courbes (noir et rouge) correspondent à deux expériences menées respectivement pour  $\delta=0.4\text{ ms}$  et  $\Delta=150\text{ ms}$  (noir) et  $\delta=0.8\text{ ms}$  et  $\Delta=250\text{ ms}$  (rouge). On montre de cette manière que les gradients disponibles ne sont pas suffisants pour permettre une défocalisation complète de l'aimantation avant  $45\text{G.cm}^{-1}$ .

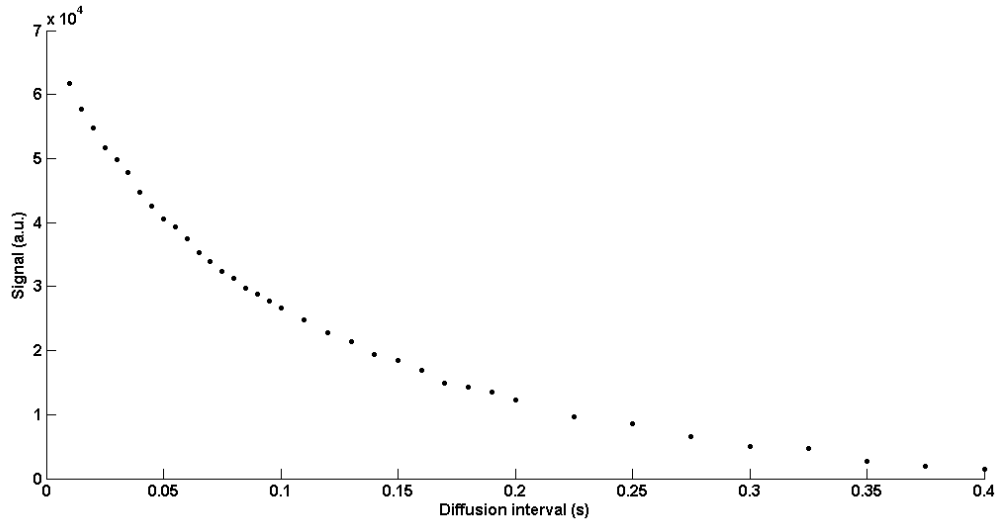
Sur la figure 4.7 on a représenté le résultat de l'expérience par incrément d'amplitude de gradient. L'allure attendue relève, en principe, d'une forme gaussienne alors que les données font ici plutôt penser à un comportement oscillant convolué avec une fonction de type gaussienne. Le graphique superpose deux expériences menées pour des couples  $(\delta, \Delta)$  différents et pour une plage de gradient s'étendant de  $2\text{G.cm}^{-1}$  à  $56\text{G.cm}^{-1}$ . On remarque que les deux courbes sont très similaires, ce qui tendrait à montrer qu'on est là en présence d'un problème d'amplitude de gradient disponible insuffisante. Cela a pour conséquence une défocalisation incomplète de l'aimantation du système, conduisant de fait à l'apparition du comportement oscillant identique au marquage spatial d'une expérience d'imagerie. Cette justification est d'autant plus acceptable que pour des valeurs de gradient supérieures à  $45\text{G.cm}^{-1}$ , la décroissance gaussienne « théorique » semble faire son apparition.

Nous avons montré auparavant que c'est le couple  $(\delta, g_r)$  qui détermine la qualité de la défocalisation. Il faut savoir que nous nous sommes arrêtés à une valeur de  $0.8\text{ ms}$  pour la durée d'application des impulsions de gradient à cause de limitations techniques. Pour obtenir  $56\text{G.cm}^{-1}$ , il nous a fallu employer de fortes puissances (entre  $250\text{W}$  et  $300\text{W}$ ) conduisant, pour des temps d'application trop longs, à une surchauffe de la spire générant le gradient donc à une dégradation de ses caractéristiques électriques.



**Figure 4.8. Courbe de diffusion obtenue par incrément de la durée d'application du gradient (0.01ms à 0.8ms). Les deux courbes (noir et rouge) correspondent à deux expériences menées respectivement pour  $g_1=56 \text{ G.cm}^{-1}$  et  $\Delta=150 \text{ ms}$  (noir) et  $g_1=56 \text{ G.cm}^{-1}$  et  $\Delta=250 \text{ ms}$  (rouge). On montre de cette manière que les gradients disponibles ne sont pas suffisants pour permettre une défocalisation complète de l'aimantation avec les durées d'impulsions utilisables.**

Nous nous sommes par conséquent tournés vers l'alternative faisant appel à l'incrément de la durée d'impulsion de gradient (figure 4.8). Les résultats que nous avons obtenus par ce biais sont inexploitable. En effet, toujours pour une raison de défocalisation incomplète pour les faibles valeurs de la durée d'impulsion, un comportement oscillatoire se superpose à la décroissance gaussienne. De fait, même à différentes valeurs de l'intervalle de diffusion, on peut raisonnablement conclure que cette méthodologie n'est pas adaptée à notre problème. Il ne nous reste plus qu'à tenter la procédure par incrément de l'intervalle de diffusion, ce qui est exposé ci-après.



**Figure 4.9.** Courbe de diffusion obtenue par incrément de l'intervalle de diffusion  $\Delta$  (0.01s à 0.4s). L'expérience est menée pour  $g_1=56 \text{ G.cm}^{-1}$  et  $\delta=0.8 \text{ ms}$ . On observe, comme prédit par la théorie, une décroissance de type exponentielle.

En fixant le couple  $(g_1, \delta)$  aux valeurs maximales que nous puissions utiliser, la variation du temps d'évolution (figure 4.9) permet d'accéder à une courbe de diffusion d'allure exponentielle décroissante ainsi que nous pouvions l'espérer. La reproductibilité de cette expérience nous a confortés dans l'idée que cela n'était pas le fait du hasard. La forme fonctionnelle à utiliser pour l'exploitation est ainsi :

$$S = Ke^{\frac{-\Delta}{T_1}} e^{-\gamma^2 \delta^2 g_1^2 \Delta D} \quad (0.30)$$

Nous n'avons a priori aucune idée de la valeur du temps de relaxation longitudinale par rapport aux valeurs de  $\Delta$  que nous avons employées. Cela implique par conséquent que nous cherchions à mesurer ce paramètre dynamique pour être en mesure de déterminer les coefficients de diffusion. En effet, tout porte à croire que nous aurons à déterminer plusieurs coefficients de diffusion car nous avons mis en évidence l'existence de (au moins) deux espèces de  $^1\text{H}$  (cf chap. 2 et 3) au sein de cette argile. Il nous faudra ainsi déterminer deux paramètres de relaxation pour pouvoir exploiter correctement les données de la figure 4.9.

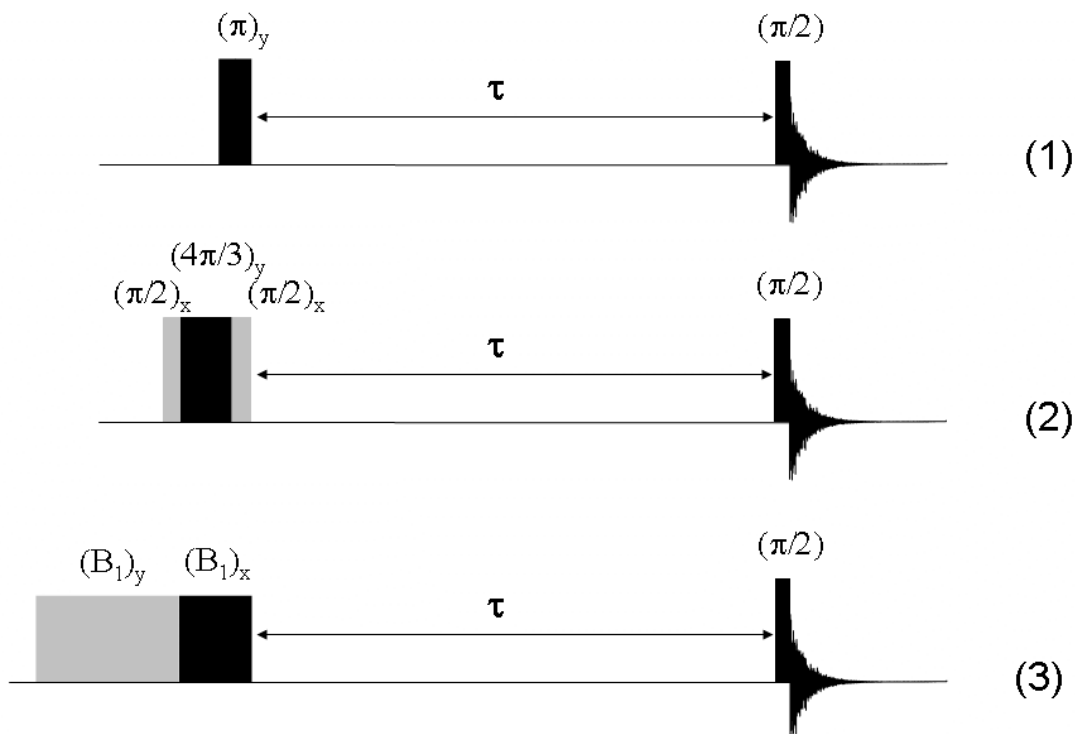
### **4.3. Essai de détermination des paramètres de relaxation $T_1$ , $T_2$ et $T_{1\rho}$**

Nous présentons dans cette section nos travaux concernant les mesures de relaxation dans l'échantillon d'hectorite MMA. Nous nous intéressons à la relaxation longitudinale  $T_1$  dont nous avons besoin pour exploiter nos mesures de diffusion, mais nous en profitons

également pour exposer les tentatives de mesures du temps de relaxation transversale  $T_2$  et sous l'action d'un « spin-lock »  $T_{1\rho}$ . Ces tentatives ont été menées dans le but de vérifier la cohérence des valeurs de  $T_d$  déterminées lors de nos expériences de nutation (cf chapitre 3). Pour mémoire, ces valeurs, assimilables théoriquement à  $2T_2$  en première approximation, étaient inférieures à la milliseconde.

### 4.3.1. Mesure du temps de relaxation longitudinale $T_1$ [15]

Pour ce faire, nous avons déployé tout l'arsenal RMN disponible, ce qui est représenté sur la figure 4.10.



**Figure 4.10. Représentation des différentes séquences existantes pour la mesure du temps de relaxation longitudinale. (1) : séquence d'inversion-récupération standard. (2) : séquence d'inversion-récupération avec une impulsion d'inversion composite. (3) : séquence de saturation récupération.**

Nous avons à notre disposition deux méthodes de mesure. La première (figure 4.10 (1) et (2)) consiste en l'inversion de l'aimantation qui est initialement suivant l'axe  $z$ . A la fin de la première impulsion à  $180^\circ$  (ou du premier bloc d'impulsions), celle-ci se trouve suivant  $-z$ . Durant le temps d'évolution  $\tau$ , l'aimantation peut se reconstruire suivant l'axe  $z$ . Une impulsion à  $90^\circ$  permet de procéder à la mesure du signal inversé auquel est soustrait le signal reconstruit durant  $\tau$ . Pour une seule composante, l'expression du signal obtenu peut s'écrire :

$$S(\tau) = S_0 \left( 1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right) \quad (0.31)$$

La courbe associée prend ainsi des valeurs comprises entre  $-S_0$  et  $S_0$ . Cette expression est valable pour les deux premières séquences de la figure 4.10. La différence entre ces deux séquences réside dans la qualité de l'impulsion d'inversion. En effet, pour une impulsion d'inversion parfaite on obtient l'expression (0.31). Si cette impulsion n'est pas parfaite (comme c'est souvent le cas en pratique), on doit écrire (0.31) sous la forme :

$$S(\tau) = S_0 \left( 1 - ke^{-\frac{\tau}{T_1}} \right) \quad (0.32)$$

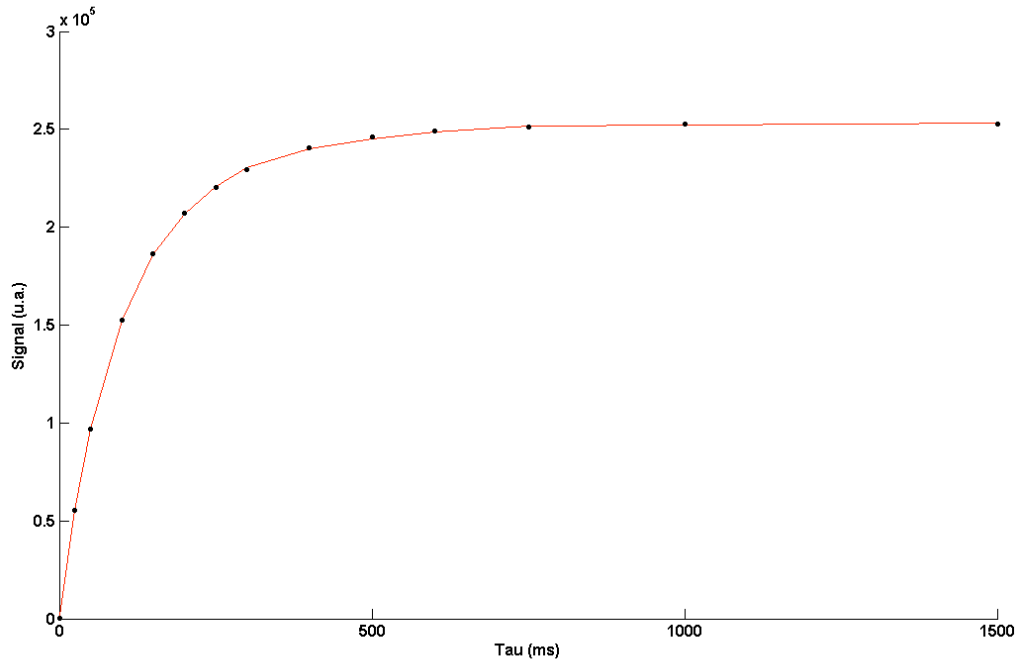
Avec  $k \leq 2$ . Ce paramètre fera alors l'objet d'un ajustement, à l'instar de  $S_0$  et  $T_1$ . Il a été montré qu'une inversion presque parfaite peut être obtenue en employant une impulsion composite en lieu et place d'une simple impulsion à  $180^\circ$ . De cette manière, le coefficient  $k$  sera proche de 2. Néanmoins, après avoir utilisé la séquence de la fig. 4.10(2) pour accéder aux valeurs des paramètres de relaxation, nous nous sommes heurtés à un problème d'ajustement de ces courbes. Même en fixant les proportions (*cf* chapitre 3) des deux espèces, les résultats obtenus sont restés complètement fantaisistes. Cela nous a conduits à penser que le milieu devait être suffisamment hétérogène pour que les impulsions d'inversion (même composites) ne soient pas de bonne qualité. Cet échec tient sans doute également à la largeur des signaux, celle-ci pouvant être responsable d'effets « d'offset » importants.

Pour remédier à ce problème, nous avons choisi d'opter pour une méthode dite de « saturation-récupération ». Cette dernière se fonde sur l'annulation complète de l'aimantation macroscopique à l'aide de deux impulsions de champ radiofréquence de moyenne puissance et relativement longues (typiquement quelques millisecondes). Au sortir de cette période dite de saturation, on laisse le système évoluer pendant un temps  $\tau$  au cours duquel l'aimantation se reconstruit suivant l'axe  $z$ . Une impulsion à  $90^\circ$  permet le basculement dans le plan de mesure avant acquisition. On évite ainsi tout problème relatif à la qualité de l'inversion. Le signal acquis prend la forme :

$$S(\tau) = S_0 \left( 1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right) \quad (0.33)$$



Outre la question de l'inversion, la différence entre la première méthode et celle-ci concerne les variations de  $S(\tau)$ . Là où auparavant la variation se faisait entre  $-S_0$  et  $S_0$ , elle se fait ici entre 0 et  $S_0$ . La courbe obtenue est représentée sur la figure 4.11.



**Figure 4.11. Courbe de relaxation longitudinale obtenue par saturation récupération. Points noirs : données expérimentales. Courbe rouge : courbe ajustée.**

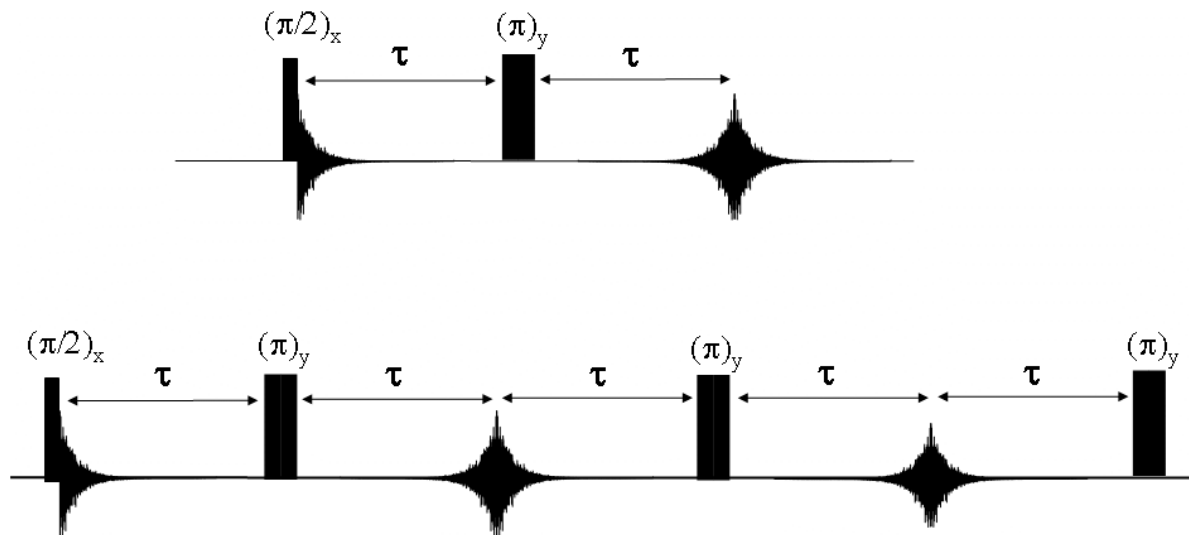
Moyennant la connaissance des proportions relatives des espèces en présence, on accède à deux temps de relaxation « acceptables » que sont  $T_1^{(1)}=210$  ms (pour l'espèce comptant pour 30% du signal) et  $T_1^{(2)}=130$  ms (pour celle comptant pour 70%). Ce sont ces valeurs, combinées aux proportions, que nous utiliserons pour ajuster la courbe de diffusion présentée précédemment.

#### **4.3.2. Mesure du temps de relaxation transversale $T_2$ [15]**

Au chapitre précédent, nous avons présenté les résultats des ajustements effectués sur les expériences de nutation. Parmi les grandeurs que nous avons cherchées à déterminer, on trouve la fréquence de nutation effective (notée  $\omega_1^{eff}$ ) dont on rappelle l'expression :

$$\omega_1^{eff} = \omega_1 \sqrt{1 - \frac{1}{\omega_1^2 T_d^2}} \quad (0.34)$$

Ainsi que nous l'avons vu, cette relation montre un lien entre  $\omega_1^{eff}$  et les paramètres de relaxation. Les valeurs de  $T_d$  auxquelles nous sommes parvenus (cf chapitre 3) sont systématiquement inférieures à la milliseconde, et ce quelle que soit l'échantillon considéré. Eu égard à la relation liant  $T_d$  à  $T_1$  et  $T_2$  et compte tenu des temps de relaxation longitudinale que nous avons déterminées ci-dessus, on montre de manière triviale que  $T_d$  est assimilable à  $2T_2$ , d'où un temps de relaxation transversale lui-aussi également inférieur à la milliseconde. Ce dernier point paraît somme toute surprenant. Il est vrai que les milieux poreux sont caractérisés, entre autres, par des vitesses de relaxation très grandes mais l'ordre de grandeur obtenu ici nous a semblé quelque peu excessif. C'est la raison pour laquelle nous avons cherché à mesurer directement la relaxation transversale des différentes espèces du milieu. L'échantillon considéré est toujours l'hectorite MMA.



**Figure 4.12. Représentation des différentes séquences existantes pour la mesure du temps de relaxation transversale. Haut : séquence d'écho de Hahn. Bas : séquence CPMG utilisant un train d'impulsions.**

La figure 4.12 illustre les deux séquences d'impulsions mises en œuvre pour la mesure. Les premières tentatives furent celles employant la séquence dite de Hahn (fig. 4.12, haut). Il s'agit de la méthode la plus simple et elle donne, en général, d'assez bons résultats. Une impulsion à  $90^\circ$  permet tout d'abord de basculer l'aimantation nucléaire (initialement à l'équilibre thermodynamique) dans le plan transversal au champ  $\overline{B}_0$  avant de la laisser évoluer pendant un temps  $\tau$  sous l'effet de la précession. Le champ magnétique statique n'étant jamais parfaitement homogène sur tout l'échantillon, une impulsion à  $180^\circ$  conservant l'aimantation dans le plan  $(xy)$  permet de refocaliser les déphasages ainsi induits et conduit à la formation d'un écho. Ce dernier se forme au bout d'un temps  $\tau$  après l'impulsion d'inversion. C'est à ce moment que le récepteur est ouvert pour acquérir le signal. La

répétition de la mesure pour différentes périodes d'évolution permet d'obtenir la courbe de la figure 4.13 dont la forme suit, pour une composante unique, l'équation :

$$S(2\tau) = S_0 e^{\frac{-2\tau}{T_2}} \quad (0.35)$$

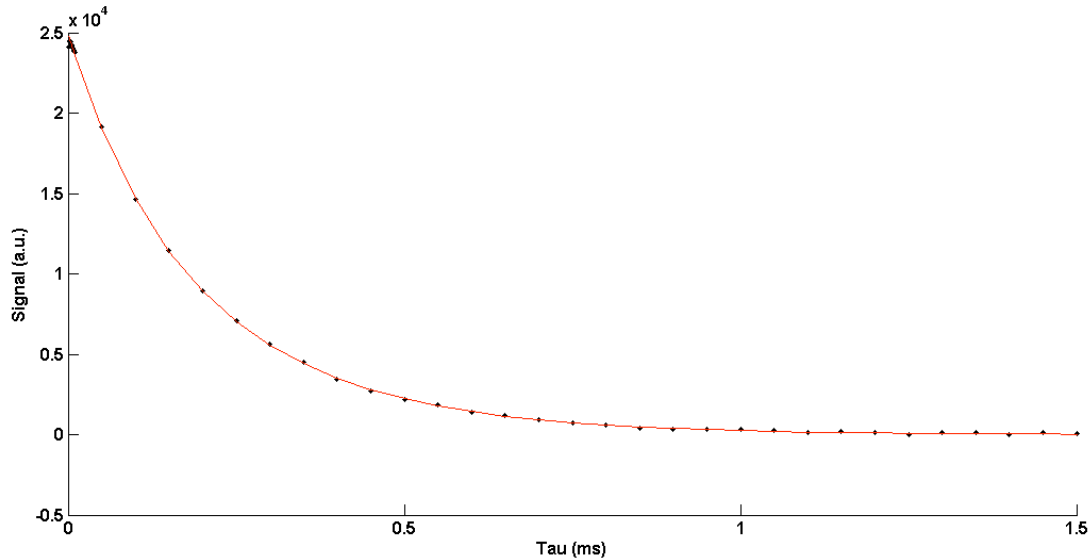
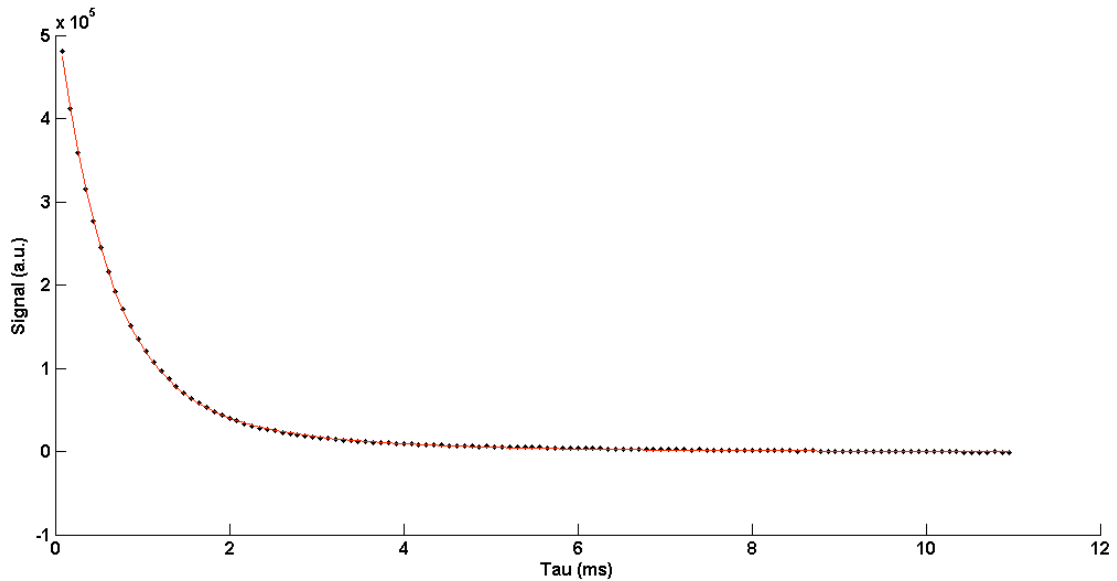


Figure 4.13. Courbe de relaxation transversale obtenue par écho de Hahn. En noir sont représentés les points expérimentaux et en rouge la courbe ajustée.

L'ajustement de cette décroissance à l'aide d'un modèle à deux composantes dont on fixe les proportions à l'aide des résultats obtenus par nutation conduit à deux valeurs de  $T_2$ , l'une de 0.25 ms et l'autre de 0.47 ms pour, respectivement, la composante comptant pour 30% et 70% du signal. Compte tenu de l'incertitude de nos expériences de nutation et du fait qu'il existe très certainement, pour une espèce donnée, une distribution des temps de relaxation au sein de l'échantillon. On note que l'ordre de grandeur est toujours inférieur à la milliseconde sans que nous puissions aller plus loin dans la comparaison. Pour autant, nous avons cherché à vérifier ces valeurs à l'aide de la séquence CPMG (du nom de leurs inventeurs : Carr – Purcell – Meiboom –Gill ; figure 4.12, bas). Celle-ci consiste en la répétition de plusieurs échos de Hahn. Cette juxtaposition, associée à un cyclage de phase adéquat, permet de compenser les imperfections des différentes impulsions à  $180^\circ$  et des effets de la diffusion translationnelle. Elle conduit, en principe, à des résultats plus fiables que dans le cas d'un simple écho de Hahn. Le résultat fait l'objet de la figure 4.14. Au  $n$ -ième écho, l'amplitude du signal relève de :

$$S(2\tau) = S_0 e^{\frac{-2n\tau}{T_2}} \quad (0.36)$$



**Figure 4.14.** Courbe de relaxation transversale obtenue par le train d'impulsions CPMG. En noir sont représentés les points expérimentaux et en rouge la courbe ajustée.

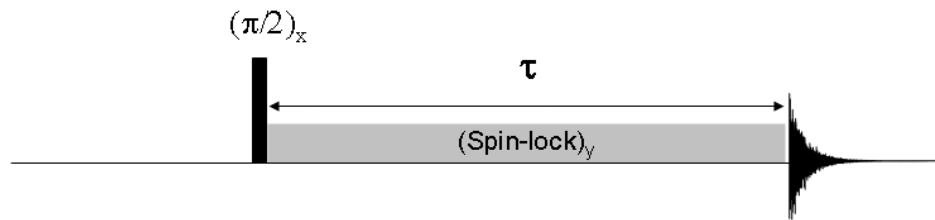
La procédure d'ajustement a été menée comme dans le cas de la séquence de Hahn. On détermine ainsi deux temps de relaxation transversale,  $T_2^{(1)}=0.14$  ms et  $T_2^{(2)}=0.19$  ms. La conclusion reste par conséquent la même, à savoir que la relaxation transversale semble être extrêmement rapide et ces deux valeurs restent cohérentes avec celles de  $T_d$ .

Nous venons donc de voir que, quelle que soit la méthode employée, les résultats sont du même ordre de grandeur, donc à peu près cohérents. Une première validation peut néanmoins être faite à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic qui est liée à ce qui est une valeur plancher pour le temps de relaxation transversale, notée alors  $T_2^*$ . Attendu que, dans notre cas, cette largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 1500Hz, il vient (en vertu des propriétés de la fonction de Lorentz)  $T_2^*=0,21$  ms. L'accord entre les expériences de nutation, de relaxation et l'estimation sur un spectre conventionnel est raisonnable, ce qui tendrait à prouver que pour le pic le moins large (*cf* chapitre 2), il n'y a pas d'autre cause d'élargissement que  $T_2$ . Il resterait cependant à déterminer les mécanismes de relaxation transversale (restriction de mouvements ? présence d'impuretés paramagnétiques résiduelles ? etc...).

L'ultime vérification de ces valeurs tient à l'exploitation d'expériences de relaxation en condition de « spin-lock » dont il est question au paragraphe suivant.

### 4.3.3. Mesure du temps de relaxation transversale $T_{1\rho}$ sous l'action d'un spin-lock [15]

Il a été montré que le temps de relaxation transversale sous l'action de la précession ( $T_2$ ) est assimilable au temps de relaxation transversale en condition de « spin-lock » ( $T_{1\rho}$ ) si l'on a affaire à des liquides usuels.

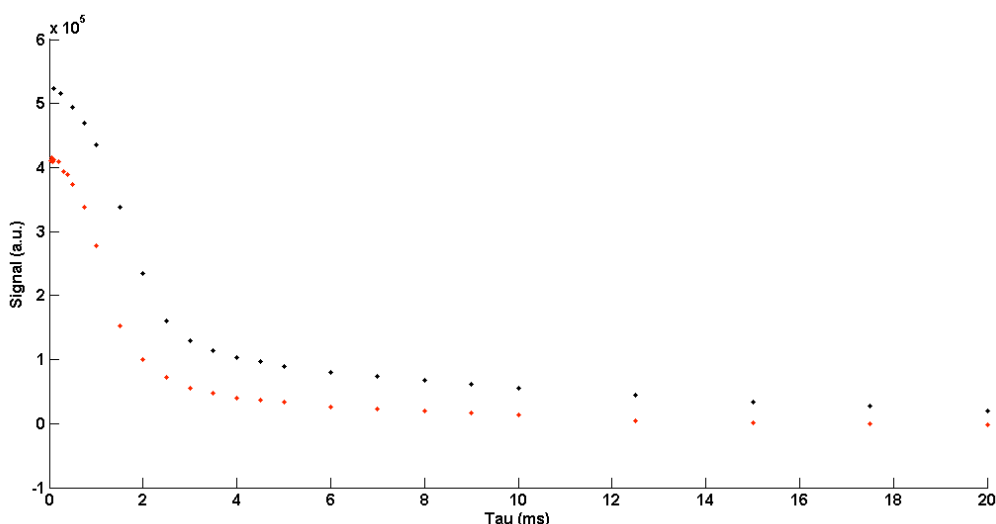


**Figure 4.15. Séquence pour la mesure de la relaxation en condition de « spin-lock » sous l'action du champ radiofréquence  $B_1$ .**

Afin de vérifier le faisceau de résultats convergents vers des valeurs de relaxation transversale étonnamment faibles, l'hectorite MMA dont il est question depuis le début de ce chapitre a été soumise à la séquence de la figure 4.15. Une impulsion à  $90^\circ$  bascule tout d'abord l'aimantation selon un des axes du repère mobile (ici l'impulsion est appliquée selon l'axe x, ce qui implique que l'aimantation sera basculé selon l'axe y). Ensuite, une impulsion de champ magnétique radiofréquence est appliquée selon l'axe où est localisée l'aimantation nucléaire. Le champ  $\overline{B}_1$  et l'aimantation sont par conséquent colinéaires, ce qui implique le « verrouillage » (d'où l'expression de « spin-lock ») de l'aimantation selon cet axe, ici l'axe y. A la fin de cette période de verrouillage, le récepteur est ouvert par enregistrer le signal. L'évolution du signal en fonction de la durée de spin-lock  $t_{sl}$  relève de :

$$S(t_{sl}) = S_0 e^{\frac{-t_{sl}}{T_{1\rho}}} \quad (0.37)$$

Nous avons faits plusieurs tentatives de mesure avec différentes valeurs de champ  $B_1$ . En effet, des travaux antérieurs ont permis de déterminer une évolution de  $T_{1\rho}$  avec l'amplitude du champ, à l'instar de l'évolution des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  avec l'amplitude du champ statique  $B_0$ . Deux des courbes expérimentales issues de ces tentatives sont présentées ci-après (figure 4.16).



**Figure 4.16. Représentation de deux courbes de relaxation en condition de « spin-lock ». La courbe noire correspond à  $\gamma B_1/2\pi = 113$  kHz et la rouge à  $\gamma B_1/2\pi = 75$  kHz.**

Les deux courbes sont réalisées pour deux champs radiofréquences différents, l'un d'amplitude 113 kHz (points noirs) et l'autre 75 kHz (points rouges). L'allure de ces courbes n'est absolument pas celle attendue. Là où un caractère bi-exponentiel devrait être prédominant, on observe en lieu et place une forme apparentée à une fonction gaussienne. En fait, pour aller plus loin dans l'analyse, on peut affirmer qu'il existe une dispersion des vitesses de relaxation dans le repère tournant. Malheureusement, nous ne pouvons pas extraire de valeurs pour ces constantes. L'ajustement selon un modèle gaussien est toujours possible (bi-gaussien en fait), mais ne sert à rien en ce sens que, lorsqu'un écart-type aurait été déterminé, nous ne serions pas en mesure de séparer la contribution provenant de la relaxation de celle purement dispersive. Cette dernière provient très certainement d'une distribution du champ radiofréquence au sein de l'échantillon.

#### **4.4. Intérêt des expériences de nutation**

##### **4.4.1. Détermination univoque des paramètres de relaxation**

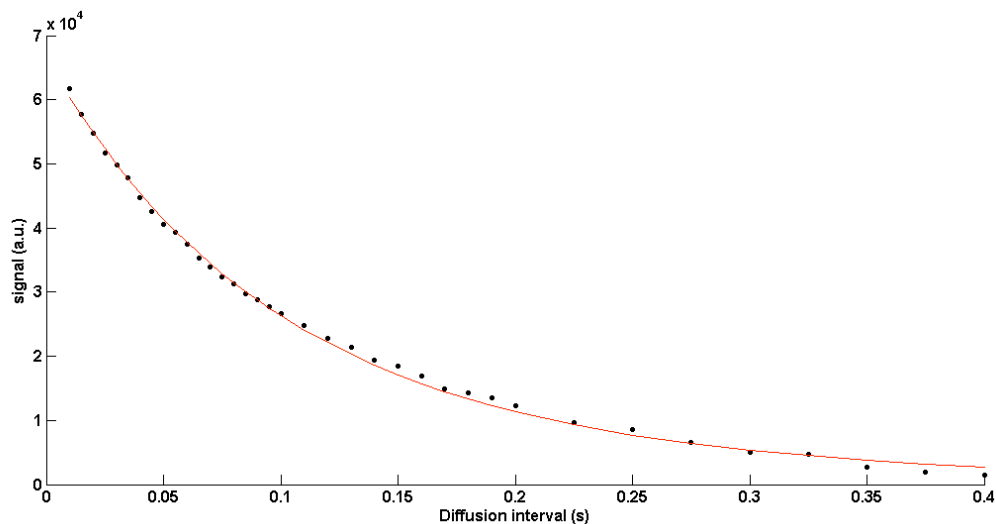
Nous venons de voir quelles ont pu être les difficultés auxquelles nous nous sommes heurtés lorsque nous nous sommes intéressés aux paramètres dynamiques des molécules d'eau dans les argiles. Si l'on excepte le cas de la relaxation dans le repère tournant, nous avons dû systématiquement faire en sorte que nos ajustements convergent vers une solution unique. En effet, avant de fixer le nombre et les proportions respectives des espèces afin de

réduire le nombre de paramètres inconnus à déterminer, nous avons essayé d'effectuer des ajustements « bruts ». Il va de soi que, surtout dans le cas d'une somme de fonctions exponentielles, l'algorithme nous a retourné plusieurs ensembles de paramètres physiquement acceptables, sans que nous puissions en choisir un plutôt qu'un autre.

Les expériences de nutation nous ont permis de lever le voile sur ces indéterminations. Comme nous l'avons suggéré, dès lors que le nombre de composantes et leur ratio furent pris en compte pour l'ajustement, il n'était plus question à chaque fois que d'un ensemble réduit de paramètres sans lien de quasi-dépendance entre eux, et ce quelles que soient les valeurs initiales utilisées par l'algorithme.

#### **4.4.2. Exploitation des mesures de diffusion**

Une fois les paramètres de relaxation connus, nous avons cherché à exploiter les mesures de diffusion que nous avons présentées au début de ce chapitre. Il en est ressorti, de prime abord, qu'il n'existait pas de solution unique pour l'ajustement dans ces conditions. Nous avons donc décidé d'ajuster les données en fixant le nombre de composantes et leurs proportions, ce qui a mené au résultat de la figure 4.17.



**Figure 4.17. Ajustement de la courbe de diffusion obtenue par incrément de  $\Delta$ . Cette courbe présente un caractère bi-exponentiel avec un premier coefficient de diffusion de  $1,22 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et un second de  $0,53 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .**

Cette courbe de diffusion présente un caractère bi-exponentiel dont la décroissance est gouvernée, pour la partie relative à la diffusion, par deux coefficients dont les valeurs sont  $1,22 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $0,53 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . La première de ces deux constantes correspond à la

composante minoritaire (30% du signal, cf chapitre 2) alors que l'autre correspond à la composante majoritaire (70%, cf chapitre 2).

#### **4.5. Conclusion du chapitre 4**

Cette partie du travail représente en quelque sorte la phase « applicative » de ce que nous avons exposé au chapitre précédent. Nous venons de montrer que les expériences de nutation ouvrent la porte, au-delà de la simple accession au nombre de composantes et à leur ratio, à la détermination de caractéristiques fondamentales du système de manière indirecte.

Nous pouvons maintenant discuter des valeurs des grandeurs que nous venons d'établir. Dans le cas de l'hectorite MMA, nous avons résumé les résultats dans le tableau 4.1 ci-après.

	Proportion	$T_1$ (ms)	$T_2$ (ms)	$D$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Espèce 1	30 %	210	<1	1,22.10 <sup>-5</sup>
Espèce 2	70 %	130	<1	0,53.10 <sup>-5</sup>

**Tableau 4.1. Récapitulatif des résultats expérimentaux relatifs à l'hectorite MMA.**

Ainsi que nous l'avions pressenti, l'espèce 1 correspond à l'eau la plus libre. En effet, celle-ci possède un plus grand nombre de degré de liberté ayant pour conséquence un coefficient d'autodiffusion translationnelle plus élevé que dans le cas de l'eau liée (espèce 2, comptant pour 70%) qui, du fait de ses interactions plus fortes avec la surface de l'argile, possède un coefficient plus petit. Cela est corroboré par les valeurs des temps de relaxation pour lesquels on note que l'espèce la plus liée est celle qui relaxe le plus vite. Tout cet ensemble de données paraît cohérent.

Les coefficients de diffusion que nous avons établis sont, somme toute, relativement proches de celui de l'eau dite « bulk ». Cette dernière est caractérisée, à 25°C, par une valeur de coefficient de diffusion de 2,3.10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Les deux types d'eau identifiés dans l'argile MMA diffusent respectivement à 1,22.10<sup>-5</sup> et 0,53.10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> pour l'espèce libre et l'espèce liée, ce qui est du même ordre de grandeur que pour d'autres argiles de la même famille. La diminution est seulement d'un facteur 4 par rapport à l'eau pure, ce qui est beaucoup moins que ce que nous attendions. En effet, les interactions de surface ne semblent pas entraver plus que cela la mobilité translationnelle.



En revanche, les valeurs des temps de relaxation indiquent clairement une gêne considérable à la réorientation des molécules d'eau [16]. Il est bien connu que les temps de relaxation, que ce soit  $T_1$  ou  $T_2$ , dépendent principalement de la rotation des molécules (interactions dipolaires intramoléculaires, par exemple entre les deux protons de l'eau) et peu de la translation (interactions dipolaires intermoléculaires, par exemple entre un proton d'une molécule d'eau et un autre proton du milieu). Alors que le temps de relaxation longitudinale des protons de l'eau pure est de l'ordre de 2,5 secondes, on en est ici à 210 ms et 130 ms, ce qui traduit un abaissement considérable de la mobilité rotationnelle des molécules d'eau, aussi bien pour l'eau dite « libre » que pour l'eau dite « liée ». Il ne faudrait pas étendre complètement ce raisonnement à  $T_2$  qui peut comporter une contribution due à l'échange chimique.

En conclusion, la rotation des molécules d'eau dans l'argile étudiée est fortement ralentie (i) d'un facteur 10 entre l'eau pure et celle « libre » et (ii) d'un facteur 15 entre l'eau pure et celle « liée ». En revanche, la translation des molécules d'eau dans ce milieu se fait presque aussi facilement que pour celles relevant de l'eau pure.

## Références bibliographiques du chapitre 4

- [1] (a) Price W.S., *Pulsed field gradient Nuclear Magnetic Resonance as a tool for studying translational diffusion : Part I. Basic Theory*, Concepts in Magnetic Resonance (1997), 9, 297  
(b) Price W.S., *Pulsed field gradient Nuclear Magnetic Resonance as a tool for studying translational diffusion : Part II. Experimental Aspects*, Concepts in Magnetic Resonance (1998), 10, 197
- [2] Leclerc S., Trausch G., Escanye J.-M., Canet D., *NMR measurement of self-diffusion coefficients by slice selection*, Journal of Chemical Physics (2004), 121(1), 405-408
- [3] Canet D., Brondeau J., Mischler E., Humbert F., *Solvent Suppression by use of a DANTE train of  $B_1$  gradient pulses*, Journal of Magnetic Resonance (1993), A105, 239-244
- [4] Stejskal E. O., Tanner J. E., *Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient*, Journal of Chemical Physics (1965), 42, 288
- [5] Kimmich R., *NMR – Tomography, Diffusometry, Relaxometry*, ed. Springer, 1997
- [6] Tanner J. E., *Use of the stimulated echo in NMR diffusion studies*, Journal of Chemical Physics (1970), 52, 2523
- [7] Wu D.H., Chen A.D., Johnson C.S., *Self-compensating pulsed magnetic field gradients for short recovery times*, Journal of Magnetic Resonance (1994), A108, 255-258
- [8] Cotts R. M., Hoch M. J. R., Sun T., Marker J. T., *Pulsed field gradient stimulated echo methods for improved NMR diffusion measurements in heterogeneous systems*, Journal of Magnetic Resonance (1989), 83, 252

- [9] Pérez J.-P., Carles R., Fleckinger R., *Electromagnétisme – Fondements et applications (3<sup>e</sup> édition)*, ed. Masson, 1997
- [10] Callaghan P. T., *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, ed. Clarendon Press, Oxford, 1991
- [11] Duh A., Mohoric A., Stepisnik J., Sersa I., *The elimination of magnetic susceptibility in the micro-image of liquid-solid interfaces : internal gradient modulation by the CPMG RF train*, Journal of Magnetic Resonance (2003), 160, 47-51
- [12] Canet D., *Radiofrequency field gradient experiments*, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (1997), 30, 101-135
- [13] Raulet R., Escanyé J.-M., Humbert F., Canet D., *Quasi-immunity of  $B_1$  gradient NMR microscopy to magnetic susceptibility distortions*, Journal of Magnetic Resonance (1996), A119, 111
- [14] Jerschow A., *Thermal convection currents in NMR : flow profiles and implications for coherence pathways selection*, Journal of Magnetic Resonance (2000), 145, 125-131
- [15] Canet D., *Introduction : General theory of nuclear relaxation*, Advances in Inorganic Chemistry (2005), 57, 3-40
- [16] Kowalewski J., Mäler L., *Nuclear spin relaxation in liquids : theory, experiments and applications*, ed. Taylor & Francis, 2006

# Chapitre 5

# 5 - Conclusion générale

## 5.1. Bilan

Nous venons de présenter au cours de ces quelques pages un panorama de ce qu'est la RMN appliquée aux systèmes argileux réels. Aucune difficulté ne nous a été épargnée et toutes les hypothèses que nous avons faites *a priori* se sont avérées fondées car nous avons pu les vérifier à l'aide de méthodes RMN différentes.

A l'aide d'une méthode originale et innovante (tout du moins dans sa destination) basée sur le phénomène de nutation, nous avons réussi à mettre en évidence la présence d'au moins deux espèces de protons pour tous les échantillons d'argiles, appartenant manifestement aux molécules d'eau du milieu, qui sont en échange chimique l'une avec l'autre. Nous avons pu déterminer les proportions relatives des différentes espèces et donner un ordre de grandeur de la cinétique du phénomène d'échange à l'aide des expériences de nutation et des simulations.

L'une de ces deux espèces d'eau est qualifiée d'eau « liée » et, dans le cas de l'hectorite MMA, est caractérisée par un coefficient de diffusion de l'ordre de  $0,53 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et par des temps de relaxation longitudinale ( $T_1=130 \text{ ms}$ ) et transversale très courts. Pour ce dernier, nous restons tout de même circonspects devant les valeurs, certes cohérentes en termes d'ordre de grandeur, obtenues par différentes méthodes (nutation, relaxation et spectre conventionnel). Le deuxième type d'eau est celle dite « libre », diffusant plus vite ( $D=1,22 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et possédant un temps de relaxation de longitudinale 1,5 fois plus élevé ( $T_1=210 \text{ ms}$ ). Nous espérons que ces résultats contribueront à l'affinement des modèles d'écoulements et de phénomènes de transport dans les sols argileux. Nous avons pu constater (et cela est sans doute un résultat assez nouveau) que dans ce milieu, la réorientation des molécules est fortement ralentie alors que les mouvements de translation ne sont que peu affectés.

Il convient de souligner qu'au-delà des résultats en eux-mêmes, c'est la méthode mise au point qui est intéressante et qui montre que la reconsidération des concepts fondamentaux qui sous-tendent la RMN permet, encore de nos jours, de développer des méthodes

analytiques originales et simples. Sans l'apport des expériences de nutation, nous n'aurions pas réussi à déterminer ces différents paramètres de manière univoque, et tout porte à croire que cette technique, ne requérant instrumentalement rien d'autre qu'une simple sonde RMN de base, pourra à l'avenir être généralisée à l'étude des résonances larges comportant plusieurs contributions centrées sur un même (ou presque) déplacement chimique.

## **5.2. Perspectives**

Ainsi que nous l'avons vu, les mesures de paramètres dynamiques comme le coefficient d'autodiffusion et les temps de relaxation (par exemple) dans des systèmes relevant de la classe des milieux poreux présentent un grand nombre de difficultés. Celles-ci se situent au niveau expérimental car les séquences d'impulsions ne sont pas toujours adaptées, mais également au niveau instrumental en ce sens que les perturbations à appliquer au système imposent des contraintes techniques telles qu'il est parfois impossible d'effectuer une expérience donnée.

En outre, pour compléter notre étude, il conviendrait de disposer d'un panel d'échantillons couvrant une plus large gamme d'humidité relative de l'atmosphère avec laquelle les échantillons sont en équilibre.

### **5.2.1. Expérimentales**

Après avoir exploité tous les outils RMN à notre disposition, il nous reste à tester les mesures de diffusion par sélection de tranche que nous avons évoquées au chapitre précédent. Cela pourrait nous permettre de nous affranchir de tous les problèmes liés à l'amplitude du gradient de champ rf, mais pose le problème de la qualité de l'impulsion d'inversion dans des systèmes tels que ceux que nous avons étudiés et, par extension, la question de la connaissance du temps de relaxation longitudinale. Nous avons montré (*cf* chapitre 4) que ce sont deux points expérimentaux délicats, mais les résultats que nous pourrions obtenir seraient une bonne vérification de ceux déjà déterminés en ce sens que la méthodologie envisagée n'est absolument pas la même.

Cette méthode pourra être également appliquée aux deux autres échantillons d'argiles (ceux présentant un doublet de Pake) que nous n'avons pas considérés du point de vue de la

diffusion. En effet, la sonde dédiée à la diffusion par gradient  $B_1$  s'est montrée inadaptée aux systèmes présentant des résonances trop larges, ce qui s'est traduit par une déformation très importante du spectre (phénomène de « ringing »), le rendant ainsi inexploitable.

### 5.3.2. Instrumentales

Nous nous sommes trouvés confrontés à plusieurs difficultés d'ordre technique que nous n'avons pu surmonter sur le moment.

La principale d'entre elles concerne l'amplitude des gradients de champ radiofréquence qui reste trop faible pour effectuer nos mesures dans des conditions optimales. Nous avons vu qu'à l'aide d'une méthode auxiliaire (la nutation) fournissant le rapport des espèces en présence, nous pouvions déterminer en retour les paramètres de relaxation de manière univoque et, pour finir, exploiter pleinement les courbes de diffusion. Néanmoins, il est évident que la précision d'un paramètre donné est directement liée au nombre d'étapes, directes ou indirectes, qui conduisent à sa détermination. C'est pourquoi nous souhaitons, pour l'avenir, construire une sonde basée sur l'emploi des gradients  $B_1$  permettant de délivrer un champ beaucoup plus intense, et par extension d'accéder à des amplitudes de gradients plus importantes. Ainsi, nous pourrions nous affranchir de l'étape consistant à déterminer les paramètres de relaxation et de cette manière gagner à la fois du temps et de la précision.

L'accession à un gradient de champ rf plus élevé se fera par la modification de la bobine générant ce champ. La figure 5.1 illustre le montage actuel.

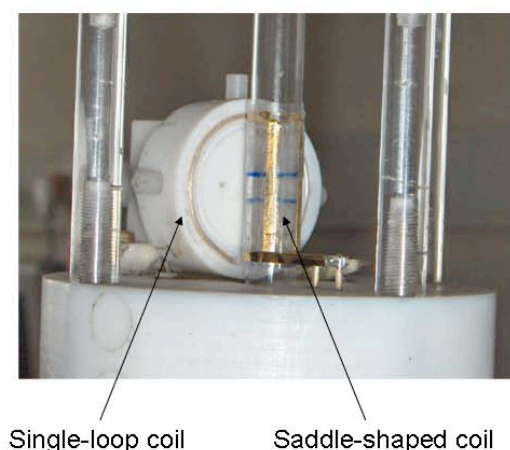


Figure 5.1. Photographie de la sonde servant aux mesures par gradients de champ  $B_1$ . Le gradient de champ est généré par la spire (dite « single-loop coil ») et l'autre bobine, appelée selle de cheval (« saddle-shaped coil »), est utilisée pour l'impulsion de lecture et l'acquisition du signal.

La bobine génératrice du gradient est constituée d'une simple spire. En vertu de la linéarité des équations de la magnétostatique en ce qui concerne l'amplitude du champ à une distance donnée de la spire, on conçoit qu'un gradient double sera produit (i) soit en multipliant l'intensité du courant par un facteur 2 ou (ii) en doublant le nombre de tours de la spire. Pour des raisons techniques, nous opterons pour la seconde solution. Néanmoins, il conviendra de se préoccuper du couplage électromagnétique entre les deux bobines. En effet, celles-ci doivent être parfaitement orthogonales afin d'éviter tout phénomène d'induction mutuelle ; sans quoi lorsqu'une impulsion de champ rf est émise sur l'une des deux bobines, un signal parasite est créé sur la seconde, empêchant toute mesure RMN. La difficulté essentielle tiendra au fait que doubler le nombre de spires revient, du point de vue électromagnétique, à doubler la surface de couplage de la bobine de gradient. Les problèmes liés à l'induction mutuelle étant déjà présents de manière conséquente dans le cas d'une simple spire, cela laisse présager un challenge instrumental important que nous nous apprêtons à relever au cours des prochains mois.



