

Méthodes spectroscopiques, techniques d'analyse

Catherine BESSADA

catherine.bessada@cnrs-orleans.fr

Groupe « Structure et Dynamique de sels fondus »
CNRS - **CEMHTI** (UPR 3079) Orléans

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/>



Approche structurale in situ de sels fondus à haute température

- Résonance Magnétique Nucléaire en quelques mots
- Approche expérimentale *in situ* à haute température : difficultés techniques et solutions...le cas des fluorures fondus
- Exemples : Electrolyse de l'aluminium / fluorures d'intérêt nucléaire
- EXAFS

Résonance Magnétique Nucléaire


en quelques mots...

Généralités

Absorption / émission d'une onde **RF** par les **noyaux** des atomes d'un échantillon placé dans un **champ magnétique intense**

Moment nucléaire : les noyaux sont caractérisés par un spin nucléaire I , et un moment magnétique nucléaire μ tq:

γ = rapport gyromagnétique

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I} \quad \uparrow$$


I entier ou demi entier

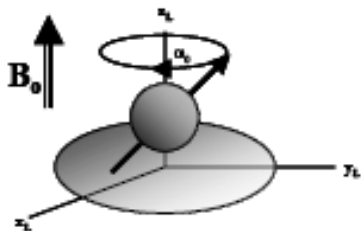
A impair *I 1/2 entier* : ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ($I=1/2$)
 ^{23}Na , ^{11}B ($I=3/2$),
 ^{27}Al , ^{17}O ($I=5/2$)

A pair, Z pair *I=0* : ^{12}C , ^{28}Si , ^{16}O

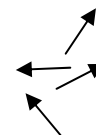
A pair, Z impair *I entier*, ^2H , ^6Li , ^{14}N ($I=1$)

Résonance Magnétique Nucléaire

Effet Zeeman



spin 1/2 ~ aiguille aimantée microscopique dont l'orientation est quelconque en l'absence de champ magnétique



Dans le champ magnétique $B_0 \uparrow$
 \neq orientations de m

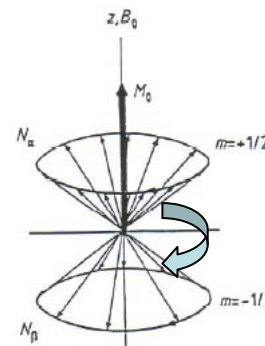
\uparrow soit **parallèle** à B_0 (position la plus stable)

\downarrow soit **antiparallèle** à B_0 (position la moins stable)



© Musée de la Chimie, 2002

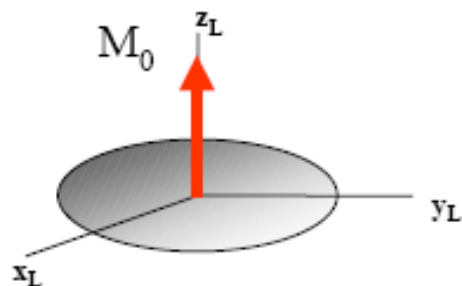
Précession de Larmor



$$\omega_0 = \gamma B_0$$

Résonance Magnétique Nucléaire

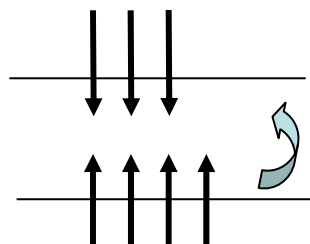
Effet Zeeman



Effet Zeeman (couplage entre moments magnétiques et B_0)

$$H_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar B_0 \cdot I_z$$

Aimantation macroscopique $M_0 = \frac{NB_0}{3K_B T} (\gamma \hbar)^2 I(I+1)$



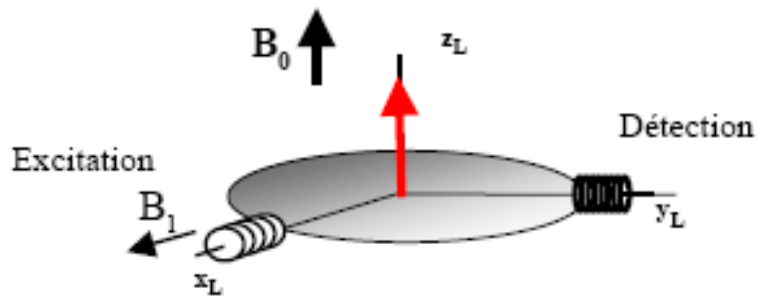
Approche quantique : $2I+1$ niveaux d'énergie

$$\Delta E = h \nu = \gamma \hbar B_0$$

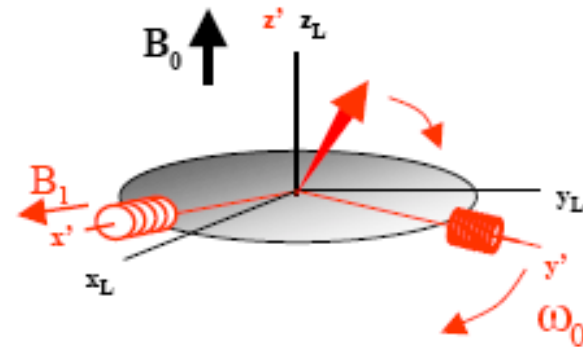
Résonance Magnétique Nucléaire

Expérience RMN

- 1-Préparation du système: échantillon dans un champ Magnétique constant \mathbf{B}_0
- 2-Génération d'une **perturbation par une irradiation RF -pulsée-tq** $\Delta E = h\nu$ (champ magnétique alternatif \mathbf{B}_1)
- 3-Détection de la réponse du système après la perturbation et enregistrement du spectre



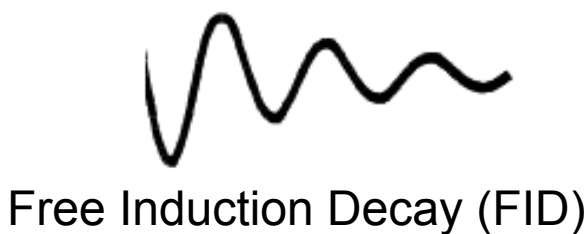
Champ radiofréquence B_1 modulé à la fréquence de Larmor / détection dans le plan $\perp \mathbf{B}_0$



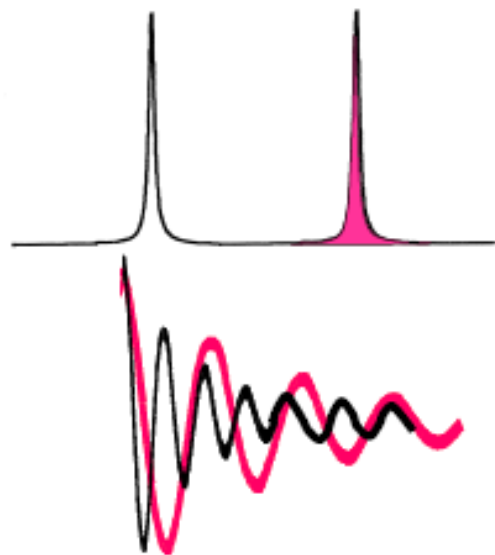
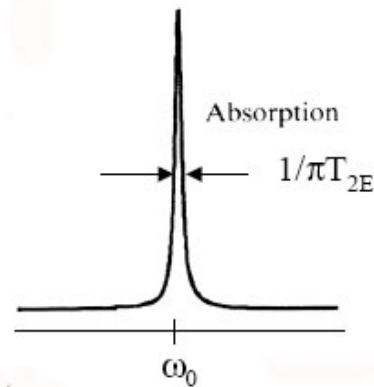
$B_1 = (2B_1 \cos \omega_0 t)$ champ tournant autour de B_0 à la vitesse ω_0

Résonance Magnétique Nucléaire

Signal RMN



FT



FT

Somme des FID



Addition de n FID = $S/B \nearrow$

Résonance Magnétique Nucléaire

Elément	Isotope	Spin I	Abondance naturelle %	Fréquence de résonance (9,4Teslas)/ MHz	Sensibilité relative (% ¹ H)
Proton	¹ H	1/2	100	400	1
Fluorine	¹⁹ F	1/2	100	376.3 MHz	0.83
Oxygene	¹⁷ O	5/2	0.037	54.22 MHz	4 10 ⁻²
Chlorine	^{35/37} Cl	3/2	75/ 25	39 / 32 MHz	4 10 ⁻³
Lithium	⁷ Li	3/2	92.6	155.45 MHz	0.3
Sodium	²³ Na	3/2	100	105.8 MHz	0.1
Cesium	¹³³ Cs	7/2	100	52.5 MHz	5 10 ⁻²
Yttrium	⁸⁹ Y	1/2	100	19.6 MHz	1 10⁻⁴
Lanthanum	¹³⁹ La	7/2	99.9	52.8 MHz	3 10 ⁻²
Zirconium	⁹¹ Zr	5/2	11.2	37.2 MHz	1 10⁻³
Uranium	²³⁵ U	7/2	0.72	7.1 MHz	1 10⁻⁴

²³⁴U (0.005%) / ²³⁸U (99.3%) / ²³²Th : I=0
 'Ln' paramagnétiques



non observable par RMN

EXAFS

Résonance Magnétique Nucléaire

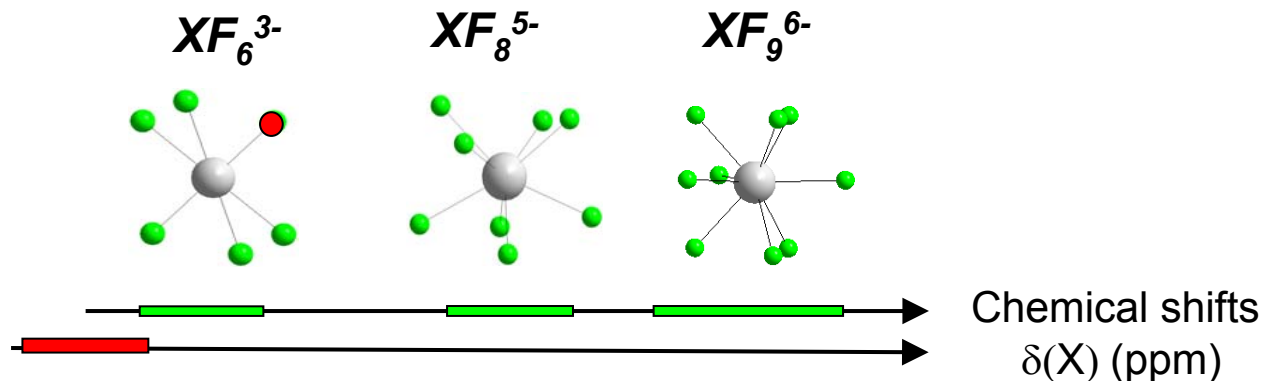
Mesure

- Structure locale et liaison chimique autour d'un noyau donné
 - Quantitativité / selectivité
- solides *cristallin ou désordonné*
liquides *solutions ou fondus*

Solides

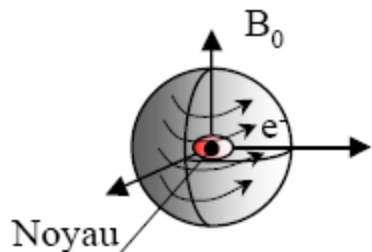
Interaction	Nature	Information
Dipolaire	Entre spins voisins	Distances / connectivité
Déplacement chimique	Écrantage par les \bar{e}	Premiers voisins
Quadrupolaire	Gradient de champ électrique	Géométrie

⇒ Différents environnements locaux (coordination, nature des premiers voisins, symétrie..) ⇒ **déplacements chimiques différents**



Résonance Magnétique Nucléaire

Déplacement Chimique



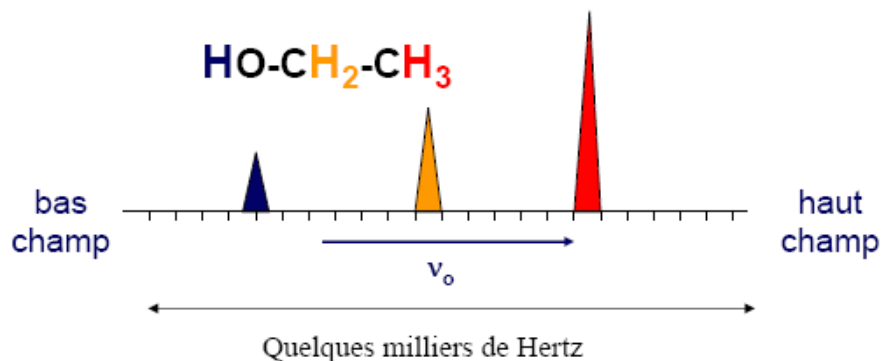
$$B_{\text{eff}} = B_0 - B_{\text{local}} = B_0(1 - \sigma)$$

$$\omega = \gamma B_{\text{eff}} = \gamma(B_0 - \sigma B_0) = \omega_0(1 - \sigma)$$

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad \sigma : \text{constante d'écran}$$

σ dépend de l'environnement (atomes; liaisons chimiques....)

Echelle des fréquences ν : B_{loc} (100 Hz) \ll B_0 (100 MHz) + échelle dépendante de B_0



Echelle des déplacement chimique δ : indépendant du champ, sans unité, défini par rapport au signal d'une substance de référence (en ppm pour parties par millions)

$$\delta = \frac{\nu - \nu^{\text{ref}}}{\nu^{\text{ref}}} \cdot 10^6$$

Résonance Magnétique Nucléaire

Déplacement Chimique

La constante d'écran σ dépend de la densité électronique autour du noyau

$$\sigma = \sigma^{\text{dia}} + \sigma^{\text{para}} + \sigma'$$

Charge du noyau

Symétrie des orbitales atomiques (p et d)

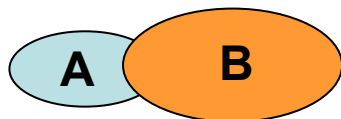
Anisotropie des liaisons

Electronégativité

Coordinance...



Atome A isolé
symétrie sphérique
 ^1H (1s)

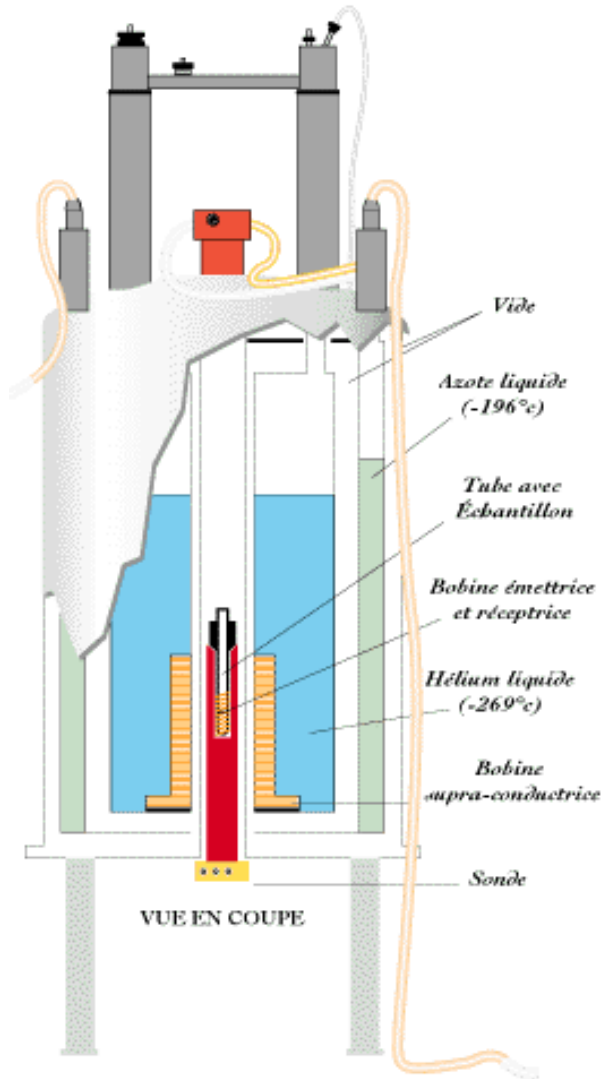


Liaison chimique avec B
Nuage électronique déformé
Electronégativité (EN) de B

Densité électronique autour de A \searrow
déblindage

$$\sigma \searrow B_{\text{loc}} \searrow \delta \nearrow$$

RMN à haute température



Chauffage?

Aimant supra conducteur (liquides cryogéniques)

Géométrie :

- espace « libre » à l'intérieur de la bobine très limité < 10mm
- protection de la bobine : ne résiste pas à des températures > 150°C

Détection : perturbation du signal

Système de chauffage adapté

Echantillon : container compatible avec mesure RMN (pas de métal)

RMN *in situ* à haute température dans les fluorures fondus

Problèmes et solutions ...

- Éviter toute évaporation ou réaction avec l'atmosphère : creusets étanches
- Compatibilité avec l'observation RMN : aimant, géométrie, radiofréquence..
- Système de chauffage adapté
- Manipulations en boîte à gants sous argon sec



1400°C

Creusets
BN, MgO..



2500°C

lévitateurs



Laser CO₂

Coherent



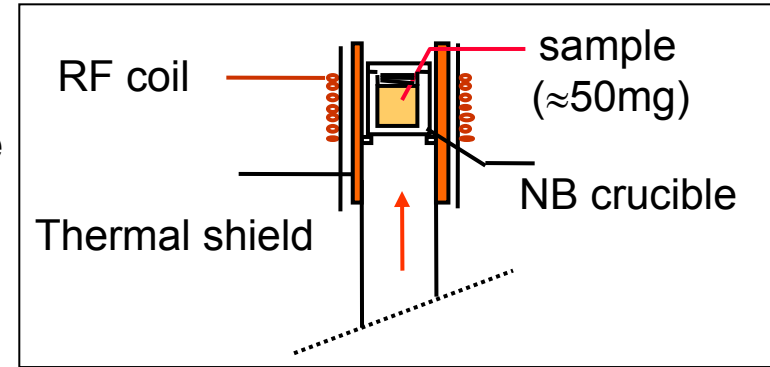
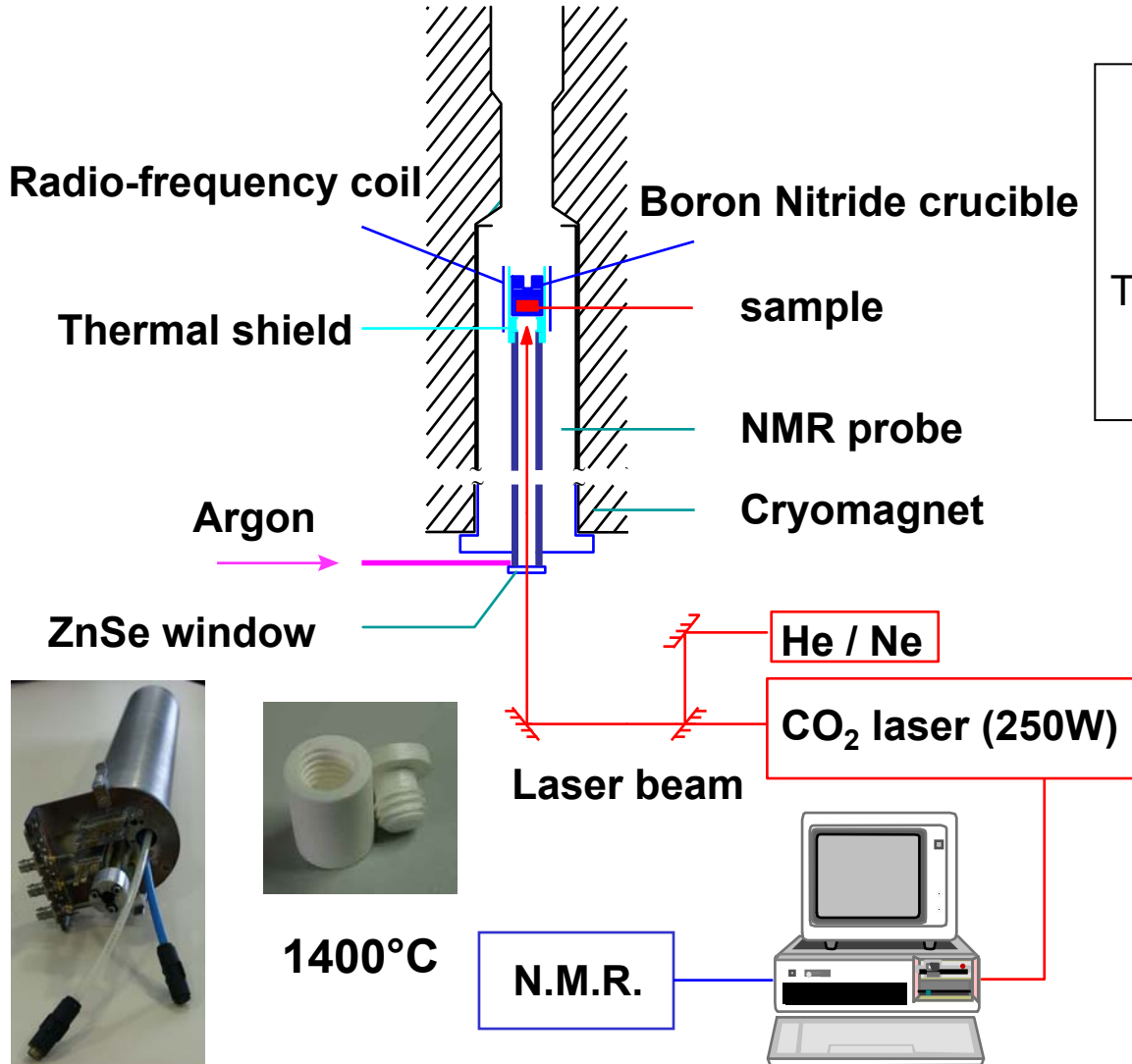
Sonde

X / ¹⁹F

Bruker

RMN *in situ* à haute température

Haute température



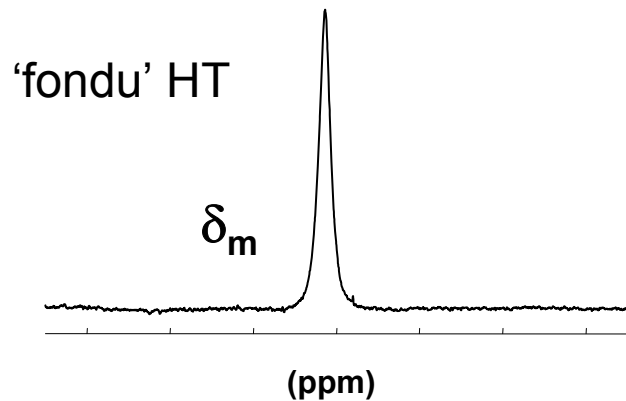
1400°C

N.M.R.



RMN *in situ* à haute température

Haute température

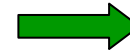


1 signal fin et unique
système en échange rapide

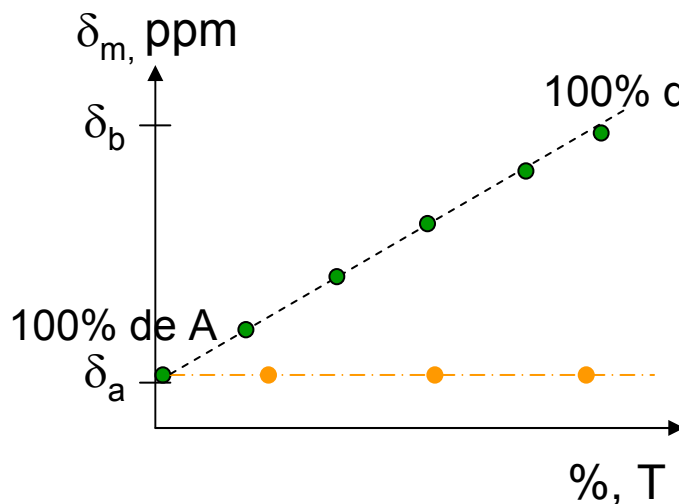
$$\delta_m(N) = \sum_i X_{A_i}^N \cdot \delta^N(A_i)$$

$$X_{A_i}^N = \frac{\text{Nombre de N contenus dans } A_i}{\text{Nombre total de N}}$$

Fractions
atomiques



Fractions
anioniques



2 espèces A et B
de déplacement
chimique δ_a et δ_b

1 seule espèce A de
déplacement chimique δ_a

Applications

Métallurgie

- ✦ Electrolyse de l'aluminium
- ✦ Dépôt métaux réfractaires (Niobium, Tantale..)

Nucléaire

- ✦ Retraitement des déchets
- ✦ Nouveaux réacteurs (RSF)

Bains cryolithiques



$T \sim 1000^{\circ}\text{C}$

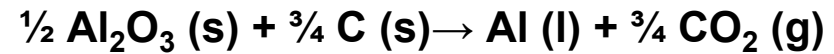
Cryolithe fondue (Na_3AlF_6)

Al_2O_3 dissoute

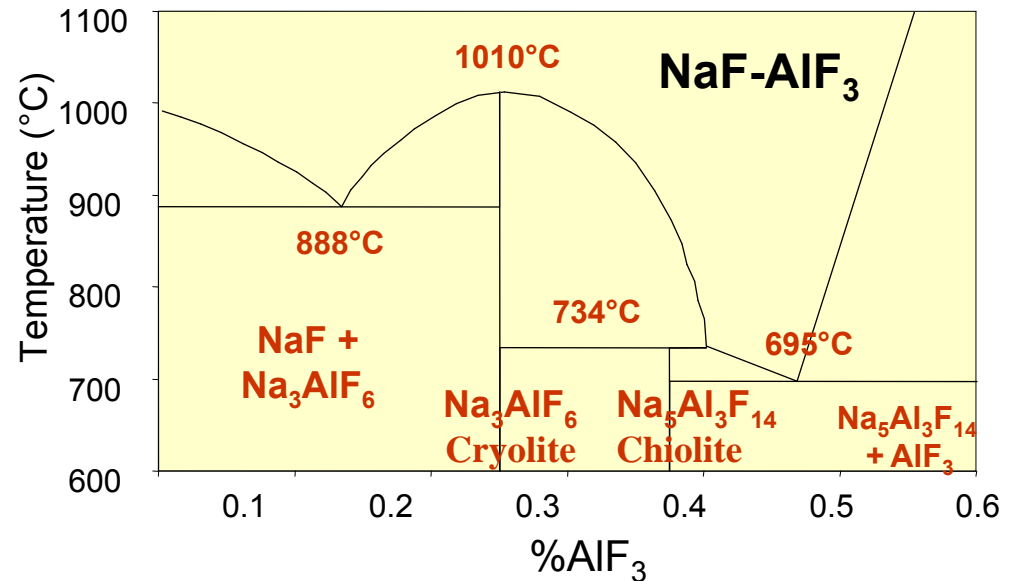
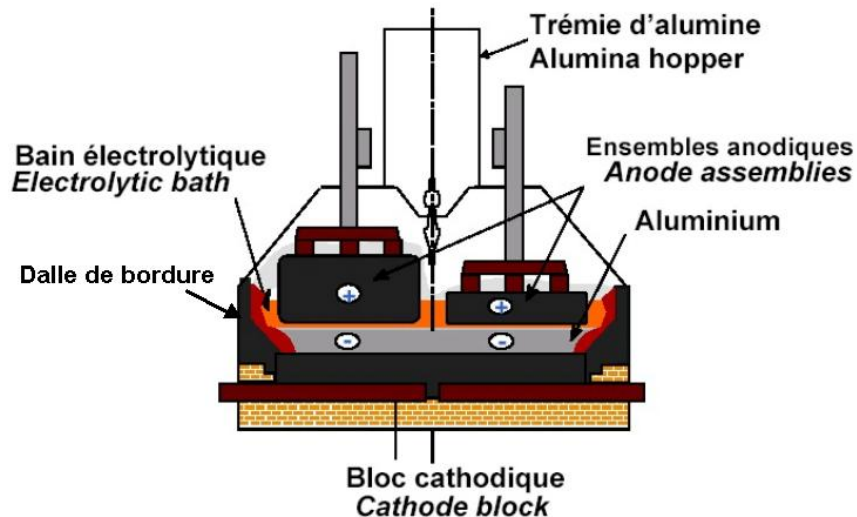
Additifs LiF , AlF_3 , CaF_2

Impuretés Fe, P, Si...

Aluminium



Structure et propriétés du bain ?



RMN des bains cryolithiques

Structure locale des bains fondus ?

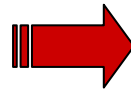
- espèces ioniques en présence, complexes,
- influence de la composition
- Influence de la température
- influence des additifs
- dissolution d'impuretés.....

NaF-AlF₃

NaF-AlF₃-Al₂O₃

NaF-AlF₃ + Fe, P, Si...

NaF-AlF₃ + Al



Thèse V.Lacassagne (1998)

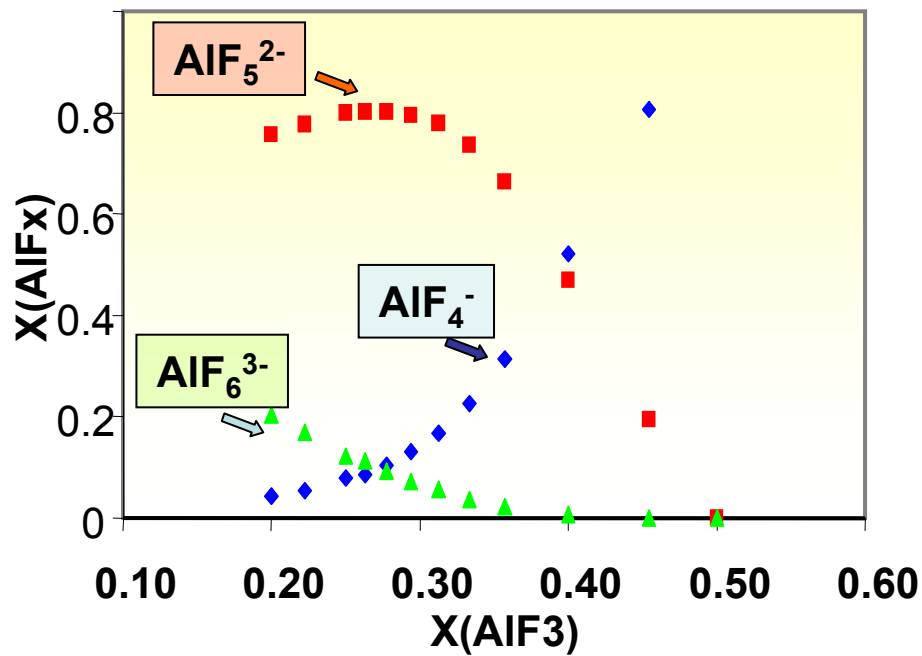
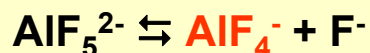
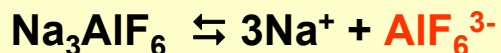
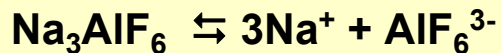
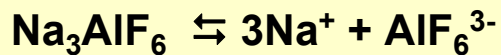
Thèse I.Nuta (2004)

Thèse A.Elbakkali (2009)

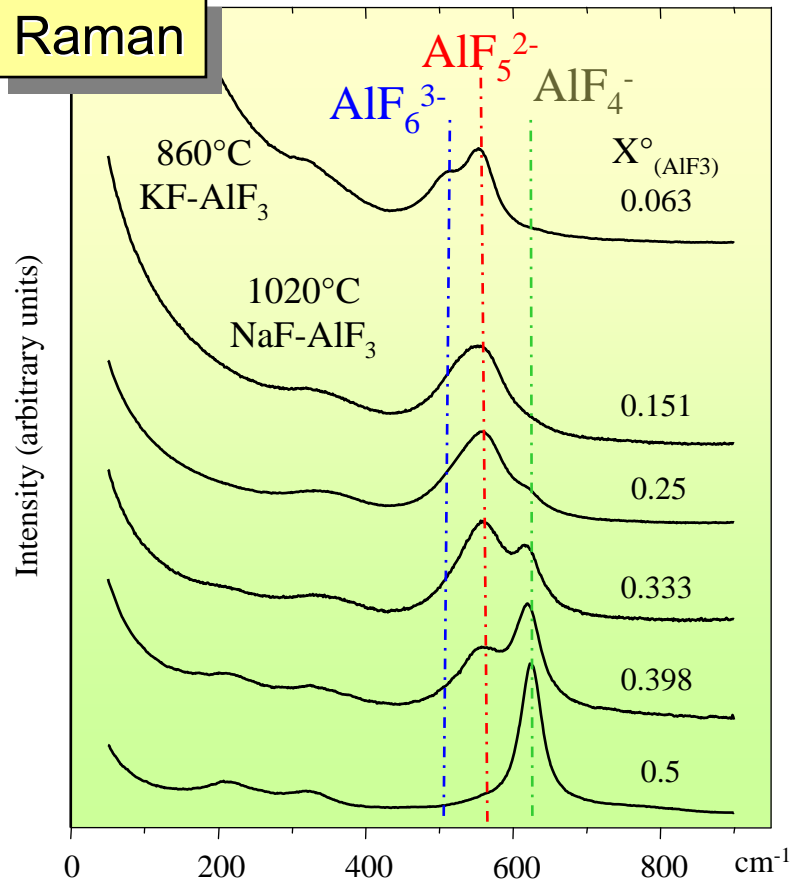
Collaborations Alcan-RioTinto
+ coll. Internationales

Raman Haute Température (B. Gilbert – Liège)

Raman HT



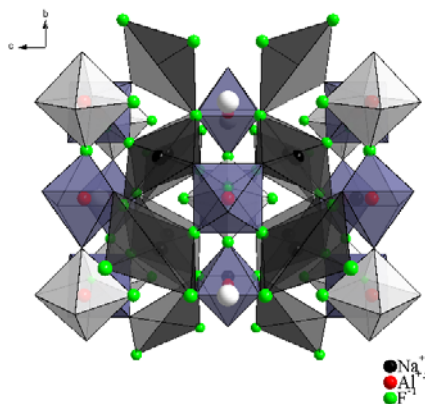
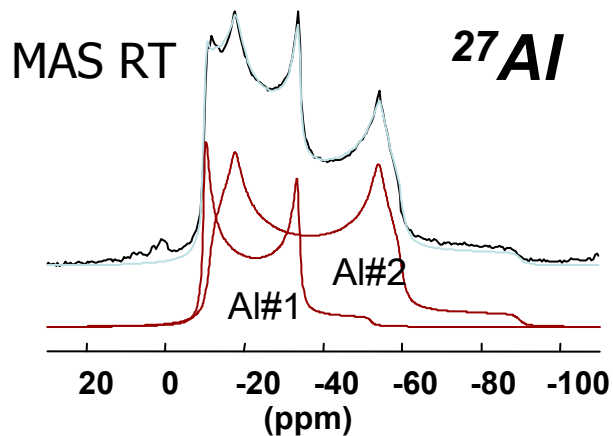
Raman



Bains cryolithiques

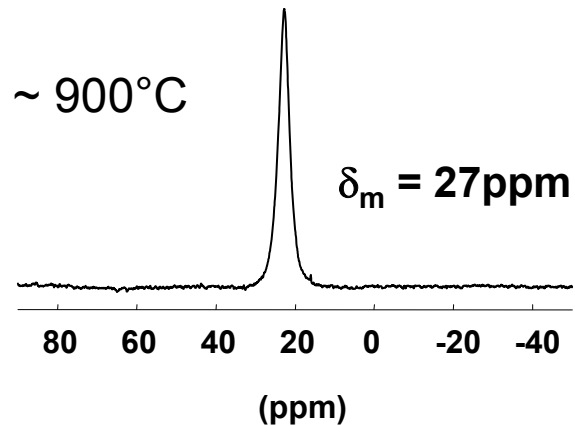
RMN ^{27}Al

Chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$)



2 sites AlF_6^{3-}

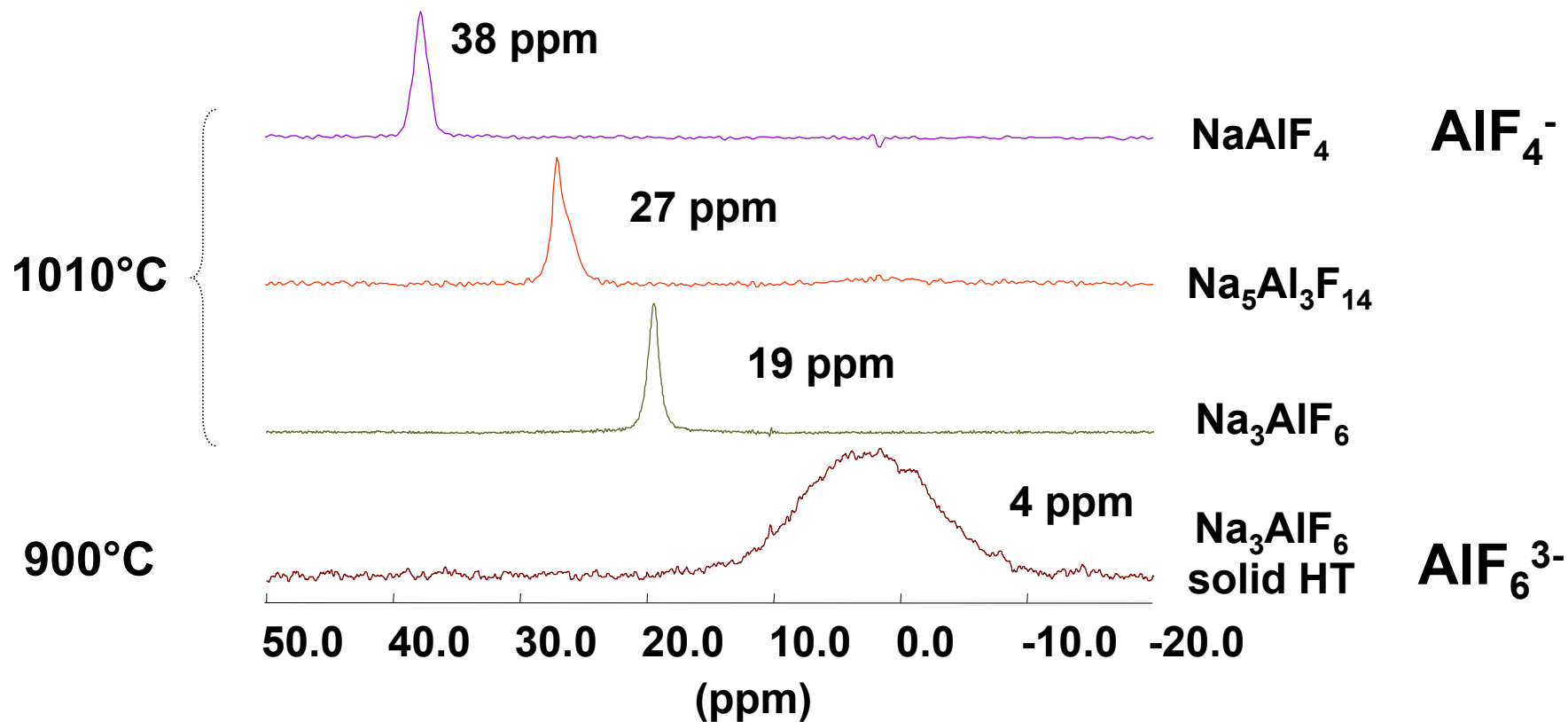
#1	#2
$\delta = -1.5 \text{ ppm}$	$\delta = -2.8 \text{ ppm}$
$C_Q = 6 \text{ MHz}$	$C_Q = 8 \text{ MHz}$
$\eta_Q = 0.04$	$\eta_Q = 0.13$



« saut » de déplacement chimique à la fusion : changement de structure locale autour de l'aluminium / changement de coordinence

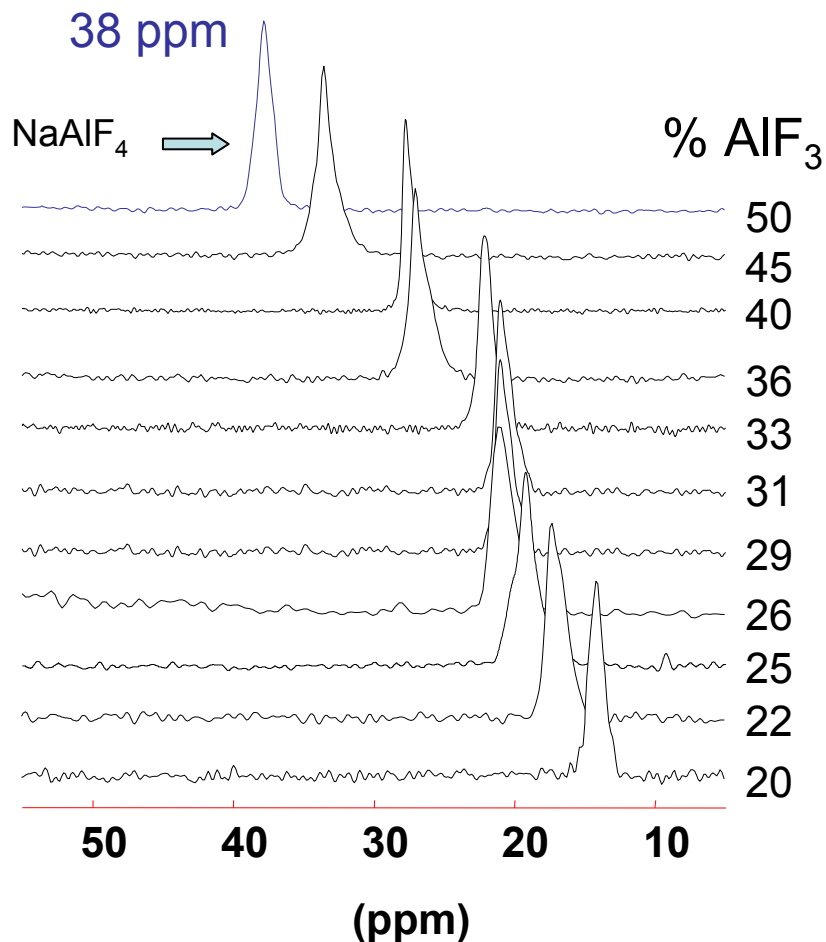
NaF-AIF₃

RMN ²⁷Al HT



Déplacements chimiques de ^{27}Al dans les composés solides de référence (Al, Na, F)

1010°C

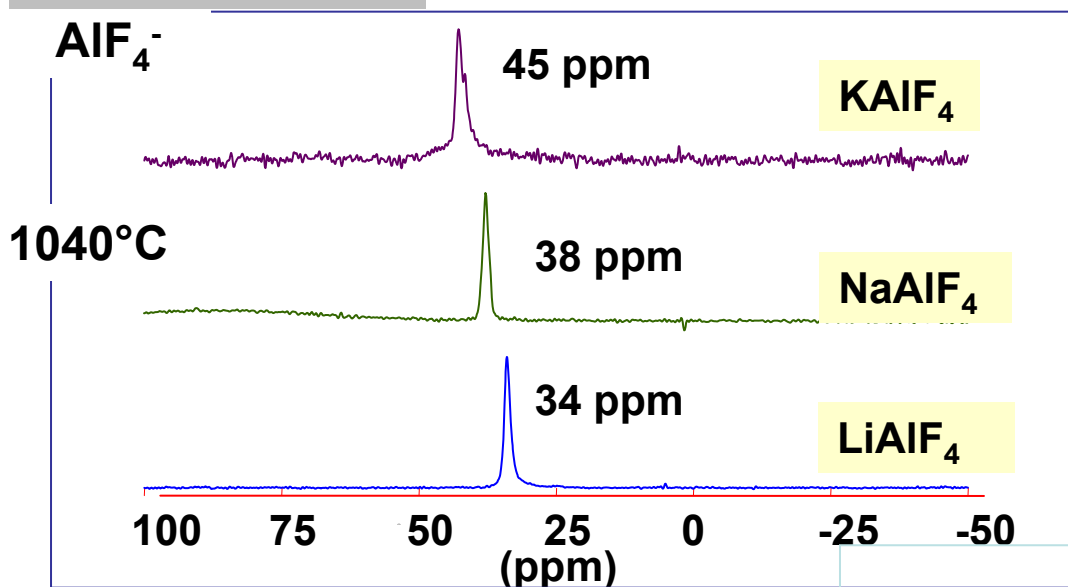


Tamb

composée	Structure	$\delta^{27\text{Al}}$ (ppm)	
		(a)	(b)
Na_3AlF_6	AlF_6^{3-}	-1	1.4
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	AlF_6^{3-}	-1.5	-1
	AlF_6^{3-}	-2.8	-3
αAlF_3	AlF_6^{3-}	-15	-13.2
βAlF_3	AlF_6^{3-}		-12.5
K_2NaAlF_6	AlF_6^{3-}		0.8
K_3AlF_6	AlF_6^{3-}	-1	-0.1
KAlF_4	AlF_6^{3-}	-9.3	
Li_3AlF_6	AlF_6^{3-}	-5	
$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	AlF_6^{3-}		-0.6
CaAlF_5	AlF_6^{3-}	-6	
	AlF_6^{3-}	-4	
Ca_2AlF_7	AlF_6^{3-}	-8	

$\delta^{27}\text{Al} / [\text{AlF}_x^{3-x}]$

RMN ^{27}Al HT

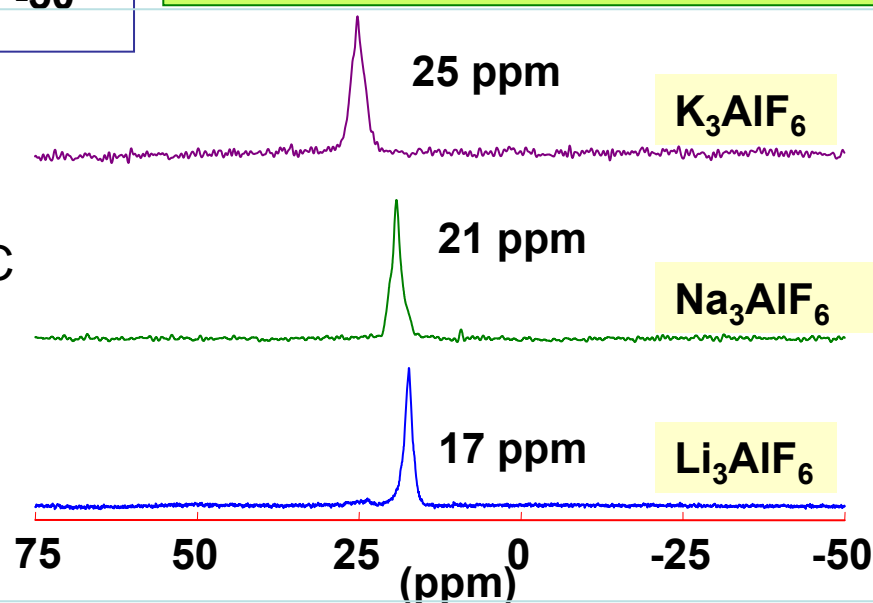


signature RMN ^{27}Al de $[\text{AlF}_4]^-$
dans MAIF_4 (M = Li, Na, K) fondu

1040°C

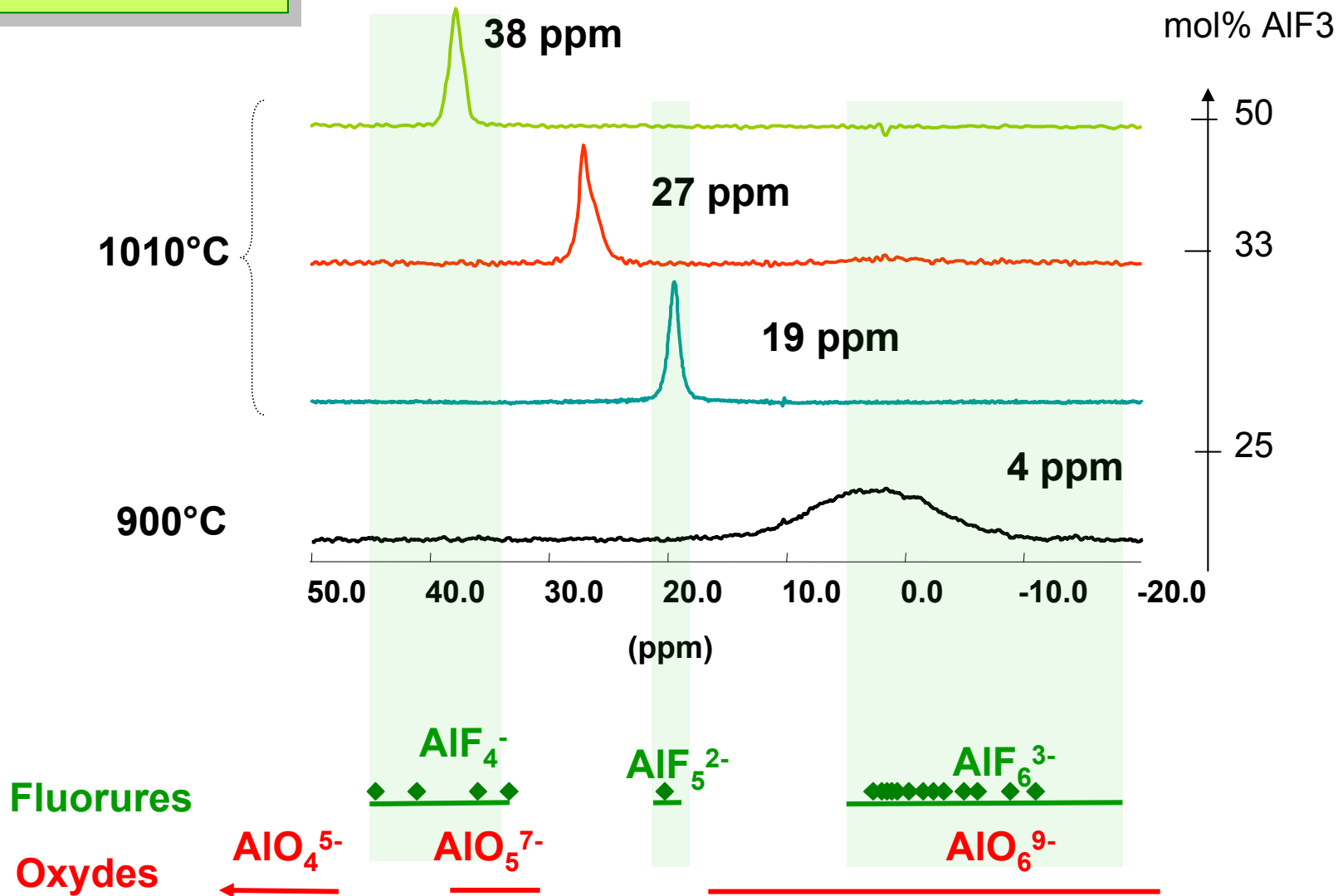
ΣAlF_x

M_3AlF_6 (M = Li, Na, K) fondu

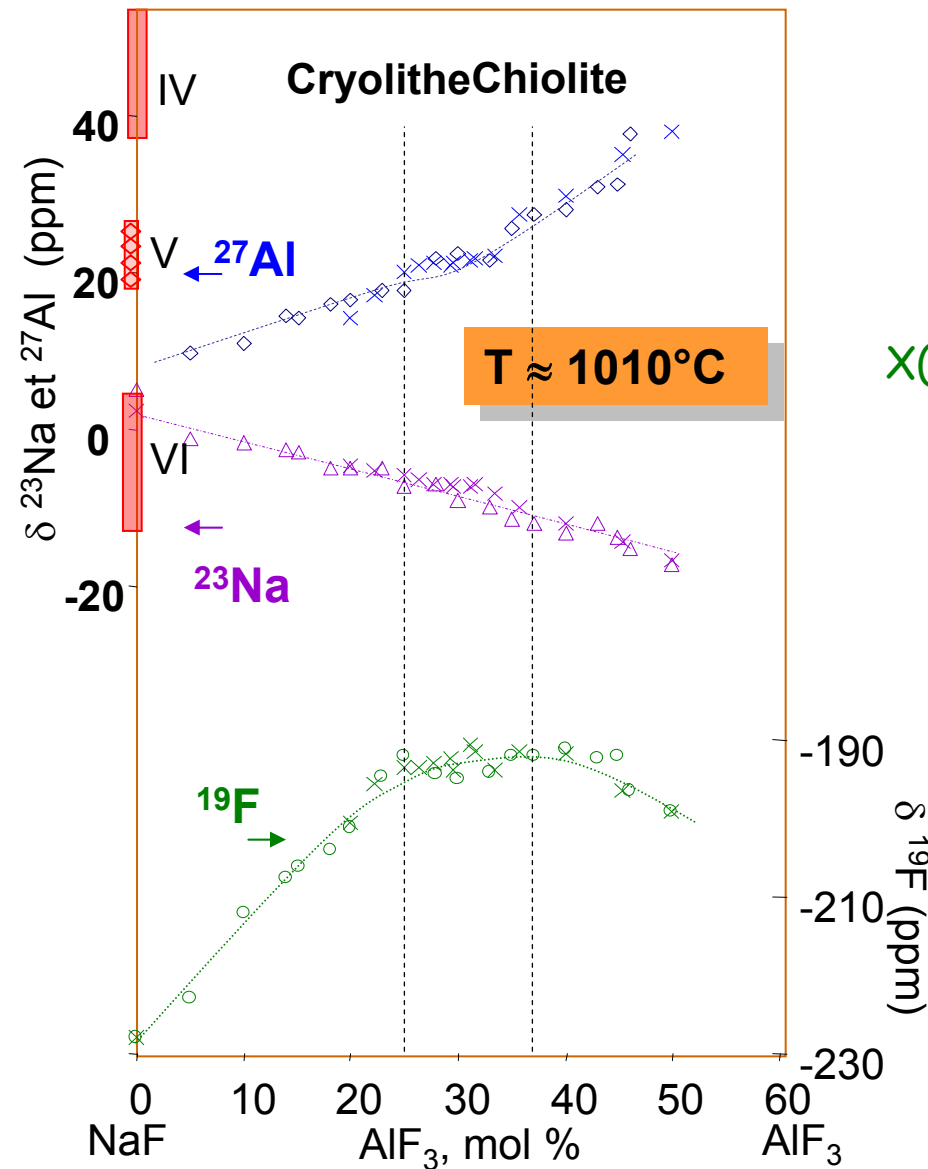


NaF-AIF₃

RMN ²⁷Al HT



NaF-AIF₃

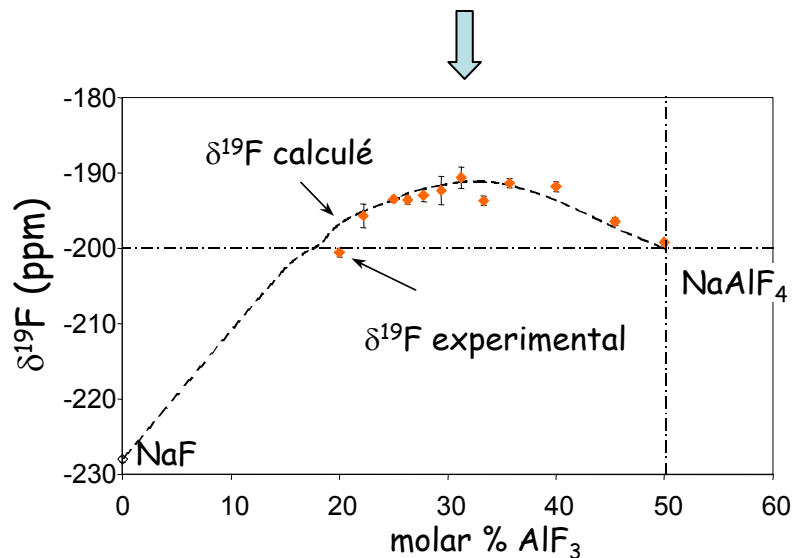


$$\delta_{\text{F}} = X(\text{F}^-) \delta_{\text{F}}^{\text{F}^-} + X(\text{AIF}_6^{3-}) \delta_{\text{F}}^{\text{VI}} + X(\text{AIF}_5^{2-}) \delta_{\text{F}}^{\text{V}} + X(\text{AIF}_4^-) \delta_{\text{F}}^{\text{IV}}$$

$X(\text{AIF}_x^{3-x})$: B.Gilbert et al. Inorg. Chem. (1996)

$\delta^{19}\text{F}$ (NaF fondu) = -228 ppm

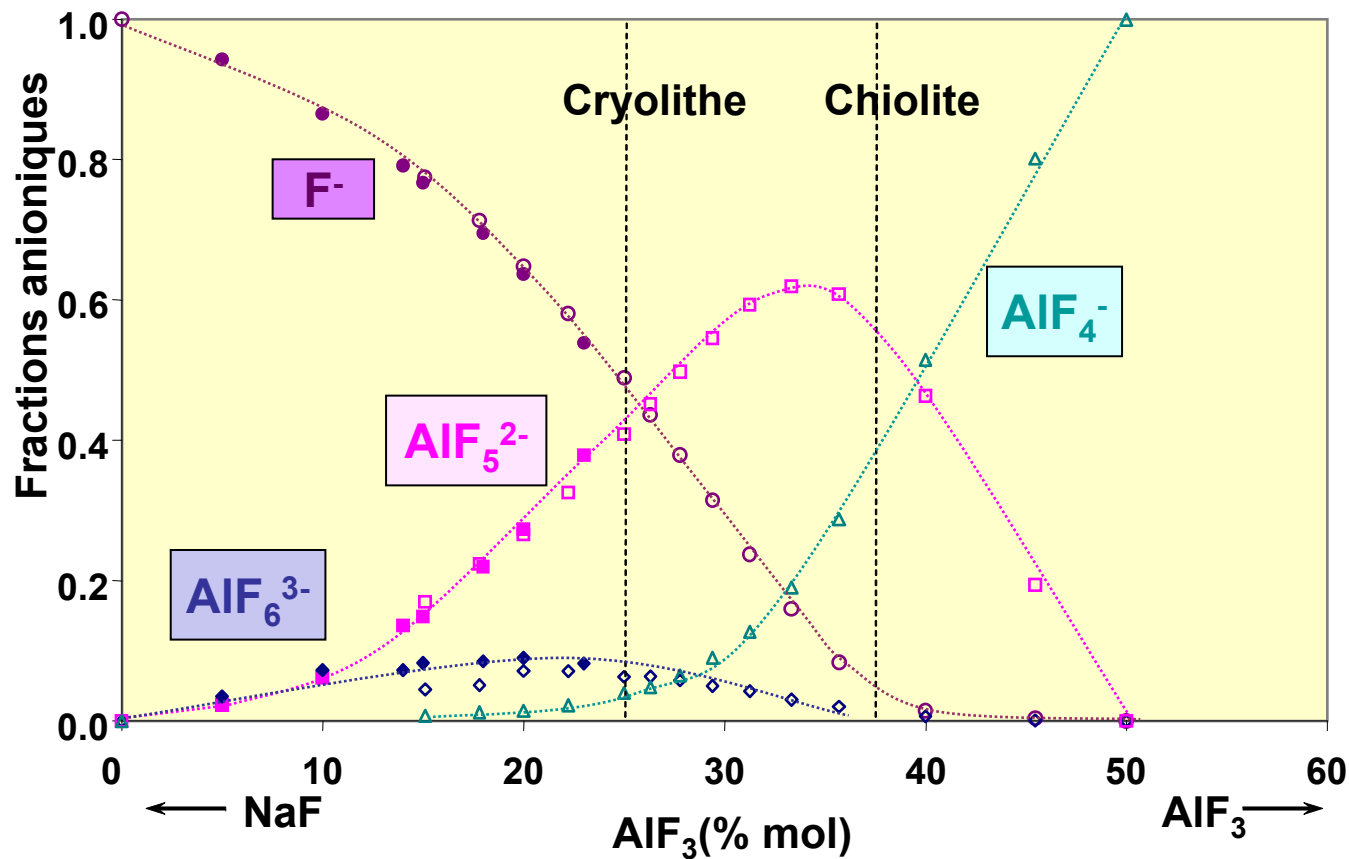
$\delta^{19}\text{F}$ (NaAIF₄ fondu) = -200 ppm



I.Nuta (2004)/ V.Lacassagne (1998)

Fractions anioniques

RMN ^{27}Al HT

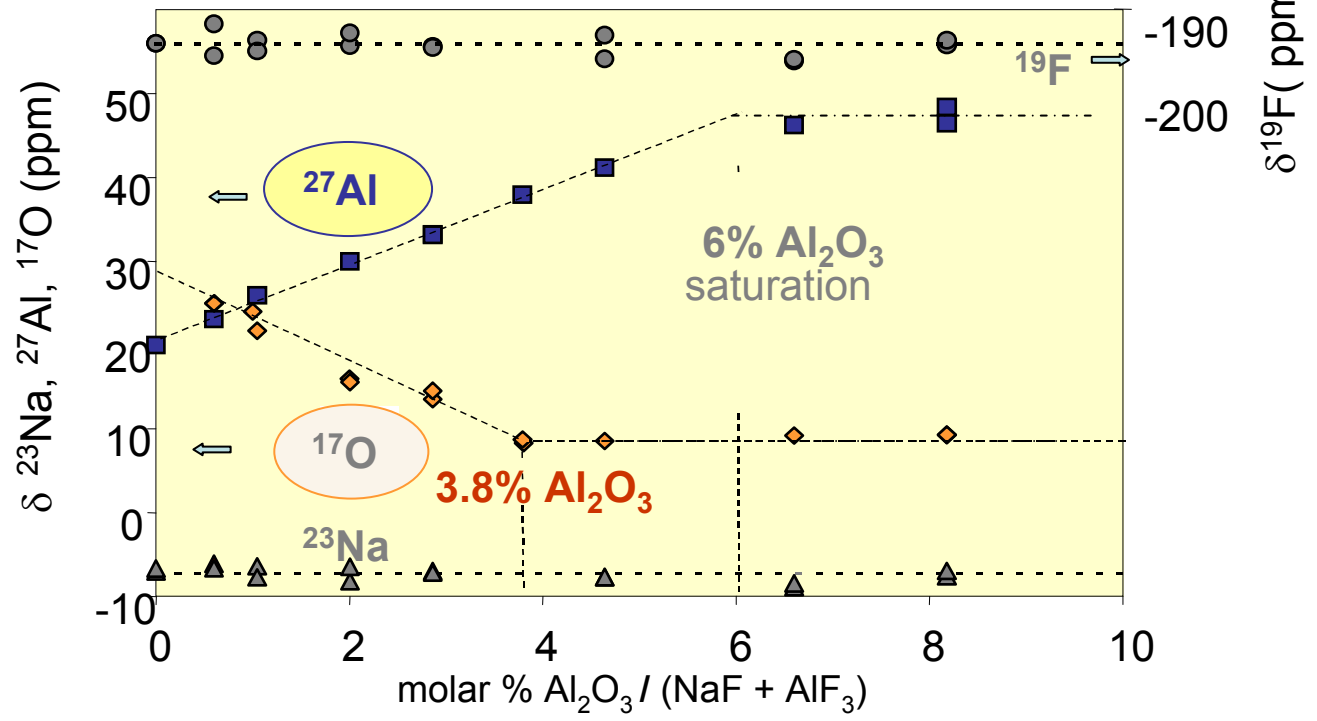
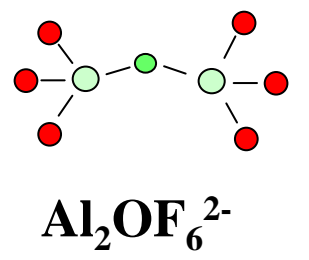
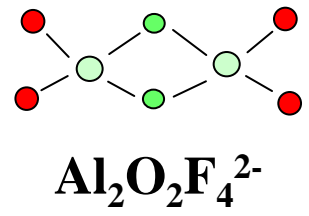
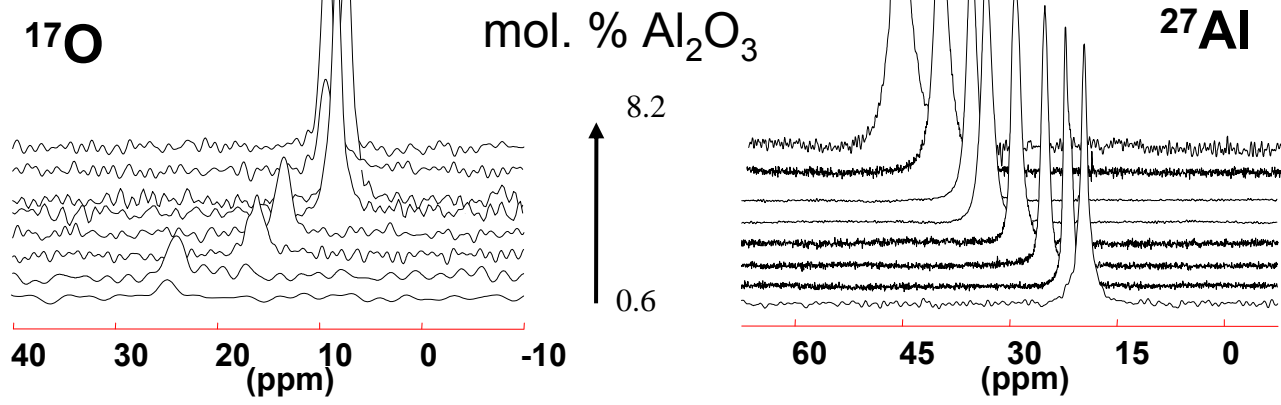


B.Gilbert 1997
V.Lacassagne 1998,
I.Nuta 2004

$NaF-AlF_3-Al_2O_3$

Cryolite +
 Al_2O_3 enrichie ^{17}O

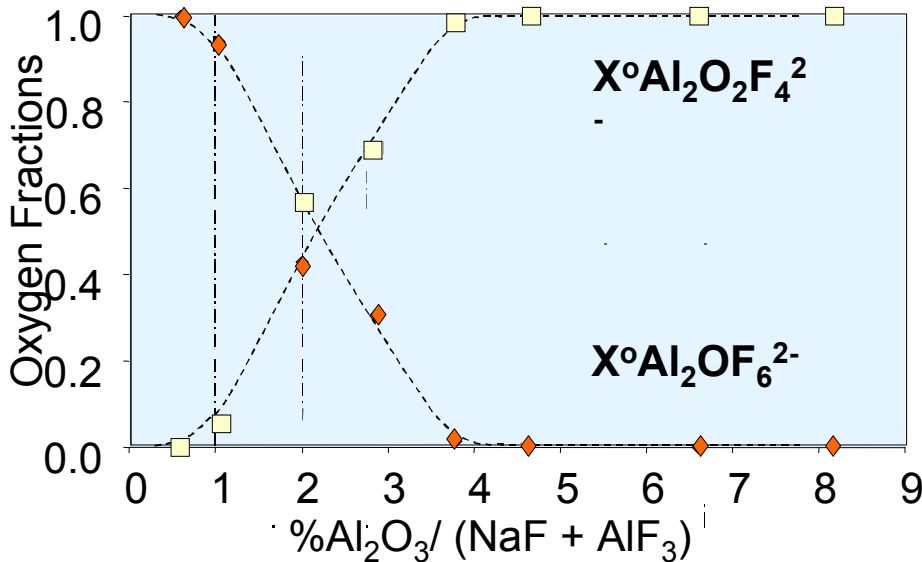
RMN ^{17}O HT



Quantification des espèces oxyfluorées

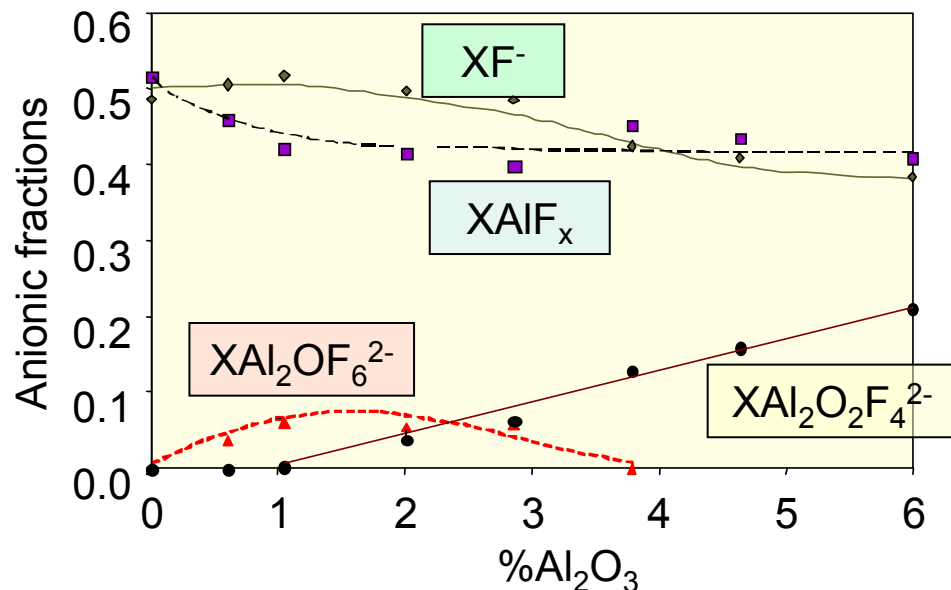
RMN ^{17}O HT

$$\delta(^{17}\text{O}) = X^{\circ}(\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}) \cdot \delta^{17\text{O}}(\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}) + X^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}) \cdot \delta^{17\text{O}}(\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-})$$



$$\delta^{17\text{O}}(\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}) = 25 \text{ ppm} \Rightarrow (0.6 \text{ mol.\% Al}_2\text{O}_3)$$

$$\delta^{17\text{O}}(\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}) = 8.5 \text{ ppm} \Rightarrow (8.2 \text{ mol.\% Al}_2\text{O}_3)$$



RMN dans les bains cryolitiques

- ✦ Etude des différents noyaux observables ^{19}F , ^{23}Na , ^{27}Al , ^7Li , ^{17}O
- ✦ Approche in situ à Haute température
- ✦ Espèces en présence et leur distribution
- ✦ Besoin de coupler ces résultats à des données de simulation (DM) afin de recalculer les déplacements chimiques dans le liquide à partir des espèces calculées.
- ✦ Ajout d'additifs, d'oxydes...

Réacteurs à sels fondus

Gestion des déchets

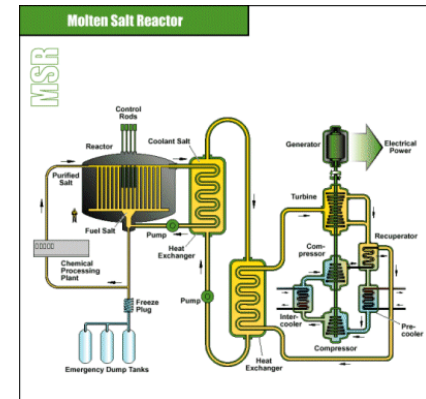
Incinération des actinides mineurs

Production d'énergie durable

Cycle thorium en spectre thermique

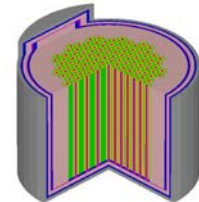
Réacteurs à sels fondus

Combustible liquide / Retraitement en ligne



Choix du sel / propriétés physico-chimiques

- viscosité
- diagramme de phase
- potentiel redox
- espèces en présence...



LiF , NaF , (BeF_2) ,
 ZrF_4 , UF_4 , ThF_4



Approche expérimentale *in situ* dans le sel fondu à haute température

Spectroscopies RMN et EXAFS

Résonance Magnétique Nucléaire

Elément	Isotope	Spin I	Abondance naturelle %	Fréquence de résonance (9,4Teslas)/ MHz	Sensibilité relative (% ¹ H)
Proton	¹ H	1/2	100	400	99.98
Fluorine	¹⁹ F	1/2	100	376.3 MHz	0.83
Oxygene	¹⁷ O	5/2	0.037	54.22 MHz	4 10 ⁻²
Chlorine	^{35/37} Cl	3/2	75/ 25	39 / 32 MHz	4 10 ⁻³
Lithium	⁷ Li	3/2	92.6	155.45 MHz	0.3
Sodium	²³ Na	3/2	100	105.8 MHz	0.1
Cesium	¹³³ Cs	7/2	100	52.5 MHz	5 10 ⁻²
Yttrium	⁸⁹ Y	1/2	100	19.6 MHz	1 10⁻⁴
Lanthanum	¹³⁹ La	7/2	99.9	52.8 MHz	3 10 ⁻²
Zirconium	⁹¹ Zr	5/2	11.2	37.2 MHz	1 10⁻³
Uranium	²³⁵ U	7/2	0.72	7.1 MHz	1 10⁻⁴

²³⁴U (0.005%) / ²³⁸U (99.3%) / ²³²Th : I=0
 'Ln' paramagnétiques



non observable par RMN

EXAFS

RMN dans les fluorures de Lanthanide solides (RT)

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu - *Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu* + *Y*

■ Propriétés paramagnétiques des cations lanthanides trivalents Ln(III)

⇒ configuration électronique $4f^n$
($n = 0 - 14$)

✦ La_{III} , Y_{III} , Lu_{III} : pas d' \bar{e} non apparié
diamagnétiques

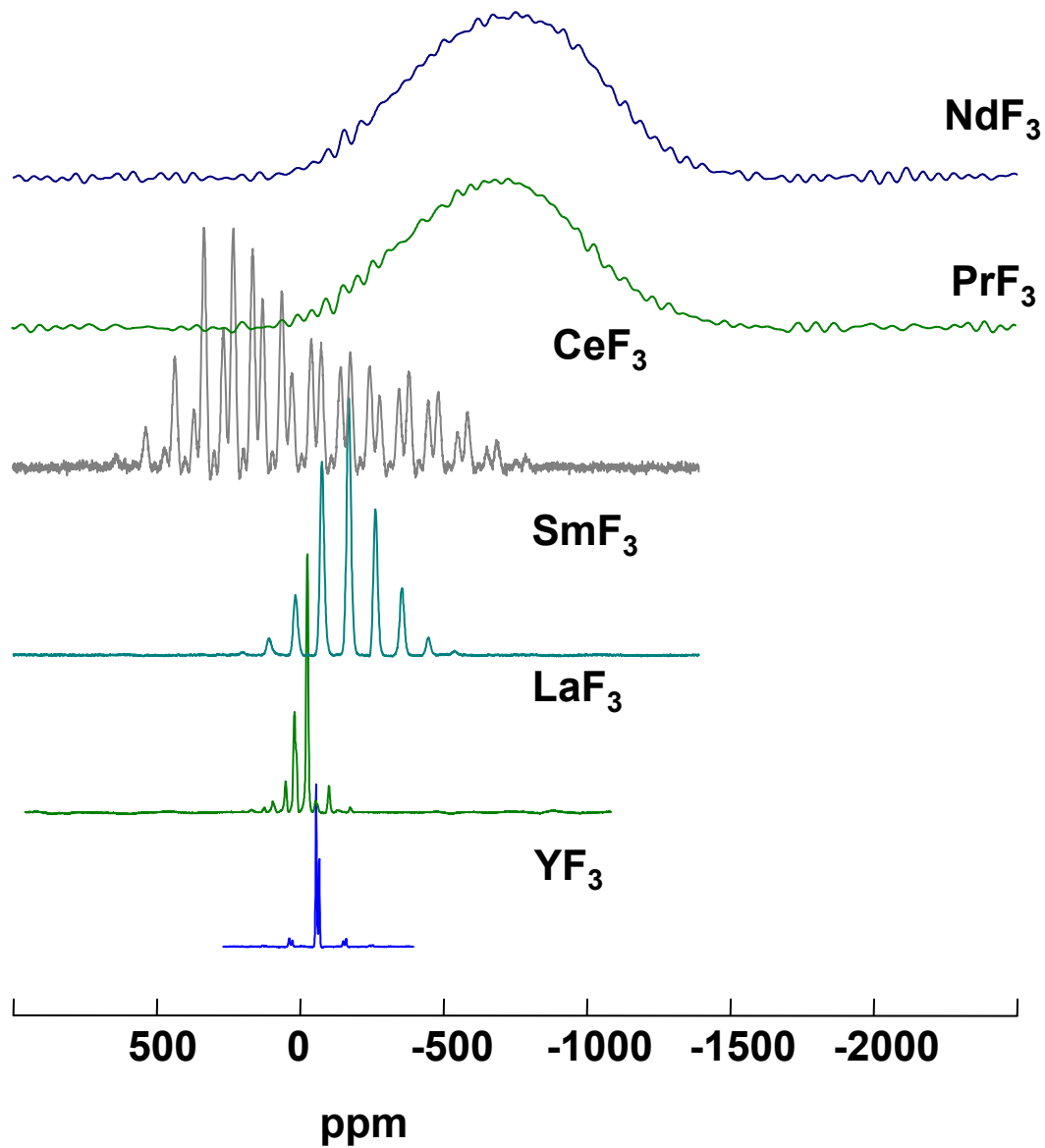
✦ les autres Ln ont 1-7 \bar{e} non appariés
paramagnétiques



Effets importants sur le spectre RMN du noyau observé

Déplacement et élargissement importants

RMN dans les fluorures de Lanthanide solides (RT)



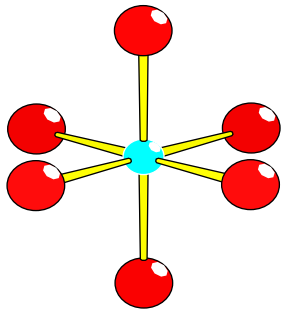
^{19}F

Fluorures de lanthanides fondus (HT)

- Espèces en présence
(Chlorures, Bromures, Iodures)

XRD, Neutrons, Raman, MD...

- LnX_3 : coordination Octaédrique $(\text{LnX}_6)^{3-}$
- $\text{LnX}_3 - \text{MX}$ (M= Li, Na, K..) : fluors pontants les octaèdres pour les compositions riches en LnX_3



Ordre à moyenne distance

G.Papatheodorou & al.

Raman HT

- $X(\text{LnF}_3) \leq 0.25$ octaèdres LnF_6^{3-}
- $X(\text{LnF}_3) > 0.25$ octaèdres LnF_6^{3-} distordus et connectés (edges sharing)

RMN dans les fluorures de Lanthanide fondus

Démarche :

Description la plus complète possible des systèmes « modèles » LaF_3 et YF_3 -AlkF

✦ ^{19}F

Point de vue de l'anion

F libre , connectivité

✦ ^{139}La , ^{89}Y

Point de vue du cation Ln^{3+}

Coordinance, complexes

✦ ^7Li , ^{23}Na , ^{39}K

Point de vue de l'alcalin

Complexes, conductivité

Mesures *in situ* dans le fondu : interprétation d'après résultats dans le solide

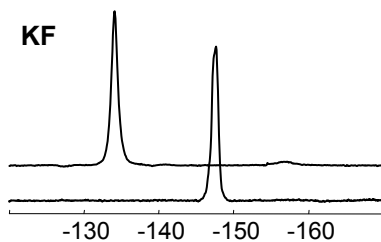
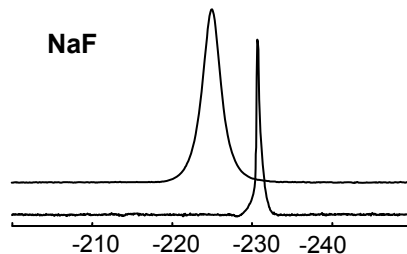
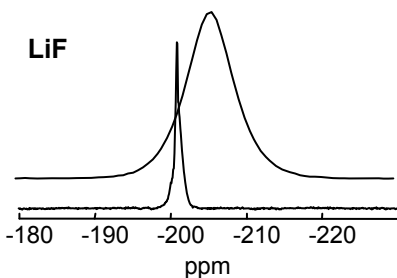
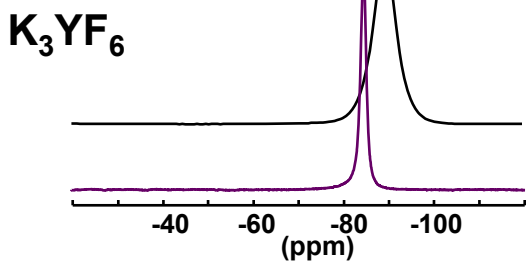
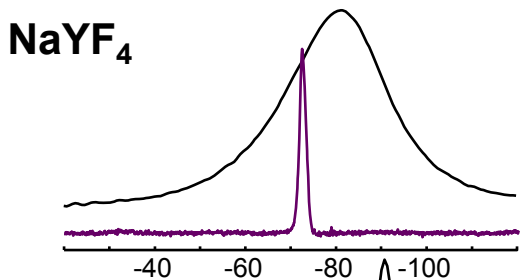
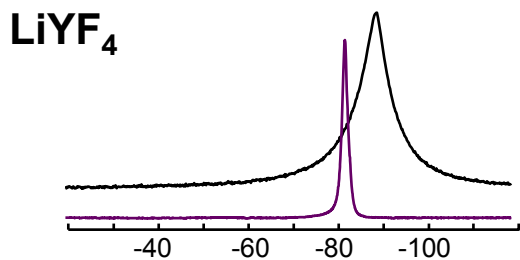
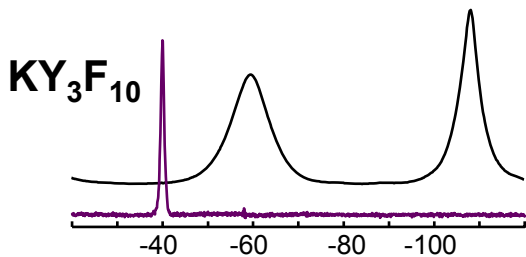
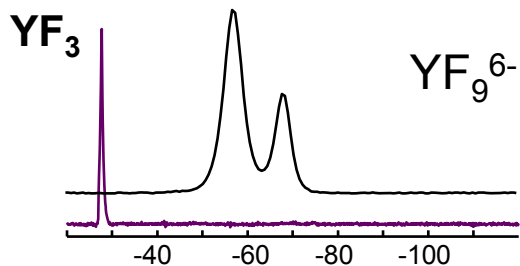
Connaissance des structures cristallographiques, corrélation déplacement chimique mesuré structure (coordinance, pontants ou non pontants, symétrie...



Echelle des déplacements chimiques

RMN ^{19}F AikF- YF_3

Solides = structures cristallographiques connues: $[\text{YF}_x]^{3-x}$ plus ou moins connectés par des fluors « pontants ».



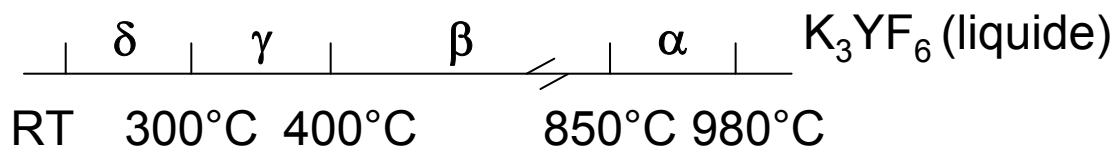
Composé	site	F	$\delta^{19}\text{F}$ ppm
YF_3	YF_9^{6-}	F(3Y)	-56, -63
KY_3F_{10}	YF_8^{5-}	F(3Y) F(2Y)	-59 -108
LiYF_4 NaYF_4	YF_8^{5-}	F(2Y)	-82 -89
K_3YF_6	YF_6^{3-}	F(1Y, 2K)	-89

F(3Y) -60 ppm

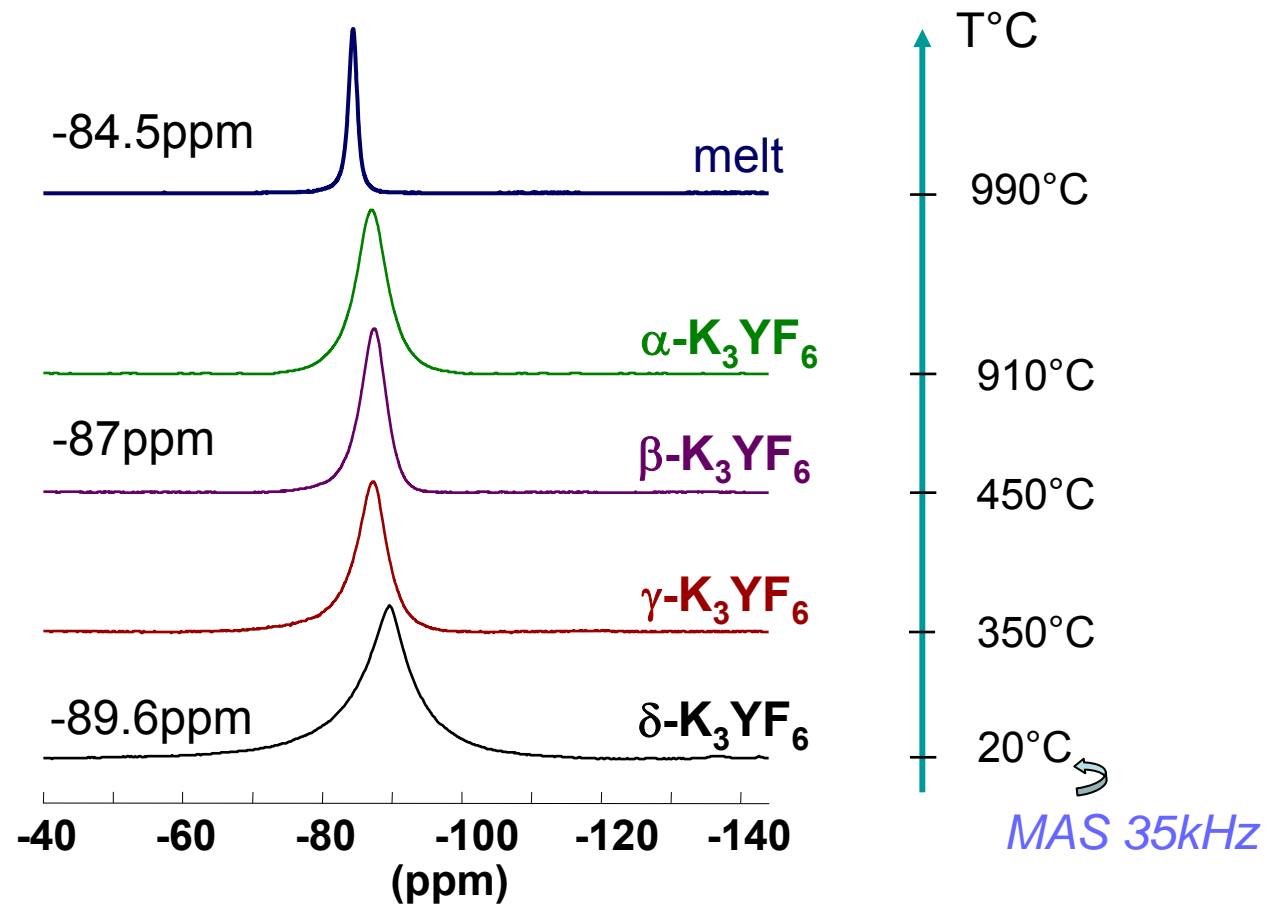
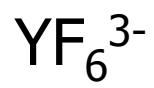
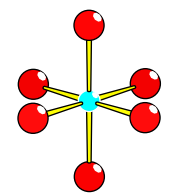
F(2Y) -90 ppm

^{19}F dans KF-YF_3

K_3YF_6
(25% YF_3)

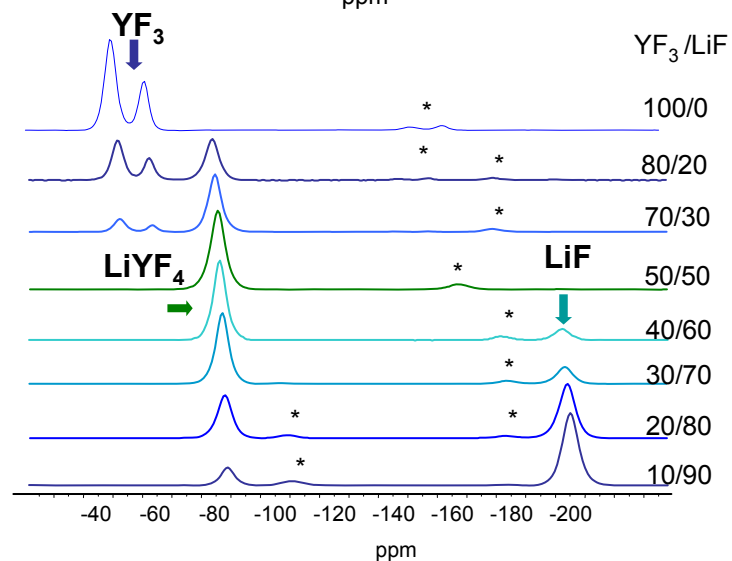
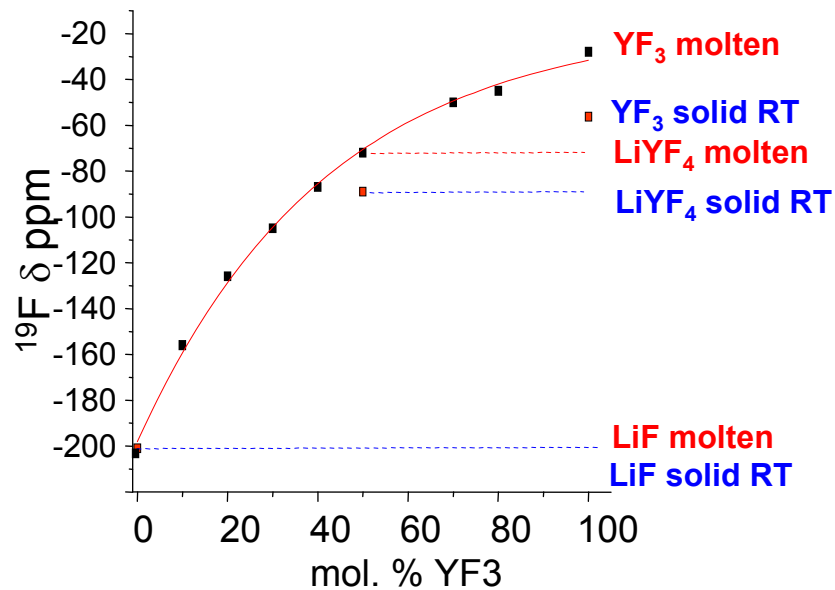
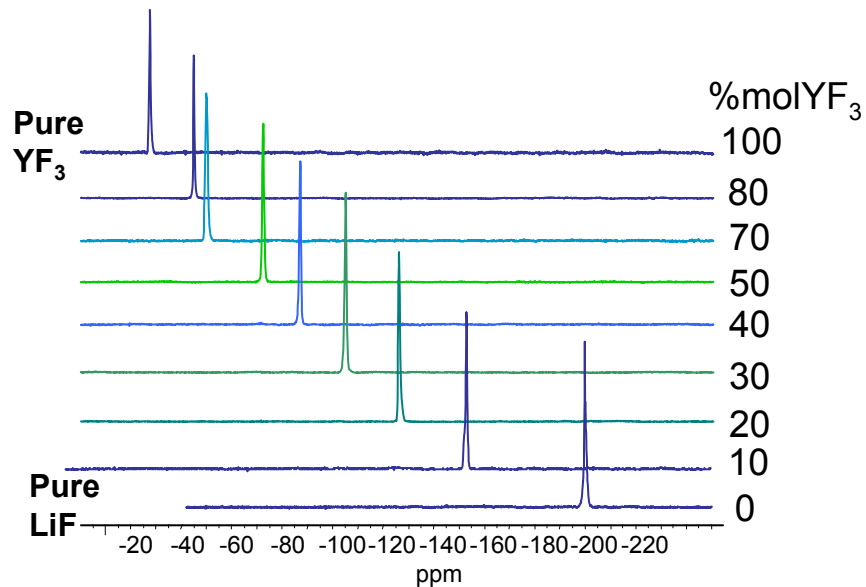
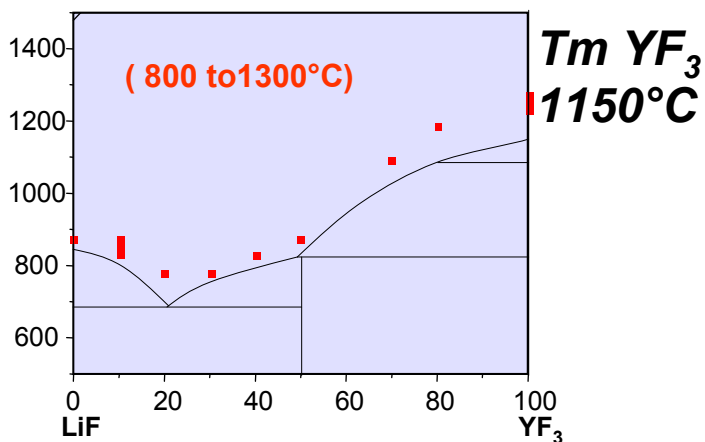


F non pontants



RMN ^{19}F LiF-YF $_3$

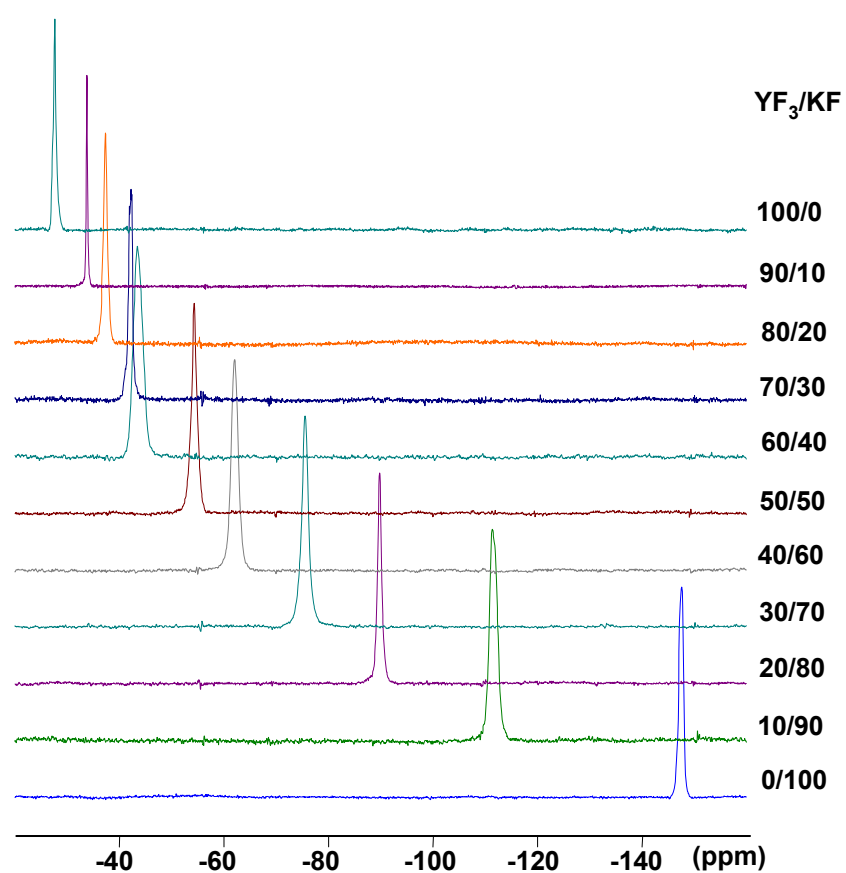
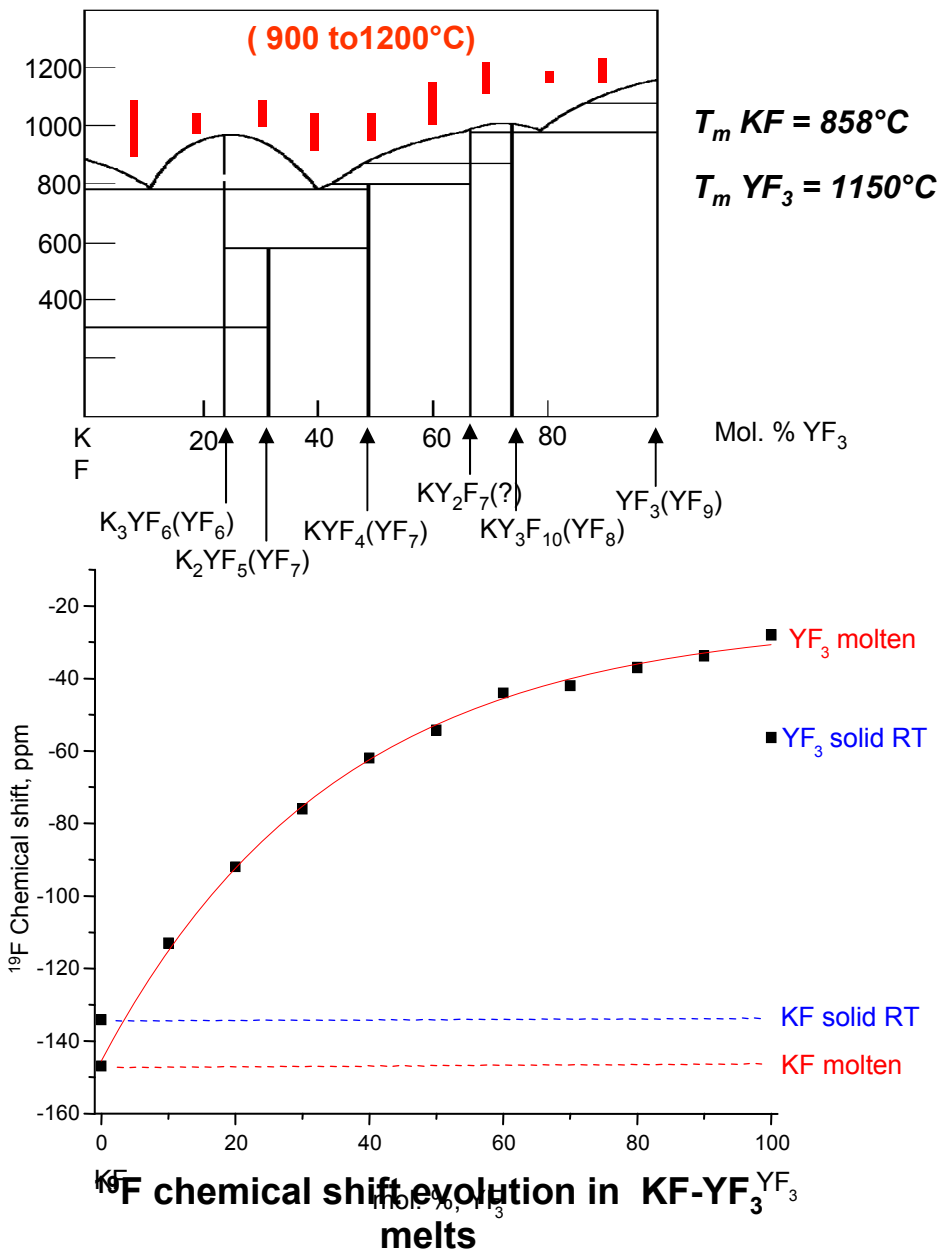
LiF-YF $_3$



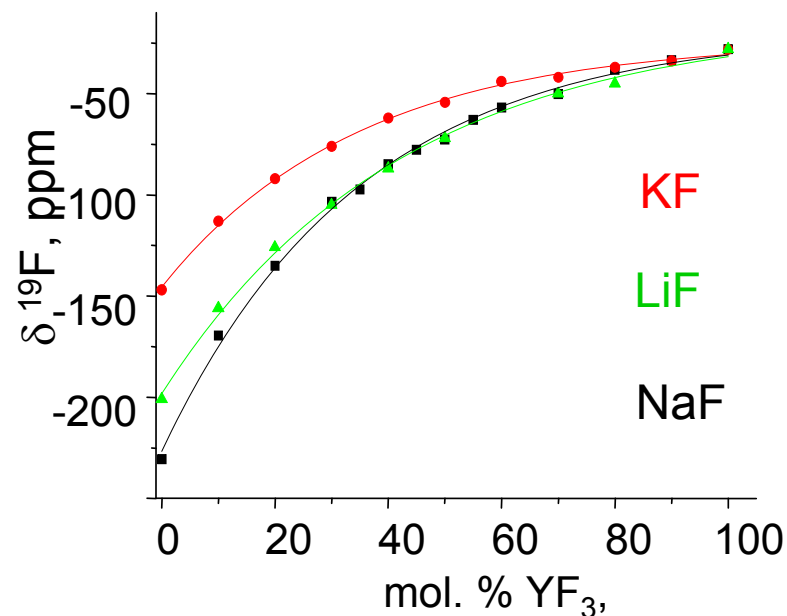
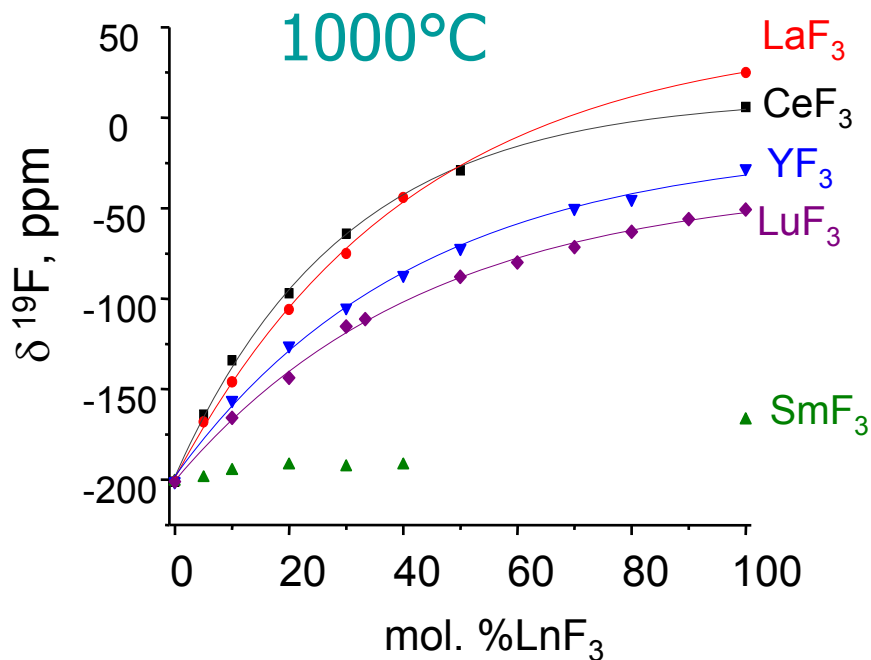
mélanges LiF-YF $_3$ solidifiés

Evolution du déplacement chimique de ^{19}F dans les mélanges LiF-YF $_3$ fondus

RMN ^{19}F KF-YF₃



Evolution de $\delta^{19}\text{F}$: MF-LnF₃



⇒ Evolution structurale autour des anions F dans les liquides LnF₃-MF

F libres \longrightarrow non pontants \longrightarrow pontants

⁸⁹Y & ¹³⁹La

RMN ^{23}Na NaF-YF₃

Et les alcalins?

^7Li : gamme de déplacements chimiques : quelques ppm

^{39}K : fréquence de résonance très basse – pas accessible avec notre sonde HT

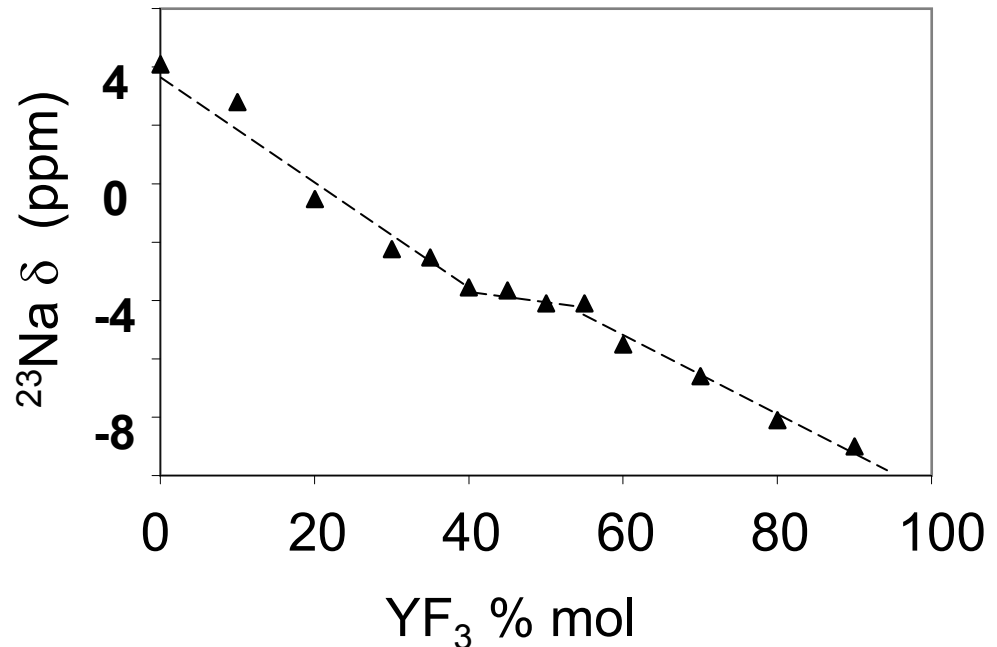
^{23}Na

Diminution du $\delta^{23}\text{Na}$ sur tout le domaine de composition :

⇒ augmentation de « l'écrantage » autour du Na

⇒ le nuage électronique autour du Na devient plus symétrique

⇒ Interactions Na-F \searrow : Na⁺ plus « libres » *Conductivité*



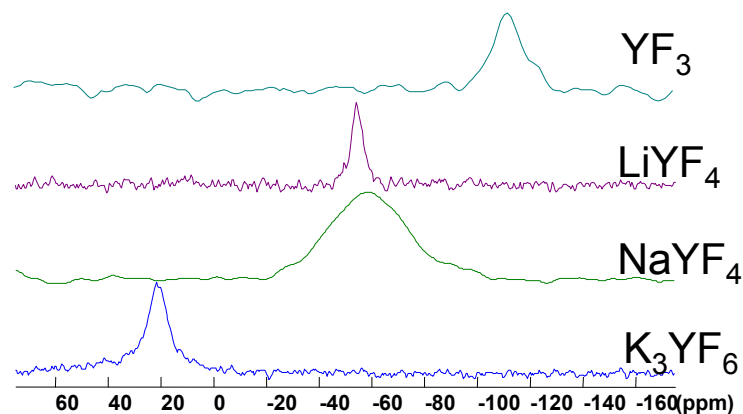
Même type d'évolution pour NaF-LaF₃ et NaF-ThF₄

$\nu(^{89}\text{Y})$ à 9.4 Teslas (19.6 MHz)
Spin $\frac{1}{2}$; abond. nat. 100%

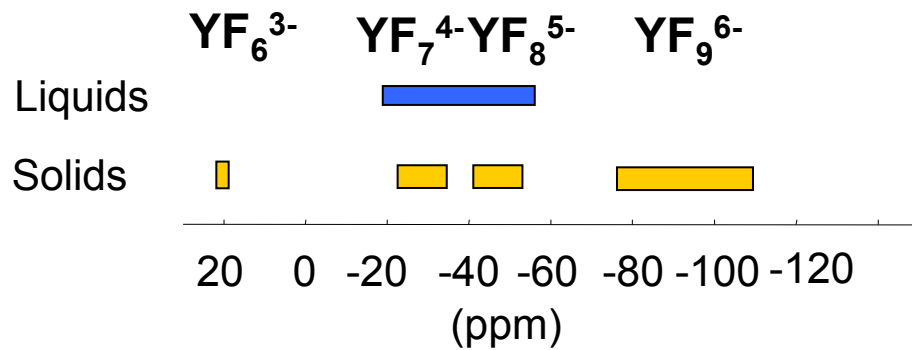
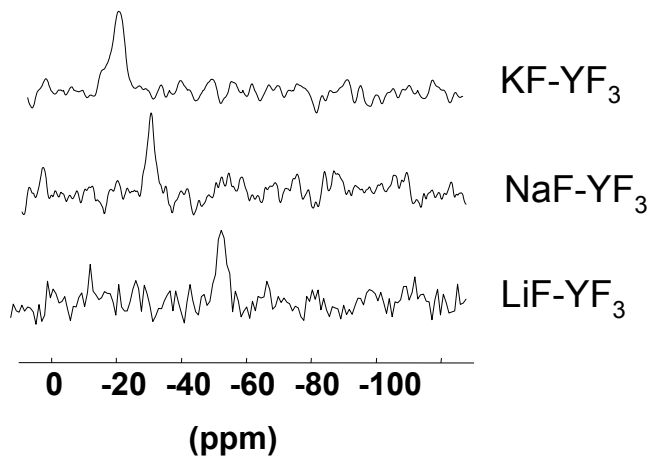
Déplacements chimiques de ^{89}Y pour les différentes coordinances YF

Species	$\delta^{\text{Y}}, \text{ppm}$
YF_9^{6-}	-112
YF_8^{5-}	-54/-44
YF_6^{3-}	20.9

NMR ^{89}Y dans les solides



Liquides 850°C



RMN ^{19}F dans LiF-ThF_4

T= 650-1200°C

% ThF_4

100
90
80
70
66.7
50
40
30
20
12
5
0

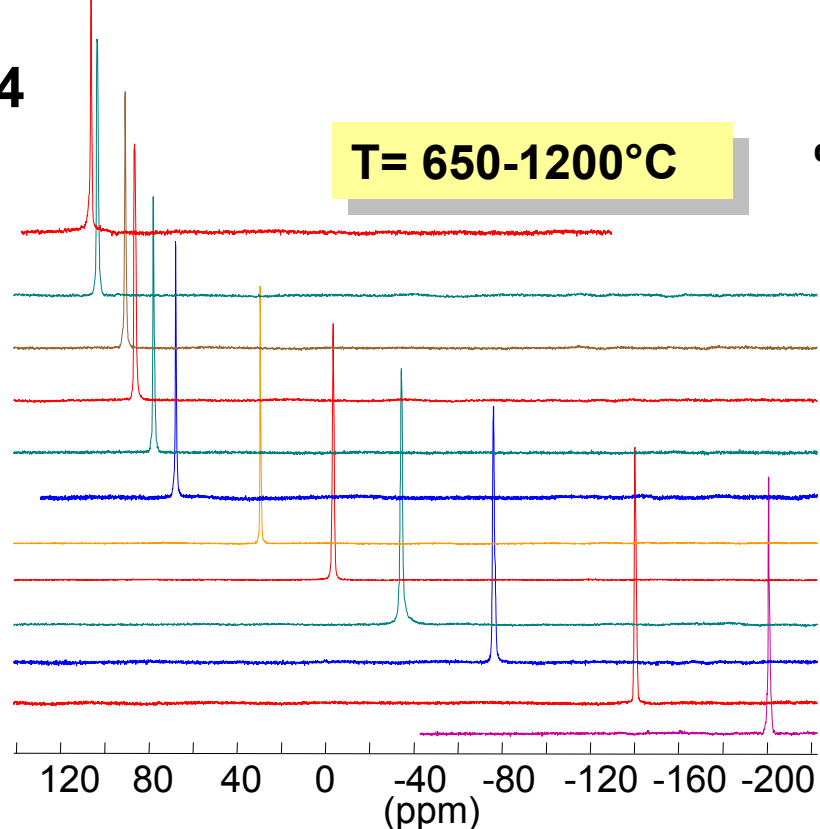
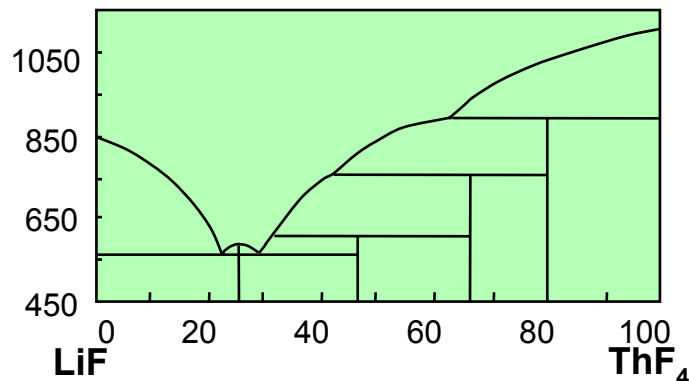


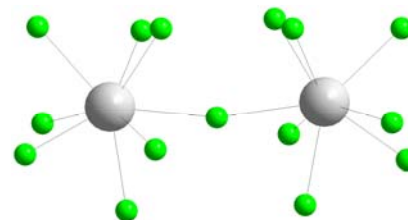
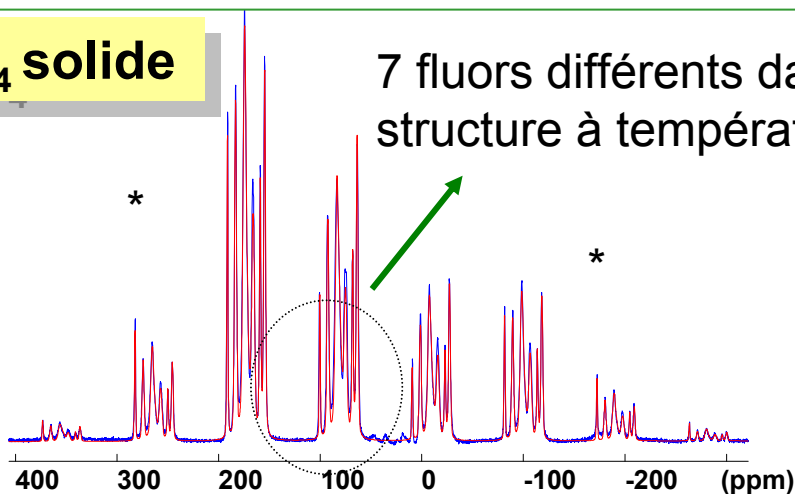
Diagramme de phase LiF-ThF4



ThF₄ solide

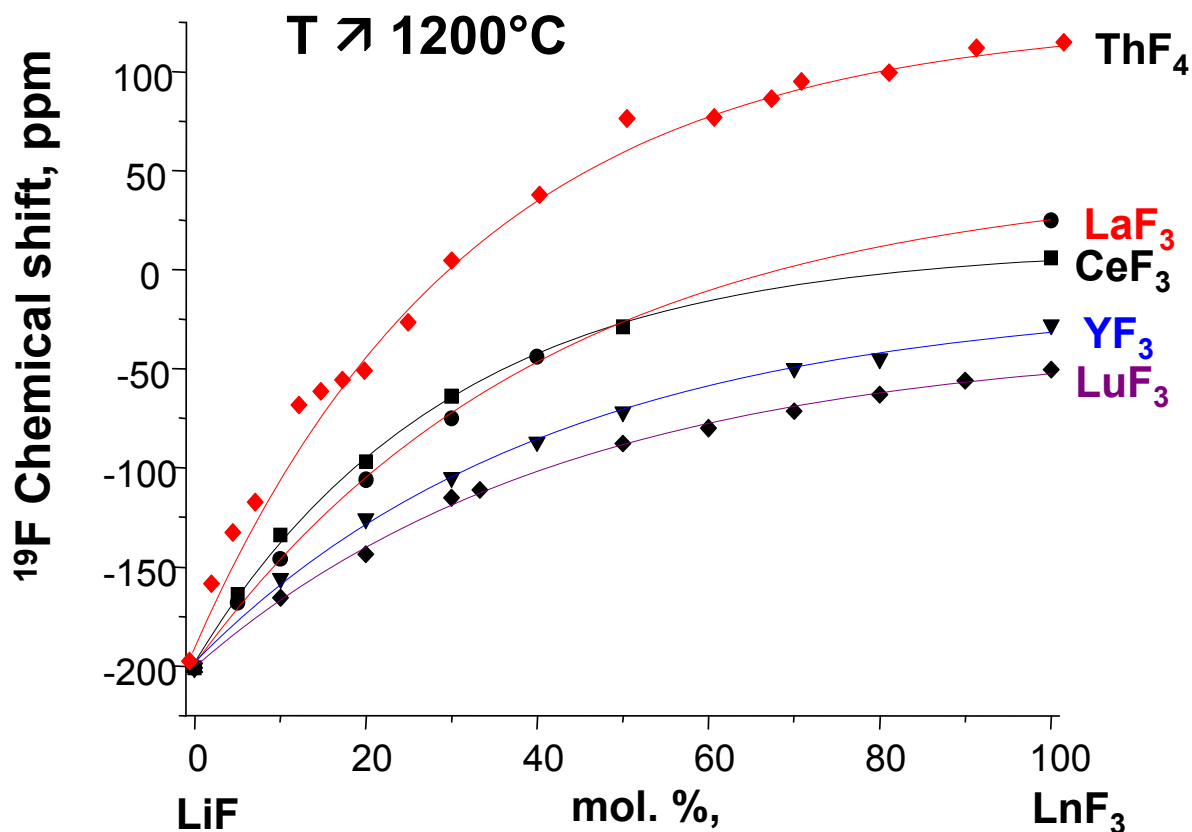
7 fluors différents dans la structure à température ambiante

→ $\delta^{19}\text{F}$: 53 to 101 ppm



Comparaison des évolutions de déplacements chimiques du ^{19}F dans LiF-ThF_4 et LiF-LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Sm, Lu, Y}$)

RMN ^{19}F



Évolution similaire pour tous les lanthanides étudiés

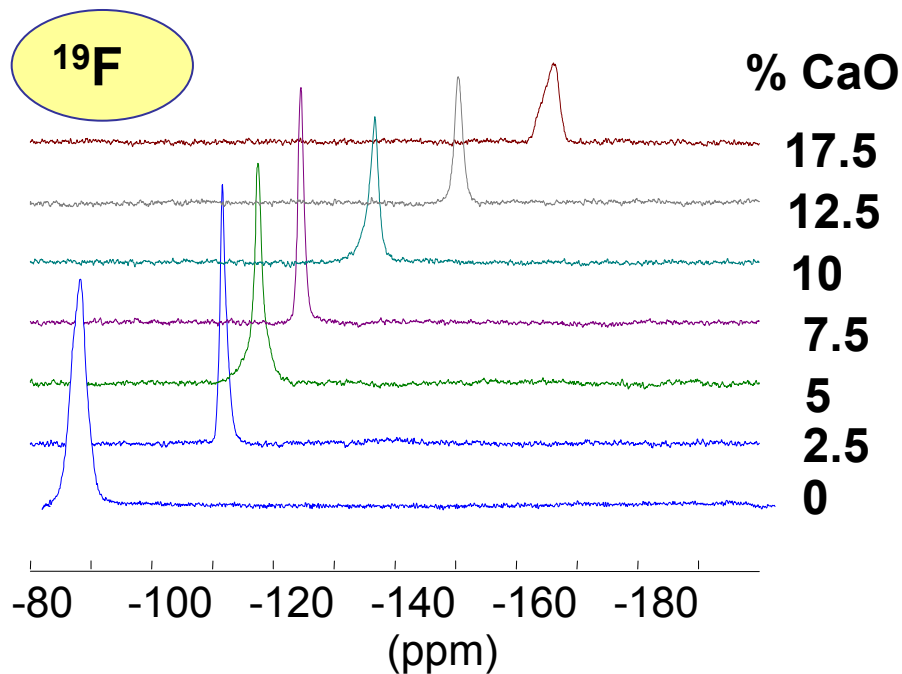
3 Types de fluors en fonction de la composition



- (1) F libres
 - (2) F impliqués dans les complexes $[\text{ThFx}]$ ou $[\text{LnFx}]$ dans le liquide
 - (3) F 'pontants' les polyèdres $[\text{ThFx}]$ (ou $[\text{LnFx}]$).
- %ThF₄
-

Evolution du signal RMN du ^{19}F dans $\text{LiF-ThF}_4\text{-CaO}$

En fonction de la teneur en CaO

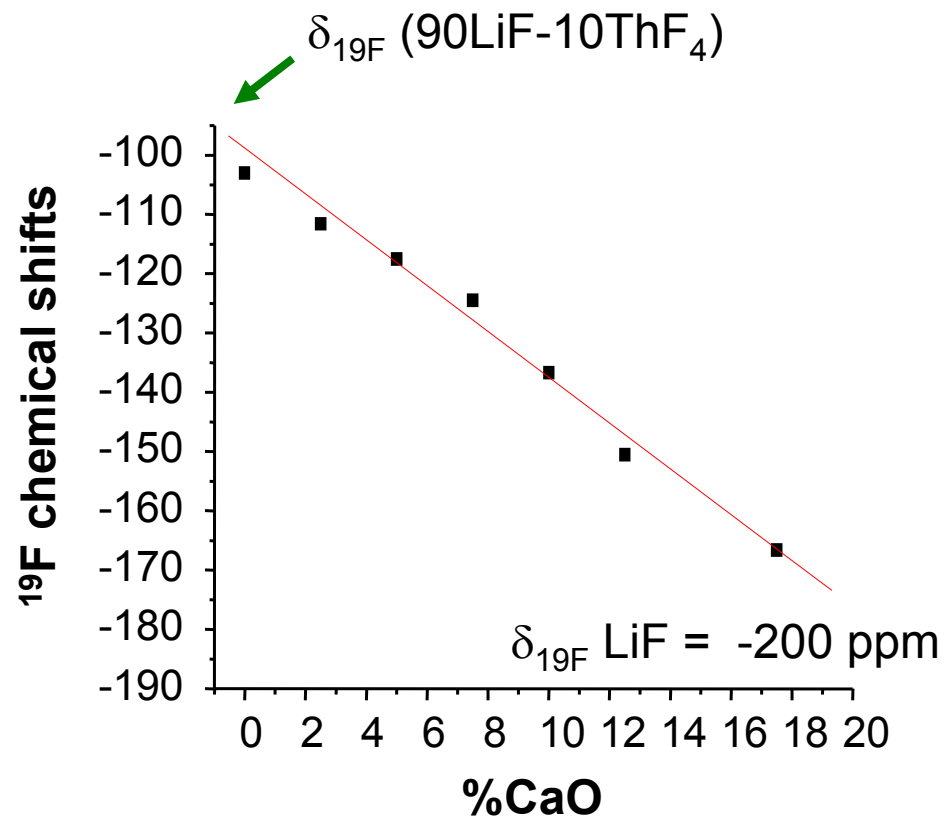


^{19}F : le fluor « quitte » le thorium
 ^{17}O : pas de signal avant 12 mol% CaO
 ThO_2 solide

⇒ petit signal à ~ 20 ppm : présence d'oxygène dans la phase liquide
're-dissolution'

$(90\text{LiF}-10\text{ThF}_4)\text{-CaO}$

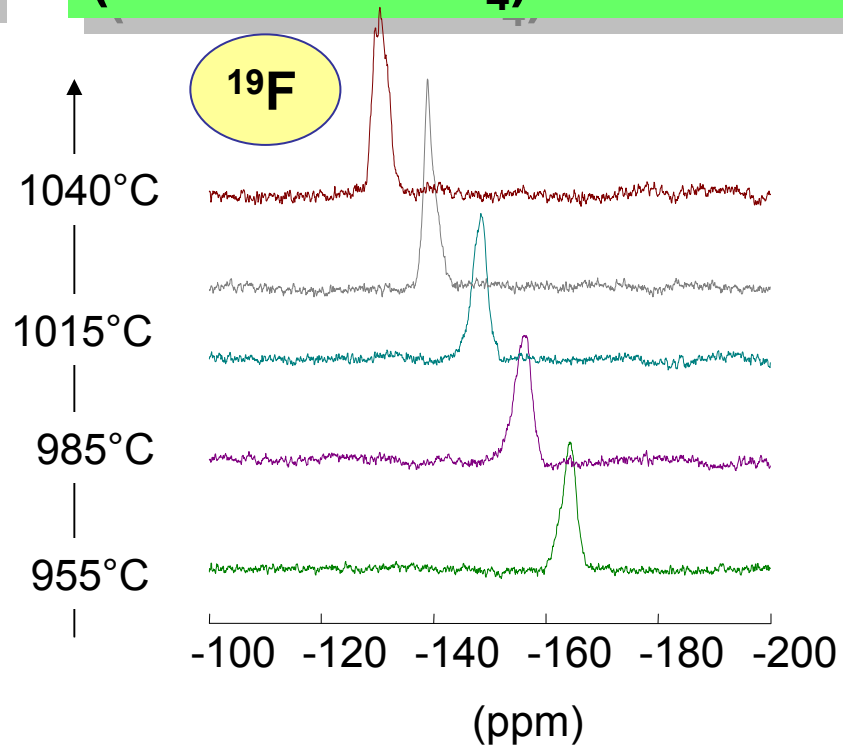
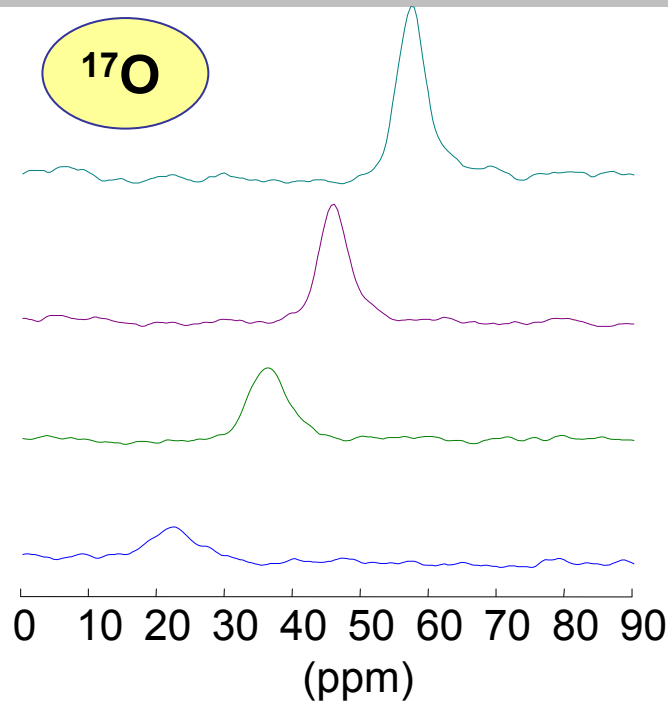
800 - 920°C



Evolution du signal RMN de ^{19}F et ^{17}O dans $\text{LiF-ThF}_4\text{-CaO}$

En fonction de la température

(90LiF-10ThF₄) 87.5%-CaO 17.5%



^{17}O : le signal se déplace, devient plus intense
⇒ existence d'au moins deux espèces oxydées dans le liquide.

^{19}F : le signal évolue à nouveau vers les déplacements chimiques plus élevés

⇒ influence du thorium.

espèces oxyfluorées 'Th-O-F'

Conclusion

- ✦ RMN *in situ* à haute température dans les fluorures fondus :
 - espèces complexes en présence et leur distribution
 - espèces oxyfluorées /dissolution/précipitation
 - modèles théoriques/ thermodynamiques/ électrochimiques
- ✦ point de vue de l'anion ^{19}F , ^{17}O
- ✦ point de vue du cation ^{27}Al , ^{93}Nb , ^{89}Y , ^{139}La ... ^{91}Zr
- ✦ Point de vue de l'alcalin ^{23}Na
- ✦ Ln, Th, Zr : EXAFS HT
- ✦ Très haut champ (750MHz) + Haute température « du solide au liquide »