



**HAL**  
open science

# Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides

Julien Hiet

► **To cite this version:**

Julien Hiet. Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides. Matériaux. Université d'Orléans, 2009. Français. NNT: . tel-00454383v1

**HAL Id: tel-00454383**

**<https://theses.hal.science/tel-00454383v1>**

Submitted on 8 Feb 2010 (v1), last revised 17 Mar 2010 (v2)

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES**  
**LABORATOIRE CEMHTI**

## **THÈSE** présentée par : **Julien HIET**

soutenue le : **16 Novembre 2009**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Chimie/Matériaux

### **Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides.**

**THÈSE dirigée par :**

**M Dominique MASSIOT**

Directeur de recherche, CNRS-CEMHTI (Orléans)

**RAPPORTEURS :**

**M Thibaut CHARPENTIER**

**M Lionel MONTAGNE**

Ingénieur-Chercheur, CEA-LSDRM (Saclay)

Professeur, Université de Lille – UCCS (Lille)

---

**JURY :**

**M. Georges CALAS**

**M Dominique MASSIOT**

**Mme Nadia PELLERIN**

**M Thibaut CHARPENTIER**

**M Lionel MONTAGNE**

**M. Michael DESCHAMPS**

Professeur, université Pierre et Marie Curie (Président du jury)

Directeur de recherche, CNRS-CEMHTI (Orléans)

Maître de conférences, Université d'Orléans

Ingénieur-Chercheur, CEA-LSDRM (Saclay)

Professeur, Université de Lille – UCCS (Lille)

Maître de conférences, Université d'Orléans



# Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années de thèses. En premier lieu, Guy Matzen, alors directeur du CRMHT lors de mon entrée au laboratoire, qui m'a accueilli et a soutenu ma candidature pour l'obtention de la bourse.

Je tiens également à remercier les rapporteurs de ce manuscrit en les personnes de M. Charpentier, M. Montagne, mais aussi M. Calas président du Jury pour avoir accepté d'y participer et M. Dussossoy pour avoir accepté mon invitation.

Enfin je tiens vraiment à remercier Dominique Massiot, Nadia Pellerin et Michael Deschamps qui m'ont encadré au cours de ces trois années et m'ont prodigué de nombreux conseils. Une spéciale dédicace à Michael qui a toujours répondu présent et a su être très patient avec moi alors que l'on se creusait la tête sur une séquence. Je n'oublierai jamais l'aide qu'il a su m'apporter.

Un grand merci aussi aux personnes qui ont dû me supporter au cours de mes diverses manipulations au laboratoire. Merci à Patrick Simon et Aurélien Canizares pour le Raman, Emmanuel Veron pour la Diffraction des Rayons X et merci à Sandra Ory pour la DSC. Je tiens aussi à remercier Sébastien Ancelin, ancien pensionnaire du CERI et maintenant au laboratoire d'Orsay, qui m'a initié aux manipulations sous rayonnements  $\alpha$ . Un grand merci aux personnels de la partie cyclotron du laboratoire qui m'ont toujours accueilli chaleureusement.

Enfin je remercierais mes amis avec qui certains week-ends ont été très festifs et merci d'avoir toujours été là pour certains depuis quinze ou vingt ans pour une grande partie d'entre eux. Merci à Fabienne de toujours autant papoter et d'apprécier nos longues conversations téléphoniques à parler de tout et de rien. (Eh oui ce n'est pas toujours un défaut). Merci à Stéphanie pour les séances de footing la première année et les soirées « crêpes ». Ces deux choses sont quelques peu antinomiques et malheureusement la dernière a pris le pas sur la première. Et surtout merci pour nous avoir organisé un bel enterrement de vie de garçon et de jeune fille. Je m'en souviendrai longtemps (surtout lorsque cela sera votre tour...). Alex je serais toujours prêt à prendre un « Big Mac...ouais c'est ça ».

Bien entendu, s'il n'y avait pas eu mes parents je ne pourrais aujourd'hui faire ce qui me plaît. Merci de m'avoir toujours laissé le choix d'orienter ma vie comme je le souhaitais et de m'avoir aidé à chaque moment.

Pour finir je remercierai celle que j'aime car elle est ce qui m'est arrivé de plus beau dans ma vie jusqu'à ce jour : ma petite Poucinette. Durant ces trois années nous avons pris de véritables engagements. Merci Carine, ma femme adorée.



# INTRODUCTION

A l'heure actuelle, il apparaît que la meilleure solution pour le confinement des déchets de haute activité quels qu'ils soient (produits de fission et actinides) soit la vitrification. Bien qu'un stockage spécifique de ces éléments à vie longue ait été envisagé au sein de matrices céramiques (hollandite, apatite, etc...), il est apparu récemment que les verres restaient encore la solution la plus intéressante concernant le stockage des déchets de haute activité, aussi bien pour des considérations techniques qu'économiques. Plusieurs types de matrices ont alors été envisagés pour les confiner: borosilicate, aluminosilicate et aluminoborosilicate. Ces produits de fission de haute activité étant abondamment constitués de terres rares, les recherches se sont surtout intéressées à l'étude de compositions vitreuses de la famille des lanthanides : LnBS, LnSiAlO. A cette occasion, il a été démontré que ces verres riches en terre rares, pouvaient être considérés comme des matrices intéressantes pour le confinement spécifique des actinides mineurs (Np, Am, Cm,..) compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques (excellente durabilité chimique, bonne stabilité thermique et mécanique). Dans le futur, l'utilisation d'un nouveau combustible UOX3 plus enrichi en  $^{235}\text{U}$  que le combustible actuel, va inexorablement conduire à un combustible usé contenant plus d'actinides qu'aujourd'hui. L'un des avantages est certes une diminution du nombre de colis à la source, mais il reste un enjeu majeur : diminuer la toxicité de ces colis et en assurer un confinement sûr pour les générations à venir. Dans ce contexte, mieux comprendre l'incorporation de ces radionucléides dans le réseau vitreux et leur influence à court ou à long terme s'avère prépondérant. Une des solutions pour répondre à ces questions est de s'intéresser à la structure du verre.

Mais c'est d'autant plus difficile que la notion même de structure pose débat. En l'absence d'ordre à grande distance et donc à l'échelle microscopique, l'existence d'une structure bien organisée à l'échelle nanométrique n'est cependant pas à exclure. Peu de réponse existent à ce sujet sur les matrices aluminosilicatés et a fortiori sur les matrices aluminosilicatés de terres rares qui sont la base du système que l'on va étudier. Le travail sera mené plus spécialement pour des verres aluminosilicatés d'yttrium, de lanthane et de calcium, (YttriumLanthaneCalciumAluminiumSilicium ou YLCAS). Le lanthane est utilisé en tant que simulant de ces actinides, l'yttrium et le calcium étant là quant à eux pour faire varier les propriétés macroscopiques de la matrice (densité,  $T_g$ , durabilité chimique, vitesse de

recristallisation, etc...). Dans ce travail on s'efforcera donc d'investiguer leur structure, non plus cantonné à leur simple sphère de coordinance, mais étendue à la connectivité des noyaux à plus grande échelle via l'utilisation de nouvelles méthodes de Résonance Magnétique Nucléaire.

S'il existe peu de travaux sur la structure de ce type de verre, il n'existe également que quelques travaux concernant les propriétés thermomécaniques, et la littérature ne révèle guère plus d'information sur leur durabilité ou leur tendance à la recristallisation. N'étant que très récemment considéré comme une matrice de stockage potentielle, il n'est pas fait état, non plus, de leur tenue aux irradiations. Dans la suite de ce travail, on s'efforcera donc d'utiliser la RMN ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ) et la spectroscopie Raman pour donner une description originale des verres sains, puis l'évolution de leur structure après avoir été soumis à la lixiviation et/ou aux irradiations. Si l'on parle de lixiviation et d'irradiation, on parle sans conteste de contraintes localisées en surface. Aussi à ces mêmes techniques a été adjoint la diffraction des rayons X et la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD Grazing Incidence X Ray Diffraction) nécessaire pour étudier les mécanismes de surface qui ont lieu comme cela a été établi au cours d'études antérieures.

Dans le détail, ce mémoire s'organise en six chapitres. Le premier chapitre aborde le cycle électronucléaire. Il y est bien entendu traité et défini l'origine et le stockage des déchets de haute activité, dont les actinides. Nous verrons quelles méthodes sont jusqu'alors utilisées et qu'elles sont celles envisagées en fonction de la future politique de gestion des déchets de haute activité.

Dans un second chapitre, nous donnerons également les définitions générales relatives aux verres et à leurs structures. Puis nous présenterons les spécificités des verres aluminosilicatés de terres rares, objet de cette étude, en essayant de décrire plus soigneusement le rôle de l'aluminium notamment.

Le troisième chapitre sera exclusivement consacré à la présentation théorique de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), et aux méthodes nécessaires pour avoir des réponses structurales à courte et moyenne distance. Nous détaillerons ici la grande diversité des expériences utilisées dans ce travail, que nous illustrerons à l'aide de plusieurs échantillons cristallins modèles. Nous verrons comment il est possible de caractériser l'environnement des formateurs de réseau, via la RMN en rotation à l'angle magique MAS  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ , quels sont les points encore sans réponse et comment l'étude de leur connectivité via des séquences utilisant le couplage scalaire  $J^2_{\text{Si-O-Al}}$  et  $J^2_{\text{Si-O-Si}}$  (HMQC $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ , spin counting, INADEQUATE  $^{29}\text{Si}$ , MQ-filtering) permettrait d'y répondre.

Le quatrième chapitre détaillera la méthode d'élaboration des verres YLCAS dont on précisera les compositions. Nous profiterons également de ce chapitre pour présenter les techniques qui nous ont permis de mettre en évidence les modifications structurales à la surface des verres suite aux essais de lixiviation et/ou irradiation : la spectroscopie Raman, la Microscopie Electronique à Balayage, l'ICPMS, la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Diffraction des Rayons X en incidence rasante. On fera pour chaque technique d'analyse un bref rappel théorique accompagné des indications nécessaires à la reproduction de ces expériences.

Le cinquième chapitre récapitulera et explicitera l'ensemble des résultats dits macroscopiques (densité,  $T_g$ , etc...) et les résultats obtenus par Résonance Magnétique Nucléaire sur les trois séries de verre que l'on a étudiées. Nous verrons comment ces systèmes jusqu'à l'heure peu connus, peuvent être décrits plus précisément et servir de modèle pour toute étude ultérieure concernant aussi bien la structure que l'étude, l'évolution et l'interprétation des propriétés macroscopiques.

Le sixième chapitre se composera quant à lui de deux parties dans lesquelles nous présenterons les résultats préliminaires concernant le comportement des matrices soumises à des conditions extrêmes. Nous traiterons dans une première partie l'effet de la lixiviation, propriété déterminante sur le long terme : comment évolue la structure ? Se forme-t-il un gel d'altération ? Quel est le relâchement des espèces cationiques en solution ? Cette question est importante car l'eau reste le principal vecteur de dissémination des radioéléments dans notre environnement lors d'un stockage en site géologique profond. Nous savons qu'après de longues périodes, les barrières ouvragées cédant, l'eau entre en contact avec la surface. Cette altération de surface peut alors se voir modifiée par la radiation résiduelle du colis et plus particulièrement par l'activité alpha des actinides qui prédomine au bout de longues périodes. Dans une seconde partie, nous aborderons donc les effets d'irradiation en voie sèche, première étape indispensable avant des études de radiolyse. Ces expériences sont réalisées au cyclotron du CEMHTI avec des ions  $He^{2+}$  qui traversent le solide pour se retrouver à l'interface solide/air ou solide /eau avec une énergie de 5 MeV caractéristique de l'énergie des particules alpha issues du combustible usé.





# Chapitre I

## Nucléaire, déchets et stockage, d’aujourd’hui et de demain

### Table des matières

I.1. Qu’est ce qu’un déchet nucléaire ? .....	2
I.2. Les déchets de haute activité du cycle électronucléaire.....	5
I.2.1. Origine des déchets : du combustible neuf au combustible utilisé.....	5
I.2.2. Traitement, confinement et stockage .....	8
I.2.2.1. Le retraitement des déchets radioactifs de haute activité.....	8
I.2.2.2. Confinement globale des déchets par « vitrification ».....	9
I.2.2.3. Quel matériau pour « la vitrification globale » et pourquoi ?.....	11
I.2.2.4. Stockage des déchets radioactifs de haute activité.....	15
I.2.3. Vers le stockage sélectif des actinides .....	16
I.2.3.5. Enjeux et axes de recherche .....	16
I.2.4. Les verres riches en terres rares comme matrice de confinement.....	19
I.2.4.6. Contraintes d’élaboration à satisfaire.....	19
I.2.4.7. Avancement des études sur le choix des matrices .....	19
I.3. Conclusion et objectif .....	21
I.4. Bibliographie.....	23

L'aventure du « nucléaire » a débuté il y a maintenant un peu plus d'un siècle, en 1896, suite aux travaux d'Henry Becquerel qui a découvert la radioactivité naturelle, et de Pierre et Marie Curie qui ont découvert deux éléments radioactifs, le polonium ( $^{210}\text{Po}$ ) et le radium ( $^{226}\text{Rd}$ ). Dans les décennies qui ont suivi tout s'est accéléré. La physique atomique a pris son véritable essor et a conduit à l'émergence d'une nouvelle source d'énergie électrique accompagnée par l'émergence d'une nouvelle industrie dite « nucléaire ». En l'espace de cinquante ans, l'énergie nucléaire est devenue mature et facteur d'indépendance énergétique. Son utilité et sa compétitivité économique ont d'ailleurs été largement démontrées. En France, pour l'année 2005, elle a assuré à elle seule pas moins de 78% de la production totale d'électricité et ne cesse de progresser d'année en année (+3% en 3 ans). Cependant cette autonomie envers les pays de l'OPEP, ne présente pas que des avantages. Toute industrie produit des déchets, et le nucléaire n'y fait pas exception. Elle génère par exemple en France, une moyenne de 1kg par an et par habitant de déchets ultimes. Sur le plan géopolitique, de nombreux pays d'Asie comme la Chine, l'Inde ou le Japon envisagent le développement de ce type d'énergie pour leur futur. C'est également le cas des Etats-Unis qui prévoient que le nucléaire reste un axe majeur de leur politique énergétique. Dans ce contexte, la gestion des déchets radioactifs (retraitement, stockage, etc...) en France et dans le monde, est et demeurera un enjeu pour notre société, aujourd'hui et demain.

## I.1. Qu'est ce qu'un déchet nucléaire ?

Selon l'Agence Internationale de L'Energie Atomique (AIEA) la définition d'un déchet radioactif stipule : *« est considéré comme déchet radioactif toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle »*. Pourquoi parle-t-on alors de déchets ultimes ?

L'emploi de ce terme est spécifique à la France qui introduit dans la loi une distinction entre « déchets » et « déchets ultimes ». [1] Ainsi, un déchet résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux, est un déchet ultime.

Les déchets nucléaires sont d'une grande diversité d'origine et de nature (déchets solides, liquides et combustibles usés) et sont d'origine civile ou militaire. Deux paramètres permettent de les classer (tableau 1) : leur activité et leur période radioactive.

- **Activité spécifique** : c'est le nombre de désintégrations par unité de temps au sein d'un radionucléide ou d'un mélange de radionucléides. Elle est exprimée en Becquerel ou Bq (USI), ce qui correspond à une désintégration par seconde. ( $1\text{Cu} \approx 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$ )
- **Période radioactive** : (ou demi vie) c'est le temps nécessaire pour la désintégration de la moitié des atomes d'un échantillon de nucléides radioactifs.

On distingue dès lors trois catégories : les déchets de catégorie A, les déchets de catégorie B et les déchets de catégorie C. Mais de quoi ces déchets sont-ils constitués ? D'où proviennent-ils ?

- **Les déchets de catégorie A :**

Cela regroupe les déchets à vie courte ou moyenne (période < 30 ans), de Faible ou Moyenne Activité (FMA) (3,7 MBq/kg) et dont la radioactivité ( $\beta$ ,  $\gamma$ ) est négligeable après 300 ans. Leur production est de l'ordre de 15000 m<sup>3</sup>/an, ce qui représente 95% du volume total des déchets, mais moins de 1% de la radioactivité. Ils proviennent du matériel irradié des secteurs de l'industrie non nucléaire (matériel de laboratoire, filtres, etc...) et du matériel irradié de la recherche. A l'heure actuelle, ces déchets sont stockés dans deux sites de surface dans la Manche et dans l'Aube.

- **Les déchets de catégorie B :**

Ces déchets de Moyenne Activité Vie Longue (MAVL) quant à eux ont une durée de vie plus longue (> 30 ans) et présentent une activité faible ou moyenne provenant essentiellement du rayonnement  $\alpha$ . Ils sont principalement issus des structures de combustibles usés mais aussi des déchets technologiques (boues de traitement des effluents, pièces provenant de l'exploitation et la maintenance des réacteurs, etc...), sans oublier une partie des déchets radifères (contenant du radium) provenant de l'extraction des terres rares de minerais radioactifs. Pour leur part, ils ne peuvent pas être entreposés en surface compte-tenu de leur période radioactive.

- **Les déchets de catégorie C :**

Ce sont des déchets dits de « Haute Activité » à vie longue (HAVL) qui proviennent pour l'essentiel des combustibles usés du parc électronucléaire. Ils contiennent à eux seuls 95% de la radioactivité alors qu'ils ne représentent que 1% des déchets, soit moins de 200 m<sup>3</sup>/an. Ils sont constitués (Tableau I.1) de produits de fission (PF) et d'actinides mineurs (AM) et destinés à un stockage géologique profond.

<b>Produits de Fission</b>	<b>Période (année)</b>	<b>Activité 10<sup>9</sup> Bq/g</b>		<b>Actinides</b>	<b>Période (année)</b>	<b>Activité 10<sup>9</sup> Bq/g</b>
<sup>90</sup> Sr	28,15	5270		<sup>237</sup> Np	2,14 10 <sup>6</sup>	0,026
<sup>93</sup> Zr	1,5 10 <sup>6</sup>	1298		<sup>238</sup> U	4,47 10 <sup>9</sup>	0,00001
<sup>99</sup> Tc	2,14 10 <sup>5</sup>	0,63		<sup>238</sup> Pu	87,7	646
<sup>106</sup> Ru	372,6	125423		<sup>239</sup> Pu	2,4 10 <sup>4</sup>	2,26
<sup>125</sup> Sb	2,76	44417		<sup>240</sup> Pu	6537	8,4
<sup>135</sup> Cs	2,3 10 <sup>6</sup>	0,03		<sup>241</sup> Pu	14,4	3700
<sup>137</sup> Cs	30,15	3217		<sup>241</sup> Am	432	126
<sup>144</sup> Cs	285	115987		<sup>242</sup> Cm	163	122923
<sup>147</sup> Pm	2,62	35922		<sup>243</sup> Am	7380	6,84
<sup>154</sup> Eu	8,5	5393		<sup>244</sup> Cm	18,1	2993

Tableau I.1 Période et Activité des PF et actinides [2]

Aux vues de leurs caractéristiques, de part leur diversité et la radiotoxicité élevée de certains éléments, il est alors aisé de comprendre pourquoi ces derniers, font plus particulièrement l'objet de toutes les attentions tant sur la question de leur conditionnement (domaine dans lequel nous officions) que sur l'étude de leur stockage.

Depuis 1991 et la loi Bataille, la recherche les concernant est donc strictement encadrée et s'est vue réorientée récemment par une nouvelle loi promulguée le 28 juin 2006<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Loi de projet promulguée le 28 juin 2006, se présentant comme une loi de réorientation de la recherche concernant la gestion des déchets radioactifs. Faisant suite à la loi Bataille du 30 décembre 1991, la nouvelle loi présente, comme sa devancière, trois axes de recherche (différents de ceux évoqués dans la loi bataille):

Dans la suite de ce chapitre, nous expliquerons donc d'où proviennent ces déchets, quelle est leur nature, puis comment et sous quelles formes ils ont été stockés jusqu'à présent. Enfin nous discuterons des enjeux, de l'évolution à long terme des colis, des études menées sur le sujet et des perspectives, notamment de l'intérêt de stocker une partie de ces déchets dans une matrice vitreuse, ce qui nous amènera à traiter du cadre et des enjeux de ce travail de thèse.

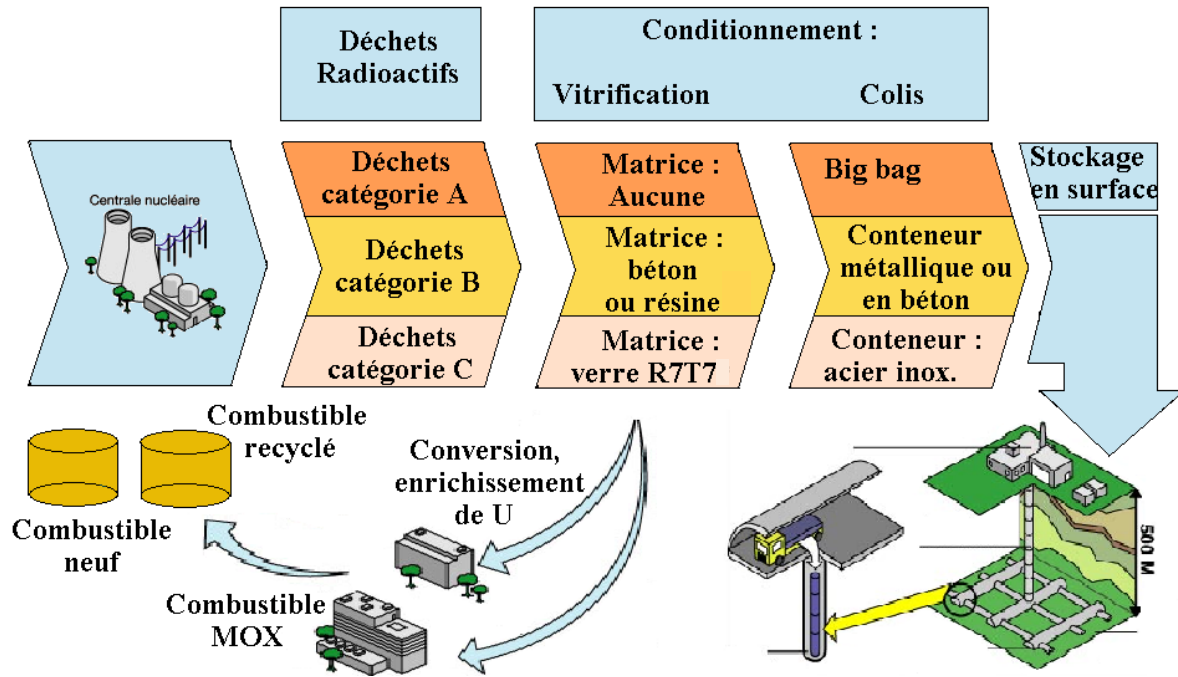


Figure I.1. Cycle général du traitement et du stockage des déchets nucléaires

## I.2. Les déchets de hautes activités du cycle électronucléaire

### I.2.1. Origine des déchets : du combustible neuf au combustible utilisé

Le rôle d'une centrale nucléaire est de fournir de l'électricité. Pour y parvenir, elle reprend un principe de fonctionnement proche de celui de ses devancières : les centrales

---

Axe 1 : les études sur la séparation et la transmutation seront menées pour disposer en 2012, d'une évaluation des perspectives industrielles de ces filières et mettre en exploitation un prototype d'installation avant fin 2020.

Axe 2 : Les études sur le stockage réversible en couches géologiques profondes seront conduites pour choisir un site et concevoir un centre de stockage mis en exploitation en 2025

Axe 3 : les études sur l'entreposage seront conduites pour modifier les conditions d'entreposage au plus tard en 2015

thermiques classiques. Ainsi l'énergie électrique produite est tirée d'une énergie mécanique, elle-même issue d'une énergie libérée sous forme de chaleur par réaction d'un combustible. Tirée de la combustion du fioul dans une centrale thermique, la chaleur dans les centrales nucléaires de type REP (Réacteur à Eau sous Pression) ou REB (Réacteur à Eau Bouillante) provient de la fission d'un combustible dit « neuf » constitué d'uranium. Encore appelé UOX1, ce combustible est composé à 97% d'uranium 238 ( $^{238}\text{U}$ ) non fissile et de seulement 3% d'uranium 235 ( $^{235}\text{U}$ ), seul isotope fissile de cet élément à l'état naturel. Une fois placé dans le réacteur, des réactions de fission exothermiques vont avoir lieu. Elles vont engendrer des produits de fission qui vont à leur tour libérer de l'énergie cinétique et provoquer un dégagement de chaleur. On utilise cette chaleur pour produire de la vapeur d'eau qui va entraîner une turbine, puis un alternateur et finalement fournir de l'électricité. Une représentation schématique du fonctionnement d'un REP est fournie ci-dessous (Figure I. 2).

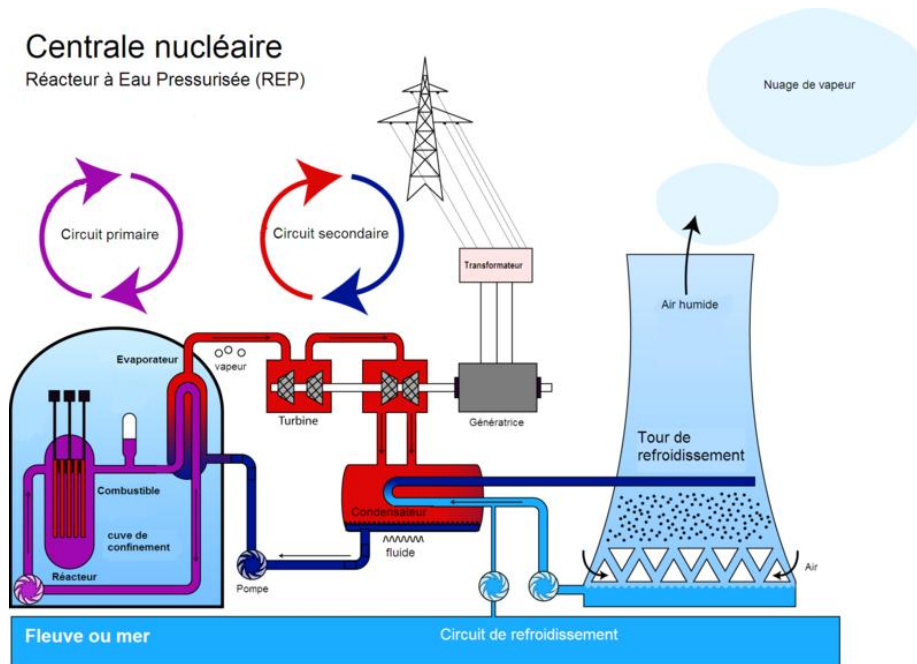
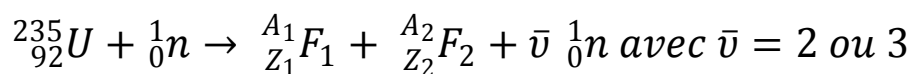


Figure I. 2. Schéma de principe d'un REP

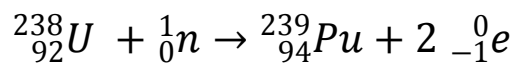
Dans le détail, deux réactions de fission ont lieu dans le réacteur. Tout d'abord a lieu la réaction principale qui est la réaction de fission de l'uranium  $^{235}\text{U}$ . C'est elle qui fournit l'essentiel de l'énergie nécessaire pour entraîner la turbine et donc produire de l'électricité.



Sous l'effet de l'impact, mais surtout de la pénétration d'un neutron, le noyau d'uranium se scinde en deux pour former deux nouveaux noyaux, des produits de fissions

(P.F.), qui constitueront la source essentielle de radioactivité au sein du combustible. Des neutrons sont également réémis. Ils vont à leur tour heurter d'autres noyaux fissiles, provoquer de nouvelles fissions et libérer de nouveaux neutrons, etc... On parle bien entendu ici de réaction contrôlée, le but étant d'éviter toute interruption de cette réaction en chaîne ou toute amplification de ce phénomène (principe de la bombe atomique).

Mais les neutrons peuvent également être capturés sans provoquer de fission. Deux cas existent alors. Dans le cas d'une capture fertile, on aboutit à la production d'un nouveau noyau fissile. C'est le cas lors de la capture neutronique du noyau fertile  $^{238}\text{U}$  selon la réaction suivante:



On aboutit alors à la formation du Plutonium 239 ( $^{239}\text{Pu}$ ) qui lui-même par réaction de fission contribue à hauteur de 30% à la production d'énergie d'un réacteur.

Si au contraire la capture est stérile, on obtient des noyaux non fissiles tels que les actinides – Neptunium 237 ( $^{237}\text{Np}$ ), Américium 243 ( $^{243}\text{Am}$ ) et Curium 244 ( $^{244}\text{Cm}$ ) – éléments lourds avec une période radioactive longue (Tableau I.1).

Bien entendu, ces réactions modifient la composition du combustible. On ne parle plus dès lors de combustible « neuf » mais bien de combustible « utilisé ». Après trois ans d'utilisation en REP, la composition du UOX1 est la suivante : 95 % d'Uranium dont 0,8% de  $^{235}\text{U}$ , du Plutonium à hauteur de 1% et 4% de transuraniens et autres PF.

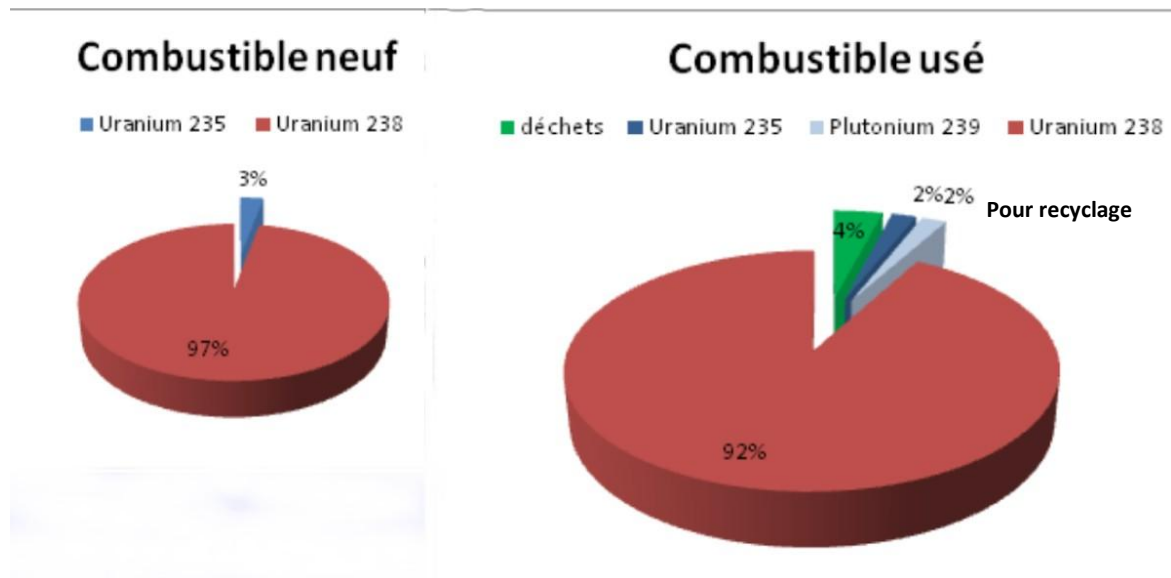


Figure I. 3. Composition des combustibles neuf et utilisé



Une fois devenu impropre à la fission, le combustible est alors déchargé des réacteurs électronucléaires, puis stocké en piscine durant trois ans pour permettre la décroissance radioactive des différents éléments. Aux vues de la diversité de ses constituants, de leurs propriétés physiques et chimiques, le combustible utilisé issu des précédentes étapes va connaître diverses fortunes.

## I.2.2. Traitement, confinement et stockage

Selon le pays, la gestion de ce combustible utilisé diffère. Les Etats-Unis (même si leur politique sur le sujet tend à se modifier) et la Suède considèrent ainsi que l'ensemble du combustible utilisé constitue un déchet. On parle alors de cycle ouvert. A l'opposé, le Royaume-Uni, l'Allemagne ou encore la France, favorisent le retraitement d'une partie du combustible pour récupérer l'uranium et le plutonium encore valorisables (car fissibles ou fertiles) et ainsi diminuer le volume des déchets vitrifiables. On parle ici de cycle fermé.

### I.2.2.1. Le retraitement des déchets radioactifs de haute activité

Le procédé mis en œuvre pour traiter le combustible utilisé, pris en charge par Areva à la Hague, s'effectue en plusieurs étapes. Tout d'abord le combustible est dissous dans une solution aqueuse d'acide nitrique. Puis il est retraité selon le procédé Purex, c'est-à-dire soumis à plusieurs étapes d'extraction et de désextraction des matières recyclables, isotopes du plutonium et de l'uranium résiduel.

Au final, le plutonium et l'uranium sont donc extraits à hauteur de 99,8%, séparés, récupérés, purifiés puis recyclés sous forme de combustible mixte uranium-plutonium MOX (Mixed OXide fuel) ou réutilisés sous forme d'un nouveau combustible UOX neuf après enrichissement en uranium.

<b>Composition</b>	<b>Quantité (Kg)</b>
<b>HNO<sub>3</sub></b>	38
<b>Produits de fission</b>	29
<b>Fe</b>	6
<b>Ni, Cr, P</b>	2,3
<b>Zr</b>	2,2
<b>U</b>	0,75
<b>Pu</b>	0,005
<b>Am</b>	0,32
<b>Np</b>	0,43
<b>Cm</b>	0,03

Tableau I. 2. Composition des déchets de haute activité provenant d'une tonne d'uranium retraité de la Hague [3-4]

Malheureusement, une partie du combustible utilisé reste non recyclable et mène donc inéluctablement à des déchets (plus de 40 éléments). Comme le montre l'exemple ci-dessus, dans le Tableau I. 2, la composition type des déchets de haute activité issus du traitement d'une tonne d'uranium, met en évidence plusieurs catégories de déchets.<sup>2</sup>

On y retrouve d'abord des traces d'uranium impropre à l'enrichissement, extrait puis stocké sous forme de nitrate d'uranyle. Des traces de plutonium résiduel non extrait par le procédé PUREX y sont également présentes. Le tout représente alors environ 0,1% des quantités initiales. On retrouve ensuite tous les éléments insolubles au cours de l'étape de dissolution dans l'acide nitrique : les pièces de gainage, les coques, les embouts ou certains éléments tels que le technétium 99 (<sup>99</sup>Tc) par exemple.

A l'inverse, une partie des déchets est issue de la dissolution du combustible. Elle se présente sous forme de solutions acides et rassemble à la fois les actinides mineurs, la quasi-totalité des PF et des éléments chimiques additionnels :

- Les produits de fission représentent 29% en masse de ces solutions. Ils sont constitués pour l'essentiel de lanthanides (La, Ce, Pr, Nd), d'éléments de transition (Mo, Zr, etc...), d'alcalins (Cs), d'alcalinoterreux (Sr) et de chalcogénures (Se, Te).
- Les actinides mineurs (Am, Cm) quant à eux sont minoritaires et représentent moins de 0.1% de la masse du combustible utilisé.
- Les éléments chimiques additionnels (Ni, Cr, P, Fe, etc...) ou produits d'activation issus des cuves en acier inoxydable, de la dégradation des solvants, etc...

Ces déchets de haute activité séparés puis extraits, comme cela a été présenté précédemment, vont ensuite être conditionnés et stockés en profondeur afin de limiter et de retarder la dissémination de matières radioactives dans l'environnement.

### **I.2.2.2. Confinement globale des déchets par « vitrification »**

L'étape de conditionnement ou confinement des déchets sert à traiter les déchets de haute activité pour les mettre sous une forme ultime adaptée à leur gestion future. Cette étape est indispensable si l'on veut répondre au principe de sûreté, qui repose sur la mise en place

---

<sup>2</sup> Comme on le verra par la suite, la gestion future des actinides mineurs (<sup>237</sup>Np, <sup>245</sup>Cr) et produits de fission (<sup>99</sup>Tc, <sup>129</sup>I, <sup>135</sup>Cs), entrant dans le cadre de la loi de 2006, avec la mise en œuvre de nouveaux procédés de séparation (Séparation du Np, Tc, AM), et l'arrivée d'un nouveau combustible neuf UOX3 pour les générateur de nouvelle génération, vont induire une modification notable de cette composition et donc de sa gestion.

d'une protection multi-barrières dans laquelle la matrice de stockage est le premier rempart à la migration des radionucléides. La solution industrielle retenue jusqu' alors pour confiner ces déchets existe maintenant depuis trente ans. On appelle ce processus « la vitrification ». Elle consiste à incorporer sans distinction les Produits de Fission et les Actinides Mineurs à du verre en fusion. La solution de produits de fission est donc figée définitivement au cœur du verre et la radioactivité des éléments activés confinée. Dans ce cadre là, on parle alors de conditionnement global des déchets puisque tout déchet de haute activité est traité et adjoint à la matrice sans distinction.

La France a développé deux procédés de vitrification. Le premier, dit discontinu, est connu sous le nom de « vitrification en pot », mais n'est plus utilisé aujourd'hui. Le second, dit continu, est utilisé et mis en œuvre depuis les années soixante-dix, tout d'abord dans l'atelier de vitrification de Marcoule (AVM) puis dans les ateliers de vitrification R7 (1989) et T7 (1992) de la Hague (AVH) [5].

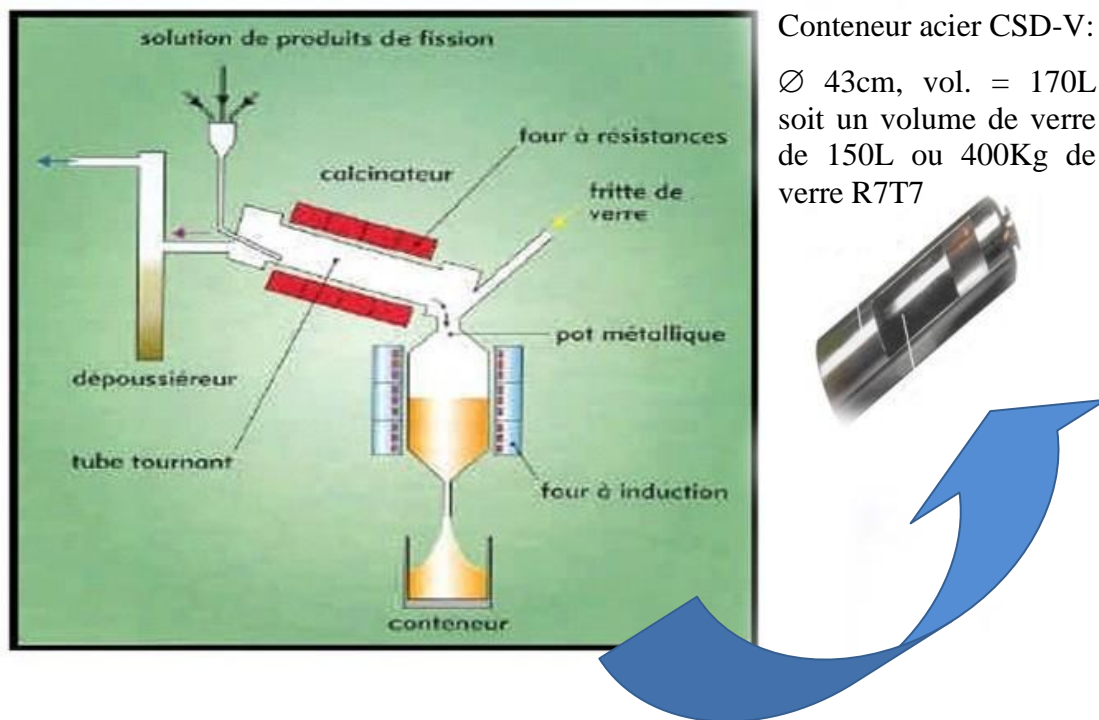


Figure I. 4. Schéma du procédé continu de vitrification suivant le procédé AVM ou AVH

Ce procédé se déroule en deux étapes successives. Tout d'abord la solution concentrée en PF est évaporée et calcinée au sein d'un calcinateur métallique rotatif chauffé vers 500°C qui permet d'évaporer l'eau et de décomposer la majeure partie des éléments (nitrates) en oxyde. Le calcinât, ou résidu sec, tombe ensuite dans un pot métallique chauffé par induction à 1100-1150°C et où a lieu la seconde étape : la vitrification. Le calcinât ainsi introduit dans

le four de fusion, réagit avec de la fritte de verre qui alimente simultanément le four pour apporter les éléments formateurs du réseau vitreux nécessaires à la réalisation de la matrice de confinement, en l'occurrence un verre.

Finalement, le verre en fusion sera évacué dans des conteneurs en acier inoxydable toutes les huit heures (durée d'alimentation du verre) en coulée de 200 Kg d'environ une demi-heure. Ce procédé de vitrification permet ainsi d'obtenir un facteur de réduction volumique du colis d'environ 6 par rapport à la solution initiale de produits de fission. Après remplissage du conteneur, un couvercle est posé et soudé. L'ensemble forme ce que l'on appelle « le colis » de déchet. Le tout est alors à même d'être stocké en attente de la disparition complète de leur radioactivité.

### **I.2.2.3. Quel matériau pour « la vitrification globale » et pourquoi ?**

On a vu précédemment que le confinement passait par l'utilisation de fritte de verre. Le choix de ce matériau n'est pas anodin. En effet, le verre présente en général des qualités intéressantes de confinement. De par sa structure amorphe, son homogénéité, sa faible porosité, il a une aptitude à incorporer facilement la plupart des oxydes issus des solutions de produits de fission comme présenté au paragraphe I.2.1, contrairement aux matériaux céramiques plus adaptés à confiner un seul et même type d'élément dans leur réseau cristallin.

Dans ce contexte, le choix d'un verre pour assurer le stockage s'est imposé. Bien entendu, celui-ci se devait de répondre à un certain nombre de critères [6,7]:

- Tout d'abord, le matériau recherché se doit d'être un bon solvant des éléments constituant les déchets, c'est-à-dire être capable d'intégrer ces déchets tout en garantissant une bonne homogénéité du verre.
- Il se doit également d'être peu sensible à la recristallisation [8] susceptible d'avoir lieu soit lors du refroidissement de la coulée dans le conteneur, soit sous l'effet d'un réchauffement du à la désintégration radioactive de noyaux thermiques. Garantir ce point est primordial. La formation de phases cristallines peut en effet s'avérer critique, provoquant des gonflements, des fractures et donc une augmentation de la surface spécifique, point particulièrement délicat à long terme car favorisant la dissémination des radionucléides sous l'effet des mécanismes de lixiviation.

Pour palier à ce problème, le matériau de confinement se devait et se doit toujours d'avoir une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) supérieure à la température du colis atteinte à cœur ( $400^\circ\text{C}$ ).

- Il doit éviter de s'altérer à plus ou moins long terme (période estimée à 300 ans pour les colis futurs) et donc posséder une durabilité chimique raisonnable et une bonne tenue à l'auto-irradiation.

Enfin, il doit répondre à une contrainte technique majeure : la faisabilité du verre à une température d'élaboration inférieure à  $1100^\circ\text{C}$ , température de chauffage.

Oxydes	Teneur (% massique)	Oxydes	Teneur (% massique)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	45,58	ThO <sub>2</sub>	0,33
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,91	UO <sub>2</sub>	0,52
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14,02	ZrO <sub>2</sub>	2,65
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,28	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	1,98	MoO <sub>3</sub>	1,7
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	9,86	MnO <sub>2</sub>	0,25
<b>Rb<sub>2</sub>O</b>	0,13	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,91
<b>CsO</b>	1,29	RuO <sub>2</sub>	0,46
<b>CaO</b>	4,04	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12
<b>SrO</b>	0,33	NiO	0,42
<b>BaO</b>	0,60	PdO	0,33
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,2	AgO <sub>2</sub>	0,03
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,56	ZnO	2,50
<b>Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,93	CdO	0,03
<b>Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,44	SnO <sub>2</sub>	0,02
<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,59	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
<b>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,31	TeO <sub>2</sub>	0,23
<b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,03		

Tableau I. 3. Composition du verre « eau légère » R7T7 [13] [14]

Plusieurs solutions ont alors été envisagées. Bien que présentant de très bonnes caractéristiques, les verres de silice n'ont pas été choisis, leur température d'élaboration étant trop élevée pour une application industrielle. Autre possibilité : les verres de phosphates. Ils ont une température assez basse pour être utilisés, mais présentent le désavantage d'avoir une tendance à la recristallisation, phénomène à proscrire comme on l'a vu précédemment [9]. Finalement, une seule matrice a été retenue : le verre R7T7 (dit « eau légère ») qui est une matrice de verre borosilicaté. Celle-ci offre en effet le meilleur compromis [10] et a été choisi par de nombreux pays pour confiner leurs déchets de haute activité (USA, Royaume-Uni, Japon, etc...).

Initialement constituée de huit oxydes, la composition de la fritte de verre se voit enrichie de nombreux éléments additionnels pour être composée au final de 40 oxydes (Tableau I. 3) ce qui rend sa composition particulièrement complexe [11][12]. Les principaux oxydes jouent alors les rôles suivants :

- Les oxydes majoritaires ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) constituent le réseau de formateurs de la matrice, c'est-à-dire son squelette (notion que l'on développera dans le chapitre 2). On notera que le bore, bon comme fondant, est utilisé pour diminuer la température de fusion du verre et donc faciliter sa mise en œuvre.
- Les oxydes d'alcalins ou alcalino-terreux jouent le rôle de modificateur de réseau (là encore nous définirons cette notion dans le chapitre 2). Ils vont réduire la viscosité du verre fondu. Le  $\text{CaO}$  quant à lui permet d'améliorer la durabilité chimique.
- Le zirconium est aussi un élément très important. Produit de fission provenant des gaines de combustible, il permet d'accroître la tenue à long terme du verre en présence d'eau.

L'élaboration de ce verre a bien entendu fait suite à de nombreuses études réalisées sur des compositions simplifiées « CE57 » [15] ou sur son équivalent non actif « SON68 ». Leurs propriétés macroscopiques ont été abondamment étudiées. L'incorporation et la solubilité d'éléments tels que les platinoïdes ou actinides mineurs [7] [11] [15], la stabilité thermique du verre [8], les mécanismes de volatilité au cours de l'élaboration [16] et l'identification des mécanismes du comportement à long terme du verre [17], [18-23] [24-28], la tenue mécanique [29], sont autant de sujets qui ont été traités. Au jour d'aujourd'hui, le verre R7T7 répond donc aux exigences suivantes :

- Il a une température d'élaboration de 1100°C
- Dans l'ensemble, le verre R7T7 est amorphe et homogène (absence de démixtion) et présente une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de 515°C, ce qui est bien supérieur à la température à cœur évoquée précédemment (400°C)
- Il présente également une très faible tendance à la cristallisation répondant donc à un critère majeur. En outre, il a été montré que la proportion de phases cristallines susceptibles de se former au cours du stockage ne peut excéder 3,4 % en masse dans le verre<sup>14</sup>. La nature de ces phases est multiple :  $\text{CaMoO}_4$  (powellite), susceptible de se former entre 630 et 880°C,  $\text{CeO}_2$  entre 750 et 900°C,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (chromite) entre 750 et 1200°C,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (albite) entre 690 et 870°C et des cristaux de silicophosphates entre 690 et 870°C.

Concernant les deux dernières caractéristiques, durabilité et tenue à l'auto-irradiation, qui sont aussi celles qui nous intéresseront dans notre étude, les données sont les suivantes :

- Concernant la première, il est admis que l'altération par l'eau du verre R7T7 se voit très vite limitée par la formation d'un gel de surface, qui agit comme une couche de passivation. Ce phénomène est systématiquement observé lors de l'altération des verres nucléaires. Majoritairement composé de silice, ce gel forme alors une barrière diffusive entre le verre sain et la solution. Bien qu'il existe plusieurs régimes de vitesse successifs, les paramètres prépondérants sont la vitesse initiale (de l'ordre de quelques grammes par  $\text{m}^2$  et par jour), et la vitesse résiduelle, c'est-à-dire la vitesse mesurée en condition de saturation. Pour cette dernière, les valeurs sont de l'ordre de  $6.10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{j}$  [30] ce qui signifie que le verre va s'altérer sur un micron en 1000 ans.
- Enfin, le verre R7T7 possède une excellente tenue à l'auto-irradiation.

Cependant, ces études restent encore d'actualité et sont toujours développées, ne serait ce que pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, puis les transposer à d'autres matrices le cas échéant. Prenons par exemple les études récentes menées sur la matrice simplifiée de R7T7, par Angeli et al. [31-33]. Ces travaux ont montré comment le gel d'altération pouvait être influencé par la solution d'altération (acide ou basique) et la composition du verre. La RMN, tout comme la spectroscopie Raman, s'avère être un très bon outil pour rapprocher les

études structurales (modèle de Bray dans les borosilicates [34- 44] ou aluminoborosilicates [45- 49]) .

Les modèles et les hypothèses qui en découlent confrontés aux études des propriétés (densité,  $T_g$ , durabilité chimique, tests Soxlet pour la lixiviation, les méthodes d'analyses par ICPMS[50]. etc...) permettent de progresser dans la compréhension d'ensemble du phénomène.

#### **I.2.2.4. Stockage des déchets radioactifs de haute activité**

Ces colis sont entreposés dans des puits disposés à une dizaine de mètres de profondeur pour une période d'une cinquantaine d'années. On parle de stockage en surface ou sub-surface.

Le devenir à plus long terme du stockage est encore à l'étude. Mais le stockage en milieu géologique profond est une piste sérieuse. Dans cette optique les colis seraient ensuite stockés dans des puits forés, c'est-à-dire des barrières ouvragées d'une centaine de mètres de profondeur et enfin enfouis en milieux géologiques profonds, argileux ou granitiques<sup>3</sup>. Cette dernière barrière, dite géologique est très importante. C'est elle qui offre la véritable protection contre les radiations et protège la biosphère des déchets résiduels. Malheureusement, ce type de stockage conduit inévitablement à la rupture progressive des différentes enveloppes du colis (due à des phénomènes de corrosion) et à l'arrivée éventuelle de l'eau au contact du combustible, ce qui est tout de même peu probable en milieu géologique profond au sein duquel la diffusion d'He est impossible sur plusieurs centaines de millions d'années.

Même si l'on essaie de limiter son impact, le problème reste crucial car l'eau est un vecteur de diffusion interstitielle. Dès son entrée en contact avec le combustible, l'ensemble des radionucléides pourrait se solubiliser. Une première partie se trouverait alors relâchée instantanément. La seconde, quant à elle, se trouverait relâchée suite à l'hydrolyse de l'eau qui forme des espèces qui oxydent la surface du combustible. L'intérêt de mener ce type d'études sur les matrices de stockage existantes et futures est donc prépondérant dans l'optique d'un stockage à long terme.

---

<sup>3</sup> Ce choix a été entériné par l'Andra (Agence Nationale pour la gestion des Déchets radioactifs)



### I.2.3. Vers le stockage sélectif des actinides

#### I.2.3.5. Enjeux et axes de recherche

La politique de gestion des déchets de haute activité pour le futur s'articule autour de deux objectifs: premièrement, la baisse du volume de ces déchets à la source et deuxièmement, la réduction par méthode de séparation/transmutation de la durée de vie de la totalité des radionucléides à vie longue ou du moins d'une partie contenue dans les colis. In fine, le résultat serait la réduction de la nocivité potentielle des colis.

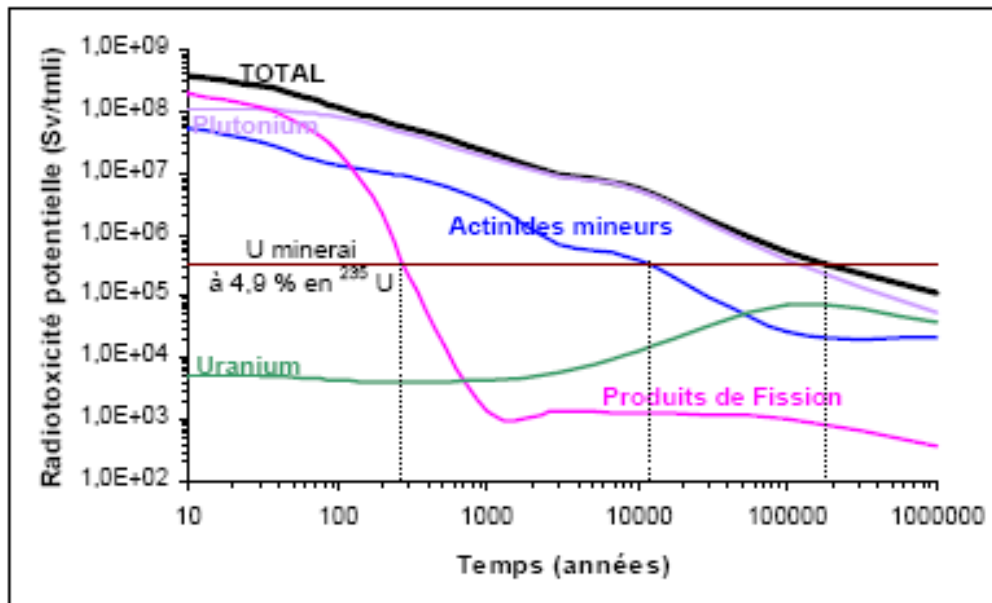


Figure I. 5. Evolution de la radiotoxicité potentielle d'un combustible utilisé UOX1 actuel (33 GWj/t, enrichi à 3,5% en  $^{235}\text{U}$ ) exprimée en sievert par tonne de métal lourd initial (Sv/tmli).

Une des solutions envisagées pour remplir le premier objectif serait d'augmenter le taux d'incorporation des émetteurs  $\alpha$ , c'est-à-dire la combustion dans les réacteurs via l'utilisation de nouveaux combustibles UOX3 pour produire une énergie de 60 GWj/t. Ceux-ci présenteraient un enrichissement en  $^{235}\text{U}$  à hauteur de 5%, ce qui est supérieur au taux actuellement employé dans les combustibles de type UOX1, enrichis à 3,5% en  $^{235}\text{U}$ . La durée de vie de ce combustible se verrait donc accrue : 5 ans contre 3 ans actuellement. La principale conséquence serait alors une baisse de la fréquence de renouvellement et de retraitement du combustible utilisé et donc une diminution du nombre de colis. Malheureusement celle-ci s'accompagne d'une augmentation de la concentration en PF et actinides mineurs dans le combustible utilisé. Si l'on regarde la Figure I. 5 précédente, il apparaît

effectivement que la radiotoxicité<sup>4</sup> du combustible usé UOX1 est due aux éléments cités précédemment. Sur le long terme, au-delà de 300 ans, et suite au retraitement du plutonium, la radiotoxicité se retrouve en effet dominée par une contribution majoritairement due aux actinides mineurs, qui ne devient négligeable qu'au bout d'environ 2000 ans. D'où l'importance de trouver une solution capable de satisfaire les exigences du second objectif : réduire la toxicité du colis via la gestion des PF et surtout AM. Encore une fois plusieurs alternatives existent :

- La première se trouve dans le domaine de la séparation/transmutation. Le but est alors de transformer les éléments radioactifs à vie longue (<sup>241</sup>Am, <sup>135</sup>Cs, <sup>129</sup>I, <sup>99</sup>Tc) en éléments à durée de vie plus courte ou même stables. Ce procédé est scientifiquement possible, faisable à l'échelle industrielle mais sûrement très difficile à mettre en œuvre. De nombreuses interrogations subsistent donc, d'où la recherche menée dans le cadre de la loi de 2006 pour disposer en 2012, d'une évaluation des perspectives industrielles de ces filières et mettre en exploitation un prototype avant fin 2020.
- La seconde se trouve dans le domaine de la séparation poussée des radionucléides à vie longue et leur conditionnement, puisqu'il a été démontré la possibilité de développer des matrices de conditionnement spécifiques, céramiques et même vitreuses, (dans le cadre du GDR Nomade) pour stocker ces radionucléides. Dans ce cas, l'intérêt est donc double. D'une part la séparation va permettre d'isoler une partie du combustible usé, en l'occurrence les AM qui sont les déchets les plus radiotoxiques. D'autre part, le stockage spécifique va permettre d'incorporer chacun d'entre eux isolément dans une matrice spécifique, souvent de type céramique (apatite [51, 52], zirconolite [53,54,55], hollandite [56] [57]) ce qui permettrait d'améliorer les performances de confinement pour chaque élément. Concernant les matrices vitreuses utilisées à cet effet (verres aluminosilicatés et aluminoborosilicatés riches en terre rares), le but serait de présenter des capacités comparables tout en offrant la flexibilité chimique que n'ont pas les céramiques.

---

<sup>4</sup> Radiotoxicité potentielle ou inventaire radiotoxique: produit de l'activité d'une certaine quantité de radionucléides par des facteurs de dose ingestion : c'est la dose reçue par un ensemble de personnes qui auraient incorporé cette quantité de matière. La radiotoxicité fournit la contribution de chaque composant à la radiotoxicité totale

- La troisième consiste à envisager la mise au point d'une nouvelle matrice vitreuse capable de satisfaire les nouvelles exigences imposées par le confinement des déchets UOX3, c'est-à-dire l'incorporation d'une plus grande quantité de PF et AM (19% massique contre 12,7% massique dans R7T7). Cette solution tend alors à rejoindre le point précédent et l'élaboration des matrices spécifiques.

Depuis l'établissement de ces grands axes d'études de la loi Bataille de 1991, il apparaît cependant que le confinement dans les matrices céramiques sera délaissé dans le futur au profit des matrices vitreuses à haute teneur en terre rare. Ceci est notamment rendu possible et favorisé par la mise en place au niveau industriel d'une nouvelle technique d'élaboration des verres dite en « creuset froid ». Elle permet d'atteindre des températures de fusion des verres de l'ordre de 2000°C contre 1000°C dans le procédé de vitrification conventionnel. Il est alors possible d'envisager l'élaboration de verres avec des  $T_g$  et  $T_f$  plus élevées rendant possible un meilleur taux d'incorporation des déchets [15] ainsi qu'une meilleure résistance aux phénomènes induits par la température à cœur.

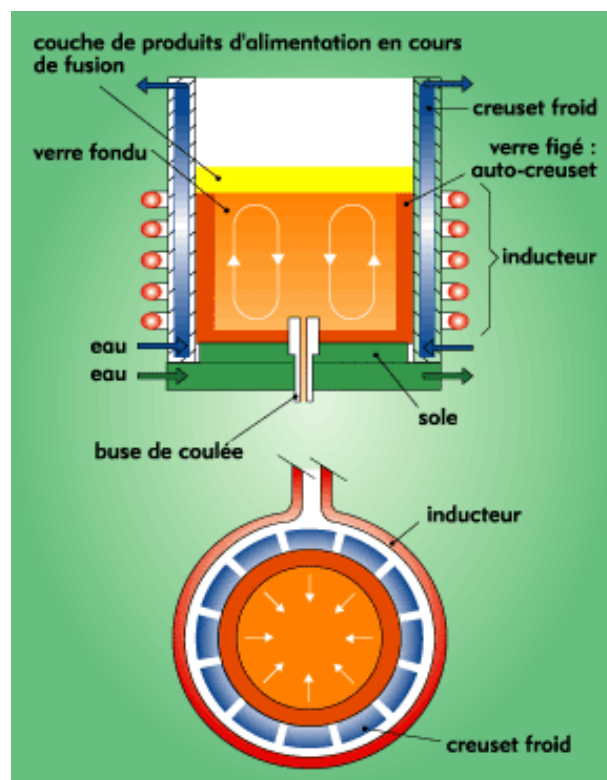


Figure I.6. Schéma de principe de la vitrification par induction directe en creuset froid [58]. Ce procédé consiste à placer le verre à chauffer dans un champ électromagnétique alternatif qui va engendrer la fusion du verre sans chauffer le creuset par application d'un courant induit dans la matière.

Dans ce cadre, les verres de terre rares sont les candidats idéaux comme l'ont démontré un certain nombre d'études [3,4, 59,60] . Dans la suite nous verrons quel est l'état de ces recherches et comment s'insère notre étude dans ce contexte.

## **I.2.4. Les verres riches en terres rares comme matrice de confinement**

### **I.2.4.6. Contraintes d'élaboration à satisfaire**

Comme on l'a évoqué plus en avant dans ce chapitre, un verre de confinement se doit de remplir un certain nombre de critères. Dans le cas de figure qui nous intéresse proprement dit, soit le confinement de déchets riches en PF et AM, le verre choisi se doit de satisfaire ces caractéristiques (bonne tenue à la lixiviation, irradiation, faible tendance à la recristallisation, etc...), tout en répondant à de nouvelles exigences:

- Un taux d'incorporation accru des PF et AM issus soit d'une étape de séparation soit du retraitement du combustible usé à haut taux de combustion.
- Avoir une  $T_g$  supérieure à celle du verre R7T7 pour palier à la hausse de la température à cœur due elle-même à l'augmentation du taux d'incorporation des AM.
- Avoir une température d'élaboration qui n'excède pas 1300°C car au-delà subsiste des problèmes de volatilité de certains éléments ( $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ ).

### **I.2.4.7. Avancement des études sur le choix des matrices**

Encore une fois les recherches menées en la matière s'organisent dans plusieurs directions tout en gardant un dénominateur commun : une teneur élevée en terre rare. En effet un certain consensus règne en la matière depuis des travaux menés sur le système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$  (TR correspondant à la Terre Rare : La, Y, Ce, etc...) [4,61,62,63], car les terres rares confèrent au verre une grande durabilité chimique et une très bonne capacité d'accueil des actinides qui constituent le cœur du problème.

Plusieurs matrices ont donc été envisagées pour confiner les PF et AM :

- Les verres aluminosilicates de terre rare ( $\text{LnSiAlO}$ ) sont une des possibilités. Ils sont connus pour leurs très bonnes propriétés mécaniques, pour avoir une très haute température de transition vitreuse (aux environs de 900°C) et une grande durabilité chimique grâce aux terres rares. Ils répondent donc à une bonne partie

des critères définis précédemment. Envisagés pour le confinement spécifique des actinides, il n'est cependant pas impossible de les envisager pour un confinement plus global. Une variante de ces matrices, dans lesquelles l'oxygène a été substitué par de l'azote ont aussi fait l'objet d'un certain nombre d'études [3,64, 65]. Mais cet ajout ne semble pas engendrer un réel bénéfice aux propriétés qui sont déjà les siennes. Toutefois, la température d'élaboration de ces verres est élevée (~ 1500°C - 1600°C), ce qui ne répond pas à la contrainte technique imposée par le processus de vitrification et les phénomènes de volatilisation.

- Les verres LaBS appartenant au système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MO}_2\text{-TR}_2\text{O}_3$  sont une seconde possibilité. Ceux-ci sont plus particulièrement envisagés pour le confinement du plutonium. Comparés aux précédents systèmes vitreux, ils sont caractérisés par la présence de trois noyaux formateurs de réseau apportés par  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$ . On leur adjoint un alcalino-terreux M et une ou plusieurs terres rares TR. L'utilisation de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , mais aussi de fondants comme  $\text{Na}_2\text{O}$  ont permis de baisser la température de fusion moyenne de ces compositions (~ 1450°C) [66] tout en gardant une valeur de  $T_g$  convenable. Cependant les températures restent encore élevées pour une mise en application industrielle.
- Récemment une nouvelle composition a été arrêtée suite aux travaux menés par I. Bardez [59]. Son travail, qui reprend le savoir acquis des deux précédentes solutions, a permis de dégager une composition répondant à toutes les caractéristiques précédemment citées (température d'élaboration, taux d'incorporation, etc...). Les travaux engagés ont porté sur deux matrices : une complète de 22 oxydes et une simplifiée de 10 oxydes, riches en terres rares (TR= La, Ce, Pr ou Nd) et optimisée pour avoir une très faible tendance à la cristallisation lors du refroidissement à 1°C/mn. Le rôle de chaque terre rare y a été analysé en faisant varier leur teneur, leur nombre, le tout étant couplé avec des études structurales par EXAFS et RMN pour sonder l'environnement de ces noyaux. Dans la continuité de ce travail, A. Quintas [60] s'est plus particulièrement intéressé au problème de dévitrification en fonction de la terre rare, au rôle et à l'influence de la concentration en  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  et à l'insertion de  $\text{Nd}^{3+}$  au sein des zones silicatées du réseau vitreux.

### I.3. Conclusion et objectif

La gestion actuelle des déchets nucléaires de haute activité est amenée à évoluer aux vues des recherches passées, présentes mais surtout futures. Ceci ne fait aucun doute. Comme on l'a évoqué l'enjeu réside pour l'essentiel dans le confinement et stockage des AM, qui constituent à eux seuls 93% de la radioactivité et dont le volume va s'accroître dans les déchets, soit car ils proviennent des nouveaux combustibles UOX3 (combustible "60 GWj/t", enrichi à 4,9 % en  $^{235}\text{U}$  au lieu d'un combustible "33 GWj/t", enrichi à 3,5 % en  $^{235}\text{U}$  actuellement) soit parce qu'ils sont issus d'une séparation poussée et destinés à un stockage sélectif.

Dans ce cadre, il est apparu que le verre R7T7 n'est plus une matrice optimale car le taux d'incorporation des actinides n'est plus suffisant. Les travaux engagés par le CEA ont cependant permis des avancées notables concernant le confinement de ces AM via les matrices LnAlSiO et via les études de I. Bardez et A. Quintas qui ont mis au point une nouvelle matrice de stockage du type aluminoborate destinée au confinement des déchets provenant des combustibles UOX3. Dans les deux cas, même si les propriétés sont bien décrites, il reste un bon nombre de points à éclaircir concernant notamment la structure (ordre à courte et moyenne distance, influence des cations modificateurs quels qu'ils soient) et l'évolution des propriétés en fonction de celle-ci.

En ce qui nous concerne, notre étude s'intéressera plus particulièrement à mener cette caractérisation structurale. Par simplicité et non pas par facilité, nous nous sommes intéressés aux matrices aluminosilicatés d'une manière générale puis aux matrices LnSiAlO qui du fait du nombre limité d'oxydes qui les composent, seront plus adaptées pour regarder chaque phénomène structural séparément. Une des questions majeures est la détermination de la polymérisation du réseau de formateurs aluminium et silicium dans le verre, chose qui dépend de nombreuses hypothèses qui ne sont que très peu vérifiées expérimentalement et qui sont sujettes à de nombreux débats (hypothèses d'Engelhard, principe d'exclusion de Loewenstein, etc...). On verra que de nouvelles méthodes RMN ont alors été mises en place pour envisager sous un nouveau jour des résultats dont l'interprétation pouvait poser de nombreuses questions et ce quelque soit le type de matrice aluminosilicatée. Grâce à ces techniques, nous obtenons une description détaillée des entités silicium et aluminium qui nous renseignera sur l'influence et le rôle des ions modificateurs (alcalin, alcalino-terreux et terre rares). Au final, ces méthodes constituent une réponse originale pour la description des verres et en particulier des matrices aluminosilicatées. Dans notre cas, nous les utiliserons tout particulièrement pour

étudier et interpréter les évolutions structurales dues à la lixiviation et/ou irradiations des matrices LnSiAlO.

## I.4. Bibliographie

- 1 <http://www.andra.fr/sommaire.php3> « les déchets en quelques clics »
- 2 Lefevre J., Les déchets nucléaires, collection du CEA série synthèse, Eyrolles ed., Paris, 1986, 513
- 3 Guillopé S., Thèse de Doctorat de l'Université de Rennes 1, Etude et caractérisation de verres de Sialons de haute intégrité pour le confinement de radioéléments à vie longue (1999)
- 4 Gavarini S., Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, Durabilité chimique et comportement à l'irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO (Ln = La ou Ce), matrice potentielle d'immobilisation d'actinides mineurs trivalents (1992)
- 5 Alexandre D., dans *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*, Ed. R. Turley, Société Française de Physique (1997), p. 181
- 6 Matzke Hj., Vernaz J., *J. Nuclear Materials*, 201, (1993), p.295
- 7 Sombret C., *Ann. Chim. Fr.*, 9 (1984), p.529
- 8 Orlhac X., Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier II, Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme. (1999)
- 9 Wong J., Angel C.A., Glass structure spectroscopy, Marcel Dekla Inc. Eds., New-York and Basel, (1976)
- 10 Sproull J.F. et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 333 (1994), p.15
- 11 Pacaud F., Fillet C., Baudin G., in : Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Seminar on Radioactive Waste Products, Jülich, Germany (1990) p.577.
- 12 Pacaud F., Fillet C., Jacquet-Francillon N., Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol XV, 257, ed. C. Sombret (1992) p. 161.
- 13 Matzke Hj. and Vernaz E., *Journal of Nuclear Materials*, 201(1993), p. 295.
- 14 Jacquet Francillon N., Les verres dans les stockages, DCC, Rapport CEA-R-5656 (1994)
- 15 Lopez C., Thèse de doctorat de l'Université d'Orsay (Paris XI), Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires (2002).
- 16 Delorme L., Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, Mécanismes de volatilité des verres et des fontes borosilicates d'intérêt nucléaire : Influence de la structure (1998).
- 17 Ricol S., Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Etude du gel d'altération des verres nucléaires et synthèse de gels modèles (1995).
- 18 Bates J.K., Steindler M.J., Scientific basis for nuclear waste management VI, Elsevier, New York, (1983), p.83
- 19 Vernaz E.Y., Dussossoy J-L., Commission of European communities report EUR 13605 EN, (1991)
- 20 Gauthier A., Thomassin J-H, Le Coustumer P., Compte rendu de l'Académie des sciences de pairs, sciences de la terre et des planètes, 329 (1999), pp.331-336
- 21 Vernaz A., Gin S., Ribet I., *Journal of Nuclear Materials*, 298( 2001), pp. 27-36
- 22 Vernaz E.Y., *Compte Rendu de physique*, 3 (2002), pp.813-825
- 23 Ferrand K., Abdelouas A., Grambow B., *Journal of Nuclear Materials*, 355( 2006), pp.54-67
- 24 Ewing R.C., Weber W.J., Clinard F.W., 29, No. 2, (1995), pp. 63-127
- 25 Weber W.J., Ewing R.C., Angell C.A., Arnold G.W., Cormack A.N., Delaye J-M., Griscom 26 D.L., Hobbs L.W., Navrotsky A., Price D.L., Stoneham A.M., Weinberg M., *Journal of Materials research*, 12, No. 8, (1997), pp. 1946-1978
- 27 Peugeot S., Cachia J-N, Jégou C., Deschanel X., Roudil D., Broudic V., Delaye J.M., Bart J-M, *Journal of Nuclear Materials*, 354, (2006), pp.1-13



- 28 Peugeot S., Noël P.-Y., Loubet J.-L., Pavan S., Nivet P., Chenet A., *Nuclear instruments and methods in physics research B*, 246 (2006), pp. 379-386
- 29 Kocer C., Collins R.E., *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (2001), p.2585
- 30 Clefs CEA n°53, Déchets radioactifs des solutions en progrès continu, (Hiver 2005-2006), ISSN 0298-6248
- 31 Angeli F., Thèse de Doctorat de l'Université Paris 7, sciences des matériaux, Structure et réactivité aqueuse des verres silicatés Apport de la résonance magnétique nucléaire haute résolution (2000)
- 32 Angeli F., Gaillard M., Jollivet P., Charpentier T., *Geochemical Cosmochimica Acta*, 70 (2006), pp. 2577-2590
- 33 Angeli F., Charpentier T., Gin S., Petit J.C., *Chemical Physics*, 341 (2001), pp. 23-28
- 34 Yun Y.H., Bray P.J., *J. Non-Cryst. Solids*, 27 (1978), p.363
- 35 Xiao S.Z., *J. Non-Cryst. Solids*, 45 (1981), p.29
- 36 Dell W.J., Bray P.J., Xiao S.Z., *J. Non-Cryst. Solids*, 58 (1983), p.1
- 37 Bishop S.G., Bray P.J., *Phys. and chem. of glasses*, 7 (1966), pp.73-81
- 38 Kriz H.M., Bishop S.G., Bray P.J., *J. Chem. Phys.*, 49 (1968), pp.557-561
- 39 Kriz H.M., Bray P.J., *J. Magn. Reson.*, 4 (1971), p.76
- 40 Bray P.J., *J. Non-Cryst. Solids*, 73 (1985), p.19
- 41 Du L.-S., Stebbins J.F., *J. of Non-Cryst. Solids*, 315 (2003), pp. 239-24
- 42 El-Damrawi G., Müller-Warmuth W., Doweidart H., Gohar I.A., *Physics and chemistry of glasses*, vol. 34, no. 2, (1993), pp.52-57
- 43 Bray P.J., *Proceedings of the second international Conference on Borate glasses, Crystals and Melts*, Ed. A.C. Wright, S.A. Feller, A.C. Hannnon, Alden Press, Oxford (1997), pp. 1-20
- 44 Bray P.J., *Inorganica Chimica Acta*, 289 (1999), pp.158-173
- 45 Bunker B.C., Tallant D.R., Kirkpatrick R.J., Turner G.L., *Phys. Chem. Glasses*, 31(1) (1990), p.30
- 46 Yamashita H., Inoue K., Nakajin T., Inoue H., Maekawa T., *J. Non-Cryst Solids*, 331 (2003), p.128
- 47 Yamashita H., Yoshino H., Nagata K., Inoue H., Nakajin T., Maekawa T., *J.Non-Cryst. Solids*, 270 (2000), p.48
- 48 Angeli F., Gaillard M., Charpentier T., Jollivet P., *J. Non-Cryst Solids*, accepted
- 49 Wang S., Stebbins J.F., *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(6)(1999), pp.1519-1528
- 50 El-damrawi G., Müller-Warmuth W., Doweidart H., Gohar I.A., *J. Non-Cryst Solids*, 146 (1992), pp. 137-144
- 51 Fillet C., Advocat T., Bart F., Leturcq G., Audubert F., Guy C., Bertolus M., Lartigue J-E., dans clefs CEA n°46 (printemps 2002), p.64
- 52 Carpena J. et Lacout J.-L., L'actualité chimique: *Sciences chimiques et déchets radioactifs*, n°285-286 (avril-mai 2005) 66
- 53 Loiseau P., Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Contribution à l'étude de vitrocéramiques et de céramiques à base de zirconolite (CaZrTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) destinées au confinement de radionucléides à vie longue (2001)
- 54 Vance E.R., Ball C.J., Blackford M.G., Cassidy D.J., Smith K.L., *J. Nucl. Mater.* 175 (1990), pp. 58-66
- 55 Loiseau P., Caurant D., Majérus O., Baffier N., Fillet C., *J. Mater. Sci.*, 38 (2003), pp.843-852
- 56 Aubin V., Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Synthèse, caractérisation et étude du comportement sous irradiation électronique de matrices de type hollandite destinées au confinement du césium radioactif (2004)
- 57 Leinekugel-le-Cocq-Errien A.Y., Deniard P., Jobic S., Gautier E., Evain M., Aubin V., Bart F., *J. Solid State Chem.* 180, 1 ,(2007), pp. 322-330
- 58 Clef CEA n°46, Radioactive waste management research, (Printemps 2002), p.59

- 59 Bardez I., Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue (2004)
- 60 Quintas A., Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare (2007)
- 61 Gavarini S., Carrot F., Matzen G., Trocellier P., *J. Non-Cryst. Solids*, 332 (2003), pp.141-152
- 62 Gavarini S., Carrot F., Matzen G., Trocellier P., *J. Non-Cryst. Solids*, 332 (2003), p.115
- 63 Gavarini S., Carrot F., Matzen G., Trocellier P., *J. Non-Cryst. Solids*, 332 (2003), p.128
- 64 Bois L., Guillopé S., Guittet M.J., Gautier-Soyer M., Duraud J.P., Trocellier P., Verdier P., Laurent Y., *Journal of Nuclear Materials*, 277 (2000), p.57
- 65 Leturcq G., Berger G., Advocat T., Vernaz E., *Chem. Geol.*, 160 (1999), p.39
- 66 Li H., Vienna J.D., Schweiger M.J., Crum J.V., *Ceram. Trans.*, 87 (1998), p.189

## Liste des figures

Figure I.1. Cycle général du traitement et du stockage des déchets nucléaires .....	5
Figure I. 2. Schéma de principe d'un REP .....	6
Figure I. 3. Composition des combustibles neuf et utilisé.....	7
Figure I. 4. Schéma du procédé continu de vitrification suivant le procédé AVM ou AVH... ..	10
Figure I. 5. Evolution de la radiotoxicité potentielle d'un combustible utilisé UOX1 actuel (33 GWj/t, enrichi à 3,5% en <sup>235</sup> U) exprimée en sievert par tonne de metal lourd initial (Sv/tmli). .....	16
Figure I.6. Schéma de principe de la vitrification par induction directe en creuset froid [58]. Ce procédé consiste à placer le verre à chauffer dans un champ électromagnétique alternatif qui va engendrer la fusion du verre sans chauffer le creuset par application d'un courant induit dans la matière.....	18

## Liste des Tableaux

Tableau I. 1: Période et Activité des PF et actinides [2] .....	4
Tableau I. 2. Composition des déchets de haute activité provenant d'une tonne d'uranium retraité de la Hague [3-4] .....	8
Tableau I. 3. Composition du verre « eau légère » R7T7 [13] [14] .....	12



## Chapitre II

# Le verre : structure & propriétés

### Table des matières

II.1. Etat vitreux : définition.....	2
II.2. Les verres d'oxydes $A_mO_n$ : classification.....	3
II.3. Structure des verres d'oxydes : des silicates aux aluminosilicates.....	7
II.3.1. Le verre de silice : du cristal au verre.....	7
II.3.2. Influence des modificateurs de réseau : alcalins et alcalinoterreux.....	9
II.3.2.1 Les silicates d'alcalin: un réseau d'entités $Q^n$ .....	9
II.3.2.2 Localisation des ions modificateurs : alcalin et alcalino-terreux.....	12
II.3.2.3 Distribution des espèces $Q^n$ .....	14
II.3.2.4 Distribution angulaire Si-O-Si.....	15
II.3.3. Les verres d'oxydes aluminosilicatés: influence de l'aluminium .....	16
II.3.3.5 Coordinence de l'aluminium .....	16
II.3.3.6 Per-alcalin, Per-alumineux : Répartition des $Al_{IV}$ , $Al_V$ et $Al_{VI}$ .....	17
II.3.3.7 Influence de l'aluminium sur le réseau de silicium .....	19
II.4. Les verres aluminosilicatés de terres rares .....	23
II.4.1.1 Système $SiO_2 - Al_2O_3 - TR_2O_3$ .....	23
II.4.1.2 Système $SiO_2 - M_2O/MO - Al_2O_3 - TR_2O_3$ .....	26
II.4.1.3 Environnement de la terre rare .....	27
II.5. Conclusion .....	28
II.6. Bibliographie .....	29

Le verre, malgré ses multiples applications (verres photochromes, vitrocéramiques, matrice de déchets nucléaires...), est encore un matériau assez mal connu, principalement du fait de son caractère désordonné, difficile à décrire. Dans ce travail, nous avons cherché à approfondir notre description structurale de l'état vitreux et à l'utiliser ensuite pour expliquer certains phénomènes macroscopiques.

Dans cette partie, on s'intéressera ainsi à l'état vitreux puis à la structure générale du verre, en rappelant les modèles structuraux établis dans la littérature et nécessaires pour aller plus avant dans cette description. Pour bien appréhender chacun des concepts on étudiera ces notions sur des exemples appliqués à nos compositions. On présentera donc en premier lieu les verres de silicates qui constituent le cas le plus simple, pour aller progressivement vers des compositions plus complexes, comme les silicates d'alcalins puis les verres aluminosilicatés et enfin les verres aluminosilicatés de terres rares qui font l'objet de l'étude. On verra donc successivement comment s'insèrent certains atomes dans un réseau simple, quel est l'état des connaissances en la matière et quels sont les défis restant à être relevés. Un certain nombre d'interrogations subsistent en effet quant à la définition d'un réseau aluminosilicaté, souvent cantonné à une description restreinte du réseau de tétraèdres silicatés. Engelhard avait proposé à cet effet une description précise prenant en compte la deuxième sphère de coordinance du silicium [1] et donc l'aluminium.

On abordera bien entendu l'influence de la structure sur les propriétés des verres. Concernant les aluminosilicates de terres rares, peu d'études ont été menées dans ce sens. Mise à part Shelby et Kohli [2,3,4,5,6], peu d'auteurs ont combiné études des propriétés macroscopiques et études structurales via des techniques de spectroscopie Raman ou de Résonance Magnétique Nucléaire.

## II.1. Etat vitreux : définition

Plusieurs définitions du verre ont été proposées pour décrire l'état vitreux depuis celle de Tamman [7] selon laquelle : « Les matériaux solides et non cristallisés se trouvent à l'état vitreux ». En 1982, J.Zarzycki lui préfère la définition suivante : « le verre est un solide non cristallin présentant un phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est l'état vitreux. » [8]

D'un point de vue thermodynamique, le verre est un état hors équilibre car il présente un excès d'enthalpie par rapport aux composés cristallins de même composition. Pour certaines compositions très durables, on parle alors de verre métastable.

Pour obtenir un verre, une solution simple consiste à refroidir brusquement un liquide (trempe), entraînant son passage successif de l'état de liquide surfondu à l'état vitreux. Le liquide se fige alors progressivement dans une configuration proche de celle qu'il a au-dessus de sa  $T_f$  par accroissement de la viscosité ou du temps de relaxation. Cependant, il est impératif que la vitesse de refroidissement soit supérieure à la vitesse de nucléation pour éviter la formation de cristaux à la température de fusion ( $T_f$ ). Le passage à l'état vitreux, quant à lui, se caractérise alors par une température que l'on appelle température de transition vitreuse ( $T_g$ ) [9] dont la valeur dépend de la vitesse de refroidissement et fluctue sur un domaine appelé « intervalle de transition ». Cet intervalle s'explique par le fait que la valeur de  $T_g$  dépend de l'histoire thermique du verre. Communément on observe que les valeurs de  $T_g$  seront d'autant plus hautes que la vitesse de trempe est rapide.

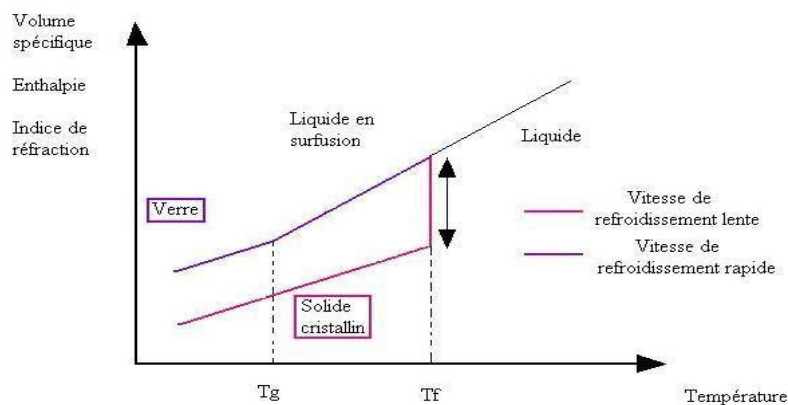


Figure II. 1. Définition de la  $T_g$  et variation de grandeurs

Le passage de la  $T_g$  conduit à la formation de l'état vitreux ou matériau solide amorphe dont la structure est caractérisée par un désordre à moyenne et grande distance. On admet cependant qu'il existe un ordre à courte distance ( $< 3\text{Å}$ ) qui se caractérise par la formation de polyèdres dont l'enchaînement est décrit par des règles empiriques qu'il faudra confirmer ou pour le moins détailler.

## II.2. Les verres d'oxydes $A_mO_n$ : classification

Le mot « verre » désigne avant toute chose un matériau amorphe, c'est-à-dire non cristallin, présentant un phénomène de transition vitreuse. Dans cette partie, nous limiterons

notre étude aux verres d'oxydes de type  $A_mO_n$  mais tout autre matériau répondant alors à cette définition peut être considéré comme verre. Il existe d'ailleurs d'autres grands types de verres, les verres métalliques (composés uniquement d'éléments métalliques dans des systèmes base magnésium, cobalt, fer, etc...), les verres de chalcogénures, d'halogénures, etc...

En 1932, W. Zachariasen [10,11] a émis des règles simples que doivent satisfaire les oxydes  $A_mO_n$  pour être susceptibles de vitrifier :

- Le nombre d'oxygènes autour de l'atome A, soit sa coordinence, se doit d'être faible (3 ou 4) formant ainsi des triangles ou des tétraèdres. Ce critère se rapproche du critère de Goldschmidt énoncé en 1926 se rapportant aux valeurs prises par le rapport des rayons ioniques des cations et de l'oxygène.
- Aucun oxygène ne peut être lié à plus de deux cations A.
- Les polyèdres formés de coordinence 3 ou 4 (triangles ou tétraèdres) doivent être en contact par leurs sommets et non par leurs arêtes ou leurs faces.
- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent appartenir simultanément à d'autres polyèdres pour assurer l'établissement d'un réseau tridimensionnel de polyèdres.

Formateurs	Intermédiaires	Modificateurs
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O
GeO <sub>2</sub>	PbO	Na <sub>2</sub> O
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	K <sub>2</sub> O
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdO	CaO
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	BaO
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		

Tableau II. 1. Classification des oxydes d'après le minéralogiste Zachariasen, fondée sur des concepts cristallographiques

Il a ensuite dégagé trois familles de cations qui interviennent de manière différente dans la structure du verre (Tableau II. 1):

- Les atomes formateurs de réseau qui, associés aux anions oxygènes, forment le réseau vitreux du verre. On dit qu'ils polymérisent le réseau. C'est le cas du silicium dans les verres de silicates.

- Les atomes modificateurs de réseau qui ne participent pas à la structure du verre mais rompent les liaisons entre l’oxygène et les cations formateurs. Ils dépolymérisent le réseau. Ce sont essentiellement des alcalins ou alcalino-terreux. Si nécessaire, ils jouent le rôle de compensateurs de charges auprès d’un formateur de réseau déficient en charge.
- Les atomes intermédiaires qui, suivant la composition, peuvent jouer soit le rôle de formateur, soit le rôle de modificateur. C’est le cas de l’aluminium.

Atomes et type	Valence	Nombre de coordination Z	Energie de dissociation $E_d$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Force de liaison (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$R_A$ (Å)	Force de champs (N)
Si formateur	+ IV	4	1775	444	0,26	1,45
B formateur	+ III	3	1490	498	0,010	1,50
P formateur	+ V	4	1474-1859	169-465	0,170	2,02
Al formateur	+ III	4	1323-1691	331-423	0,390	0,93
Al intermédiaire	+ III	5	1331-1683	222-281	0,480	0,84
La modificateur	+ III	8	1700	243	1,160	0,45
Y modificateur	+ III	8	1675	209	1,019	0,51
Mg modificateur	+ II	8	929	155	0,890	0,38
Li modificateur	+ I	4	603	151	0,590	0,25
Ca modificateur	+ II	8	1072	134	1,120	0,31
Na modificateur	+ I	6	502	84	1,020	0,15
K modificateur	+ I	9	490	54	1,550	0,11
Cs modificateur	+I	12	502	42	1,880	0,09

Tableau II. 2. Classification des oxydes d’après Sun [14], fondées sur la force des liaisons  $AO_x$  et classification selon la force de champ  $F = (q)/(R_O+R_A)^2$  en Newton avec  $R_O = 1.4 \text{ \AA}$ .

D’autres critères comme l’électronégativité [12, 13] ou la force de liaison ont permis d’établir avec plus d’exactitude le caractère des différents atomes. Sun et Rawson ont montré [8] que les atomes formateurs ont effectivement une aptitude plus importante à vitrifier que les atomes intermédiaires, qui eux-mêmes sont plus aptes que les modificateurs à créer des liaisons fortes. Cette grandeur caractéristique est donnée par le rapport  $E_d/Z$  (kcal/mole).  $E_d$  est alors l’énergie de dissociation de l’oxyde et Z la coordinence du cation dans l’oxyde cristallin (tableau II-2).



On constate que plus la force de liaison O-A (A = cation) est grande et plus le verre se forme spontanément. A l'inverse, plus elle est faible et plus elle marque la difficulté à créer des liaisons avec les oxygènes situés dans la première sphère de coordinence du cation A. Ainsi les cations formateurs de réseau forment des liaisons iono-covalentes partiellement covalentes avec les atomes d'oxygène d'où leur énergie de liaison élevée. Au contraire, la liaison modificateur-oxygène est plus ionique et a donc une force de liaison plus faible. Dans ce dernier cas, on note cependant des valeurs élevées pour les oxydes de terre rare (La = 58 kJ.mol<sup>-1</sup> et Y = 50 kJ.mol<sup>-1</sup>).

Ce modèle ionique dépend de deux critères : la charge (q<sup>+</sup>) et la taille des ions (cations et anions) à une coordinence donnée. Suivant ce modèle, les cations sont finalement classés selon l'intensité de la force qu'ils exercent sur leurs premiers voisins, c'est-à-dire l'oxygène.

On écrit cette force de la manière suivante :

$$F = \frac{k \cdot q^+}{r^2} \propto \frac{q^+}{r^2}$$

avec q<sup>+</sup> la valence du cation considéré, r la somme des rayons ioniques du cation et de l'oxygène (R<sub>O</sub>+R<sub>A</sub>) et k une constante. On parle aussi parfois d'intensité de champ faible. On la calcule alors seulement par le rapport q<sup>+</sup>/r<sup>2</sup> (Å<sup>-2</sup>).

Dans ce modèle, les formateurs de réseau qui ont une forte charge, un petit rayon ionique et une faible coordinence auront donc une forte intensité de champs. Les modificateurs, eux, auront une faible intensité de champs.

En ce qui concerne le lanthane et l'yttrium, leur valence (+III) plus élevée que bien des modificateurs, et leur rayon ionique expliquent les valeurs élevées de leur intensité de champs dans la lignée des valeurs trouvées pour les terres rares en général. On se retrouve alors avec des liaisons ioniques fortes et ce critère explique en partie pourquoi les verres aux terres rares sont réfractaires par comparaison aux verres alcalins ou alcalino-terreux dont les forces de liaisons avec l'oxygène sont nettement inférieures.

Un autre paramètre établi par Rawson [15] confirme ce résultat. Si les terres rares, dont le lanthane et l'yttrium, ne sont pas aptes à vitrifier, ils restent néanmoins bien différents des modificateurs types, alcalins ou alcalino-terreux.

## II.3. Structure des verres d'oxydes : des silicates aux aluminosilicates

### II.3.1. Le verre de silice : du cristal au verre

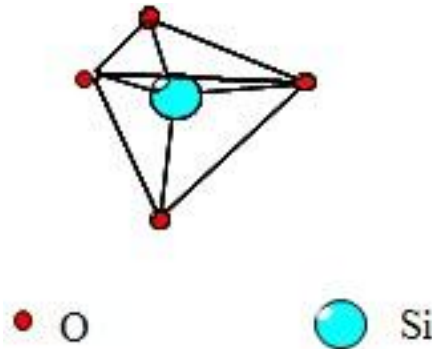


Figure II. 2. Représentation des tétraèdres de silice  $\text{SiO}_4^{4-}$ .  $R_{(\text{Si-O})} = 1,61 \text{ \AA}$ ,  $R_{(\text{O-O})} = 2,65 \text{ \AA}$

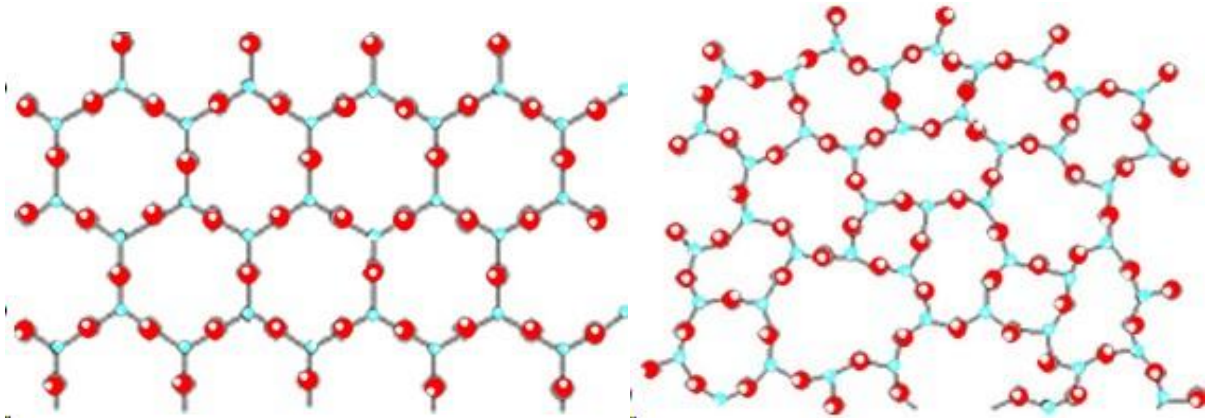


Figure II. 3. Représentation d'un réseau de silice cristallin à gauche et vitreux à droite

Propriétés mécaniques ou chimiques mises à part, les différentes formes cristallines de la silice (quartz, cristobalite, tridymite, etc...) et la silice vitreuse présentent également bien des similarités d'un point de vue structural. Cristaux et verres sont effectivement formés par les mêmes entités.

Dans les deux cas, chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène par des liaisons covalentes ( $R_{(\text{Si-O})} = 1,61 \text{ \AA}$  [16]). Ils forment ainsi des entités tétraédriques et que l'on note communément  $\text{SiO}_4$  (Figure II. 2) dans lesquels le silicium et l'oxygène sont respectivement de coordination 4 et 2, formant entre eux des angles O-Si-O de  $109,5^\circ$  [17].

Ces tétraèdres peuvent alors être considérés comme des "briques" ou éléments unitaires constitutifs. A l'échelle de la première sphère de coordination, verre et cristal sont

donc similaires. Au-delà, les briques se joignent entre elles par leurs sommets pour former un « réseau » tridimensionnel comme représenté Figure II. 3.

A cette échelle moléculaire, le verre est différent du cristal. Les études de diffraction en attestent (Figure II. 4).

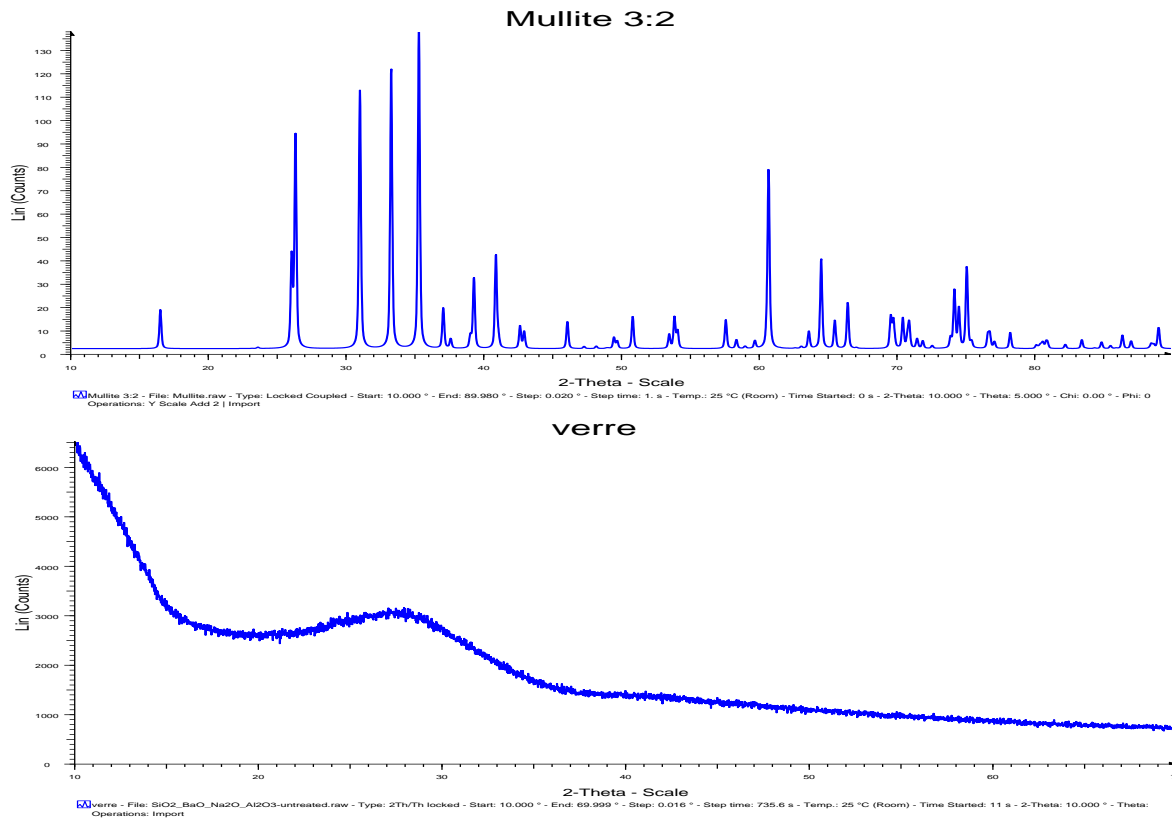


Figure II. 4. Diffractogrammes d'un échantillon de mullite caractérisé par des pics fins et d'un échantillon vitreux de composition équivalente caractérisé par un fond continu.

Les verres produisent ici un halo de diffusion, contrairement aux cristaux qui donnent des pics étroits et intenses. Qu'est-ce qui différencie alors ces deux édifices ? Tandis que le cristal est un empilement régulier de briques, la silice vitreuse apparaît quant à elle comme un empilement anarchique de ces briques. Leur arrangement diffère d'un motif à l'autre. La distribution des angles Si-O-Si et des angles diédraux (rotation entre polyèdres voisins) [19] (Figure II. 5) en est en partie l'origine. Comme l'ont montré Mozzi et Warren [17], les angles Si-O-Si dans le verre de silice sont effectivement distribués de  $120^\circ$  à  $180^\circ$  avec un maximum à  $144^\circ$ . S'il y a une distribution d'angles, il y a aussi une distribution des longueurs de liaison Si-O. Le verre se voit donc dépourvu de toute périodicité, à moyenne et grande distance. En conclusion, la description du verre de silice répond à la définition du modèle du réseau

aléatoire (Continuous Random Network) établi par Zachariasen [10,11] et Warren [20]. La différence entre verre et cristal se voit quant à elle reliée à la notion « d'ordre » spatial [21,22,23] qui dégage trois régions: une région à courte distance de 1,5 à 2,9 Å attachée au tétraèdre ou première sphère de coordinence; une région à moyenne distance de 2,9 à 5,5 Å rendant compte des connections entre les tétraèdres; une région à longue distance rendant compte de la topologie du réseau. Concernant ce dernier point précisément, des questions se posent notamment sur l'idée de l'émergence de micro-domaines [24], plusieurs travaux de modélisation structurale ayant montré l'existence d'anneaux composés de chaînes de 5, 6 ou 7 tétraèdres.

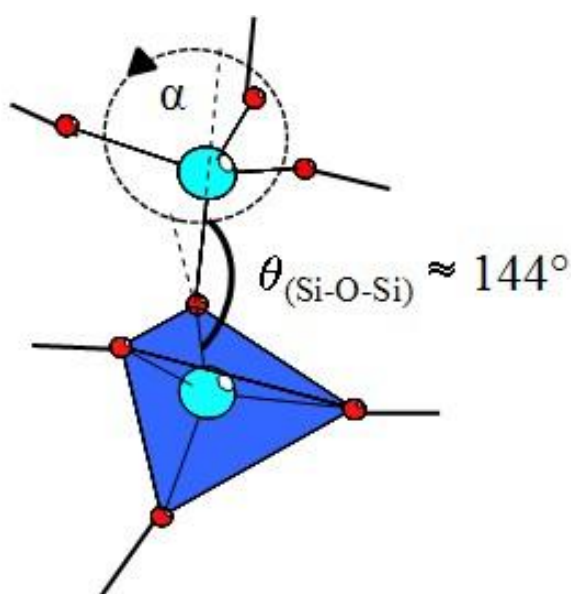


Figure II. 5. Représentation de deux tétraèdres Si (bleu) connectés via un oxygène pontant (rouge), soit  $\theta$  l'angle de liaison Si-O-Si et  $\alpha$  les angles diédraux [18]

## II.3.2. Influence des modificateurs de réseau : alcalins et alcalinoterreux

### II.3.2.1 Les silicates d'alcalin: un réseau d'entités $Q^n$

L'ajout de cations modificateurs ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , etc...) dans un verre de silice provoque la rupture des liaisons Si-O-Si qui constituent les connections entre les tétraèdres et à plus grande distance le réseau que l'on a précédemment défini. On parle de « dépolymérisation » du réseau. Comment se déroule-t-elle ?

L'ajout de modificateurs de réseau apporte en premier lieu des charges positives qui doivent être compensées. Positionnées dans les sites interstitiels du réseau de silice, celles-ci vont être compensées par la création d'une liaison ionique entre le modificateur et les oxygènes du réseau (BO : Bridging Oxygen) qui ont donné lieu et place à des oxygènes dits

non pontants (NBO : Non Bridging Oxygen) chargés négativement. En fonction de la charge portée par le cation modificateur, on se trouve face aux mécanismes suivants :

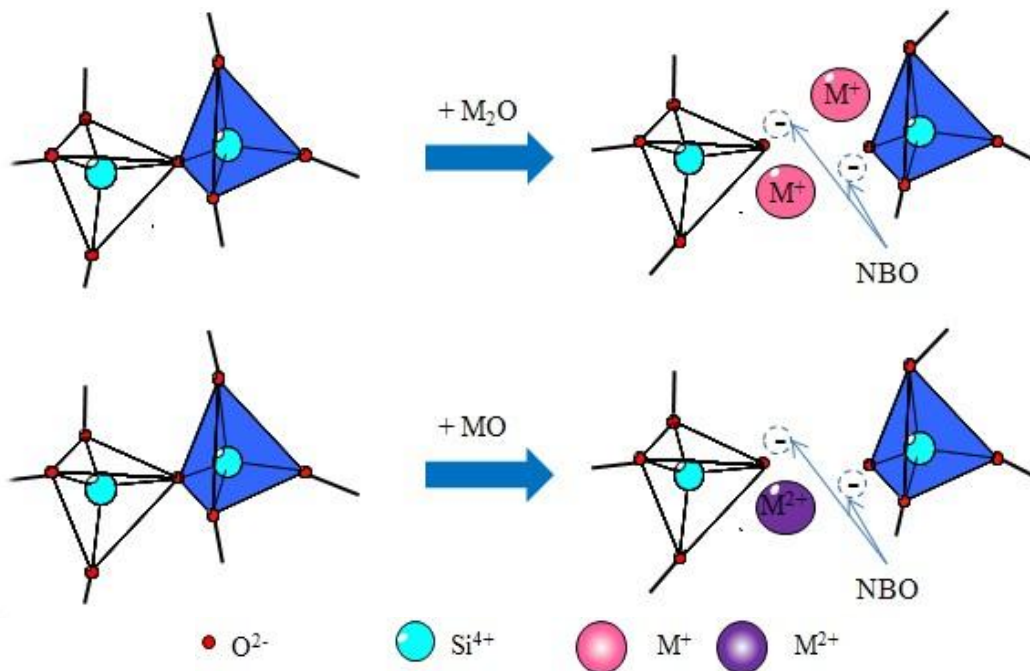


Figure II. 6. Rupture d'une liaison Si-O-Si et création des oxygènes non pontants par ajout d'alcalin ( $M^+$ ) ou alcalino-terreux ( $M^{2+}$ )

Plus on ajoute d'ions modificateurs, plus le réseau se dépolymérise. Des NBO sont créés et se répartissent alors sur les tétraèdres qui formaient initialement un réseau totalement connecté (en théorie puisque des travaux à ce sujet ont montré que des défauts pouvaient s'immiscer dans la structure [27,28] créant des NBO théoriquement absents).

On se retrouve alors avec des entités structurales partiellement connectées et que l'on décrit sous forme d'unités  $Q^n$  où  $n$  est le nombre d'oxygène pontant [29]. Comme l'illustre la figure II.6, les tétraèdres peuvent potentiellement exister sous forme de cinq entités différentes  $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^2$ ,  $Q^1$ ,  $Q^0$ . Une unité  $Q^4$  correspond alors à un tétraèdre  $SiO_4$  lié par des liaisons covalentes à quatre autres tétraèdres  $SiO_4$  via des oxygènes pontants.

Au contraire, une unité  $Q^0$  correspond à un tétraèdre n'entretenant aucune liaison avec des tétraèdres voisins. Elle est entièrement déconnectée du réseau vitreux et entourée par des modificateurs apportant assez de charges positives pour compenser les quatre charges négatives qu'elle porte.

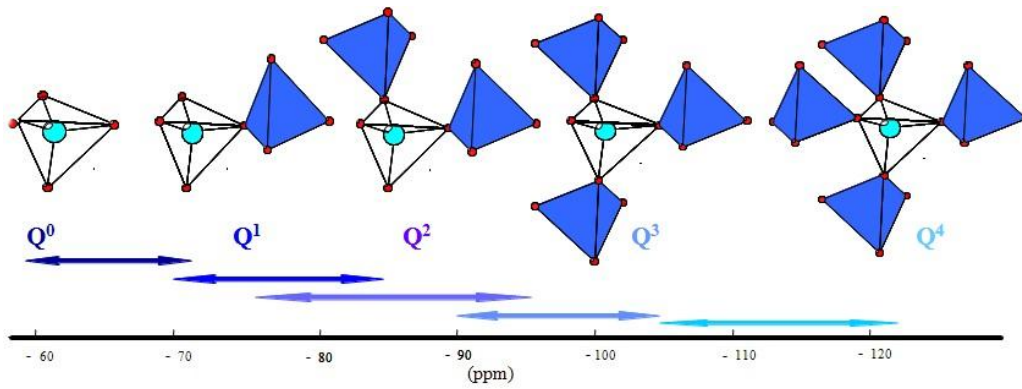


Figure II. 7. Représentation des configurations structurales possibles prises par les tétraédres de silice  $\text{SiO}_4$  sous forme d'unités  $Q^n$ . Les gammes de déplacement chimique en Résonance Magnétique Nucléaire  $^{29}\text{Si}$  sont alors données en ppm.

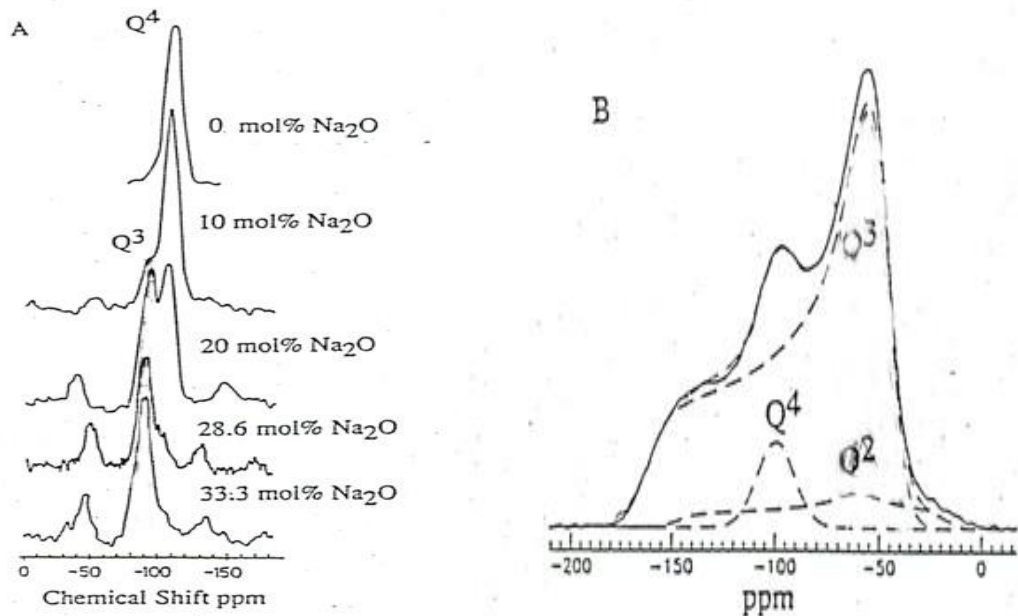


Figure II. 8. Spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  de verres silicatés de sodium  $x \text{ mol}\% \text{SiO}_2 - [1-x] \text{ mol}\% \text{Na}_2\text{O}$  [36]

Ce phénomène est particulièrement visible en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du silicium ( $^{29}\text{Si}$ ) (Figure II. 7 et Figure II. 8). Cette méthode permet en effet de discriminer chacune de ces entités en fonction de l'environnement proche du silicium et donc du nombre d'oxygènes pontants ou non pontants auquel il est lié. Le paramètre qui en rend compte est le déplacement chimique. Nous reviendrons plus précisément sur cette notion dans le chapitre III. Comme on le voit sur cette figure, plus on introduit du  $\text{Na}_2\text{O}$ , plus on forme de NBO. Il en résulte un passage progressif d'un verre majoritairement  $Q^4$  à des verres formés d'espèces  $Q^3$  et  $Q^2$ . Différents modèles ont été avancés pour décrire la localisation de ces ions et expliquer leur répartition.

### II.3.2.2 Localisation des ions modificateurs : alcalin et alcalino-terreux

Le premier modèle cherchant à satisfaire les règles et hypothèses précédemment avancées fut le « modèle du réseau aléatoire continu » (Figure II. 9) développé par Zachariasen [10,11]. Selon lui, les alcalins viennent se loger à proximité des oxygènes non pontants formés au cours de la fusion, le tout se trouvant distribué aléatoirement et de manière homogène lors de la trempe.

Mais cette description a été, par la suite, mise en défaut. Des simulations de dynamique moléculaire [30,31,32] ainsi que plusieurs études d'absorption X (EXAFS) [35] de diffusion de neutron ou X [33,34] et de RMN [36] ont montré l'existence d'une micro ségrégation des modificateurs, c'est-à-dire une répartition inhomogène de ceux-ci dans le réseau.

Greaves a alors proposé une version modifiée du modèle de Zachariasen que l'on nomme « Modified Random Network » (MRN) ou « réseau aléatoire modifié » utilisé pour décrire les verres du système  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  [35,37]. La structure du verre n'est plus alors décrite comme un réseau totalement aléatoire. Elle est au contraire représentée comme un réseau combinant des régions polymérisées constituées de formateurs et des régions regroupant au contraire les modificateurs; ces régions s'intercalant les unes entre les autres. La configuration obtenue est alors semblable à celle représentée Figure II. 10. On y retrouve les zones riches en formateurs ( $\text{Si}^{4+}$ ) qui constituent le squelette du verre, séparées par des espaces « inter-réseau » qui forment ce que l'on appelle des chemins ou canaux de percolation. Cela explique notamment les variations brutales de conductivité. Ce modèle valide également la formation et l'existence de chemins préférentiels favorisant la diffusion et la corrosion, phénomène devenant critique au-delà de 16% massique d'oxyde d'alcalins [37] et conduisant par exemple à une dégradation rapide du verre sous altération à l'eau. Des études de diffusion de neutron sur le système  $\text{CaO-SiO}_2$  abondent en ce sens [38]. Le calcium ne s'y trouve pas distribué aléatoirement mais au contraire regroupé comme en témoigne les corrélations cations-cations trouvées. Les études de Schneider [40] sur ce même système tendent à aller dans ce sens puisque leurs calculs thermodynamiques confirment l'existence d'unités  $\text{Q}^4$  liées entre elles avec des entités  $\text{Q}^3$  aux interfaces.

Toutefois ce modèle reste toujours sujet à caution. Des études l'approuvent, d'autres le rejettent encore. Cette hypothèse semble en partie dépendre de la nature chimique du cation modificateur inséré dans le réseau. Ainsi la répartition des cations est plus homogène pour

des cations comme le calcium ou le baryum ayant des forces de champs plus faibles sous couvert de la composition et des proportions insérées dans le verre. Mise en œuvre sur ces systèmes simples ( $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$  ou  $\text{SiO}_2\text{-MO}$ ), il est difficile d'extrapoler ces mécanismes à des systèmes plus complexes.

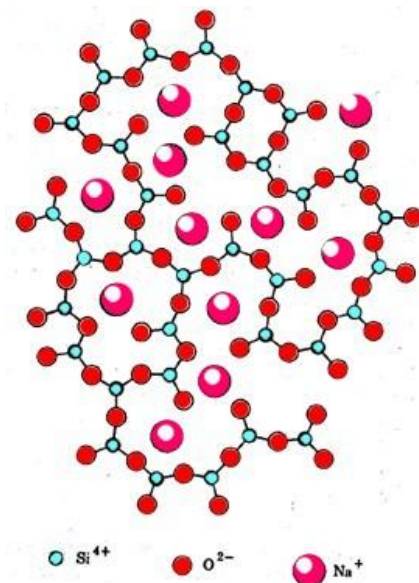


Figure II. 9. Représentation schématique plane d'un verre silicaté, dépolymérisé par l'ajout de modificateurs de réseau  $\text{Na}^+$  suivant le modèle du réseau aléatoire continu de Zachariasen [10,11].

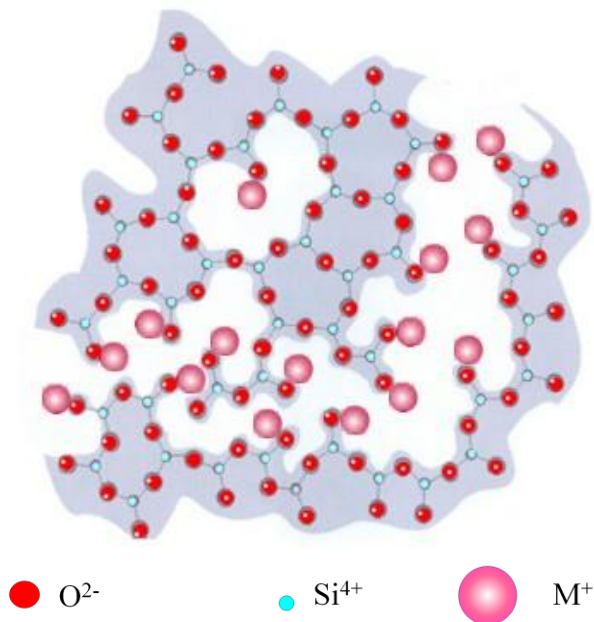


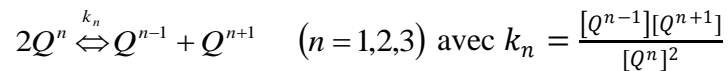
Figure II. 10. Représentation de la structure des verres selon le modèle du Réseau Modifié Aléatoirement de Greaves (MRN) [35,37].

Macroscopiquement des différences existent. L'ajout de plusieurs modificateurs modifie effectivement la conductivité, la viscosité ou la réactivité chimique (effet d'alcalin mixte). Mais qu'en est-il de la structure ?



### II.3.2.3 Distributions des espèces $Q^n$

Nous avons vu précédemment que l'introduction progressive d'alcalins ou alcalino-terreux entraîne la formation progressive d'oxygènes non-pontants distribués pour former des espèces  $Q^n$  dont la concentration dépend donc de celle de  $M_2O/MO$  que l'on a introduite lors de l'élaboration. Si ces NBO étaient répartis uniformément, l'addition des modificateurs devrait alors produire un mélange d'entités  $Q^4$  et  $Q^3$  jusqu'à 33 mol% de  $M_2O/MO$  où seuls les  $Q^3$  perdurent pour ensuite donner un mélange d'entités  $Q^3$  et  $Q^2$  jusqu'à 50 mol% de  $M_2O/MO$  où seuls les  $Q^2$  sont attendus comme on le voit dans les systèmes cristallins. En tenant compte de la composition et des processus de compensation de charges, on peut rendre compte de cette répartition selon un modèle maintenant fréquemment utilisé [16,41] donnant la distribution des espèces suivant des réactions de dissociations en phase liquide qui répondent à l'équation suivante:



Et qui vérifient la neutralité électrique et la stœchiométrie du système décrites respectivement par les équations suivantes:

$$0[Q^4] + 1[Q^3] + 2[Q^2] + 3[Q^1] + 4[Q^0] = 2 \frac{[R_2O]}{[SiO_2]} \text{ ou } 2 \frac{[RO]}{[SiO_2]}$$

$$\sum_0^n [Q^n] = 1$$

Pour les cristaux, les constantes  $k_n$  sont nulles. La distribution est donc binaire. Le cation modificateur introduit se retrouve par conséquent distribué de manière homogène sur les entités  $Q^4$  initiales.

Dans des verres binaires de type  $SiO_2-M_2O$ , la distribution des espèces  $Q^n$  diverge quelque peu de la distribution binaire et varie plutôt de manière aléatoire selon un modèle identique mais avec des constantes de dissociation  $k_n$  non nulles. Grâce à la RMN, on peut avoir un aperçu de la distribution des unités  $Q^n$  en fonction de la teneur en  $M_2O$  avec  $M = K, Na$  ou  $Li$  [42] et répondant au modèle précédent (Figure II. 11). On s'aperçoit alors que l'équilibre se trouve déplacé vers la droite avec l'augmentation de la force de champs des modificateurs créant une large distribution d'unités  $Q^n$  en accord avec la tendance préalablement établie par Murdoch [43] dans des binaires d'alcalins et alcalino-terreux.

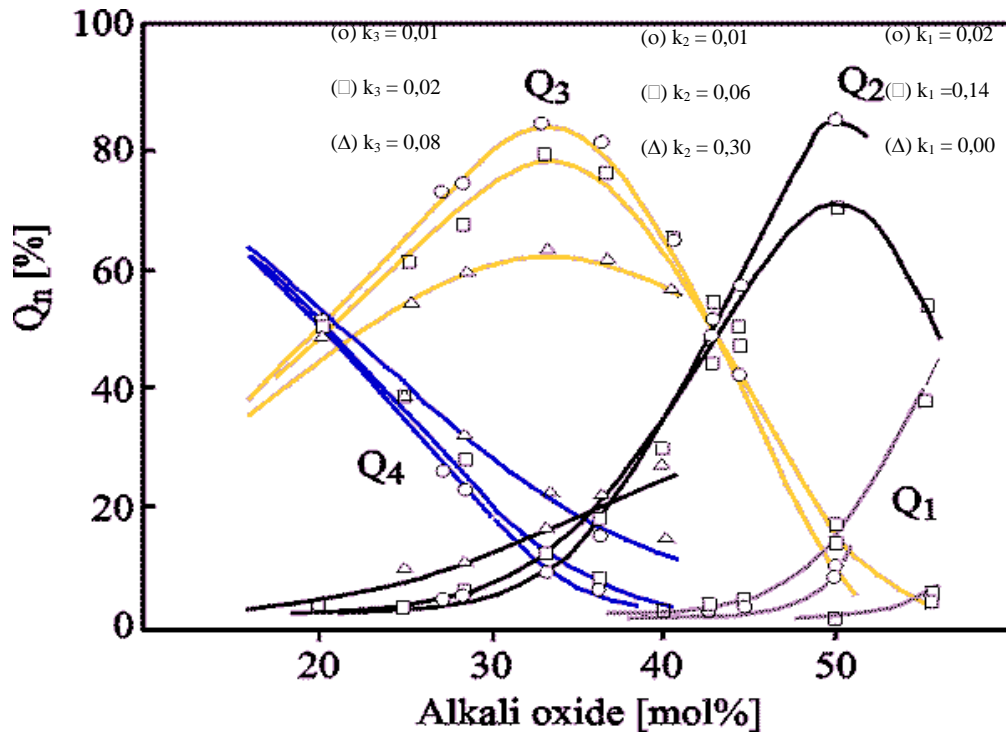


Figure II. 11. Distribution des entités  $Q^n$  au sein des verres  $SiO_2-M_2O$  en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin  $M_2O$  avec  $M = K$  (o),  $Na$  ( $\square$ ),  $Li$  ( $\Delta$ ) et  $k_n$  les constantes de dissociation [42].

### II.3.2.4 Distribution angulaire Si-O-Si

En fonction de la composition, un verre est donc constitué d'une ou plusieurs entités  $Q^n$  dont la répartition dépend de la concentration et de la nature des cations introduits. Si les entités formées peuvent être différentes, leurs enchaînements peuvent l'être également.

Aussi à la distribution des espèces  $Q^n$  s'additionnent les effets dus à la distribution angulaire des liaisons Si-O-Si comme on l'a vu dans le verre de silice. La taille des cations modificateurs joue alors un rôle prépondérant [34]. En fonction de leur taille et comparativement à celle des espaces interstitiels du réseau, les ions introduits vont induire l'augmentation ou la diminution de l'angle moyen Si-O-Si dont la valeur de référence vaut  $144^\circ$ . Ainsi, si le rayon des cations est plus petit que la taille des interstices, l'angle moyen Si-O-Si sera inférieur à  $144^\circ$  ce qui est bien illustré dans les verres au lithium ( $R_{Li} = 2,05 \text{ \AA}$ ) par exemple, avec un angle moyen de  $135^\circ$ . Si les valeurs sont comparables, on retrouve des angles avoisinant  $143^\circ$  ou  $144^\circ$ . C'est typiquement le cas du sodium ( $R_{Na} = 2,23 \text{ \AA}$  et Si-O-Si =  $143^\circ$ ). Enfin pour des noyaux ayant un encombrement supérieur aux cavités, la valeur de l'angle moyen est plus élevée que  $144^\circ$ .

### II.3.3. Les verres d'oxydes aluminosilicatés: influence de l'aluminium

La structure des verres aluminosilicatés ( $x\text{MO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2$ ) est plus complexe que celle des verres binaires précédemment entrevus. L'ajout d'aluminium n'y est pas étranger. Son caractère particulier, puisque classé comme ion intermédiaire, lui confère un comportement unique capable de modifier substantiellement la structure et les propriétés du réseau en fonction de la composition du verre. En effet l'aluminium peut se comporter différemment suivant la composition du verre: il peut être formateur de réseau mais aussi modificateur de réseau.

#### II.3.3.1 Coordinence de l'aluminium

Modificateur de réseau, l'aluminium se retrouve alors en coordinence 6 et forme des entités notées  $[\text{AlO}_6]^{3-}$  ou  $\text{Al}_{\text{VI}}$ . Dans cette configuration, l'aluminium n'entretient pas de connexion forte avec ses plus proches voisins. Il semblerait donc qu'il ne participe pas au réseau mais au contraire le dépolymérise. Communément on admet qu'il se retrouve alors entouré de trois oxygènes pontants et de trois oxygènes non pontants [44].

Lorsqu'il est formateur, il forme cette fois-ci des entités tétraédriques  $[\text{AlO}_4]^-$  que l'on note encore  $\text{Al}_{\text{IV}}$ . Ces entités viennent alors s'insérer dans le réseau et s'intercaler entre les tétraèdres de silicium. Porteur d'une charge globale négative, ces unités ont besoin de charges positives pour assurer l'électroneutralité de l'édifice. Ce rôle est alors joué par les ions modificateurs, qui deviennent dans ce type de système « compensateurs de charge ».

Ainsi, l'introduction d'alumine dans un silicate sodocalcique conduit à une réduction de la quantité de NBO et participe à la réticulation du réseau.

Mais l'aluminium peut jouer d'autres rôles. Ainsi, on a souvent parlé de l'existence de tricluster pour expliquer les variations rhéologiques de certaines zones du diagramme ternaire ou certaines propriétés physiques [45,46]. Dans ce cas, un tricluster correspond à un oxygène coordonné à trois tétraèdres (deux aluminiums et un silicium) au lieu de deux usuellement, soit une configuration plus stable énergétiquement que celle entretenue par les octaèdres  $[\text{AlO}_6]^{3-}$ . Peu de preuves expérimentales existent pourtant. Seule une étude menée récemment en RMN  $^{17}\text{O}$  sur un aluminat a permis de les observer [47]. Cantonnée à l'explication de certains défauts du diagramme ternaire, cette hypothèse s'est vue supplantée dans les aluminosilicates avec la détection d'aluminium penta-coordonné  $[\text{AlO}_5]^{2-}$  noté  $\text{Al}_{\text{V}}$ . Leur existence a tout d'abord été démontrée dans des systèmes hyper-trempés  $[\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2]$  [48,49,50,51],  $[\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2]$  [52] avec de fortes comme de faibles concentrations en

aluminium. Les concentrations en  $[AlO_4]^-$ ,  $[AlO_5]^{2-}$ ,  $[AlO_6]^{3-}$  paraissent étroitement liées à l'histoire thermique du verre [53,54,55]. Depuis il est apparu que l'aluminium penta-coordonné n'était pas cantonné aux seules compositions hyper-trempées. On le retrouve également dans les tecto-aluminosilicates [56,57] dont le verre d'anorthite [58], sur des échantillons non hyper-trempés. Enfin l'aluminium se trouve également en coordinence 5 dans d'autres verres non hyper-trempés comme les Si-Al-O-N [59], des alumino-phosphates [60] ou sous forme de complexes  $[AlF_5]^{2-}$  dans des verres fluoro-silicatés [61].

Même si son existence est avérée, il n'en est pas de même de son rôle structural. Bien souvent on lui attribue le rôle de modificateur qui viendrait lui-même compenser des tétraèdres d'aluminium  $[AlO_4]^-$  du fait de l'existence d'un déficit de charge. Cependant aucune donnée n'existe à ce sujet. Est-il associé à des BO, NBO ? Est-il modificateur ou formateur ?

### II.3.3.2 Per-alkalin, Per-alumineux : Répartition des $Al_{IV}$ , $Al_V$ et $Al_{VI}$

Comment se répartissent ces trois espèces: tout dépend du type et de la teneur de modificateurs ajoutés dans le verre et plus précisément du rapport des concentrations  $[M_2O]/[Al_2O_3]$ . Ce cas est tout à fait transposable à celui d'un oxyde alcalino-terreux MO en considérant  $1 M^+ = \frac{1}{2} M^{2+}$  en terme de charge, qui nous intéresse plus particulièrement. La répartition d' $Al_{IV}$ ,  $Al_V$  et  $Al_{VI}$  dépendra alors du rapport  $[MO]/[Al_2O_3]$  (Figure II. 12).

Lorsque  $[MO]/[Al_2O_3] > 1$ , les verres sont dits peralcalins. Il y a un excès de modificateurs par rapport à l'alumine. Dans ce cas, les ions  $Al^{3+}$  sont essentiellement présents dans le verre en coordinence 4. Ils se trouvent sous forme  $[AlO_4]^-$  et leur charge est compensée par les cations  $M^{2+}$ . L'aluminium joue alors dans ce cas le rôle de formateur de réseau. Comme l'ont montré des études par spectroscopie Raman [62,63], le rapport Al/Si impacte directement la structure et la teneur en  $Al_{IV}$  dans ces verres peralcalins. Pour des forts taux de  $SiO_2$  (>45%), une contribution provient de l'aluminium  $Al_V$  [64] dont la teneur maximale a été quantifiée aux environs de 7% [56,65] en se rapprochant du rapport  $R=[MO]/[Al_2O_3]=1$ .

Lorsque  $[MO]/[Al_2O_3] = 1$ , tous les ions M compensent les charges apportées par les tétraèdres  $[AlO_4]^-$ . On se trouve sur ce que l'on appelle une ligne de compensation de charge sur laquelle se trouvent les tectosilicates d'aluminium. Ces verres sont supposés être

totalemment polymérisés et ne plus avoir de NBO. Mais encore une fois  $Al_V$  est présent [56,57,58].

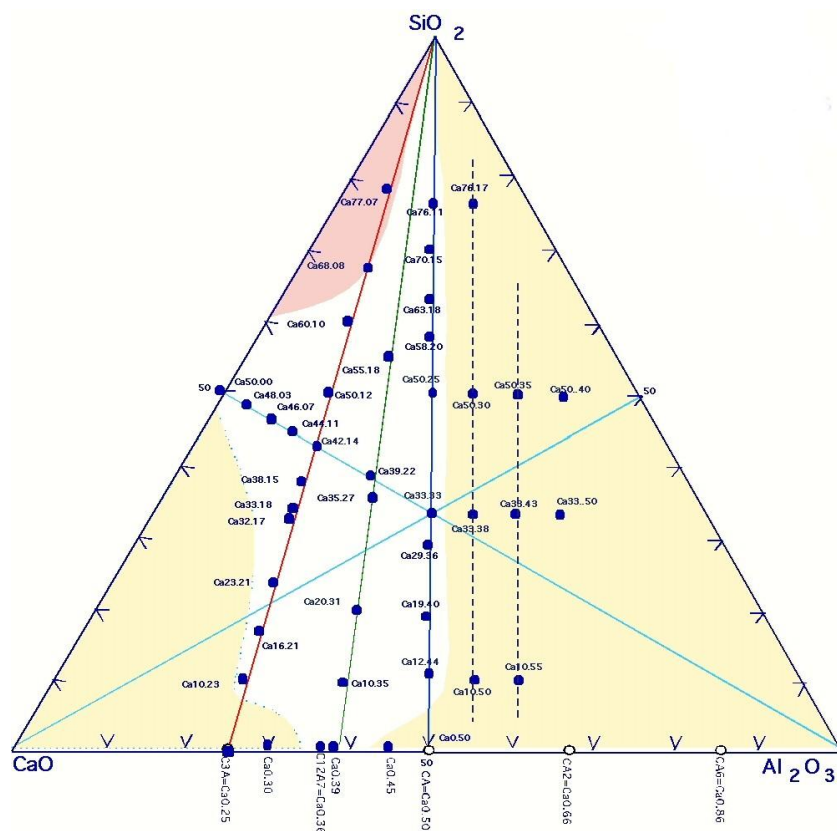


Figure II. 12. Diagramme ternaire du système  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ . Représentation des lignes de compensation de charge  $R = [M_2O]/[Al_2O_3] = 1, 1,57$  et  $3$ .

Lorsque  $[MO]/[Al_2O_3] < 1$ , les verres sont dits peralumineux. Ils présentent un défaut de modificateurs par rapport à l'alumine. Compensés par les modificateurs présents, les ions  $Al^{3+}$  sont principalement en coordinence 4 pour former des  $[AlO_4]^-$ . Le reste des aluminiums excédentaires par rapport aux ions  $M^{2+}$  s'insère alors dans le réseau vitreux en coordinence 5 et 6, sous forme  $[AlO_5]^{2-}$ ,  $[AlO_6]^{3-}$  contrairement aux hypothèses de Lacy. Le taux d' $Al_V$  varie alors de 7 à 26% et augmente progressivement avec l'ajout d' $Al_2O_3$  en partant du joint  $R=1$  des tecto-silicates d'aluminium [57].

Contrairement aux premières hypothèses, les unités  $[AlO_5]^{2-}$  ne sont donc pas seulement confinées dans la zone hyper alumineuse du diagramme ternaire où il existe un déficit de charge. Elles sont présentes de manière constante sur tout le diagramme à hauteur de 5% (exception faite du joint des aluminates de calcium  $CaO-Al_2O_3$ ) [57]. Cette description est tout de même particulière à ce système. Par comparaison, l'aluminium s'avère essentiellement en coordinence 4 accompagné d' $Al_{VI}$  dans la zone peralumineuse dans le système  $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$  [66,67].

### II.3.3.3 Influence de l'aluminium sur le réseau de silicium

Comme nous l'avons vu au début du chapitre, le réseau de silicium des silicates d'alcalin ou alcalino-terreux est décrit par des unités tétraédriques  $Q^n$ . Cette information, via le nombre d'oxygènes pontants, est alors un indice de la polymérisation du réseau. La RMN est un très bon outil expérimental pour obtenir cette donnée.

Or, l'ajout de l'aluminium dans ce type de réseau change considérablement la structure. Favorisé par la présence des ions modificateurs M, l'aluminium s'insère préférentiellement en position tétraédrique  $[AlO_4]^-$  [68]. Il y a alors formation de liaisons Si-O-Al énergétiquement plus favorables que les liaisons Si-O-Si ou Al-O-Al [69] selon le principe de Loewenstein [70]. La création de ces liaisons, plus faibles, et l'ajout de l'aluminium qui a une force de champ inférieure à celle des siliciums préalablement présents, induisent donc indubitablement des changements dans l'environnement proche du silicium, qui sont mis en exergue une nouvelle fois par la RMN via le déplacement chimique [1,71].

Dans ce cas, décrire un aluminosilicate d'alcalins ou alcalino-terreux via des entités de type  $Q^n$  devient restrictif. Un nouveau modèle a donc été établi pour les décrire sur la base d'entités  $Q^n_{(mAl)}$  avec n le nombre d'oxygènes pontants (n variant de 0 à 4) et m le nombre d'aluminiums connecté aux siliciums (m variant de 0 à n). Ce modèle définit quinze environnements possibles du silicium présentés dans le Tableau II. 3 dont on peut voir certaines représentations Figure II. 12. Les études sur des compositions cristallines dont les zéolites ont d'ailleurs permis de dégager les gammes de déplacements chimiques de ces entités [72,73,74,75].

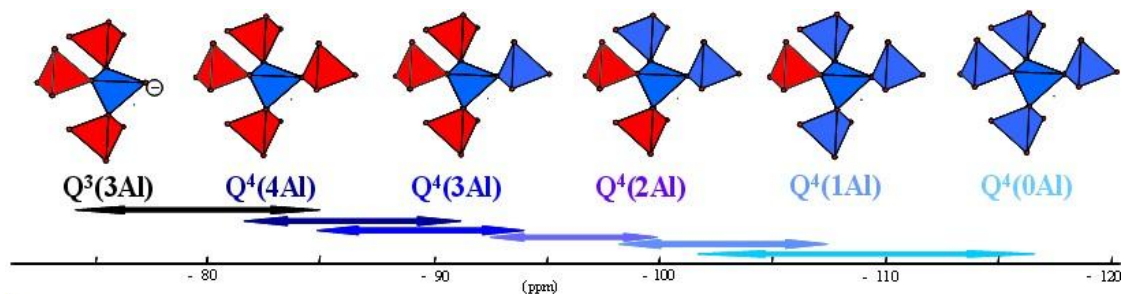


Figure II. 13. Représentation des unités  $Q^n_{(mAl)}$  et  $Q^3_{(3Al)}$  : en bleu les tétraèdres de silicium et en rouge les tétraèdres d'aluminium positionnés dans la seconde sphère de coordination du tétraèdre de silicium centrale.

Comme on le voit, les valeurs de déplacements chimiques du silicium sont directement liées au remplacement des atomes de silicium par des atomes d'aluminium dans sa seconde sphère de coordination. En général, chaque substitution d'une liaison Si-O-Si par une liaison Si-O-Al

conduit à un déplacement de 5 ppm de l'atome central. Si le phénomène est clairement visible dans les zéolites, ce n'est plus clairement le cas dans les verres.

Unités $Q^n_{(mAl)}$	Gamme de déplacement chimique (ppm)	Unités $Q^n_{(mAl)}$	Gamme de déplacement chimique (ppm)
$Q^4_{(0Al)}$	-102 à -116	$Q^2_{(0Al)}$	-70 à -90
$Q^4_{(1Al)}$	-97 à -107	$Q^2_{(1Al)}$	-65 à -85
$Q^4_{(2Al)}$	-92 à -100	$Q^2_{(2Al)}$	-60 à -80
$Q^4_{(3Al)}$	-85 à -94	$Q^1_{(0Al)}$	-65 à -85
$Q^4_{(4Al)}$	-82 à -92	$Q^1_{(1Al)}$	-60 à -80
$Q^3_{(0Al)}$	-90 à -100	$Q^0$	-60 à -80
$Q^3_{(1Al)}$	-85 à -95		
$Q^3_{(2Al)}$	-80 à -90		
$Q^3_{(3Al)}$	-75 à -85		

Tableau II. 3. Gammes de déplacement chimique du silicium associées aux unités  $Q^n_{(mAl)}$  obtenues par RMN après l'étude d'échantillons cristallins dont les zéolites.

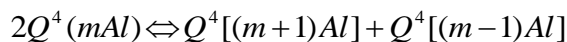
Un des défis est donc de modéliser la distribution des espèces  $Q^n_{(mAl)}$  dans un verre. Le modèle d'Engelhardt réalisé sur le système  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  est l'un des premiers à y répondre [71].

Plusieurs règles ont été établies:

- Seules les unités  $Q^n_{(mAl)}$ ,  $Q^{n-1}_{(mAl)}$  et  $Q^{n+1}_{(mAl)}$  coexistent dans le verre.
- Les tétraèdres d'aluminium sont préférentiellement substitués dans un système polymérisé constitué d'espèce  $Q^n$  avec le moins de NBO possible.
- Sur la gamme de composition suivante  $MO \geq Al_2O_3 \leq 0.5 SiO_2$ , Al s'insère dans le réseau en position tétraédrique en suivant le modèle de Loewenstein [70] selon lequel aucune liaison Al-O-Al ne peut être créée entre tétraèdres.
- L'excès d'aluminium qui ne se trouve pas sous forme d'entité  $Q^n_{(mAl)}$  (lorsque  $Al_2O_3 > CaO$  ou  $Al_2O_3 > 0,5 SiO_2$ , forme des espèces dites neutres dont les triclusters, ne jouant pas le rôle de modificateur de réseau.

On retrouve dans le Tableau II. 4 les distributions des espèces  $Q^n_{(mAl)}$  sur une large gamme de compositions du diagramme ternaire.

Ce modèle décrit bien la distribution des espèces  $Q^4_{(mAl)}$  dans les tecto-aluminosilicates ( $MO \geq Al_2O_3 \leq 0.5 SiO_2$ ) dont la distribution, par analogie avec les silicates d'alcalin binaires [41], répond à l'équilibre suivant [43]:



La règle de Loewenstein[70] a très fortement conditionné les idées relatives à la structure des matériaux vitreux. Cependant, il nous faut rester prudent car cette règle a déjà été prise en défaut dans les zéolites [76]. L'existence de liaisons Al-O-Al a également été prouvée dans le verre d'anorthite ( $25 CaO - 25 Al_2O_3 - 50 SiO_2$ ) [77,78]. La présence de certaines singularités dans la zone  $MO \geq Al_2O_3 \leq 0.5 SiO_2$  a donc poussé l'émergence de nouveaux modèles. Lee et Stebbins [79] ont dès lors proposé un modèle dans lequel les liaisons Al-O-Al sont admises en fonction de la composition. Ils ont montré à cet effet que la formation de ces liaisons était sujette à certains paramètres, dont le type de modificateur M. Si peu de liaisons Al-O-Al sont attendues avec le sodium, ce n'est pas le cas dans les compositions au calcium qui stabilisent plus facilement ces liaisons en accord avec les calculs d'orbitales moléculaires [80,81]. Cela rejoint le fait que le sodium soit plus apte à stabiliser  $[AlO_4]^-$  [82,83]. On sait à ce sujet que la stabilité des différents compensateurs vis-à-vis des groupements  $[AlO_4]^-$  augmente dans l'ordre suivant :  $Mg < Ca < Sr < Pb < (Ba, li) < Na < (K, Rb, Cs)$ .

Malgré tout, ce dernier modèle comme celui d'Engelhardt, rend difficilement compte des autres régions du diagramme ternaire, pour lesquelles les résultats sont plus nuancés. Les hypothèses de départ ne sont plus applicables et ne correspondent plus à la description structurale qui est la notre aujourd'hui. Dans ces régions riches en modificateurs ou en aluminium, il faut tenir compte de la présence non négligeable de l'aluminium en coordinence 5 et 6. De plus, il faudrait éclaircir la répartition des NBO sur les  $[AlO_4]^-$ .

Par analogie avec la nomenclature des silicates, les groupements tétraédriques  $[AlO_4]^-$  peuvent s'écrire en tant qu'entité  $q^n_{(mSi)}$  [1,84]. Si un ou plusieurs NBO sont situés dans la première sphère de coordinence de l'aluminium des groupements  $[AlO_4]^-$  on parlera alors de  $q^3_{(mSi)}$ ,  $q^2_{(mSi)}$ , etc... Cependant n'ayant bien souvent pas la résolution pour les discriminer, on se cantonne à les décrire dans la littérature en tant qu'unités  $q^n$ . Sur ce point, plusieurs études ont montré que les groupements  $[AlO_4]^-$  peuvent se trouver en très faible proportion sous la forme d'entités  $q^3$  ou  $q^2$ , leur proportion diminuant avec le taux d'alumine dans le verre



[63,85]. Dans tous les cas, leur présence même modeste, modifierait considérablement la distribution des entités  $Q^n$  puisque toutes les règles de compensation se verraient modifiées.

	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Q <sup>n</sup> <sub>(mAl)</sub>		CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Q <sup>n</sup> <sub>(mAl)</sub>
I/1	33,3	0.0	66.7	100 Q <sup>3</sup> <sub>0</sub>	V/1	33.3	0.0	66.7	100Q <sup>3</sup> <sub>0</sub>
I/2	33,3	5.0	61.7	16Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +76Q <sup>3</sup> <sub>0</sub> +8Q <sup>2</sup> <sub>0</sub>	V/2	31.6	5.2	63.2	16Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +84Q <sup>3</sup> <sub>0</sub>
I/3	33,3	8.0	58.7	29Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +57Q <sup>3</sup> <sub>0</sub> +14Q <sup>2</sup> <sub>0</sub>	V/3	30.8	7.7	61.5	25Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +75Q <sup>3</sup> <sub>0</sub>
I/4	33,3	12.0	54.7	42Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +37Q <sup>3</sup> <sub>0</sub> +21Q <sup>2</sup> <sub>0</sub>	V/4	30.0	10.0	60.0	33Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +67Q <sup>3</sup> <sub>0</sub>
I/5	33,3	15.0	51.7	58Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +13Q <sup>3</sup> <sub>0</sub> +29Q <sup>2</sup> <sub>0</sub>	V/5	28.3	15.2	56.5	54Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +46Q <sup>3</sup> <sub>0</sub>
I/6	33,3	18.0	48.7	67Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +13Q <sup>3</sup> <sub>2</sub> +20Q <sup>2</sup> <sub>0</sub>	V/6	25.0	25.0	50.0	100Q <sup>4</sup> <sub>4</sub>
I/7	33,3	25.0	41.7	70Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +30Q <sup>3</sup> <sub>3</sub> + Al <sup>ex</sup>	V/7	22.2	33.3	44.5	100Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +Al <sup>ex</sup>
I/8	33,3	28.0	38.7	63Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +37Q <sup>3</sup> <sub>3</sub> + Al <sup>ex</sup>	VI/1	15.0	28.3	56.7	88Q <sup>4</sup> <sub>2</sub> +12Q <sup>4</sup> <sub>3</sub> +Al <sup>ex</sup>
I/9	33,3	35.0	31.7	45Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +55Q <sup>3</sup> <sub>3</sub> + Al <sup>ex</sup>	VI/2	25.0	25.0	50.0	100Q <sup>4</sup> <sub>4</sub>
I/10	33,3	38.3	28.3	32Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +68Q <sup>3</sup> <sub>3</sub> +Al <sup>ex</sup>	VI/3	40.0	20.0	40.0	50Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +50Q <sup>3</sup> <sub>3</sub>
II/1	33.3	0.0	66.7	100 Q <sup>3</sup> <sub>0</sub>	VI/4	55.0	15.0	30.0	67Q <sup>3</sup> <sub>3</sub> +33Q <sup>2</sup> <sub>2</sub>
II/2	30.3	3.0	66.7	18Q <sup>4</sup> <sub>2</sub> +80Q <sup>3</sup> <sub>0</sub>	VI/5	60.0	13.3	26.7	25Q <sup>3</sup> <sub>3</sub> +75Q <sup>2</sup> <sub>2</sub>
II/3	28.3	5.0	66.7	30Q <sup>4</sup> <sub>2</sub> +70Q <sup>3</sup> <sub>0</sub>	X/1	45.0	5.0	50.0	60Q <sup>3</sup> <sub>1</sub> +40Q <sup>2</sup> <sub>0</sub>
II/4	26.3	7.0	66.7	40Q <sup>4</sup> <sub>2</sub> +60Q <sup>3</sup> <sub>0</sub>	X/2	40.0	10.0	50.0	10Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +90Q <sup>3</sup> <sub>1</sub>
II/5	25.3	8.0	66.7	50Q <sup>4</sup> <sub>2</sub> +50Q <sup>3</sup> <sub>0</sub>	X/3	30.0	20.0	50.0	70Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +30Q <sup>3</sup> <sub>1</sub>
II/6	23.3	10.0	66.7	60Q <sup>4</sup> <sub>2</sub> +40Q <sup>3</sup> <sub>0</sub>	X/4	25.0	25.0	50.0	100Q <sup>4</sup> <sub>4</sub>
II/7	16.7	16.7	66.7	100Q <sup>4</sup> <sub>2</sub>	X/5	20.0	30.0	50.0	20Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +80Q <sup>4</sup> <sub>3</sub> +Al <sup>ex</sup>
II/8	15.3	18.0	66.7	20Q <sup>4</sup> <sub>1</sub> +80Q <sup>4</sup> <sub>2</sub> +Al <sup>ex</sup>	XI/1	53.3	13.3	33.3	58Q <sup>3</sup> <sub>3</sub> +42Q <sup>2</sup> <sub>1</sub>
II/9	13.3	20.0	66.7	40Q <sup>4</sup> <sub>1</sub> +60Q <sup>4</sup> <sub>2</sub> +Al <sup>ex</sup>	XI/2	46.7	20.0	33.3	10Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +90Q <sup>3</sup> <sub>3</sub> +Al <sup>ex</sup>
III/1	0.0	0.0	100.0	100 Q <sup>4</sup> <sub>0</sub>	XI/3	33.3	33.3	33.3	50Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +50Q <sup>3</sup> <sub>3</sub> +Al <sup>ex</sup>
III/2	11.1	11.1	77.8	86Q <sup>4</sup> <sub>1</sub> +14Q <sup>4</sup> <sub>2</sub>	M/1	37.6	0.0	62.4	80Q <sup>3</sup> <sub>0</sub> +20Q <sup>2</sup> <sub>0</sub>
III/3	13.0	13.0	74.0	59Q <sup>4</sup> <sub>1</sub> +41Q <sup>4</sup> <sub>2</sub>	M/2	46.7	0.0	53.3	24Q <sup>3</sup> <sub>0</sub> +76Q <sup>2</sup> <sub>0</sub>
III/4	14.9	14.9	70.2	30Q <sup>4</sup> <sub>1</sub> +70Q <sup>4</sup> <sub>2</sub>	M/3	56.7	0.0	43.3	38Q <sup>2</sup> <sub>0</sub> +62Q <sup>1</sup> <sub>0</sub>
III/5	16.7	16.7	66.6	100Q <sup>4</sup> <sub>2</sub>	M/4	56.6	35.7	7.7	100Q <sup>0</sup> +CaO+CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
III/6	20.0	20.0	60.0	34Q <sup>4</sup> <sub>2</sub> +66Q <sup>4</sup> <sub>3</sub>	M/5	70.1	20.9	9.0	100Q <sup>0</sup> +CaO+CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
III/7	25.0	25.0	50.0	100 Q <sup>4</sup> <sub>4</sub>					
III/8	29.8	29.8	40.4	76Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +24Q <sup>3</sup> <sub>3</sub> + Al <sup>ex</sup>					
III/9	33.3	33.3	33.3	50Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +50Q <sup>3</sup> <sub>3</sub> + Al <sup>ex</sup>					
III/10	36.5	36.5	27.0	15Q <sup>4</sup> <sub>4</sub> +85Q <sup>3</sup> <sub>3</sub> + Al <sup>ex</sup>					

Tableau II. 4. Composition chimique des verres du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> et distribution des espèces Q<sup>n</sup><sub>(mAl)</sub> d'après les hypothèses d'Engelhardt de 1985 [71]. Ainsi pour la composition III/7, caractéristique du verre d'anorthite, le réseau est en Q<sup>4</sup><sub>(4Al)</sub>, l'Aluminium est exclusivement en Al<sub>IV</sub>. 2 [AlO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> sont compensés par 1 Ca<sup>2+</sup>. Les espèces Al<sup>ex</sup> correspondent aux espèces neutres selon ces mêmes hypothèses.

## II.4. Les verres aluminosilicatés de terres rares

Que se passe-t-il maintenant, si l'on rajoute des terres rares dans un aluminosilicate ou un aluminosilicate d'alcalin ? Si leur formation [86,89,88,87], leur comportement thermodynamique [90,91,92] et les propriétés de ces verres sont plutôt bien connus grâce à Shelby notamment [2,3,4], relativement peu d'informations sont disponibles d'un point de vue structural. La majorité des études connues concernant le système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TR}_2\text{O}_3$ , mais peu d'études ont été réalisées sur les systèmes alcalins ou alcalino-terreux  $\text{SiO}_2 - \text{M}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TR}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2 - \text{MO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TR}_2\text{O}_3$  plus complexes. Et encore, la terre rare y a été souvent introduite en tant que dopant ( $\leq 1\%$  molaire  $\text{TR}_2\text{O}_3$ ) pour jouer le rôle de sonde structurale ponctuelle et être ensuite étudiée par des méthodes de caractérisation telles que l'EXAFS au seuil LIII des lanthanides (avec  $\text{TR} = \text{Er}$  [93], La, Gd ou Yb [94]) ou l'absorption optique [95].

### II.4.1.1 Système $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TR}_2\text{O}_3$

Le plus souvent, les études sur ce système ont portées sur des verres de composition proche de  $60 \text{SiO}_2 - 20 \text{Al}_2\text{O}_3 - 20 \text{TR}_2\text{O}_3$  ce qui est un gage d'homogénéité aux vues des diagrammes ternaires présentés figure II.14.

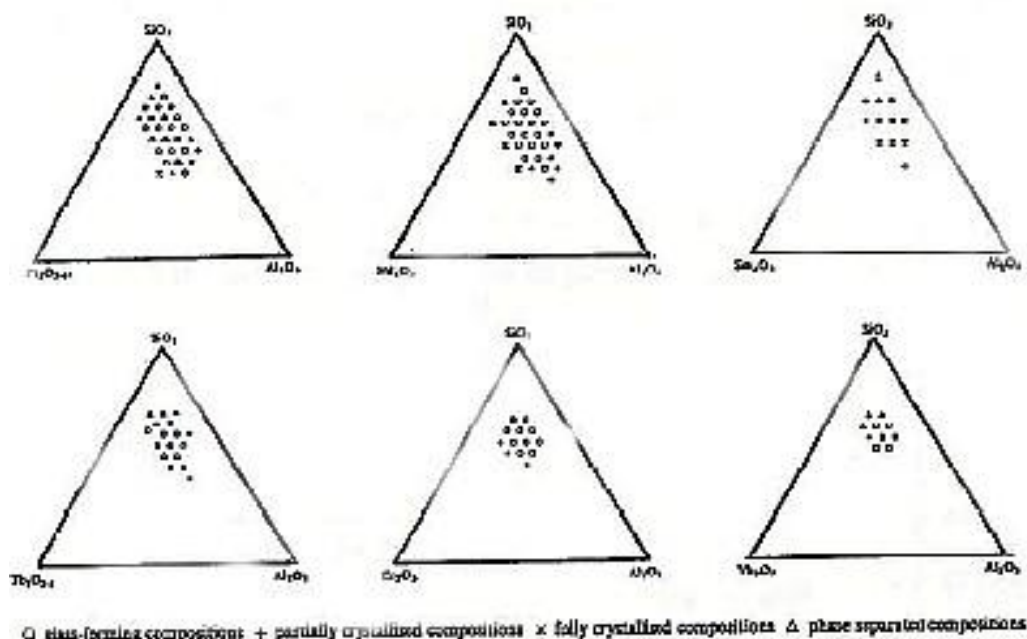


Figure II. 14. Diagrammes ternaires pour les systèmes  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TR}_2\text{O}_3$  avec  $\text{TR} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Er}$  et  $\text{Yb}$  complétés par leurs zones de vitrification [96]

Les verres d'aluminosilicates de terres rares présentent un réseau fortement désordonné en comparaison avec les silicates d'alcalin ou alcalino-terreux. Une étude de

spectroscopie Raman [5] a ainsi montré que la largeur à mi-hauteur de la bande de vibration liée à  $\text{SiO}_4$  ( $910\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ ) comprise entre  $70$  et  $130\text{ cm}^{-1}$  pour les alcalins ou alcalino-terreux, augmente jusqu'à  $130\text{-}150\text{ cm}^{-1}$  en présence de terre rare. De plus, le déplacement des bandes Raman vers les basses fréquences au fur et à mesure que la concentration en terres rares augmente est également significatif d'une dépolymérisation croissante du réseau vitreux mais également lié à la nature de la terres rares.

L'aluminium se retrouve majoritairement en coordinence 4 ( $\text{Al}_{\text{IV}}$ ), en tant que formateur de réseau. L'aluminium adopte également les coordinences plus élevées qu'on lui connaît, c'est-à-dire celles des sites penta-coordonnés ( $\text{Al}_{\text{V}}$ ) et octaédriques ( $\text{Al}_{\text{VI}}$ ) en des concentrations variables selon la composition et le type de terre rare présent dans le réseau [97].  $\text{Al}_{\text{V}}$  et  $\text{Al}_{\text{VI}}$  jouent alors soit le rôle de compensateur, soit le rôle de modificateur.

Par analogie avec les aluminosilicates d'alcalin ou alcalinoterreux, tout dépend en partie du rapport  $[\text{TR}_2\text{O}_3]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$  et de la compensation des charges négatives des entités  $[\text{AlO}_4]^-$ ,  $[\text{AlO}_5]^{2-}$  et  $[\text{AlO}_6]^{3-}$  par les ions  $\text{TR}^{3+}$  (Figure II. 15).

- Si  $[\text{TR}_2\text{O}_3]/[\text{Al}_2\text{O}_3] < 1/3$ , les ions  $\text{TR}^{3+}$  sont en défaut et ne peuvent pas à eux seuls compenser les charges apportées par les entités  $[\text{AlO}_4]^-$ . Comme on l'attendait, c'est dans cette partie du diagramme ternaire que le taux d' $\text{Al}_{\text{V}}$  est donc le plus haut (jusqu'à 24%) [98][99].
- Si  $[\text{TR}_2\text{O}_3]/[\text{Al}_2\text{O}_3] = 1/3$ , on se retrouve sur la ligne de compensation de charge. Ici l'aluminium devrait être totalement en coordinence 4. En effet, il est prédominant. Mais comme pour les CAS on enregistre une contribution due aux aluminiums penta-coordonnés (10-15%). On note qu'elle est plus importante que dans les CAS.
- Si  $[\text{TR}_2\text{O}_3]/[\text{Al}_2\text{O}_3] > 1/3$ , l'aluminium est en coordinence 4. La contribution d' $\text{Al}_{\text{V}}$  existe mais est négligeable (<10%). Dans ce cas, la terre rare joue donc également le rôle de modificateur et est considérée par les auteurs comme dépolymérisant le réseau [97, 100].

Echantillon	RMN <sup>27</sup> Al			RMN <sup>29</sup> Si	Echantillon	RMN <sup>27</sup> Al			RMN <sup>29</sup> Si
	Al <sub>IV</sub>	Al <sub>V</sub>	Al <sub>VI</sub>	Q <sup>n</sup> <sub>(mAl)</sub> *		Al <sub>IV</sub>	Al <sub>V</sub>	Al <sub>VI</sub>	Q <sup>n</sup> <sub>(mAl)</sub> *
1 ◆ La/Y	85/81	12.5/16.5	2.5/2.5	-	12 △ La	×	×	×	Q <sup>4</sup> , Q <sup>3</sup>
2 ◆ La/Y	80/79	17/18	3/3	-	13 △ La 13 * Y	×	×	×	Q <sup>4</sup> , Q <sup>3</sup> Q <sup>3</sup> , Q <sup>2</sup> , Q <sup>1</sup>
3 ◆ La/Y	76/73	20/22	4/5	-	14 △ La	×	×	×	Q <sup>4</sup> , Q <sup>3</sup>
4 ◆ La/Y	100/92	0/6	0/2	-	15 * Y	×	×	×	Q <sup>2</sup> , Q <sup>1</sup>
5 ◆ La/Y	94/90	5/8.5	1.0/1.5	-	16 △ La	×	×	×	Q <sup>4</sup> , Q <sup>3</sup>
6 ■ La/Y	×	×	×	-	17 ■ La/Y 17 △ La 17 * Y 17 ● La/Y	×	×	×	- Q <sup>4</sup> , Q <sup>3</sup> Q <sup>3</sup> , Q <sup>2</sup> , Q <sup>1</sup> Q <sup>4</sup> <sub>(1Al)</sub> , Q <sup>4</sup> , Q <sup>3</sup>
7 ◆ La/Y	85/88	13/10.5	2/1.5	-	18 △ La 18 * Y	×	×	×	Q <sup>4</sup> , Q <sup>3</sup> Q <sup>4</sup> , Q <sup>3</sup> , Q <sup>2</sup> , Q <sup>1</sup>
8 ◆ La/Y	82/82	16/15	3/3	-	19 ■ La/Y 19 △ La 19 * Y	×	×	×	- Q <sup>4</sup> , Q <sup>3</sup> Q <sup>2</sup> , Q <sup>1</sup>
9 ◆ La/Y	78/86	19/12	3/2	-	20 △ La 20 * Y	×	×	×	Q <sup>4</sup> , Q <sup>3</sup> Q <sup>2</sup> , Q <sup>1</sup>
10 ◆ La/Y	81/82	16.5/16	2.5/2	-	21 ■ La/Y 21 △ La	×	×	×	- Q <sup>4</sup> , Q <sup>3</sup>
11 ■ La/Y	×	×	×	-					

Tableau II.5. Synthèse des études en RMN <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si. \*Souvent la description se fait en termes d'unités Q<sup>n</sup>. Si elle n'a pas été déterminée nous la noterons (-).

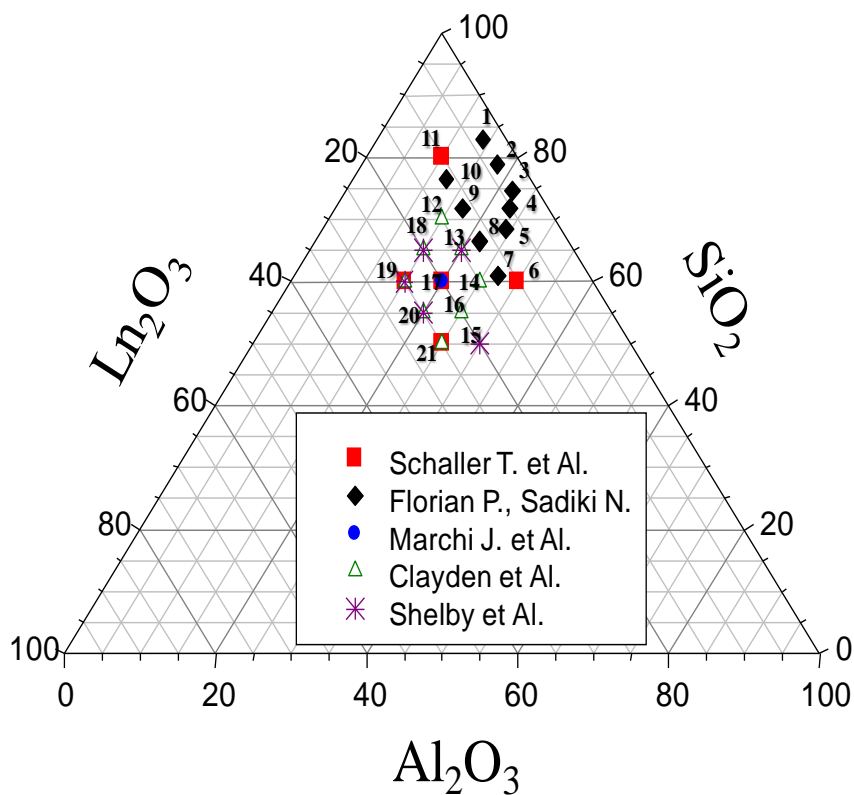


Figure II. 15. Synthèse des études en RMN <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si. Chaque point est annoté puis répertorié dans le tableau. On précisera la terre rare introduite dans le réseau dans la première colonne, puis les espèces aluminium et silicium présentes (×) et éventuellement leur teneur approximative si une étude quantitative a été réalisée.

Il apparaît en outre que les proportions d' $Al_V$  et  $Al_{VI}$  augmentent quand la teneur en silice diminue, conduisant ainsi à une structure plus désordonnée [6,97]. C'est également le cas lorsque la teneur en terres rares augmente [101]. La quantité d' $Al_V$  est étroitement liée à la force de champs de la terre rare. Plus la force de champs de la terre rare est grande et plus la proportion d'unités  $[AlO_5]^{2-}$  et  $[AlO_6]^{3-}$  est importante. L'étude de Stebbins sur des aluminosilicates de lanthane et aluminosilicates d'yttrium l'illustre parfaitement. En comparant les deux séries d'échantillons, la contribution des  $Al_V$  est effectivement prépondérante dans les YAS (épaulement plus prononcé sur chacun des spectres RMN) que dans les LAS. La formation de ces entités suivrait les équations suivantes:



Concernant le silicium maintenant, il apparaît selon certaines études de RMN  $^{29}Si$  que le réseau des aluminosilicates d'yttrium ou de lanthane [6] est fortement désordonné en de multiples espèces  $Q^n$  variant selon la composition. Pour de faible teneur en ion  $TR^{3+}$ , la majorité des tétraèdres  $SiO_4$  seraient des unités  $Q^4$ ,  $Q^3$  [101,102].

Ce résultat est attendu car comme nous l'avons vu précédemment les  $TR^{3+}$  compensent tout d'abord les unités  $[AlO_4]^-$ . Avec l'augmentation de leur concentration, il restent disponibles après compensation des  $[AlO_4]^-$ . Un nombre plus important de NBO apparaîtrait sur les tétraèdres de silice. Les espèces précédentes laisseraient alors leur place à des unités encore plus dépolymérisées de type  $Q^2$  et  $Q^1$  [6] [104], le tout distribué de façon plus homogène comme le traduit l'allure plus fine et symétrique des spectres.

On peut aussi noter des différences selon le type de terre rare ajoutée. L'intensité de champs de la terre rare sur l'oxygène en est l'origine. L'yttrium (0,57 N) par rapport au lanthane (0,51 N) entraînerait ainsi la formation d'un réseau vitreux plus compact [89] qui se traduirait spectralement par des raies plus fines.

#### II.4.1.2 Système $SiO_2 - M_2O/MO - Al_2O_3 - TR_2O_3$

Il existe vraiment très peu d'études concernant ce système. Une seule étude structurale a été menée sur un système peralcalin riche en terres rares  $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-MgO-Eu_2O_3$  [103]. L'ajout de la terre rare dans un aluminosilicate d'alcalin est proche du cas déjà entraperçu dans le Chapitre II.. Nous avons vu que le sodium était plus apte à stabiliser  $[AlO_4]^-$  que le calcium notamment dans un système du type  $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-CaO$  [83]. La compensation des groupements  $[AlO_4]^-$  se faisait dans l'ordre suivant :  $Mg < Ca < Sr < Pb < (Ba, li) < Na < (K, Rb, Cs)$ .

Dans le cas présent, la même démarche est suivie. Suivant le rapport  $[M_2O]/[Al_2O_3]$  et le rôle de l'alcalin, la terre rare jouera elle-même un rôle différent. La RMN  $^{27}Al$  a montré que l'ensemble de l'aluminium était en coordinence 4 dans ces verres peralcalins. Le sodium compense alors chaque unité  $[AlO_4]^-$ . Les terres rares, elles, de par leur grosseur notamment, se cantonnent à jouer un rôle de modificateur de réseau. Elles cassent des liaisons Si-O-Si, créent des NBO... En résumé, elles dépolymérisent le réseau. Cet effet est d'ailleurs confirmé par les études de RMN  $^{29}Si$  et de spectroscopie Raman. En RMN, on observe progressivement un déplacement des raies RMN vers des positions caractéristiques de  $Q^n$  dépolymérisées.

En Raman, ce sont les bandes caractéristiques d'unités  $Q^1$  ( $900\text{ cm}^{-1}$ ) et  $Q^0$  ( $850\text{ cm}^{-1}$ ) qui augmentent. Plus la concentration en oxyde  $Eu_2O_3$  augmente et plus la concentration d'entité  $Q^n$  fortement dépolymérisée augmente.

Par extrapolation, on peut supposer que ce comportement peut s'étendre aux verres de terre rare à base d'alcalino-terreux MO comme le calcium. Seules les règles de compensation changent. Ainsi, dans le système  $SiO_2$ -MO- $Al_2O_3$ - $TR_2O_3$ , la terre rare jouera un rôle différent en fonction du rapport  $[MO]/[Al_2O_3]$ . Lorsque  $[MO]/[Al_2O_3] > 1$ , l'excès de MO crée des zones dépolymérisées Si ou Al (dont il reste à définir la préférence) dans lesquelles s'insèrent les terres rares. Dans les verres peralumineux  $[MO]/[Al_2O_3] < 1$ , la terre rare jouera les deux rôles : compensateur de charge des entités aluminate dans un premier temps puis modificateur créant des entités  $Q^n$  dépolymérisées dans le réseau de silicium.

#### II.4.1.3 Environnement de la terre rare

La sphère de coordinence des terres rares n'est pas véritablement connue. Wang et al. [78] ont tout de même défini un certain nombre de paramètres sensés influencer l'environnement local des terres rares dans les verres :

- Le rapport des rayons ioniques entre la terre rare et l'oxygène (effet sur la coordination de la terre rare)
- Le degré de dépolymérisation du réseau et la taille des terres rares (effet sur la régularité des sites occupés par la terre rare).

A priori, il apparaîtrait que les terres rares s'insèrent au sein du réseau vitreux avec une coordinence et une distance (TR – O) d'autant plus élevées que le rayon de la terre rare est grand. Inversement, plus le rayon de la terre rare est petit, plus sa coordinence est faible et les sites occupés réguliers. L'yttrium, caractérisé par un faible rayon, serait en environnement

6 [105,106]. Le lanthane quant à lui, plus large, pourrait occuper une coordinence comprise entre 7 et 9 [107].

## II.5. Conclusion

Avant toute chose, cette étude bibliographique met en évidence le rôle crucial des ions alcalins et alcalinoterreux au sein des verres silicatés et aluminosilicatés. En fonction de leur teneur, et de la présence de noyaux comme l'aluminium, ces ions peuvent avoir des rôles très variés. Ainsi ils peuvent jouer un rôle de modificateur de réseau en créant directement des NBO dans un verre binaire ou au contraire compenser en premier lieu, des entités chargées négativement telles que les unités  $[AlO_4]^-$  lorsque l'aluminium est présent. Tous les alcalins ou alcalino-terreux n'ont pas les mêmes effets. Selon leur force de champs, certains sont plus aptes à compenser les unités  $[AlO_4]^-$  que d'autres. Par conséquent, lorsque plusieurs d'entre eux sont présents dans un aluminosilicate par exemple, il existe des phénomènes de compétition pour la compensation de charge des unités  $[AlO_4]^-$  dont on se chargera de déterminer par la suite. Le même phénomène a lieu en présence de terres rares. Dans un verre peralcalin, la terre rare jouera le rôle de modificateur, en s'insérant dans les zones dépolymérisées créées par l'alcalin ou l'alcalino-terreux. Dans un verre peralumineux, la terre rare compensera tout d'abord les  $[AlO_4]^-$  puis dépolymérisera le réseau de silicium en créant des NBO.

S'il n'y a plus de doute à ce sujet, ce point bibliographique nous montre tout de même que de nombreuses questions subsistent, quant à la compréhension structurale du réseau tétraédrique des aluminosilicates, en présence d'alcalins d'une part, puis en présence de terres rares d'autre part. Ainsi le réseau de silice n'est par exemple jamais décrit en termes d'unités  $Q^n_{(mAl)}$ . Tous s'évertuent à le décrire sous forme d'espèces  $Q^n$  plus ou moins polymérisées selon le type et la concentration du modificateur. Ceci est d'autant plus vrai en présence des terres rares chargées 3+. Dans ce cas, tous les auteurs s'accordent à décrire un réseau de silice de plus en plus dépolymérisé avec l'ajout de la terre rare. Cependant de nombreuses interrogations existent sur le rôle entretenu par  $Al_V$ , espèce stable à haute température, ou sur et la présence de NBO liés aux tétraèdres d'aluminium  $Al_{IV}$  supposés totalement polymérisés, jusqu'à maintenant. Aussi, nous nous proposons dans cette étude d'approfondir ces questions, en étudiant successivement un système simple (CAS) pour élucider ces points par le biais de nouvelles techniques RMN, avant de les appliquer sur des verres d'intérêt nucléaire (LAS, YAS et YLCAS). Le but sera alors de décrire leur réseau de formateur Si/Al en tant qu'unités

$Q^n_{(mAl)}$  et  $q^n_{(mSi)}$ , et vérifier si cette nouvelle description explique certaines évolutions des propriétés macroscopiques (tenue à la lixiviation, à l'irradiation, variation des Tg, etc...)

## II.6. Bibliographie

- 1 Engelhart G., Michel D., « *High resolution solid-state NMR of silicate and zeolites* », Wiley, New York, (1987)
- 2 Kohli J.T., Shelby J.E., *Phys. Chem. Glasses*, Vol.32 n°2, (1991), pp.67-71
- 3 Shelby J.E., Minton S.M., Lord C.E., Tuzzolo M.R., *Phys. Chem. Glasses*, Vol.33 n°3, (1992), pp.93-98
- 4 Kohli J.T., Shelby J.E., *Phys. Chem. Glasses*, Vol.32 n°3, (1991), pp.109-114
- 5 Kohli J.T., Condrate R.A., Shelby J.E., *Phys. Chem. Glasses*, Vol.34 n°3, (1993), pp.81-87
- 6 Kohli J.T., Shelby J.E., Frye J.S., *Phys. Chem. Glasses*, 33, (1992), p.73.
- 7 Tamman G., *Der Glaszustand*, Voss, Leipzig, (1993)
- 8 Zarzycki J., « *Les verres et l'état vitreux* », Editions Masson (1982).
- 9 Scholze H., « *Le verre: nature, Structure et propriétés* », Inst. Du verre EDS. (1980)
- 10 Zachariasen W.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932), p.3841
- 11 Zachariasen W.H., *J. Chem. Phys.*, 3 (1933), p.162
- 12 Stanworth J.E., *J. Soc. Glass Technol.*, 30, 54T (1946) ; 32, 154T, 366T, (1948) ; 36, 217T, (1952)
- 13 Pauling L., « *The chemical bond* », Cornell University Press (1960)
- 14 Sun K.H., *J. Am. Cer. Soc.*, 30 (1947), p.277
- 15 Rawson H., dans C.R IV<sup>o</sup> Congrès international du Verre, Paris. Imp. Chaix Paris, 1956
- 16 Virgo D., Mysen B.O., Kushiro I., *Science*, 208 (1980), p.286
- 17 Mozzi R.L., Warren B.E., *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969), p.2
- 18 Wright A.C., Connell G.A.N., Allen J.W., *J. Non-Cryst. Solids*, 42 (1980), p.69
- 19 Gladden L.F., *J. Non-Cryst. Solids*, 119 (1990), p.318
- 20 Warren B.E., *Zeit. Krist.*, 86 (1939), p.349
- 21 Galeneer F.L., (1982)
- 22 Wright A.C., *J. Non-Cryst. Solids*, 106 (1988), p.1
- 23 Wright A.C., *J. Non-Cryst. Solids*, 179 (1994), p.84
- 24 Phillips J.C., *Phys. Rev. B*, 32 (1985), p.5350
- 25 Soules T.F., *J. Non-Cryst. Solids*, 123 (1990), p.48
- 26 Garofalini F., *J. Phys. Chem.*, 89 (1988), p. 359
- 27 Bionducci M., Buffa F., Licheri G., Musinu A., Navarra G., Piccaluga G., *J. Non-Cryst. Solids*, 177 (1994), p.137
- 28 King S.V., *Nature*, 213, (1967)
- 29 Schramm C.M., De jong B.H.W.S., Parziale V.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984), p. 4396
- 30 Huang C., Cormack A.N., *Journal of Chem. Phys.*, 93 (1990), p.8180
- 31 Huang C., Cormack A.N., *Journal of Chem. Phys.*, 95 (1991), p.3634.
- 32 Vessal B., Greaves G.N., Marten P.T., Chadwick A.V., Mole R., Houde-Walter S.N., *Nature* (London), 356 (1992), p.504.



- 33 Milberg M.E., Peters C.R., *Phys. Chem. Glasses*, 10 (1969), p.46
- 34 Yasui I., Hasegawa H., Imoaka M., *Phys. Chem. Glasses*, 24 (1983), p.65
- 35 Greaves G.N., Fontaine, A., Lagarde P., Raoux D., Gurman S.J., *Nature*, 293 (1981), p.611
- 36 Dupree R., Holland D., "*Glasses and Glass Ceramics*", ed M.H. Lewis, New York :Chapman and Hall, (1989) 1.
- 37 Greaves G.N., *J. Non-Cryst. Solids*, 71 (1985), p.203
- 38 Gaskell P.H., Eckersley M.C., Barnes A.C., Chieux P., *Nature*, 350 (1991), p.675
- 39 Dupree R., Holland D., McMillan P.W., Pettifer R.F., *J. Non-Cryst. Solids*, 68 (1984), pp. 399-410
- 40 Schneider J., Mastelaro V.R., Zanotto E.D., Shakhmatkin B.A., Vedisheva N.M., Wright A.C., Panepucci H., *J. Non-Cryst. Solids*, 325(2003), pp.164-178
- 41 Mysen B.O., Virgo D., Seifert F.A., *Reviews of geophysics*, 32 (1982), pp. 353-383
- 42 Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K., Yokokawa T., *J. Non-Cryst. Solids*, 127 (1991), p.53.
- 43 Murdoch J.B., Stebbins, J.F., Carmichael I.S.E., *American Mineralogist*, 70 (1985), pp.332-343
- 44 Day D.E., Rindone G.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 (1962), pp.489-496
- 45 Lacy E.D., *Phys. Chem. Glasses*, 4 (1963), p.234
- 46 Morikawa, H., Miwa, S., Miyake, M., Marumo, F., Sata, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982), p. 78
- 47 Iuga D., Morais C., Gan Z., Neuville D.R., Cormier L., Massiot D., *J. Am. Chem. Soc.*, 127(2005), p. 11540
- 48 Sato R.K., Mc Millan P.F., Dennison P., Dupree R., *J. Phys. Chem*, 95, (1991), pp. 4483-4489
- 49 Risbud S.H., Kirkpatrick R.J., Tagliavere A.P., Montez B., *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [1] (1987), C10-C12
- 50 Sen S., Youngman R.E., *J. Phys. Chem. B*, 108, 2004, p. 7557
- 51 Poe B.T., Mc Millan P.F., Coté B., Massiot D., Coutures J.-P., *J. Phys*; IV, 2 (1992), C2
- 52 Sato R.K., Mc Millan P.F., Dennison P., Dupree R., *Phys. Chem. Glasses*, 32, (1991), pp. 149-156
- 53 Pye L.D., Joseph I., Proc. XVth Int. Cong. Glass, Leningrad (URSS), 1a, (1989), pp. 19-24
- 54 Richet P., *Rev. Int. Hautes tempér. Réfract., Fr.*, 27, (1991), p. 1-16
- 55 Dingwell D.B., Webb S.L., *Eur. J. Mineral.*, 2 (1990), pp.427-449
- 56 Neuville D., Cormier L., Massiot D., *Geochemica Cosmochimica Acta*, 68 (2004), p. 5071
- 57 Neuville D.R., Cormier L., Massiot D., *Chem. Geol.*, 229 (2006), p. 173
- 58 Stebbins J.F., Kroeker S., Lee S.K., Kiczinski T.J., *J. Non-Cryst. Solids*, 275 (2000), p.1
- 59 Sato R.K., Bolvin J., Mc Millan P.F., *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990), pp.2494-2497
- 60 Brow R.K., Kirkpatrick R.J., Turner G.L., *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990), pp.2293-2300
- 61 Kohn S.C., Dupree R., Motuza M.G., Henderson C.M.B, *Am. Mineralogist*, 76 (1991), pp.309-312
- 62 Mysen B.O, *Am. Mineralogist* 75 (1990) p.120
- 63 Neuville D. R., Cormier L., Glass Odyssey 6th ESG Conference, (2002), Montpellier, France
- 64 Mackenzie K.J.D., Smith M.E., Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials, (2002) Pergamon.
- 65 Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calvé S., Alonso B., Durand J-O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson, G., *Mag. Res. Chem.*, 40 (2002), p.70-76
- 66 McKeown D.A., Galeener F.L., Brown G.E. Jr, *J. Non-Cryst. Solids*, 68 (1984), p.361
- 67 McKeown D.A., Waychunas G.A., Brown G.E. Jr, *J. Non-Cryst. Solids*, 74 (1985), p.349
- 68 Merzbacher C.I., Sheriff B.L., Hartman J.S., White W.B., *J. Non-Cryst Solids*, 124 (1990) 194.
- 69 De Jong B.H.W, Brown G.E. Jr, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 44 (1980), pp.491-511
- 70 Loewenstein W., *Am. Miner.* , 39 (1954), pp. 92-96

- 71 Engelhart G., Nofz M., Forkel K., Wihsman F.G., Magi M., Samoson A., Lippmaa E., *Phys. Chem. Glasses*, 26 (1985), pp.157-165
- 72 Thomas J.M., Klinowski J., Ramdas S., Anderson M.W., Fyfe C.A., Gobbi G.C., New approaches to the structural characterization of zeolites: Magic-angle spinning NMR (MASNMR). In G.D Stucky and F.G. Dwyer, Eds, *Intrazeolite Chemistry*, American Chemical Society, p. 159-180, Washington D.C.
- 73 Lippmaa E., Magi M., Somoson A., Engelhardt G., Gimmer A-R., *J. Am. Chem. Soc.*, 102 ( 1980), p. 4889
- 74 Smith K.A., Kirckpatrick R.J., Oldfield E., Henderson D.M., *Am. Miner.*, 68 (1983), p. 1206
- 75 Magi M., Lippmaa E., Samoson A., Engelhardt G., Gimmer A-R., *J. Phys. Chem.*, 88 (1984), p.1518
- 76 Klinowski J., Ramdas S., Thomas J.M., *Faraday Trans. 2*, 78, (1982), pp.1025-1050
- 77 Stebbins J.F., Xu Z., *Nature*, 390, (1997), pp. 60-62
- 78 Wang S., Stebbins J.F., *Journal of Crystalline solids*, 231, p. 286-290
- 79 Lee S.K., Stebbins J.F., *Am. Miner.*, 84 (1999), pp. 937-945
- 80 Tossel J.A., *Am. Miner.*, 78 (1993), pp. 911-920
- 81 Tossel J.A., Saghi-Szabo G., *Geochimica et Cosmochimica*, 61 (1997), pp. 1171-1179
- 82 Roy B.N., Navrotsky A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (9) (1984) pp. 606-610
- 83 Angeli F., Thèse de doctorat de l'Université Paris VII, Structure et réactivité aqueuse des verres silicatés. Apport de la résonance magnétique nucléaire haute-résolution (2000)
- 84 Stade H., Müller D., Scheler G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 510, (1984), p.16
- 85 Cormier L., Ghaleb D., Neuville D.R., Delaye J-M., Calas G., *J. Non-Cryst. Solids*, 332 ( 2003), p.255
- 86 Makishima A., Kubo H., Shimohira T, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [6] (1986), C130-C131
- 87 Kolitsch U., Seifert H.J., Aldinger F., *Journal of phase equilibria*, vol.19 n°5, (1998), p.426-433
- 88 Hyatt M.J., Day D.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [10], (1987), C283-C287
- 89 Ohashi M., Nakamura K., Hirao K., Kanzaki S., *J. Am; ceram. Soc.*, 78 [1] (1995), p.71-76
- 90 Aronne A., Esposito S., Pernice P., *P. Mater. Chem. Phys*, 51 (1997), pp.163-168
- 91 Zhang Y., Navrotsky A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [10] (2003), pp. 1727-1732
- 92 Zhang Y., Navrotsky A., *J. Non Cryst. Solids*, 341 (2004), pp.141-151
- 93 Peters P.M., Houde-Walter S.N., *J. Non-Cryst. Solids*, 239 (1998), p.162.
- 94 Ponader C.W., Brown Jr G.E., *Geochemica et Cosmochimica Acta* , 53 (1989), p.2893.
- 95 Ageeva L.E., Arbuzov V.I., Galant E.I., Demskaya E.L., Przhhevskii A.K., Prokhorova T.I., *Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry*, 13 [3] (1987), p.221.
- 96 Menard O., Thèse Université d'aix Marseille, 1995
- 97 Clayden N.J., Esposito S., Aronne A., Pernice P., *J. Non-Cryst. Solids* , 258 (1999), pp.11-19
- 98 Schaller T., Stebbins J.F., *J. Phys Chem. B*, Vol. 102, N°52, (1998), pp.10690-10697
- 99 Florian P., Sadicki N., Massiot D., Coutures J.P., *J. Phys Chem. B*, 111( 2007), pp.9747-9757
- 100 Lin S.L., Hwang C.S., Lee J.F., *J. Mater. Res.*, 11 [10] (1996), p.2641.
- 101 Gavarini S., Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, Durabilité chimique et comportement à l'irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO (Ln = La ou Ce), matrice potentielle d'immobilisation d'actinides mineurs trivalents (2002).
- 102 Guillopé S., Thèse de doctorat de l'Université de Rennes 1, Etude et caractérisation de verres de Sialons de haute intégrité pour le confinement de radioéléments à vie longue, (1998), N°2192.
- 103 Utegulov Z.N., Eastman M. A., Prabakar S., Mueller K.T., Hamad A.Y., Wicksted J.P., Dixon G.S., *J. Non-Cryst. Solids*, 315 (2003), p.43.

- 104 Marchi J., Morais D.S., Schneider J., Bressiani J.C., Bressiani A.H.A. , *J. Non-Cryst. Solids*, 351 (2005), pp.863-868
- 105 Nukui A., Shimizugawa U., Inoue S., Ozawa H., Uno R., Oosumi K., Makishima A., *J. Non Cryst; Solids*, 150 (1992), pp.376-379
- 106 Jisun J., Yoko T., Miyaji F., Sakka S., Fukunaga T., Misawa M., Neutron diffraction and solid-state MAS-NMR studies of the structure of Y-Al-Si-O-N oxynitride glasses, *Philosophical Mag. B*, 70 [2], (1994), p.191
- 107 Wang J., Brocklesby W. S., Lincoln J. R., Townsend J. E., Payne D. N., *J. Non-Cryst. Solids*, 163 (1993), p.261.
- 108 Toplis M.J., Kohn S.C., Smith M.E., Poplett I.J.F., *Am. Min.*, 85 (2000), p. 1556

## Liste des figures

Figure II. 1. Définition de la $T_g$ et variation de grandeurs .....	3
Figure II. 2. Représentation des tétraèdres de silice $SiO_4$ . $R_{(Si-O)} = 1,61 \text{ \AA}$ , $R_{(O-O)} = 2,65 \text{ \AA}$ .....	7
Figure II. 3. Représentation d'un réseau de silice cristallin et vitreux.....	7
Figure II. 4. Diffractogrammes d'un échantillon de quartz caractérisé par des pics fins et d'un échantillon vitreux de composition équivalente caractérisé par un fond continu. ....	8
Figure II. 5. Représentation de deux tétraèdres Si (bleu) connectés via un oxygène pontant (rouge), soit $\theta$ l'angle de liaison Si-O-Si et $\alpha$ les angles diédraux [18] .....	9
Figure II. 6. Rupture d'une liaison Si-O-Si et créations des oxygènes non pontants par ajout d'alcalin ( $M^+$ ) ou alcalino-terreux ( $M^{2+}$ ).....	10
Figure II. 7. Représentation des configurations structurales possibles prises par les tétraèdres de silice $SiO_4$ sous forme d'unités $Q^n$ . Les gammes de déplacement chimique en Résonance Magnétique Nucléaire $^{29}Si$ sont alors données en ppm.....	11
Figure II. 8. Spectres RMN $^{29}Si$ de verre silicaté de sodium x mol% $SiO_2$ - [1-x] mol% $Na_2O$ [36] .....	11
Figure II. 9. Représentation schématique plane d'un verre silicaté, dépolymérisé par l'ajout de modificateurs de réseau $Na^+$ suivant le modèle du réseau aléatoire continu de Zachariasen [10,11]. ....	13
Figure II. 10. Représentation de la structure des verres selon le modèle du Réseau Modifié Aléatoirement de Greaves (MRN) [35,37].....	13
Figure II. 11. Distribution des entités $Q^n$ au sein des verres $SiO_2$ - $M_2O$ en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin $M_2O$ avec $M = K$ (o), $Na$ ( $\square$ ), $Li$ ( $\Delta$ ) et $k_n$ les constantes de dissociation associés aux équilibres issus de l'équation X [42]. ....	15
Figure II. 12. Diagramme ternaire du système $CaO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ . Représentation des lignes de compensation de charge $R = [M_2O]/[Al_2O_3] = 1, 1,57$ et $3$ . ....	18
Figure II. 13. Représentation des unités $Q^4_{(mAl)}$ et $Q^3_{(3Al)}$ : en bleu les tétraèdres de silicium et en rouge les tétraèdres d'aluminium positionnés dans la seconde sphère de coordinence du tétraèdre de silicium centrale.....	19
Figure II. 14. Diagrammes ternaires pour les systèmes $SiO_2 - Al_2O_3 - TR_2O_3$ avec $TR = Pr, Nd, Sm, Tb, Er$ et $Yb$ complétés par leurs zones de vitrification [96] .....	23

Figure II. 15. Synthèse des études en RMN  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$ . Chaque point est annoté puis répertorié dans le tableau. On précisera la terre rare introduite dans le réseau dans la première colonne, puis les espèces aluminium et silicium présentes (×) et éventuellement leur teneur approximative si une étude quantitative a été réalisée. .... 25

### Liste des Tableaux

Tableau II. 1. Classification des oxydes d'après le minéralogiste Zachariasen, fondée sur des concepts cristallographiques.....	4
Tableau II. 2. Classification des oxydes d'après Sun [14], fondées sur la force des liaisons $\text{AO}_x$ et classification selon la force de champ $F = (q)/(R_O+R_A)^2$ en Newton avec $R_O = 1.4 \text{ \AA}$ ..	5
Tableau II. 3. Gammes de déplacement chimique du silicium associées aux unités $Q^m_{(mAl)}$ obtenues par RMN après l'étude d'échantillons cristallins dont les zéolites. ....	20
Tableau II. 4. Composition chimique des verres du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et distribution des espèces $Q^n_{(mAl)}$ .....	22
Tableau II.5. Synthèse des études en RMN $^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}$ . *Souvent la description se fait en termes d'unités $Q^n$ . Si elle n'a pas été déterminée nous la noterons (-). ....	25



# Chapitre III :

## Méthodologie en RMN du Solide

### Etude des connectivités Si-O-Si et Si-O-Al

#### Table des matières

III.1 Introduction à la RMN du Solide .....	3
III.1.1 Principe de la résonance magnétique nucléaire.....	3
III.1.1.1. Description .....	3
III.1.1.2. Description Quantique et interactions en RMN .....	7
III.1.2 Haute résolution solide : rotation à l'angle magique.....	18
III.2 Description des connectivités via le couplage scalaire .....	21
III.2.1 Couplage scalaire : de la séquence d'écho de spin et au filtrage Multi Quanta .....	22
III.2.2 INADEQUATE refocalisé ( $^{29}\text{Si}$ ).....	27
III.2.3 HMQC $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ .....	29
III.2.4 HMQC et INADEQUATE filtré Multi Quanta : exemple de la cordiérite .....	30
III.2.4.1. INADEQUATE filtré MQ.....	31
III.2.4.2. HMQC filtré MQ.....	36
III.2.5 HMQC et INADEQUATE filtré MQ : Contribution méthodologique .....	38
III.1.1.1. Déconvolution des spectres via la séquence INADEQUATE Refocalisé filtrée Multi-Quanta .....	40
III.2.6 Quantification des espèces $\text{Al}_V$ , $\text{Al}_V$ et $\text{Al}_{VI}$ dans un milieu désordonné.....	41
III.2.6.3. Interaction quadripolaire et rotation à l'angle magique (MAS).....	41
III.2.6.4. Expérience complémentaire : MQ-MAS (Multiple Quanta Magic Angle-Spinning).....	50
III.3 Conclusion.....	51
III.4 Bibliographie.....	51

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide est une technique relativement récente. Mais elle n'a cessé de se développer. L'adaptation des séquences utilisées et maintenant éprouvées en RMN du liquide [1-7], a notamment permis d'améliorer la résolution des spectres et de faire des progrès notables dans la description de la sphère de coordination de nombreux noyaux. L'utilisation récente en RMN haute résolution solide du couplage scalaire (J), interaction internucléaire la plus utilisée en RMN du liquide, en est la parfaite illustration.

Grâce à l'utilisation de cette interaction, longtemps ignorée car jugée mineure face aux autres interactions (quadripolaire, dipolaire, etc...), il est devenu possible d'explorer l'environnement des atomes observés et même les connectivités du réseau auquel ils participent, de l'échelle moléculaire à l'échelle nanométrique [8-12].

Jusqu'à maintenant, on préférait souvent utiliser l'interaction dipolaire dans des expériences CP [13,14], REDOR [15], TEDOR [16], pour sonder la proximité spatiale des noyaux, mais cette interaction englobe les différentes sphères de coordination sans distinction. Et même si elle est 100 fois supérieure à l'interaction de couplage scalaire, il est très difficile d'obtenir la résolution nécessaire pour discriminer les unités liées ou non par une liaison dans un réseau. L'utilisation de la partie scalaire ou isotrope du couplage J permet d'avoir cette résolution. Caractéristique de l'existence des liaisons [17-19], elle permet par ce biais, d'établir les corrélations existantes entre les unités du réseau [20-22]. Capitalisant sur cette propriété, l'existence de liaisons Al-O-Si dans le réseau et la possibilité avérée de mener des expériences basées sur le  $J^2(\text{Si-O-Al})$  [23,24], nous avons cherché ici à développer des outils permettant d'utiliser au mieux ces paramètres pour décrire avec un niveau de détails sans précédent les échantillons aluminosilicatés, cristallins ou vitreux. Nous sommes alors partis des séquences HMQC [25] et INADEQUATE [26] et de l'utilisation des filtres Multi-Quanta [27,28], pour avoir une vision des liaisons chimiques caractéristiques du réseau aluminosilicaté (Si-O-Si et Si-O-Al), c'est-à-dire une description précise des connexions de chaque tétraèdre, grâce à des techniques d'édition spectrale.

## III.1 Introduction à la RMN du Solide

### III.1.1 Principe de la résonance magnétique nucléaire

#### III.1.1.1. Description

La Résonance Magnétique Nucléaire repose sur les propriétés des noyaux porteurs d'un spin nucléaire  $I$  et l'existence d'un moment magnétique nucléaire individuel  $\vec{\mu}$  lié à  $\vec{I}$  par la relation :

$$\vec{\mu} = \frac{\gamma h \vec{I}}{2\pi}$$

avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique du noyau étudié,  $h$  la constante de Planck et  $I$  le moment cinétique propre ou spin de l'isotope considéré, dont la valeur est déterminante pour envisager l'observation d'un signal RMN. En effet, seuls les isotopes possédant un spin  $I$  non nul sont observables (nombre de masse  $A$  et/ou un nombre de charge  $Z$  impair). Parmi les noyaux observables on peut distinguer les noyaux dipolaires possédant un, spin  $I = 1/2$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{89}\text{Y}$  etc...) et les noyaux quadripolaires  $I > 1/2$  ( $^{17}\text{O}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{139}\text{La}$ , etc...).

Isotope	Spin	Abondance naturelle (%)	Rapport gyromagnétique $\gamma$ ( $10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	Fréquence de Larmor $\nu_0$ (MHz) pour $B_0 = 7.05 \text{ T}$
$^1\text{H}$	1/2	99,98	26,752	300
$^2\text{H}$	1	$1,5 \cdot 10^{-2}$	4,106	46,051
$^{11}\text{B}$	3/2	80,42	8,585	96,251
$^{17}\text{O}$	5/2	$3,7 \cdot 10^{-2}$	-3,628	40,670
$^{27}\text{Al}$	5/2	100	6,976	78,27
$^{29}\text{Si}$	1/2	4,7	-5,314	59,701
$^{43}\text{Ca}$	7/2	0,135	-1,803	20,23
$^{89}\text{Y}$	1/2	100	-1,316	17,751
$^{139}\text{La}$	7/2	99,91	3,808	42,73

Tableau III. 1. Spin, abondance, rapport gyromagnétique et fréquence de Larmor des noyaux qui peuvent faire l'objet d'une étude de Résonance Magnétique Nucléaire lors de l'analyse des verres aluminosilicatés ou borosilicatés lixivés ou non.

En l'absence de champ magnétique extérieur au noyau, l'orientation des spins est quelconque. Les moments magnétiques  $\vec{\mu}$  n'ont donc pas d'orientation préférentielle. D'un point de vue énergétique, tous les spins nucléaires ont une même énergie. Les moments magnétiques  $\vec{\mu}$  sont donc répartis sur un seul niveau d'énergie.



Sous l'action d'un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ , les spins nucléaires vont interagir avec  $B_0$ . Les dipôles magnétiques vont précesser et s'orienter en moyenne selon l'axe du champ, soit parallèlement soit antiparallèlement au champ, avec une différence de population en équilibre thermique. On génère alors ce que l'on appelle une aimantation macroscopique longitudinale  $\vec{M}_0$  alignée le long de  $\vec{B}_0$ .

$$\vec{M}_0 = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i = \chi_0 \vec{B}_0 = \frac{N h^2 \gamma^2 I(I+1)}{3kT} \vec{B}_0$$

avec  $\chi_0$  la susceptibilité magnétique donnée par la loi de Curie, N le nombre de moments magnétiques nucléaires par unité de volume, h la constante de Planck ( $6,6 \cdot 10^{-34}$  J.s.),  $\gamma$  le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau étudié, k la constante de Boltzmann ( $1,381 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>) et I la valeur du spin.

D'un point de vue énergétique, cela se traduit par une levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie du système de spins en  $(2I+1)$  niveaux distincts  $E_m$ . On parle d'effet Zeeman. L'énergie potentielle  $E_m$  est donnée par la relation suivante :

$$E_m = -\mu_z \cdot B_0 = -\frac{\gamma h m B_0}{2\pi}$$

avec  $\mu_z$  la projection de  $\mu$  selon z et m le nombre quantique magnétique de spin variant entre  $-I$  et  $+I$ .

Dans un champ magnétique externe  $B_0$  donné, la différence d'énergie  $\Delta E$  entre ces niveaux est constante. Elle est indépendante du nombre quantique m, mais reste proportionnelle au rapport gyromagnétique du noyau observé.

$$h \nu = \Delta E = -\frac{\gamma h B_0}{2\pi} \Leftrightarrow \nu = -\frac{\gamma B_0}{2\pi} = \nu_0$$

avec  $\nu_0$  la fréquence de Larmor, fréquence de nutation des moments dipolaires autour du champs statique comme on l'a décrit précédemment.

A l'équilibre thermique, la répartition des populations de spins sur ces niveaux d'énergie Zeeman n'est pas aléatoire. Elle suit la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

Avec  $N_\alpha$  et  $N_\beta$  les probabilités que le spin soit dans l'état stable  $\alpha$  ou instable  $\beta$ , k la constante de Boltzmann et T la température. Cette loi explique notamment la place

préférentielle des spins dans des niveaux de plus basse énergie  $\alpha$ , d'où l'excès de spins orientés dans une direction privilégiée et l'apparition de  $\vec{M}_0$  selon  $\vec{B}_0$ . On notera cependant que, pour des températures et des champs usuels, ce rapport reste très faible  $\frac{\Delta E}{kT} \approx 10^{-6}$  conduisant à une faible sensibilité des expériences RMN.

Dans une expérience RMN, l'aimantation est manipulée de façon cohérente avec des impulsions radio fréquence d'où le nom de RMN dite « impulsionnelle ». Ces impulsions de champs radio fréquence  $B_1$  sont en résonance à la fréquence ou proche de la fréquence de Larmor pour obtenir au final la signature en fréquence du système de spins (transition 1 quantum). Pour un spin  $I=1/2$  on peut alors donner la représentation vectorielle suivante :

Le système est placé hors équilibre, l'aimantation nucléaire macroscopique  $M_0$ , parallèle au champ magnétique  $B_0$ , s'écarte alors et bascule d'un angle  $\theta$  de sa position d'origine, selon la loi de Lorentz. La valeur de cet angle dépend de l'amplitude du champ  $B_1$ , ainsi que de la durée de l'impulsion ou longueur de pulse:

$$\theta = 2\pi \tau_p / \nu_1$$

où  $\nu_1$  est la pulsation du champ radiofréquence et  $\tau_p$  la durée de l'impulsion.

L'aimantation obtenue  $\vec{M}$  est alors constituée de deux composantes : une composante  $\vec{M}_{xy}$  dans le plan horizontal et une composante  $\vec{M}_z$  colinéaire à  $\vec{B}_0$ .

A la fin de l'impulsion d'excitation, l'aimantation  $\vec{M}$  revient progressivement à sa position d'équilibre après un mouvement de précession autour de  $\vec{B}_0$  dépendant de phénomènes de relaxation (temps de relaxation longitudinal  $T_1$  et transversal  $T_2$ ) comme l'a introduit Bloch [29] dans le cadre de la description classique de la RMN.

C'est ce signal de précession libre (dans le plan xOy) ou FID (Free Induction Decay) qui est l'objet de la mesure RMN. Sa transformée de Fourier (passage d'un signal temporel à un signal fréquentiel) donne alors le spectre classique de RMN. Chaque composante du spectre est caractérisée par son écart à la fréquence de Larmor qui traduit la perturbation de l'ordre Zeeman par des interactions faibles caractéristiques de la chimie de l'environnement des différents sites

## Récapitulatif de l'expérience RMN

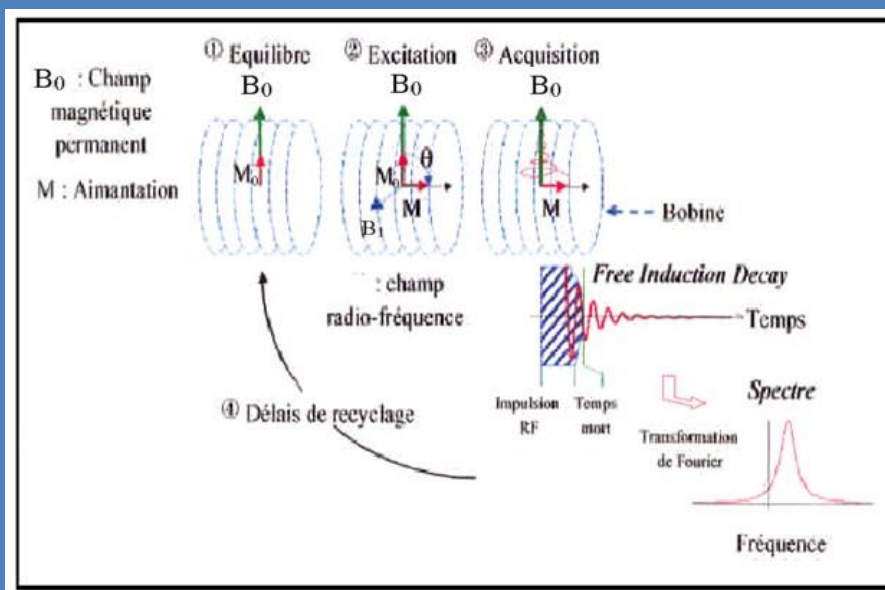


Figure III. 1 Représentation schématique de l'acquisition du signal RMN et de l'obtention d'un spectre

(1) Application de  $B_0$ : levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie et création de l'aimantation  $M_0$ . Le système se met à l'équilibre avec le champ  $B_0$  ( $T_1$ ).

(2) Application d'un champ radiofréquence  $B_1$  : L'aimantation bascule d'un angle  $\theta$  fonction de la durée d'impulsion  $\tau_p$  ( $\mu\text{s}$ ).

(3) Arrêt de l'impulsion radiofréquence : l'aimantation revient à sa position d'origine. L'acquisition du signal peut débuter, limitée par sa décroissance en  $T_2$ , et par l'existence d'un temps d'attente ( $\sim 5$  à  $10 \mu\text{s}$ ) ou « temps mort » (traînée d'impulsion et basculement du mode d'émission au mode de réception). Si l'on trace le signal en fonction de cette durée, pour un noyau de spin  $I=1/2$ , on obtient une courbe sinusoïdale amortie qui nous permet de connaître des grandeurs caractéristiques : le  $\tau_{90}$  qui correspond à un angle  $\pi/2$  et présente le maximum d'intensité, et le  $\tau_{180}$  correspondant à un angle  $\pi$  où l'on a alors annulation du signal.

(4) Pour avoir un bon rapport signal sur bruit, on accumule alors plusieurs FID séparées d'un temps de répétition ou délai de recyclage. Pour être quantitatif, ce temps doit correspondre à au moins cinq fois le temps de relaxation longitudinale  $T_1$  pour permettre à 99% de l'aimantation  $M$  de revenir selon l'axe  $Oz$ . Selon les noyaux, ce temps est variable de quelques secondes en RMN  $^{27}\text{Al}$  à quelques centaines de secondes en RMN  $^{29}\text{Si}$  ou  $^{89}\text{Y}$ .

Remarque : Le temps d'échantillonnage (temps entre l'enregistrement de 2 points successifs) détermine la largeur spectrale du spectre  $\text{SW} = 1/\text{DW}$ . La valeur du champs radiofréquence est liée au  $\tau_{90}$  :  $\nu_{\text{rf}} = 1/(4 \cdot \tau_{90})$

### III.1.1.2. Description Quantique et interactions en RMN

#### a. Description quantique

Comme on l'a évoqué précédemment dans la partie traitant du « principe de la RMN », la condition de résonance des noyaux de l'élément observé dépend des interactions entretenues par les noyaux avec leur environnement (nature des atomes voisins, distance entre atomes, coordinence). Dans le cas de la RMN du solide, on distinguera quatre interactions principales [30,31], toutes anisotropes, et considérées comme des perturbations de l'interaction Zeeman. Sur une série de spectres, ces interactions seront donc à l'origine du positionnement, de la forme et de l'élargissement des raies, toutes ces indications étant porteuses d'informations structurales pour décrire nos composés, cristallins ou vitreux.

Même si l'on peut donner une description classique d'une expérience RMN pour un spin  $I=1/2$  isolé (équations de Bloch), les systèmes de spin complexes (plusieurs spins en interaction ou noyaux de spin  $I>1/2$ ) et leurs évolutions sont plus commodément décrits par leur Hamiltonien, qui est un opérateur lié à l'énergie totale du système [30] et qui s'écrit comme la somme d'un Hamiltonien Zeeman dominant (centaines de MHz) et de perturbations (CSA, D, J, Q) caractéristiques de la chimie et de la structure de l'environnement du noyau observé.

$$H = H_z + H_{CSA} + H_D + H_J + H_Q$$

#### b. Interactions en RMN du solide

*L'interaction de déplacement chimique ou CSA (Chemical Shift Anisotropy) [32]*

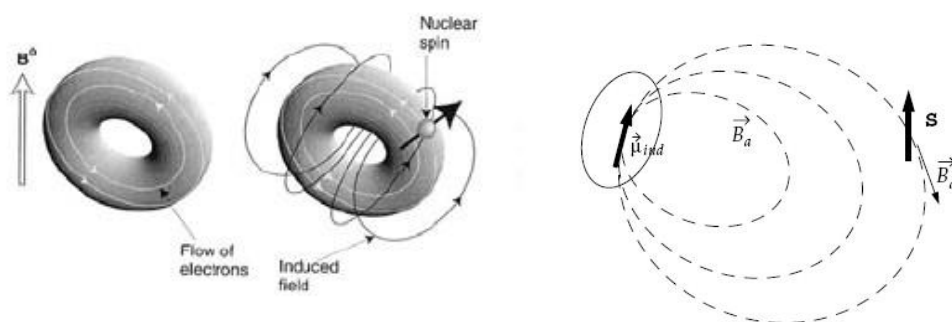


Figure III. 2. Schématisation de l'interaction de déplacement chimique et de l'effet d'anisotropie qui l'accompagne, c'est à dire l'effet de la densité électronique centrée sur un noyau voisin qui induit un champ dont l'amplitude dépendra de la direction du champ  $B_0$ . [33]

Cette interaction est due à un phénomène d'écrantage du champ principal par les électrons en mouvement autour de l'atome étudié. Il n'est plus soumis à  $\vec{B}_0$  mais à  $(1 - \bar{\sigma})\vec{B}_0$  où  $\bar{\sigma}$  est la constante d'écran. Cette constante, étant l'expression directe d'une composante diamagnétique (contribution locale ( $r^{-3}$ ) liée aux électrons placés sur les orbitales atomiques ou moléculaires) et paramagnétique (contribution des électrons p et des liaisons [34]), l'interaction de déplacement chimique reflète alors directement l'environnement chimique local du noyau observé: hybridation, géométrie, nombre et nature des voisins.

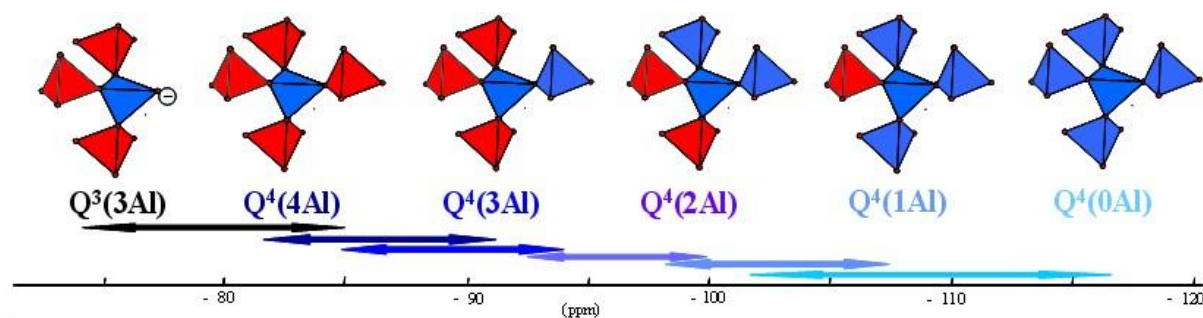


Figure III. 3. Influence de l'environnement du noyau sur le déplacement chimique. Exemple du silicium et des unités  $Q^n(mAl)$  dans les aluminosilicates, des espèces  $Q^4(0Al)$  les plus écrantés (faible ppm) aux espèces  $Q^4(3Al)$  les moins écrantés (haut ppm) – Si en bleu / Al en rouge.

L'Hamiltonien qui décrit de manière générale cette interaction a la forme :

$$H_{CSA} = \gamma \vec{B}_0 \vec{\sigma} \vec{I} \text{ avec } \sigma \text{ le tenseur de déplacement chimique}$$

Hors, en RMN du solide nous étudions le plus souvent des poudres, c'est-à-dire un ensemble de cristallites, orientées différemment les unes des autres. Leurs orientations étant différentes par rapport à celle du champ principal, la somme des différentes contributions conduit à un élargissement de la raie de résonance de l'échantillon qui rend compte de l'anisotropie.

$H_{CSA}$  comme une perturbation au premier ordre dans le référentiel propre (PAS Principal Axis System) peut s'exprimer dans le référentiel du laboratoire (LAB - observation), via les matrices de rotation de Wigner  $D_{n,m}^1(\alpha, \beta, \gamma)$  où  $\alpha, \beta, \gamma$  sont les angles d'Euler caractéristiques du passage de PAS à LAB :

$$H_{CSA}^1 = \hbar \omega_0 \sigma_{iso} I_z + \hbar \omega_0 \sigma_{CSA} \left( \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} + \frac{\eta_{CSA}}{2} \sin^2 \beta \cos 2\alpha \right) I_z$$

Puisque l'interaction de *déplacement chimique* est proportionnelle au champ magnétique principal, on reporte ses valeurs en ppm ( $\delta$ ) par rapport à une fréquence de référence aisément mesurable ( $\omega_{(ref)}$  ou  $\nu_{(ref)}$ ). On parle alors de déplacement chimique.

$$\delta = \frac{(v_0 - v_{ref})}{v_{ref}} 10^6$$

Le tenseur de déplacement chimique est commodément décrit soit par ses composantes principales  $\delta_{11}, \delta_{22}, \delta_{33}$  soit par sa valeur isotrope  $\delta_{iso}$ , son extension  $\Delta_{CSA}$  et son facteur d'asymétrie  $\eta_{CSA}$  :

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})$$

$$\Delta_{CSA} = \delta_{33} - \delta_{iso} = \sigma_{CSA} 10^6$$

$$\eta_{CSA} = \frac{\delta_{22} - \delta_{11}}{\delta_{33} - \delta_{iso}} \text{ et } 0 \leq \eta_{CSA} \leq 1$$

$$\text{Avec } |\delta_{33} + \delta_{iso}| > |\delta_{11} + \delta_{iso}| > |\delta_{22} + \delta_{iso}|$$

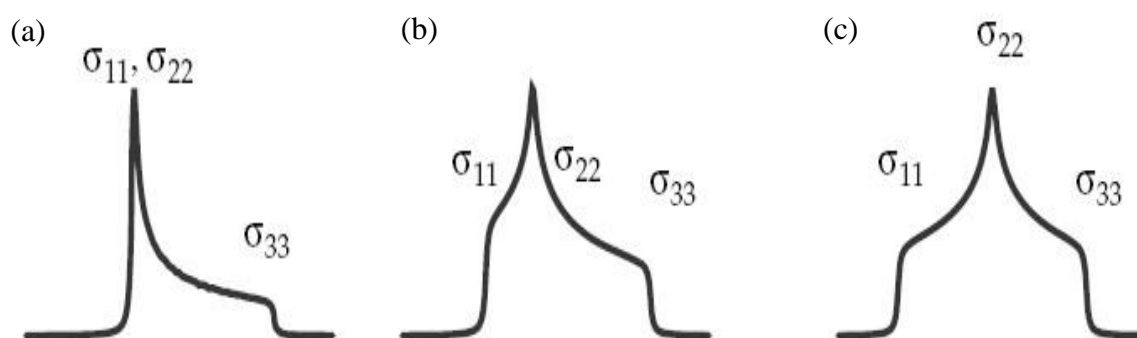


Figure III. 4. Spectres de poudre théoriques en présence d'une interaction de déplacement chimique anisotrope pour  $\eta_{CSA} = 0$  (a),  $\eta_{CSA} = 0,5$  (b) et  $\eta_{CSA} = 1$ .  $\eta_{CSA}$  caractérise la forme de raie de résonance.

### ***L'interaction dipolaire***

L'interaction dipolaire est liée à la proximité spatiale d'atomes possédant un moment magnétique (spin nucléaire non nul). Ces spins nucléaires génèrent un champ magnétique dans l'espace qui vient perturber le champ magnétique principal  $B_0$  (Figure III.5 – perturbation du champ ressenti par le noyau de spin k en présence d'un spin j).

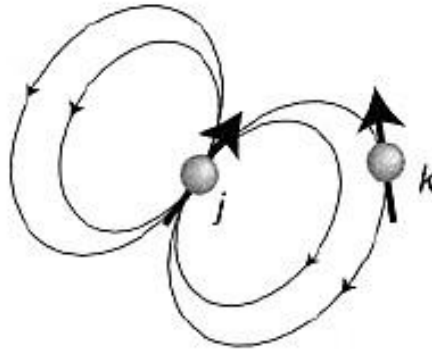


Figure III. 5. Schématisation de l'interaction dipolaire [32]

Comme précédemment pour l'anisotropie de déplacement chimique, on ne prend en compte que le terme de perturbation de 1<sup>er</sup> ordre. Cet Hamiltonien s'exprime de manière générale sous la forme suivante:

$$H_{Djk}^1 = \vec{I} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}$$

Avec D le tenseur dipolaire qui décrit la force et la dépendance d'orientation de l'interaction entre deux spins I et S et  $\vec{r}$  le vecteur internucléaire joignant ces spins.

$$D_{\alpha\beta} = \frac{\mu_0 \hbar^2 \gamma_j \gamma_k}{4\pi r^3} (\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta) \text{ avec } \delta_{\alpha\beta} \text{ le symbole de Kronecker et } \alpha, \beta = x, y, z$$

$$H_{Djk}^1 = \frac{\mu_0 \hbar^2 \gamma_j \gamma_k}{4\pi r^3} \left( \vec{I} \cdot \vec{S} - \frac{3}{r^2} \left( (\vec{I} \cdot \vec{r}) (\vec{S} \cdot \vec{r}) \right) \right) \text{ et } \vec{I} \cdot \vec{S} = \left( I_z S_z + \frac{1}{2} (I_+ S_- + I_- S_+) \right)$$

En développant l'expression en coordonnées sphériques, en négligeant les termes non-séculaires et selon que les noyaux sont de même nature ou non, l'Hamiltonien aura une expression différente pour un couplage homonucléaire (entre noyaux semblables / de même fréquence) ou hétéronucléaire (entre noyaux différents) :

$$H_{DIS}^1 = \frac{\mu_0 \hbar^2 \gamma_j \gamma_k}{4\pi r^3} (1 - 3 \cos^2 \beta) \left( I_z S_z - \frac{1}{4} (I_+ S_- - I_- S_+) \right) \text{ (Couplage homonucléaire)}$$

$$H_{DIS}^1 = \frac{\mu_0 \hbar^2 \gamma_j \gamma_k}{4\pi r^3} (1 - 3 \cos^2 \beta) (I_z S_z) \text{ (Couplage hétéronucléaire)}$$

$\beta$  est l'angle formé entre le vecteur internucléaire  $\vec{r}$  joignant les spins I et S et le champ magnétique principal  $\vec{B}_0$  (Figure III.6).

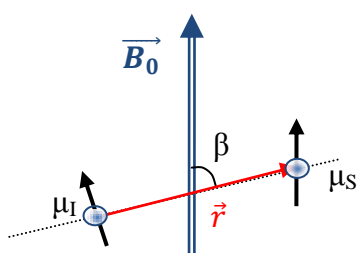


Figure III. 6 Définition de l'angle  $\beta$  utilisé dans le calcul du couplage dipole-dipole [32]

Comme précédemment, le spectre est un spectre de poudre caractéristique de l'anisotropie de l'interaction dipolaire.

Puisque l'interaction dipolaire dépend de  $r$ , la distance internucléaire IS, la mesure de cette interaction permettrait de remonter aux valeurs des distances ou proximités spatiales entre espèces chimiques. Cette interaction est mise en œuvre par exemple dans des expériences de corrélation homonucléaire (double quanta - 2Q [35]) ou hétéronucléaire (HETCOR [24,37]).

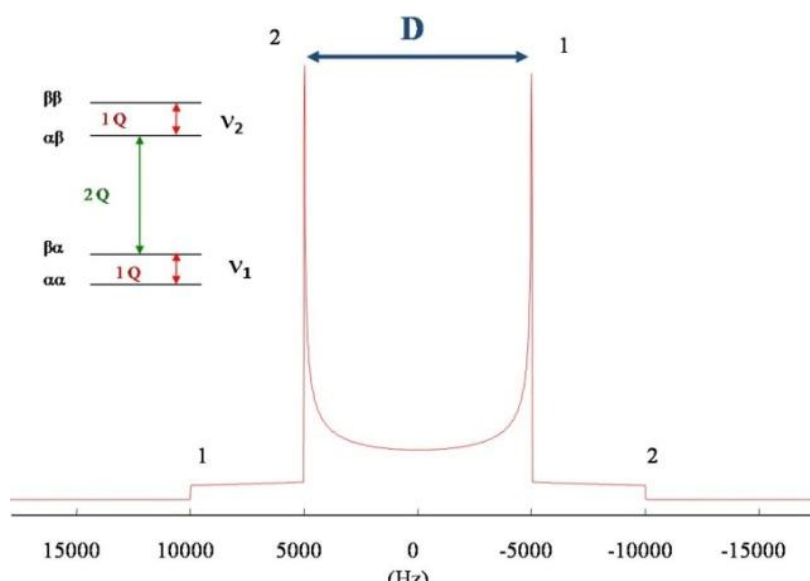


Figure III. 7 Spectre de poudre théorique pour un couplage dipolaire d'une paire de spin 1/2: doublet de Pake [38]

### ***L'interaction de couplage scalaire***

Le couplage indirect  $J$  est le troisième lien entre la RMN et la chimie. L'anisotropie de déplacement chimique (CSA) caractérise l'environnement électronique local, le couplage dipolaire témoigne de la proximité spatiale et le couplage scalaire indirect  $J$  (surtout la partie isotrope ou scalaire) [39-41] est caractéristique de l'existence d'une liaison chimique entre deux atomes porteurs de spin nucléaire : liaisons covalentes voire même liaisons Hydrogène [42-44]. Cette interaction provient du recouvrement de leurs orbitales électroniques ou contact de Fermi.



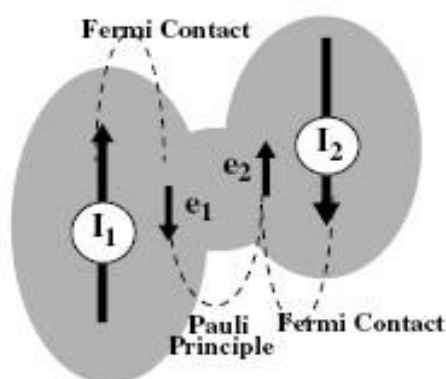


Figure III. 8. Schématisation de l'interaction de couplage scalaire entre deux spins [33]

La forme générale de l'Hamiltonien du couplage indirecte  $J$  entre paires de spins  $I_j$  et  $I_k$  d'une même molécule est donnée par :

$$H_J = 2\pi \vec{I}_j J_{jk} \vec{I}_k$$

Avec  $J_{jk}$  est la constante de couplage  $J$  entre les spins  $j$  et  $k$ .

Pour un système multi-spin, l'Hamiltonien  $J$  est la somme des interactions de deux spins individuels :

$$H_J = 2\pi \sum_{j < k} \vec{I}_j J_{jk} \vec{I}_k$$

Si la valeur de ce couplage est souvent mesurable en RMN des solutions, car directement lisible sur un spectre, la valeur de ce couplage  $J$  est difficilement observable en RMN du solide. Son intensité est en effet très faible (quelques Hertz), et donc souvent dissimulée par les élargissements dus à la distribution des valeurs des autres interactions. On montrera qu'il est toutefois possible d'en évaluer la valeur par l'intermédiaire de la séquence d'écho de spin pour les systèmes homonucléaires et de la séquence J-Resolved pour les systèmes hétéronucléaires.

### ***L'interaction quadripolaire***

Elle est spécifique aux noyaux ayant un spin nucléaire  $I > 1/2$ . C'est le cas de l'aluminium qui a spin  $I = 5/2$  et qui fait l'objet de notre étude. Pour ce type de noyau, la répartition non sphérique des charges électriques du noyau génère un moment électrique quadripolaire  $Q$  non nul qui interagit avec le gradient de champ électrique créé par les charges du noyau observé (répartition des charges). Cette interaction entraîne un déplacement des  $2I+1$  niveaux d'énergie Zeeman et modifie les fréquences de résonance. L'interaction quadripolaire conduit également à un élargissement inhomogène des résonances pour des

spectres de poudres, mais son intensité, souvent significative, nécessitera la prise en compte des perturbations jusqu'au second ordre.

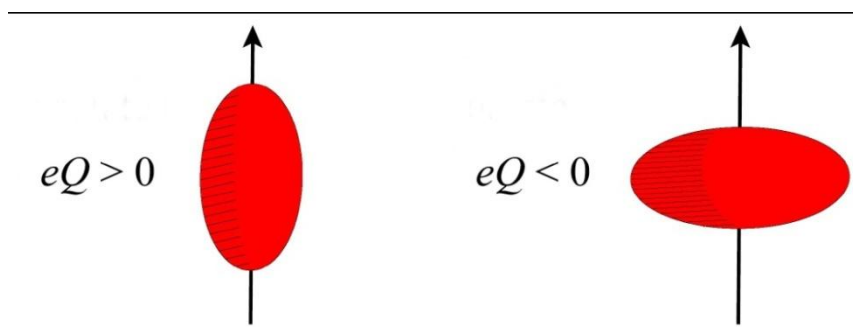


Figure III. 9. Schématisation de l'interaction quadripolaire : Pour un noyau quadripolaire ( $I > 1/2$ ), la distribution des charges électriques est non sphérique ( $Q \neq 0$ ).  $eQ$  le moment quadripolaire électrique interagit avec le gradient de champ électrique créé par le nuage électronique environnant.  $eQ$  rend compte de l'écart à la symétrie sphérique.

Si l'on considère l'interaction quadripolaire comme une perturbation de l'interaction Zeeman, l'Hamiltonien quadripolaire est défini comme le produit scalaire du moment nucléaire quadripolaire avec les gradients de champs électriques, et peut s'approximer par les termes de 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> ordre  $H_Q^1, H_Q^2$  :

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \vec{I} V \vec{I} \approx H_Q^1 + H_Q^2$$

Avec,  $I$  le spin,  $V$  le tenseur de gradient de champ électrique (EFG),  $V_{XX}, V_{YY}, V_{ZZ}$  les valeurs propres dans ses axes principaux,  $Q$  le moment quadripolaire, et  $e$  la charge de l'électron.

Comme pour l'anisotropie de déplacement chimique on préfère souvent caractériser le tenseur d'interaction quadripolaire par  $C_Q$  le couplage quadripolaire (ou  $\nu_Q$  la fréquence quadripolaire) et  $\eta_Q$  son paramètre d'asymétrie qui traduit l'écart à la symétrie cylindrique :

$$C_Q = \left( \frac{e^2 q Q}{\hbar} \right) \text{ avec } V_{ZZ} = eq \text{ ou } \omega_Q = \left( \frac{3C_Q}{2I(2I-1)} \right); \nu_Q = \omega_Q / 2\pi$$

$$\eta_Q = \left| \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}} \right| \text{ avec } 0 \leq \eta_Q \leq 1$$

La décomposition de l'Hamiltonien quadripolaire au 1<sup>er</sup> ordre dans le référentiel du laboratoire, via l'utilisation des tenseurs irréductibles sphériques et des matrices de Wigner, s'écrit :

$$H_Q^1 = \frac{eQ}{2I(2I-1)} A_{2,0}^{\text{lab}} T_{2,0} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \frac{1}{\sqrt{6}} [3I_z - I(I+1)] A_{2,0}^{\text{lab}}$$

$$H_Q^1 = \hbar \frac{3eQeq}{2I(2I-1)h\sqrt{6}} \left[ \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2\sqrt{6}} + \frac{\eta_Q}{2\sqrt{6}} \sin^2 \beta \cos 2\alpha \right] [3I_Z^2 - I(I+1)]$$

$$H_Q^1 = \hbar \omega_Q \frac{1}{12} [3 \cos^2 \beta - 1 + \eta_Q \sin^2 \beta \cos 2\alpha] [3I_Z^2 - I(I+1)]$$

La modification de la fréquence de résonance pour les transitions  $m \leftrightarrow n$  ou  $m+1 \leftrightarrow m$  affectées par l'interaction quadripolaire au 1<sup>er</sup> ordre s'écrit donc :

$$\omega_{m,n}^{Q1} = \hbar \omega_Q (m^2 - n^2) \frac{1}{4} [3 \cos^2 \beta - 1 + \eta_Q \sin^2 \beta \cos 2\alpha]$$

$$\omega_{m+1,m}^{Q1} = \hbar \omega_Q (2m+1) \frac{1}{4} [3 \cos^2 \beta - 1 + \eta_Q \sin^2 \beta \cos 2\alpha]$$

On notera que seules les transitions satellites  $m \leftrightarrow m \pm 1$  sont affectées par l'interaction quadripolaire de 1<sup>er</sup> ordre alors que la transition centrale  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  n'est pas modifiée. Le spectre d'une poudre, pour un noyau quadripolaire de spin demi-entier, présentera alors une raie centrale positionnée sur la fréquence de Larmor et des raies larges caractéristiques de l'anisotropie de l'interaction quadripolaire. Le spectre dépendra bien entendu du spin nucléaire du noyau étudié. Nous savons que nous observerons au maximum (elles ne sont pas toujours visibles pour les couplages forts)  $2I-1$  transitions satellites, symétriques 2 à 2 :  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  et  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  pour l'aluminium ( $I=5/2$ ).

Pour rendre compte des spectres observés (en particulier de la forme de raie de la transition centrale) lorsque le gradient de champ électrique devient fort, il faut pousser le calcul de perturbation au deuxième ordre. La décomposition de l'Hamiltonien quadripolaire au 2<sup>nd</sup> ordre, via les tenseurs irréductibles s'écrit :

$$H_Q^2 = \frac{eQ}{2I(2I-1)h} [(-A_{2,-1}^{lab} T_{2,-1}) - (A_{2,1}^{lab} T_{2,1}) + (A_{2,-2}^{lab} T_{2,-2}) + (A_{2,2}^{lab} T_{2,2})]$$

La modification de la fréquence de la transition centrale par cette interaction vaut :

$$\omega_{+1/2,-1/2}^{Q2} = \frac{\hbar \omega_Q^2}{\omega_0} \left[ I(I+1) - \frac{3}{4} \right] (2A_{2,1}^{lab} A_{2,-1}^{lab} + A_{2,2}^{lab} A_{2,-2}^{lab})$$

Au contraire de la précédente situation, l'interaction du second ordre affecte cette fois toutes les transitions. Il élargit donc toutes les raies, centrale et satellites. Il apparaît également que le spectre n'est plus centré sur le déplacement chimique isotrope, mais décalé de cette valeur de  $\omega_{Qinduit}$  :

$$\omega_{+1/2,-1/2}^{Q2} = \omega_{Qinduit} = -\frac{\omega_Q^2}{30\omega_0} \left[ I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left( 1 + \frac{\eta_Q^2}{3} \right)$$

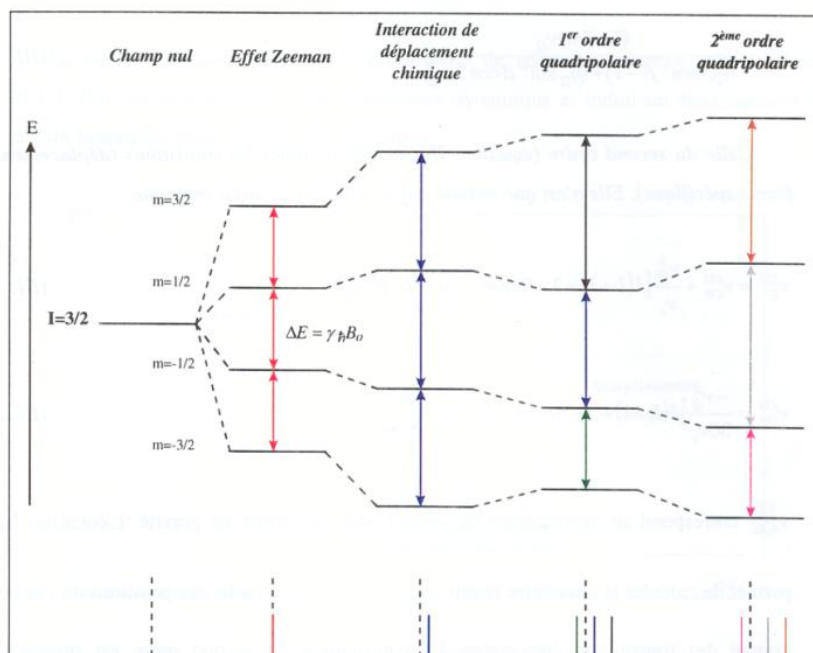


Figure III. 10. Influence de l'interaction quadripolaire au premier et second ordre pour un noyau de spin 3/2. On note que l'on a trois transitions distinctes  $\langle +3/2, +1/2 \rangle$ ,  $\langle -1/2, -3/2 \rangle$  satellites et  $\langle +1/2, -1/2 \rangle$  centrale. Comme on le voit sur cette représentation, cette dernière n'est pas affectée par le quadripolaire du premier ordre.

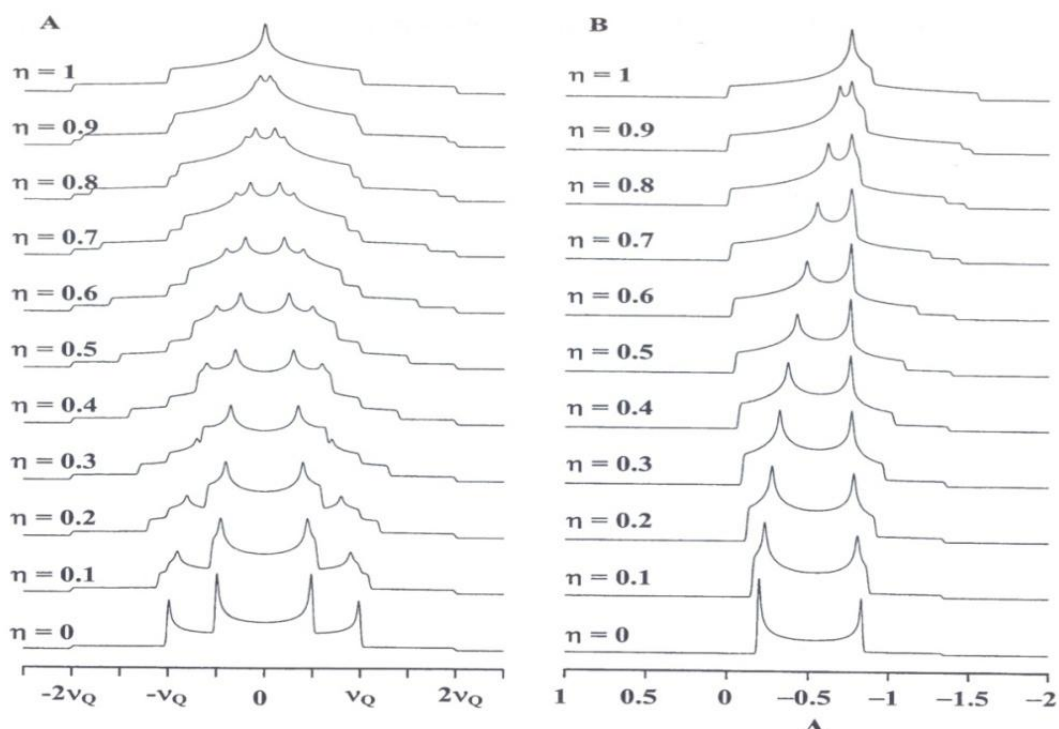


Figure III. 11. Forme théorique des transitions satellites statiques élargies au premier ordre (A) et de la transition centrale MAS élargie au second ordre (B) [45].

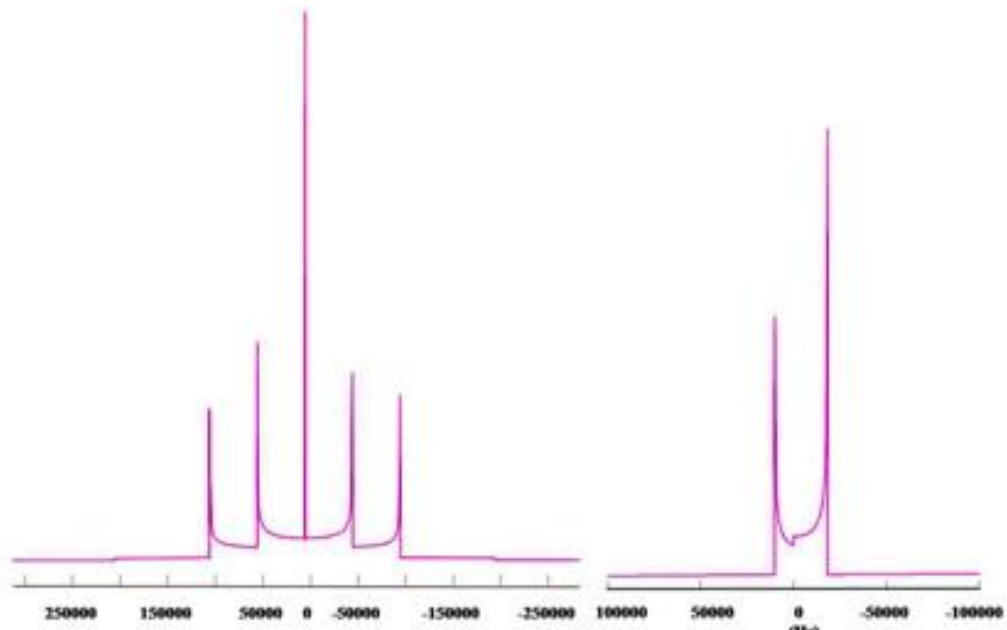


Figure III. 12. Spectre de poudres théorique statique pour un noyau de spin  $I = 5/2$  pour l'ensemble des transitions (CT  $\pm 1/2$ ; ST  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ; ST  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$  – à gauche) et pour la transition centrale (à droite) élargie au second ordre.

## Récapitulatif des Interactions

En résumé, toutes les interactions qui affectent un spectre RMN peuvent s'écrire selon une description cartésienne. Pour les interactions spin-spin, on peut l'écrire :

$$H^{k,n} = \vec{I}_k \cdot A^{(k,n)} \cdot \vec{I}_n$$

Pour les interactions entre le spin et le champ  $B_0$ , elle aura la forme suivante :

$$H^{k,B} = \vec{I}_k \cdot A^{(k,B)} \cdot \vec{B}$$

$\vec{I}_k$  et  $\vec{I}_n$  sont des opérateurs de spin, A est un tenseur symétrique de rang 2 (une matrice 3x3) qui décrit la force, la dépendance angulaire de l'interaction considérée (CSA, D, Q, J) et rend donc compte de l'anisotropie de l'interaction dans le référentiel du Laboratoire.

De manière générale, on l'écrira sous la forme tensorielle suivante :

$$H^m = k_m I_i A_{ij}^m I_j^m$$

Avec k une constante, A un tenseur de rang 2 et I les entités vectorielles. Dans tous les cas, trois quantités sont nécessaires pour décrire le tenseur A reliant les deux vecteurs : la valeur isotrope, l'anisotropie et l'asymétrie [46].

Interaction	Tenseur rang 0	Tenseur rang 2	
	Partie Isotrope $A_{\text{iso}} = 1/3 \text{ Tr}A^*$	Partie anisotrope	Asymétrie $\eta$
<b>Zeeman</b>	$-\gamma$	0	0
<b>CSA</b>	$-\gamma \delta_{\text{iso}}$	$-\gamma \delta_{33}$	$\left  \frac{\delta_{22} - \delta_{11}}{\delta_{33} - \delta_{\text{iso}}} \right $
<b>Dipolaire (D)</b>	0	$\frac{\mu_0 \hbar^2 \gamma_j \gamma_k}{4\pi r^3}$	0
<b>Quadripolaire (Q)</b>	0	$\frac{C_Q}{2I(2I - 1)}$	$\left  \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}} \right $
<b>Couplage Scalaire (J)</b>	$2\pi J$	pas considérée	pas considérée

\*TrA est une constante que l'on appelle la trace. D et Q n'en ont pas, ce qui explique pourquoi nous ne les observerons pas en rotation à l'angle magique, puisque la rotation moyenne les interactions à leur valeur isotrope  $A_{\text{iso}}$ .

### III.1.2 RMN Haute résolution en phase solide : rotation à l'angle magique

En condition d'observation statique les spectres de poudre d'un solide sont élargis par l'ensemble des interactions anisotropes : déplacement chimique, interaction dipolaire, (interaction de couplage indirect  $J$  – pour mémoire), et interaction quadripolaire du fait de la superposition de la signature spectrale de l'ensemble des cristallites (somme sur toutes les orientations possibles). Ils seront d'autant plus complexes que plusieurs sites peuvent être présents. Le spectre final obtenu est souvent très peu résolu, ne permettant pas de mesurer les paramètres RMN des différentes interactions pour chacun des sites.

Pour « améliorer la résolution spectrale », il faut être capable de s'affranchir de l'anisotropie des perturbations, comme en RMN du liquide où le mouvement Brownien (réorientation rapide isotrope) moyenne les interactions internes et les réduit à leur valeur isotrope. On ne conserve alors que le déplacement chimique isotrope (position de la raie de résonance) et la partie scalaire du couplage  $J$  (multiplets).<sup>1</sup>

Dans les solides, le mouvement Brownien est absent. Mais il est possible de réorienter mécaniquement l'échantillon et en particulier de le mettre en rotation autour d'un angle *dit angle magique* ou « MAS » (Magic Angle Spinning) [47-49] correspondant à un angle  $\theta=54,74^\circ$  (axe du rotor par rapport au champ  $B_0$ ) vérifiant  $(3\cos^2\theta - 1) = 0$ . Ce mouvement qui possède alors la symétrie  $C_3$  d'un cube permet d'éliminer les contributions anisotropes de 1<sup>er</sup> ordre et s'approcher du mouvement brownien du liquide. Physiquement, l'échantillon est placé dans un rotor en zircone tournant dans un stator, sur des paliers à gaz à des vitesses de rotation pouvant aujourd'hui atteindre plusieurs dizaines de kHz.

Formellement, pour rendre compte de la rotation à l'angle magique, il convient d'exprimer les interactions décrites à partir des axes principaux (PAS), dans le référentiel du rotor MAS puis dans le référentiel du laboratoire LAB. On obtient alors une forme générale dans laquelle les effets de 1<sup>er</sup> ordre ne contribuent que pour les termes  $P_0(\cos\theta)$  (partie

---

<sup>1</sup> On notera que le couplage dipolaire peut tout de même être utilisé, malgré la rotation MAS, via le dipolaire résiduel. Mais pour se faire, il est nécessaire de réintroduire cette interaction [50, 51]. Plusieurs méthodes sont possibles : séquence CP [52-54], séquence POSTC7 [55], séquence BABA [56],  $R^3$  [57], etc... Un inconvénient de ces séquences est qu'elles utilisent le spin locking, qui dans le cas des noyaux quadripolaires tels que l'aluminium  $^{27}\text{Al}$  peut mener à une baisse de la sensibilité [58-60]. De plus, une attention toute particulière doit être prise pour trouver les meilleures conditions de transfert (ex : condition de Hartmann-Hann en CP, condition de résonance rotationnelle [61]), ce qui est souvent difficile car varie d'un site étudié à l'autre. La dépendance en Offset (lieu et largeur d'irradiation) est aussi un problème pour avoir une excitation homogène de chaque site, aluminium en l'occurrence dans une CP  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ .

isotrope) et  $P_2(\cos\theta)$  (partie anisotrope) tandis que les effets de 2<sup>nd</sup> ordre combineront des termes en  $P_0(\cos\theta)$  (déplacement isotrope),  $P_2(\cos\theta)$  et  $P_4(\cos\theta)$  (partie anisotrope) :

$$\omega_{+m,-m} = P_0(\cos\theta) \times \text{cnst} + P_2(\cos\theta) \times f_1(\alpha, \beta) + P_4(\cos\theta) \times f_2(\alpha, \beta)$$

$$P_0(\cos\theta) = 1; \quad P_2(\cos\theta) = \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2}; \quad P_4(\cos\theta) = \frac{(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)}{8}$$

La Figure III. 13 le représente les fonctions  $P_2(\cos\theta)$  et  $P_4(\cos\theta)$ . On remarque que l'angle magique correspond à un préfacteur nul pour les termes de 1<sup>er</sup> ordre mais qu'il n'existe pas de solution pour annuler conjointement les termes  $P_2$  et  $P_4$ .

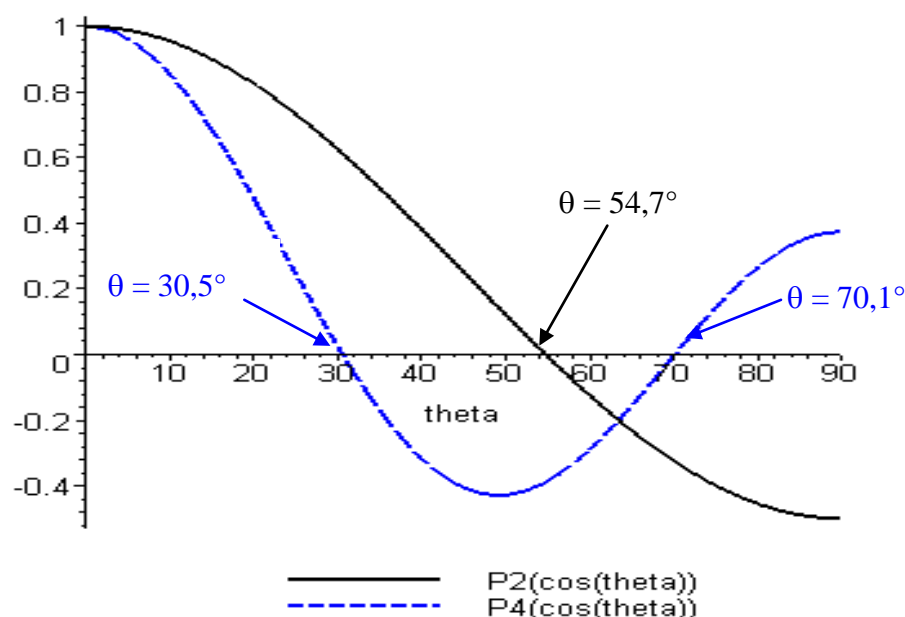


Figure III. 13 Evolution des Polynômes de Legendre de degré 2 et 4 en fonction de l'angle  $\theta$ .

Si la rotation n'est pas significativement plus rapide que les interactions, elle conduira à une modulation du spectre anisotrope en bandes de rotation.

Le spectre MAS d'une poudre tournant très vite à l'angle magique sera beaucoup mieux résolu car il ne contiendra plus que :

- Le déplacement chimique isotrope
- La partie scalaire du couplage indirect J
- Le déplacement quadripolaire isotrope de 2<sup>nd</sup> ordre et les termes d'élargissement en  $P_4(\cos\theta)$

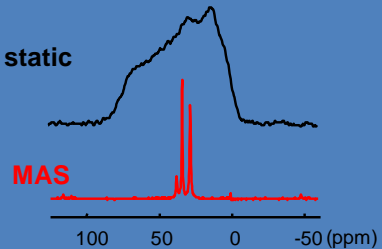
Pour les noyaux quadripolaires (spin  $I > \frac{1}{2}$  - RMN  $^{27}\text{Al}$ ), les perturbations quadripolaires du second ordre ne sont pas moyennées, mais le gain en résolution peut également être notable en fonction du noyau étudié, du spin I, du champ utilisé, (etc...). L'emploi de techniques comme les expériences DAS (Dynamic Angle Spinning), DOR



(DoubleRotation) ou MQMAS permet d'éliminer les termes en  $P_4$  et d'obtenir un spectre de haute résolution [62-64].

## Récapitulatif de la technique MAS

- La RMN donne des informations structurales à l'échelle locale
- Les expériences MAS moyennent les interactions anisotropes (premier ordre)
- Spectre haute résolution (pour un noyau de spin 1/2)




static

MAS

100 50 0 -50 (ppm)

**Isotropic Chemical Shift**

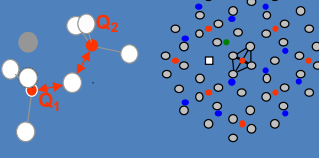
~~Chemical Shift Anisotropy~~



~~Dipolar couplings~~

**Isotropic scalar couplings**

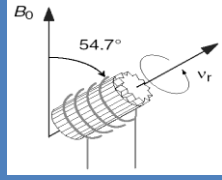
~~Anisotropic scalar couplings~~



$I > 1/2$

~~First order quadrupolar interaction~~

**Second order Quadrupolar interaction**



$B_0$

$54.7^\circ$

$V_r$

### III.2 Description des connectivités via le couplage scalaire

Plusieurs expériences de corrélations à l'état solide utilisent le couplage scalaire  $J$  isotrope, qu'il soit homonucléaire ou hétéronucléaire. Ces expériences permettent la réalisation de spectres à plusieurs dimensions corrélant les signatures spectrales unidimensionnelles habituelles [32]. Ces séquences sont souvent issues d'expériences de RMN du liquide, elles permettent par exemple de décrire la structure de molécules à partir de la caractérisation des liaisons chimiques  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  [65]. L'intérêt est ainsi de pouvoir accroître la résolution des spectres obtenus via les séquences basées sur le couplage direct dipolaire, en éliminant toutes les corrélations indirectes présentes (protons non directement liés) (Figure III.14). Ces méthodes ont ainsi démontré que des spectres parfois très complexes pouvaient dès lors considérablement être simplifiés, pour aboutir à une édition spectrale détaillée de molécules de plus en plus complexes.

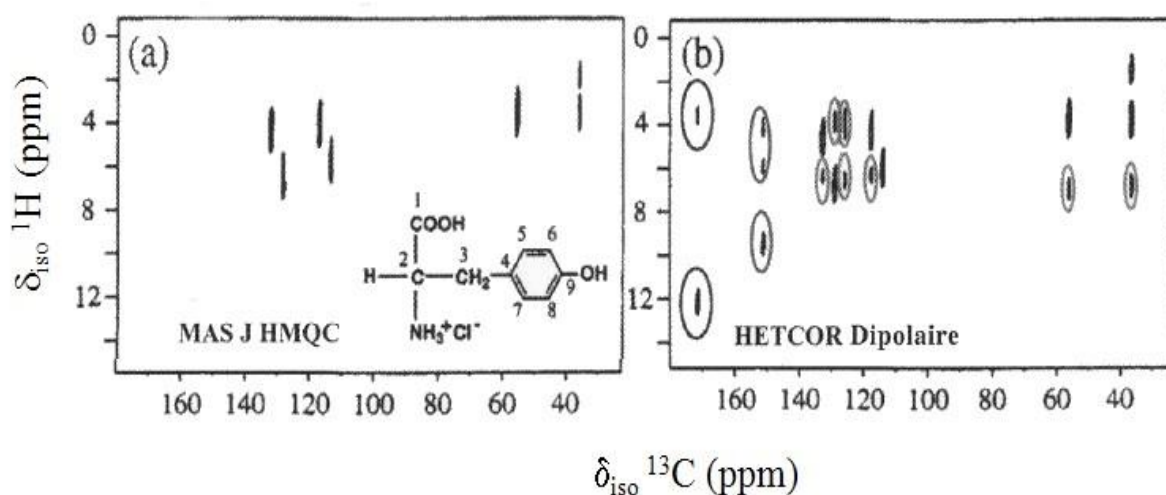


Figure III. 14 Comparaison des corrélations  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  via le couplage scalaire (a-séquence MAS-J-HMQC) et dipolaire (b-HETCOR). Les pics entourés correspondent à des couples  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  proches spatialement mais non liés par une liaison chimique. [65]

Depuis quelques années déjà, plusieurs équipes ont montrées que ces expériences étaient transposables en RMN du solide, pour sonder l'ordre local de matériaux inorganiques solides [17].

De nombreuses expériences moyennées par le couplage scalaire  $J$  (COSY [37], TOBSY [20], INADEQUATE [26], J-Resolved [17,44,67-69], HMQC [25], etc...) ont ainsi été appliquées avec succès pour caractériser des solides cristallins ou vitreux, sur une grande variété de noyaux, des paires de noyaux de spin  $1/2$  (P/P, Si/Si, Si/P, Pb/F) [70-77] [23,78-80][81][82], aux paires de noyaux quadripolaires (Al/O)[83], en passant par les paires mixtes couplant noyaux dipolaires et quadripolaires (P/Al, P/Ga, Al/Si)[11][84][12,85].

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction de ce chapitre, nous avons utilisé deux séquences pour étudier et décrire les connections Si-O-Si et Si-O-Al des systèmes aluminosilicatés cristallins et/ou vitreux : une première séquence dite homonucléaire (INADEQUATE) via le couplage scalaire  $J^2_{(\text{Si-O-Si})}$  et une seconde séquence hétéronucléaire (HMQC) via le couplage scalaire  $J^2_{(\text{Si-O-Al})}$ .

### III.2.1 Couplage scalaire : de la séquence d'écho de spin et au filtrage Multi Quanta

Dans une phase liquide isotrope, le déplacement chimique et le couplage scalaire sont les seules interactions utiles et nécessaires pour décrire un système de spins. Il n'est donc pas rare dans ces spectres, dépourvus de tout élargissement anisotrope, de retrouver l'expression directe du couplage scalaire et donc des connectivités sur le spectre 1D.

En l'occurrence, l'existence du couplage scalaire entre un noyau et ses proches voisins, s'exprime au travers la démultiplication des signaux de résonance. Ainsi le spectre d'un noyau X couplé avec n autres noyaux X (de même nature) formera plusieurs multiplets centrés sur les fréquences de précession auxquelles résonnait chaque spin. Les multiplets quant à eux seront constitués de  $2n I + 1$  raies (avec I la valeur du Spin X). Dans le cas d'un couplage hétéronucléaire, le spectre du noyau X couplé cette fois, avec n noyaux S se composera d'un multiplet dont le nombre de raies sera toujours de  $2n I + 1$  raies (avec I la valeur du Spin S). L'écart en fréquence sera toujours égale à la valeur du couplage entre les noyaux mis en jeu. On donne ci-dessous quelques exemples pour l'illustrer ces cas simples.

Malheureusement à l'état solide l'observation des couplages J est rare. Ces couplages sont de faible intensité (quelques Hz à dizaines de Hz alors que les interactions anisotropes sont couramment de l'ordre de plusieurs kHz), ils sont souvent masqués sous la largeur des raies qui traduisent le plus souvent une distribution du déplacement chimique isotrope, en particulier dans les solides désordonnés [86]. Si les couplages J restent souvent invisibles dans les spectres MAS, il est néanmoins possible de les caractériser, voire les mesurer précisément en employant les expériences dites « J-Resolved » décrites dans les liquides [8]. On remarquera notamment les mesures de couplages  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  [88-90],  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  [68,91-92],  $^{15}\text{N}$ - $^{15}\text{N}$  [44],  $^{19}\text{F}$ - $^{207}\text{Pb}$ [82],  $^{27}\text{Al}$ - $^{31}\text{P}$ [93].

### III.2.1.1. Echo et expériences J résolues

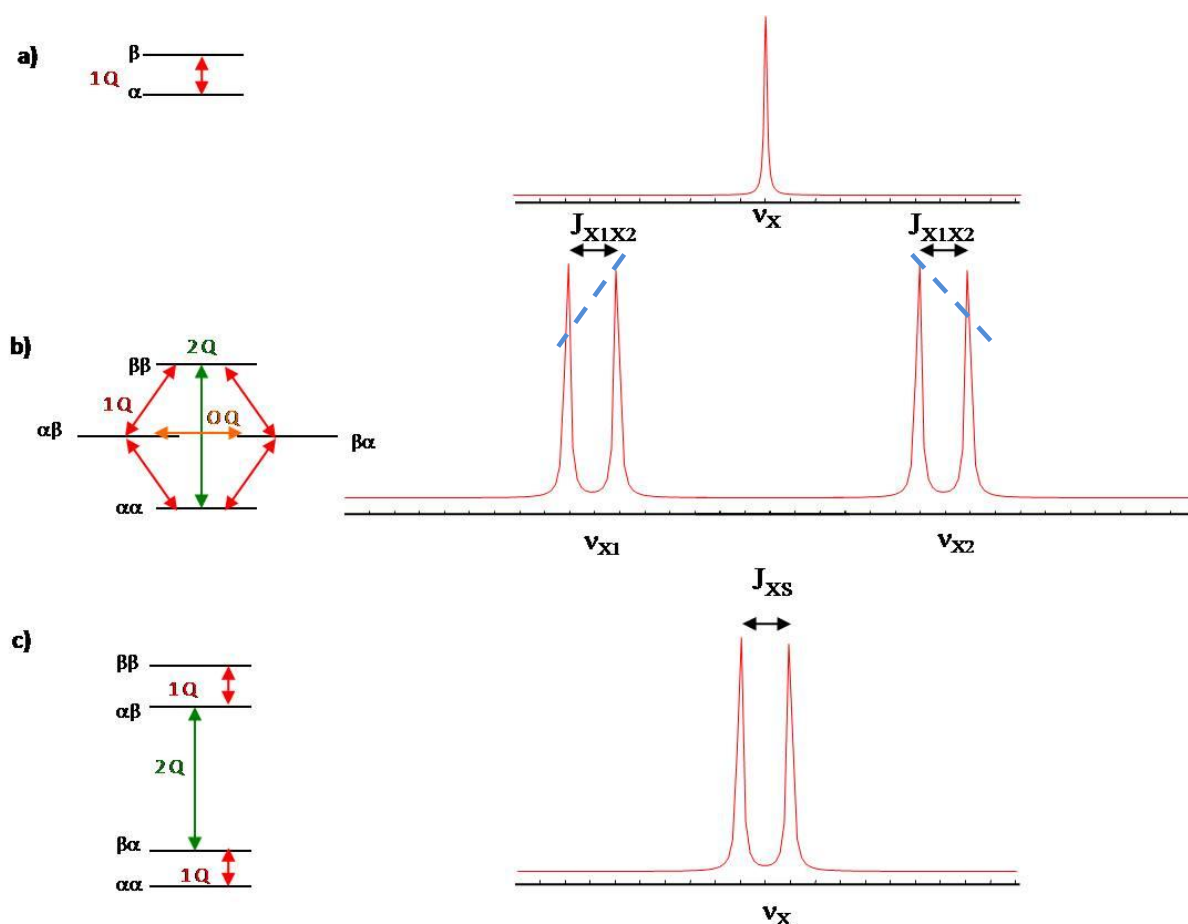


Figure III. 15. Simulation de l'effet du couplage J et représentation schématique des niveaux d'énergie dans le cas d'un noyau de spin 1/2 (a), dans le cas de deux noyaux homonucléaires de spin 1/2 (b) couplés et de deux noyaux hétéronucléaires de spin 1/2 couplés (c) pour un  $J \sim 30$  Hz. Ici nous nous sommes placés dans le cas d'un couplage faible. Dans le cas d'un couplage fort ( $2\pi |J| \gg |\nu_{X1} - \nu_{X2}|$  en bleu (b)). Un "effet de toit" est observé.

On notera que les cohérences 0Q et 2Q n'ont pas d'influence sur le spectre des systèmes de deux spins. Cependant, nous verrons plus tard qu'il est possible d'exploiter leur existence à notre avantage dans l'acquisition des spectres Multi Quanta [18]. La détection indirecte des cohérences 2Q par exemple, nous sera très utile pour caractériser une paire de spins couplés. Par extension, les cohérences 3Q, nous seront utiles pour déterminer l'existence de trois spins couplés.

La séquence d'écho de Hahn est une séquence d'impulsion simple décrite schématiquement dans la Figure III. 17 (a). L'impulsion  $\pi$  appliquée au milieu de la séquence permet de refocaliser toutes les interactions mononucléaires, en particulier les déplacements chimiques isotropes et anisotropes et le signal n'est modulé que par les termes de couplages J.

L'évolution pour un echo de Hahn conduit à une refocalisation :

$$I_z \xrightarrow{90^\circ I_x} -I_y \xrightarrow{\Omega\tau I_z} -I_y \cos(\Omega\tau) + I_x \sin(\Omega\tau) \xrightarrow{180^\circ I_y} -I_y \cos(\Omega\tau) - I_x \sin(\Omega\tau) \xrightarrow{\Omega\tau I_z} -I_y (\cos(\Omega\tau) \cos(\Omega\tau) + \sin(\Omega\tau) \sin(\Omega\tau)) + I_x (\cos(\Omega\tau) \sin(\Omega\tau) - \sin(\Omega\tau) \cos(\Omega\tau)) = -I_y$$

Si l'on prend en compte la relaxation transverse on obtient alors :

$$-I_y e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$$

avec  $T_2'$  le temps de relaxation transverse expérimental associé à chaque site et correspondant à la largeur de raie non focalisable  $\Delta' = 1/\pi T_2'$  (dans ce cas, la notion de  $T_2$  renvoie à une relaxation purement homogène où toutes les interactions seraient parfaitement découplées). Le signal théorique attendu est représenté en noir sur la Figure III. 17.

Considérons maintenant l'existence d'un couplage scalaire homonucléaire de type  $J^2_{(I-O-I)}$ . En partant de la même aimantation  $I_z$  et en appliquant la même séquence, on aboutit au signal représenté en bleu sur la Figure III. 17. Le signal est alors modulé par l'évolution sous la partie scalaire du couplage  $J$ .<sup>2</sup> :

$$-I_y \cos(2\pi J\tau) e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$$

En acquérant une série de spectre pour différentes valeurs de  $\tau$  on peut explorer cette modulation qui peut être représentée par une carte en 2 dimension après transformée de Fourier sur  $2\tau$ . Pour un solide en rotation à l'angle magique on prend soin de synchroniser l'échantillonnage de  $\tau$  avec la vitesse de rotation. Dans l'exemple présenté en Figure III. 16 les valeurs de couplage  $J$  s'échelonnent entre 0 et 20 Hz en fonction du site (pour le site  $Q^4_{(3Al)}$  de l'exemple,  $T_2' \sim 100$  ms &  $J^2(\text{Si-O-Si}) \sim 16$  Hz).

---

<sup>2</sup> On peut noter que le signal est constitué d'un terme supplémentaire en antiphase  $2I_x I_z \sin(2\pi J\tau) e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$  que l'on ne peut pas observer. Pour être exhaustif, il faudrait également tenir compte de l'évolution des deux spins impliqués dans la liaison.

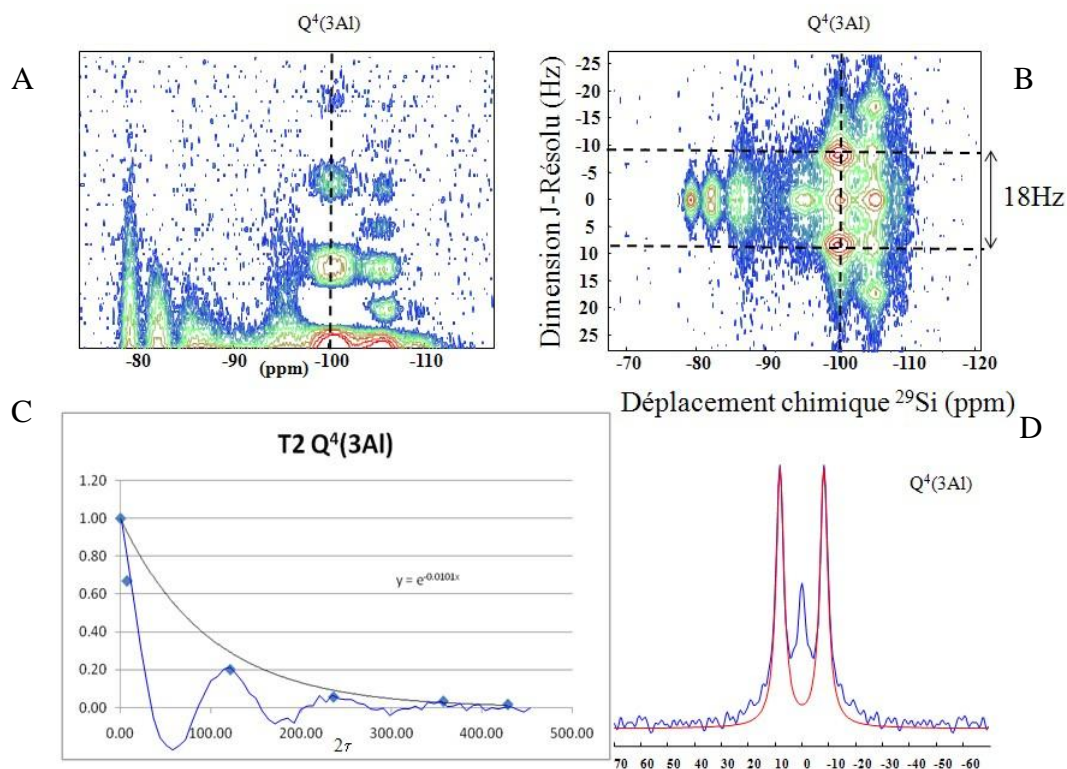


Figure III. 16. Mesure du  $T_2$  dans un échantillon de cordiérite hexagonale (A) et spectre bidimensionnel (B) permettant la mesure en hertz (Hz) du couplage  $J^2(\text{Si-O-Si})$  dans la dimension indirecte. La dimension directe on retrouve le spectre MAS Simple Quanta. Le cas que l'on traite en (C) est celui de l'unité  $Q^4_{(3Al)}$  : le  $T_2$  équivaut à  $\sim 100$  ms. Le multiplet en (D) est caractéristique d'une modulation par un seul couplage scalaire  $J$ , qui après déconvolution est estimé à 16 Hz. On précisera que ce type de mesure n'est possible que si nous utilisons une fréquence de rotation supérieure aux interactions dipolaires homonucléaires. Ici  $\nu_R = 10$  kHz

Si l'espèce  $Q^4_{(3Al)}$  n'a qu'une seule liaison Si-O-Si donnant lieu à un doublet, les unités engageant  $n$  liaisons de type Si-O-Si, soit  $n$  noyaux couplés par le couplage scalaire  $J_n$ , verront leur signal modulé par  $n J_n$  d'après la relation suivante :

$$S(t) = \prod_n \cos(2\pi J_n \tau) e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$$

Si l'on considère maintenant l'existence d'un couplage scalaire hétéronucléaire  $J^2(\text{I-O-S})$  non nul et appliquons la séquence d'écho de spin, le couplage hétéronucléaire est refocalisé par l'impulsion  $\pi$  tout comme le déplacement chimique. Le signal n'est donc pas modulé. Pour moduler le signal d'écho par le couplage scalaire hétéronucléaire  $J^2(\text{I-O-S})$ , il faut réintroduire le couplage en appliquant une impulsion  $\pi$  sur le noyau S.

### III.2.1.2. Filtrage multi-quanta : Heteronuclear Multiple Quantum (HMQC)

Considérons maintenant le remplacement de l'impulsion  $\pi$  sur le noyau S (ou  $^{29}\text{Si}$ ) par deux impulsions  $\pi/2$  placés de part et d'autre de l'impulsion  $\pi$  sur le noyau I (ou  $^{27}\text{Al}$ ).

En partant de l'aimantation  $I_z$  :

$$I_z \xrightarrow{90^\circ I_x} -I_y \xrightarrow{2\pi J_{IS} I_z S_z \tau} -I_y \cos(\pi J_{IS} \tau) + 2I_x S_z \sin(\pi J_{IS} \tau)$$

Attardons nous sur le second terme :

$$-I_y \xrightarrow{2\pi J_{IS} I_z S_z \tau} 2I_x S_z \sin(\pi J_{IS} \tau)$$

Appliquons alors le premier pulse  $\pi/2$  sur le noyau S

$$2I_x S_z \xrightarrow{90^\circ(S_x)} -2I_x S_y \sin(\pi J_{IS} \tau)$$

Ce terme doit évoluer ensuite selon le déplacement chimique sur **S et I**. On sait cependant que le pulse  $\pi$  sur I refocalise le déplacement chimique sur I et n'a aucune incidence sur S. On ne garde alors que l'évolution en déplacement chimique sur S pendant le temps  $t_1$ :

$$\xrightarrow[\Omega_s S_z t_1]{180^\circ I_x} -2I_x S_y \sin(\pi J_{IS} \tau) \cos(\Omega_s t_1) + 2I_x S_x \sin(\pi J_{IS} \tau) \sin(\Omega_s t_1)$$

On remarque que les termes créés ici sont des termes qui combinent à la fois des cohérences 0 et 2 Quanta qui n'existent que parce les deux noyaux sont couplés via l'interaction de couplage scalaire J. Le second pulse  $\pi/2$  sur S va ensuite reconverter une partie des cohérences Multi-Quanta en un signal anti-phase observable qui revient en phase au cours de l'évolution durant  $\tau$ .

$$\begin{aligned} & \xrightarrow{90^\circ(S_x)} -2I_x S_z \sin(\pi J_{IS} \tau) \cos(\Omega_s t_1) + 2I_x S_x \sin(\pi J_{IS} \tau) \sin(\Omega_s t_1) \\ & \xrightarrow{2\pi J_{IS} I_z S_z \tau} -2I_x S_z \cos(\Omega_s t_1) \sin(\pi J_{IS} \tau) \cos(\pi J_{IS} \tau) - I_y \cos(\Omega_s t_1) \sin^2(\pi J_{IS} \tau) \\ & + 2I_x S_x \sin(\Omega_s t_1) \sin(\pi J_{IS} \tau) \cos(\pi J_{IS} \tau) + 2I_y S_y \sin(\Omega_s t_1) \sin^2(\pi J_{IS} \tau) \end{aligned}$$

Le seul terme observable au final est alors

$$-I_y \cos(\Omega_s t_1) \sin^2(\pi J_{IS} \tau)$$

On a réalisé une HMQC : le signal observé sur I est modulé par le déplacement chimique de S. L'acquisition d'une série de spectres explorant  $t_1$  permettra la reconstruction par double transformée de Fourier, d'une carte de corrélation entre le spectre du noyau I (dimension directe) et le spectre du noyau S (dimension indirecte). L'efficacité de l'expérience est conditionnée par le terme en  $\sin^2$ , pondéré par la relaxation. La sélection propre des termes modulés est assurée par le cyclage des phases.

Sur la Figure III. 17, le signal d'écho est, dans le cas de deux spins couplés, la somme du signal de J-RES issu des cohérences 1Q et du signal HMQC issu des cohérences 2Q. En effectuant la J-RES, puis la séquence HMQC nous avons donc successivement sélectionné des cohérences 1Q caractéristiques d'un couplage J, puis 2Q (IS) caractéristiques d'une modulation par deux couplages J. Nous venons de réaliser un filtrage Multi Quanta.

L'idée dans la suite de ce travail est alors d'étendre cette notion à des systèmes multi-spins couplés via un couplage scalaire et pouvant donc potentiellement générer des cohérences 1Q, 2Q, 3Q, 4Q, voir 5Q, que l'on sélectionnera cette fois-ci en adaptant le cyclage de phase de la séquence, comme on l'expliquera ultérieurement.

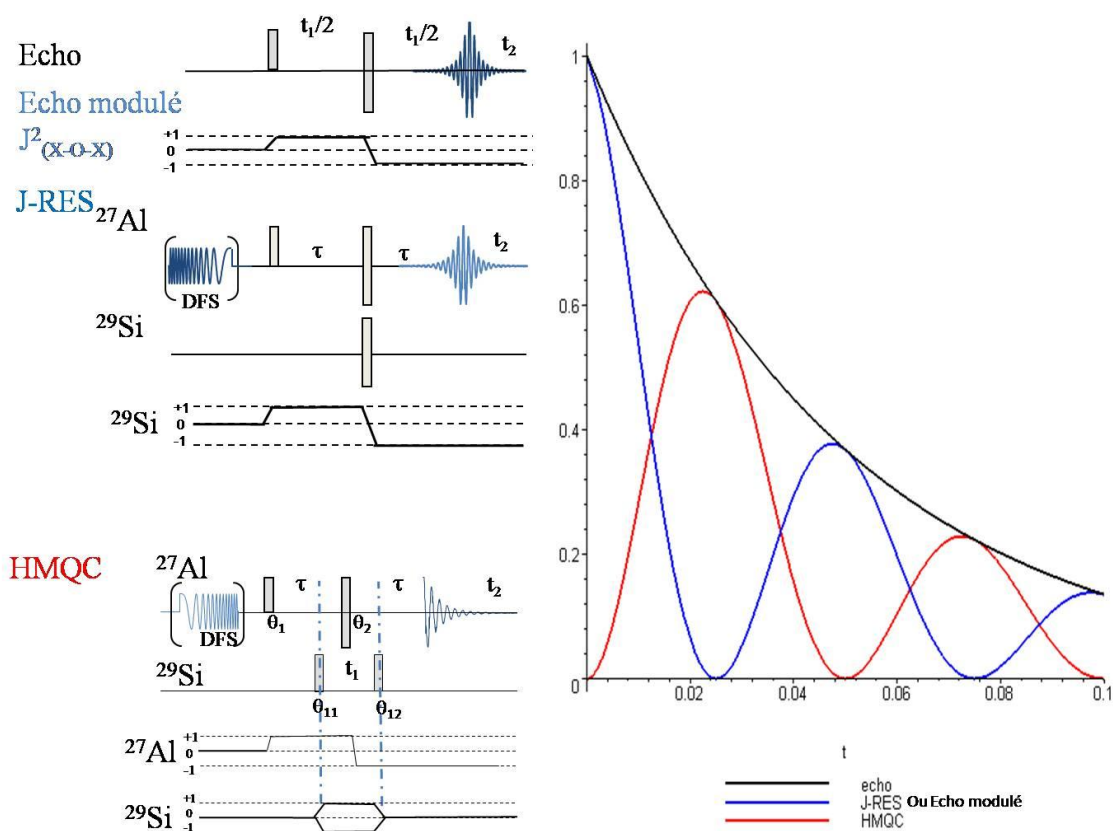


Figure III. 17 Evolution du signal d'écho (a), J-RES homonucléaire sans le canal  $^{29}\text{Si}$  ou hétéronucléaire avec le canal  $^{29}\text{Si}$  (b) et HMQC (c) et leurs séquences respectives.

### III.2.2 INADEQUATE refocalisé ( $^{29}\text{Si}$ )

Les séquences homonucléaires INADEQUATE (Incredible Natural Abundance Double QUANTUM Transfer Experiment) [26] ou INADEQUATE refocalisé [1,2,111] sont filtrées double Quanta, procédé que nous venons de décrire précédemment. Elles impliquent donc au minimum un couplage scalaire  $J^2(\text{X-O-X})$  entre deux spins X et permettent l'obtention de spectres 1D ou 2D qui rendent compte des entités ayant au moins une liaison X-O-X. A



titre indicatif, la séquence d'impulsion MAS-J-INADEQUATE refocalisée est présentée Figure III. 18.

A l'origine, ces séquences ont été développées pour l'étude des composés organiques engageant des connectivités  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  [1,2]. Depuis elles ont déjà été appliquées pour déchiffrer les connectivités au sein de composés inorganiques, dans un but proche du notre. En l'occurrence, Fyfe [23] a su décrire les connectivités Si-O-Si dans les zéolites, composés inorganiques microporeux. Plus récemment, elles ont ainsi permis la caractérisation complète d'une structure tridimensionnelle de type zéolithique en abondance naturelle [78]. Mais peu de travaux font encore état de résultats sur des phases vitreuses.

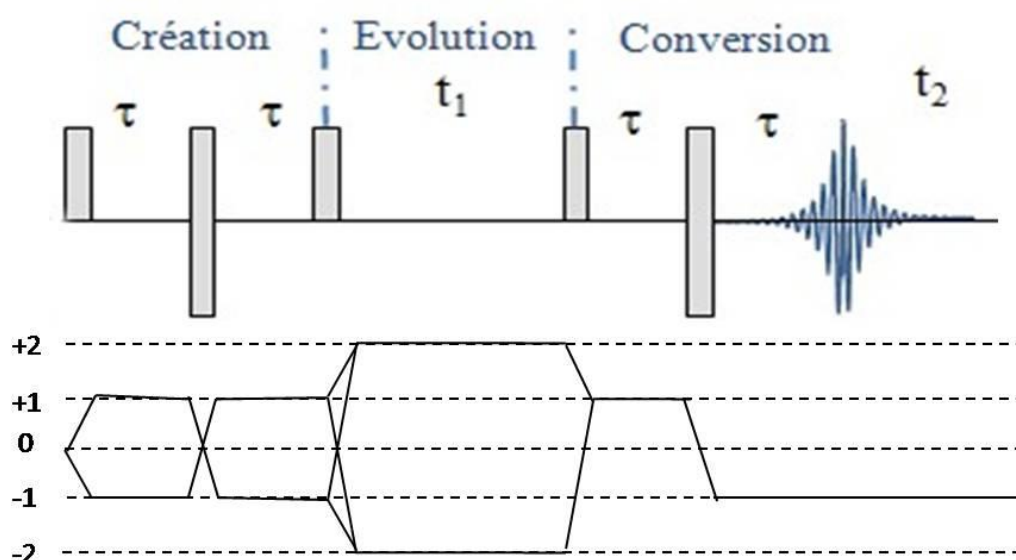


Figure III. 18 Séquence d'impulsion MAS-J-INADEQUATE : le premier pulse ( $90^\circ$ ) crée une aimantation qui évolue pendant  $2\tau$  seulement sous l'effet du couplage scalaire homonucléaire isotrope. Le second pulse ( $180^\circ$ ) refocalise le déplacement chimique et la rotation à l'angle magique supprime le dipolaire homonucléaire. Le troisième pulse ( $90^\circ$ ) crée des cohérences Multi-Quanta filtrées 2Q qui sont ensuite retransformées par le quatrième pulse ( $90^\circ$ ) en cohérences transverses en antiphase. Pendant  $t_1$ , la cohérence évolue alors comme la somme des fréquences des spins couplés ( $\omega_{\text{DQ}}^{\text{II}} = \omega_{\text{SQ}}^{\text{I}} + \omega_{\text{SQ}}^{\text{J}}$ ). Ces cohérences antiphases sont ensuite converties en cohérence en phase pendant la période  $2\tau$  et finalement détectées durant  $t_2$ . La double FFT du signal durant  $t_1$  et  $t_2$  permet alors d'obtenir une carte de corrélation 2D. Durant l'expérience, le temps  $\tau$  doit être optimisé à  $(1/4J)$  pour avoir le maximum de transfert.

L'essentiel des travaux connus sur ce sujet a été réalisé et éprouvé sur les verres de phosphates  $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$  [74] via une interprétation théorique des spectres DQ-SQ (Corrélation Double Quanta-Simple Quanta) [75], et plus récemment une description détaillée des spectres TQ-SQ INADEQUATE (Corrélation Triple Quanta-Simple Quanta). Grâce au couplage J, ils ont pu sélectionner les unités connectées entre elles. Grâce au filtrage, ils ont ensuite pu sélectionner les doublets ou les triplets de spin selon leur souhait en utilisant l'une ou l'autre des séquences. Grâce à la combinaison de ces résultats et la déconvolution des projections, ils ont alors pu obtenir une description des entités moléculaires étendues constitutives du réseau

vitreux, et révéler la distribution des tailles de chaînes P-O-P [94]. L'INADEQUATE refocalisé a également été utilisé récemment sur des systèmes vitreux silicatés binaires de type  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  [79,80] et  $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$  [95]. Pour le premier système, le but était d'utiliser cette méthode pour quantifier les connections des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  en terme de petits clusters de type  $Q^{n,ijkl}$  (avec  $ijkl$ , des indices permettant d'identifier le type d'entités  $Q^n$  adjacentes). Pour le second, le but était d'identifier le type d'édifice présent dans le réseau, qui s'avère être d'après leur conclusion des anneaux de trois entités  $Q^2Q^2Q^3$ . Sur base de leurs expériences, nous avons donc utilisé une approche identique pour décrire les connections Si-O-Si qui pourraient être présentes dans nos échantillons. Gardant à l'esprit que les unités de type  $Q^n$  sont distribuées et peuvent être entourées de quatre voisins, et que nous n'avons souvent aucune résolution dans des échantillons aluminosilicaté (Chapitre II), nous avons tenté de pousser le filtrage à des ordres de cohérences supérieures (de 2Q à 5Q) pour isoler successivement le signal des entités les plus entourées.

### III.2.3 HMQC $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$

La paire  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  n'a été étudiée que rarement par le biais du couplage J grâce à l'utilisation d'une séquence INEPT [24]. Le transfert de polarisation se fait du spin abondant ( $^{27}\text{Al}$ ) vers le spin rare ( $^{29}\text{Si}$ ), ce qui améliore considérablement le signal RMN récupéré en l'augmentant d'un facteur égale au rapport des  $\gamma$  de chaque noyau. Cependant le temps de relaxation souvent élevé du  $^{29}\text{Si}$  peut s'avérer très contraignant lors de l'acquisition de ces expériences. Il est toujours nécessaire d'accumuler pour avoir une résolution suffisante. Une des séquences les plus appropriées pour s'affranchir de cette condition est alors la séquence  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) [25] qui permet d'obtenir une meilleure sensibilité par l'observation directe de l'aluminium ( $^{27}\text{Al}$ ) et une détection indirecte du silicium ( $^{29}\text{Si}$ ) dans le cas d'une expérience à deux dimensions. Le temps de recyclage étant directement rattaché au temps de relaxation longitudinal de l'aluminium qui n'excède pas quelques secondes, le temps d'expérience sera beaucoup plus court que dans le cas de l'expérience INEPT. De plus, comme le transfert se fait toujours du spin abondant ( $^{27}\text{Al}$ ) vers le spin rare ( $^{29}\text{Si}$ ) le signal récupéré sera toujours augmenté d'un facteur égale au rapport des  $\gamma$  (Figure III. 19).

Comme pour la séquence homonucléaire (INADEQUATE) impliquant un couplage  $J_{\text{Si-O-Si}}^2$ , le cyclage de phase appliqué dans la séquence HMQC précédente, filtre les cohérences Double Quanta hétéronucléaire, tout comme nous l'avons décrit dans le paragraphe 2.2. Cette séquence permet donc de sélectionner les unités impliquant au

minimum un couplage scalaire  $J_{\text{Al-O-Si}}^2$ . Mais comme précédemment dans le cas homonucléaire, les entités présentes, de type  $Q_{(\text{mAl})}^n$  cette fois-ci, peuvent entretenir un maximum de quatre liaisons hétéronucléaires Si-O-Al avec les unités tétraédriques voisines. Dans ce cas là, on peut espérer récupérer un signal Quatre Quanta. Comme précédemment pour la séquence INADEQUATE, on a alors envisagé de sélectionner tous les chemins de cohérences possibles et par conséquent les différentes cohérences Multi Quanta (DQ, TQ, etc...), en adaptant le filtrage Multi Quanta, c'est-à-dire le cyclage de phase.

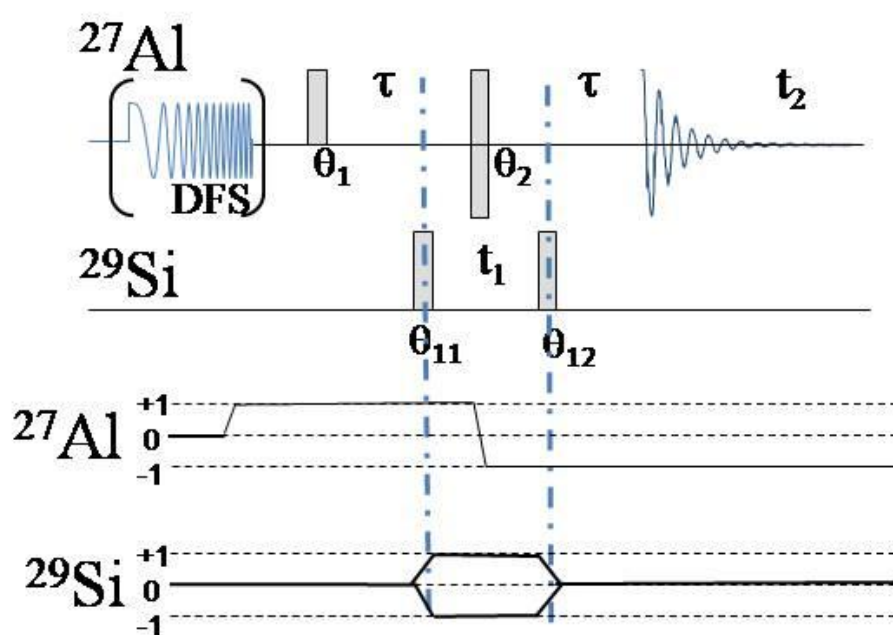


Figure III. 19 Séquence d'impulsion MAS-J-HMQC : le premier pulse sur le canal  $^{27}\text{Al}$  ( $90^\circ$ ) crée une aimantation qui évolue pendant  $\tau$  sous l'effet du couplage scalaire hétéronucléaire  $^2J_{\text{Al-O-Si}}$  et passe d'une aimantation en phase ( $-I_y$ ) à une magnétisation antiphase ( $2I_xS_z$ ). Comme dans la séquence INADEQUATE refocalisée, le temps  $\tau$  doit être également optimisé mais à une valeur de  $(1/2J_{\text{IS}})$  pour avoir le maximum de transfert. Le second pulse sur l'aluminium ( $180^\circ$ ) va refocaliser l'évolution en déplacement chimique du spin I ( $^{27}\text{Al}$ ) et S ( $^{29}\text{Si}$ ), comme vu précédemment pour l'écho ou l'INADEQUATE. Le premier pulse appliqué sur le canal  $^{29}\text{Si}$  ou S ( $90^\circ$ ) transforme alors la cohérence antiphase en cohérence double quanta qui va évoluer pendant  $t_1$  sous l'effet du déplacement chimique  $^{29}\text{Si}$ . Le dernier pulse ( $90^\circ$ ), toujours appliqué sur le canal  $^{29}\text{Si}$ , suivi d'un nouvelle évolution sous  $\tau$ , vont finalement reconverter cette cohérence MQ en cohérence en phase, observable.[18,32,96]

Dans la suite de ce travail, nous parlerons de séquences HMQC et INADEQUATE filtrées MQ ou de « spin counting ». Pour illustrer leur fonctionnement, nous traiterons l'exemple de la cordiérite, déjà utilisé auparavant.

### III.2.4 HMQC et INADEQUATE filtré Multi Quanta : exemple de la cordiérite

Pour illustrer concrètement l'utilisation du filtrage MultiQuanta, sur les spectres INADEQUATE et HMQC, nous avons choisi un échantillon de cordiérite hexagonale ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) [97], dont nous avons déjà présenté les J-RES Si/Si et Al/Si dans le paragraphe 2.2. Ce choix a surtout été guidé par l'opportunité que nous offre le spectre

silicium qui a la particularité de présenter deux familles de sites tétraédriques distincts par leurs géométries ( $T_1$  et  $T_2$ ) et par leurs chimie ( $Q^4_{(mAl)} - m = 1 \text{ à } 4$ ). Ces sites bien résolus dans le spectre  $^{29}\text{Si}$  [99-103].

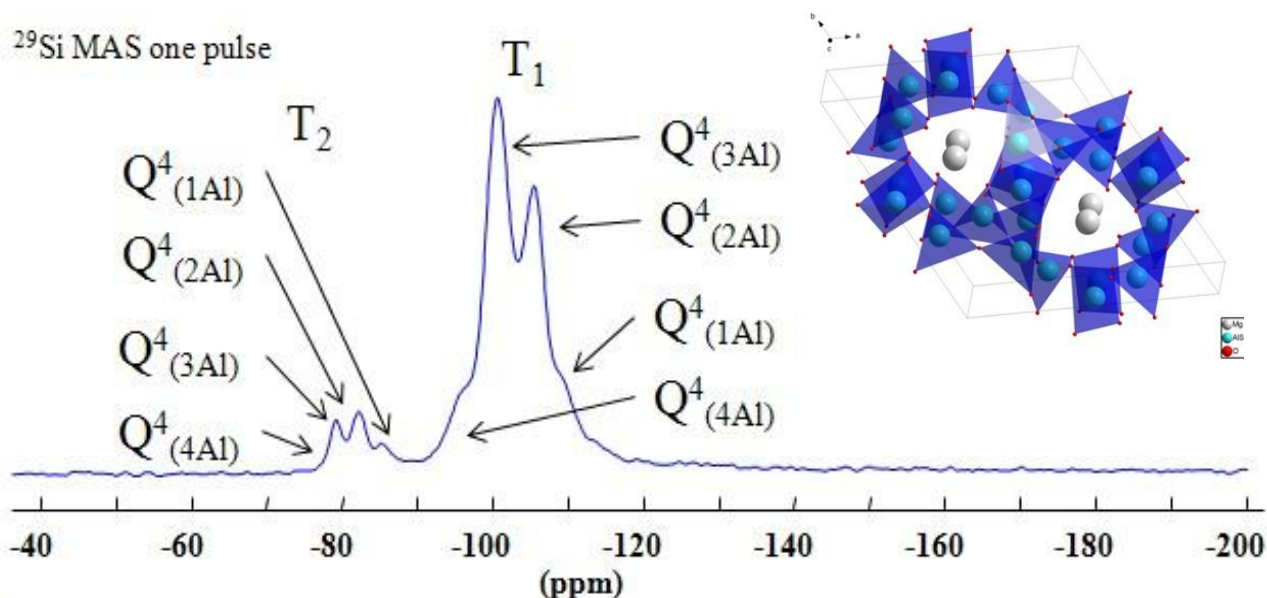


Figure III. 20 Spectre MAS RMN  $^{29}\text{Si}$  de la cordiérite hexagonale ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  : groupe d'espace  $P6/mcc$ ) dont la représentation 3D montre l'existence d'un site  $T_1$ , formant un hexagone composé de six tétraèdres ou « ring », et d'un site  $T_2$  reliant les hexagones empilés parallèlement les uns par rapport aux autres. Dans la maille, composée potentiellement de 9 tétraèdres Al/Si, on doit retrouver 3 sites  $T_1$  et 6 sites  $T_2$ . Les Si seront préférentiellement sur les sites  $T_2$  et les Al sur les sites  $T_1$ . Dans la cordiérite naturelle, les taux d'occupation sont les suivants :  $T_1$  : 0,72 Al/0,29Si et  $T_2$  : 0,30Al/0,70Si [104]. Le calcul du rapport Si/Al dans la maille, montre qu'il est fort probable que des liaisons Al-O-Al existent (1,5 104).

### III.2.4.3. INADEQUATE filtré MQ

Appliquons maintenant, la séquence INADEQUATE refocalisée Figure III. 18 qui permet de sélectionner les cohérences 2Q via le filtre MQ. Toutes les unités de type  $Q^n$  couplées via au moins une liaison chimique et donc un couplage scalaire  $J^2_{(\text{Si-O-Si})}$  donne donc potentiellement du signal 2Q. Inversement les unités qui n'entretiennent aucune liaison Si-O-Si ne donneront aucun signal (Figure III. 21 a). L'application d'un filtrage d'ordre 3 fera disparaître le pic attribuable aux unités  $Q^4_{(3Al)}$ , ne conservant que la signature des unités  $Q^4_{(2Al)}$  et  $Q^4_{(1Al)}$ .

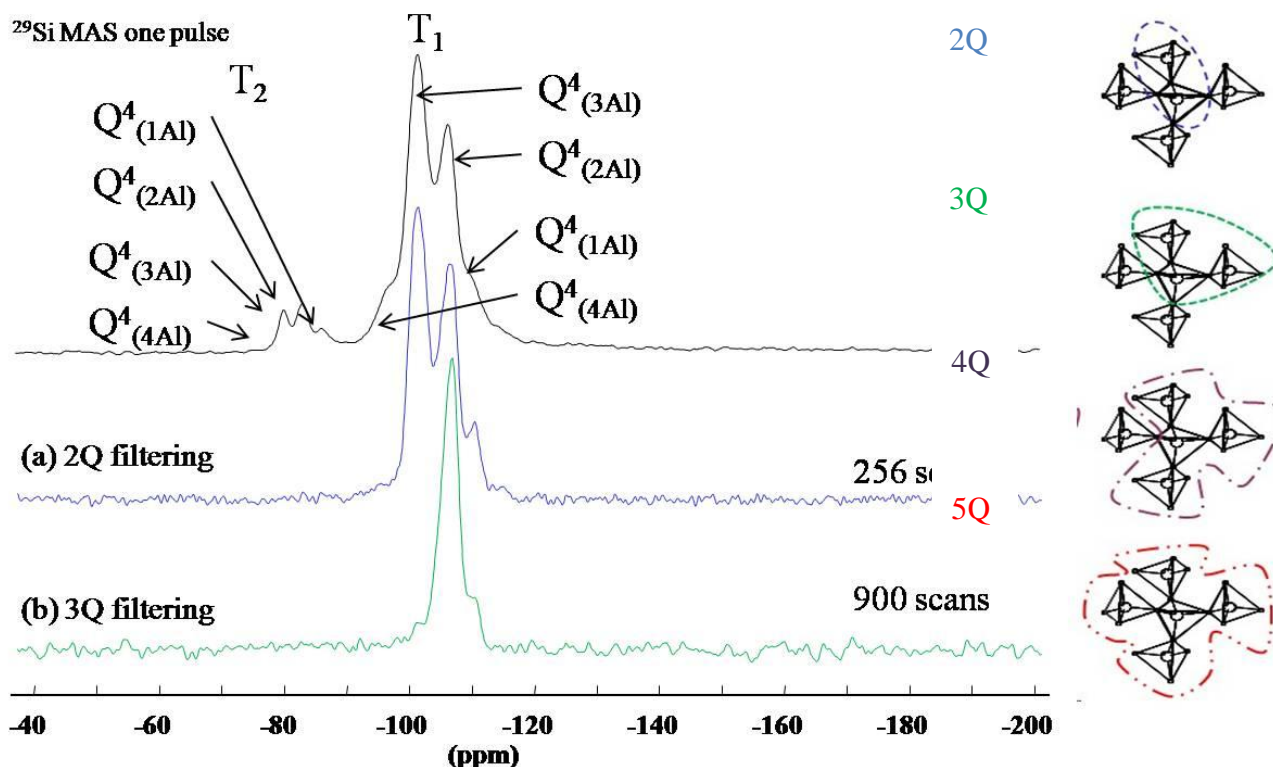


Figure III. 21 Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ , INADEQUATE  $^{29}\text{Si}$  refocalisé filtré 2Q (a) et INADEQUATE  $^{29}\text{Si}$  refocalisé filtré 3Q (b) de la cordiérite. Le nombre de scan est croissant de l'une à l'autre de ces expériences : 32 pour le spectre MAS, 256 scans pour l'INADEQUATE filtré 2Q et 900 scans pour l'INADEQUATE filtré 3Q. A droite on retrouve les unités  $Q^n(n-(p-1)\text{Al})$  avec  $n = 4$  et  $2 < p < p_{\max} = 5$ .

En résumé, un filtre MQ d'ordre «  $p < p_{\max}$  » ( $p_{\max} = n+1$ ) permet de sélectionner toutes les unités  $Q^n(n-(p-1)\text{Al})$  jusqu'aux unités  $Q^n(n-(p_{\max}-1)\text{Al})$ . Dans la pratique, cette sélection via le filtrage MQ, diffère de la séquence originelle par son cyclage (Figure III. 22).

La Figure III. 21 nous laisse également entrevoir certaines limites. En effet, l'unité  $Q^4_{(1\text{Al})}$  du site  $T_2$  qui devrait donner lieu à un signal dans le spectre filtré 4Q, n'est pas visible. Pareillement, le site  $T_1$  pourtant composé des mêmes unités que le site  $T_2$ , est prématurément filtré dès le filtre 2Q. Plusieurs causes peuvent être avancées pour l'expliquer.

Considérons pour nous éclairer l'expression des courbes d'évolution des signaux filtrés Multi Quanta pour les systèmes  $I(I_{(n-m)}S_m)$  avec,  $n = 4$ ,  $0 \leq m \leq 4$  et  $n+m = 4$  (Système correspondant aux unités  $Q^n_{(m\text{Al})}$  étudié). Ces courbes, que l'on appelle encore courbes de "build-up", sont exprimées ici en utilisant le formalisme des produits d'opérateurs [18,32] et en ne considérant que les hamiltoniens isotropes de déplacement chimique et de couplage J, les seuls restants à cette étape. On négligera aussi les effets de relaxation.

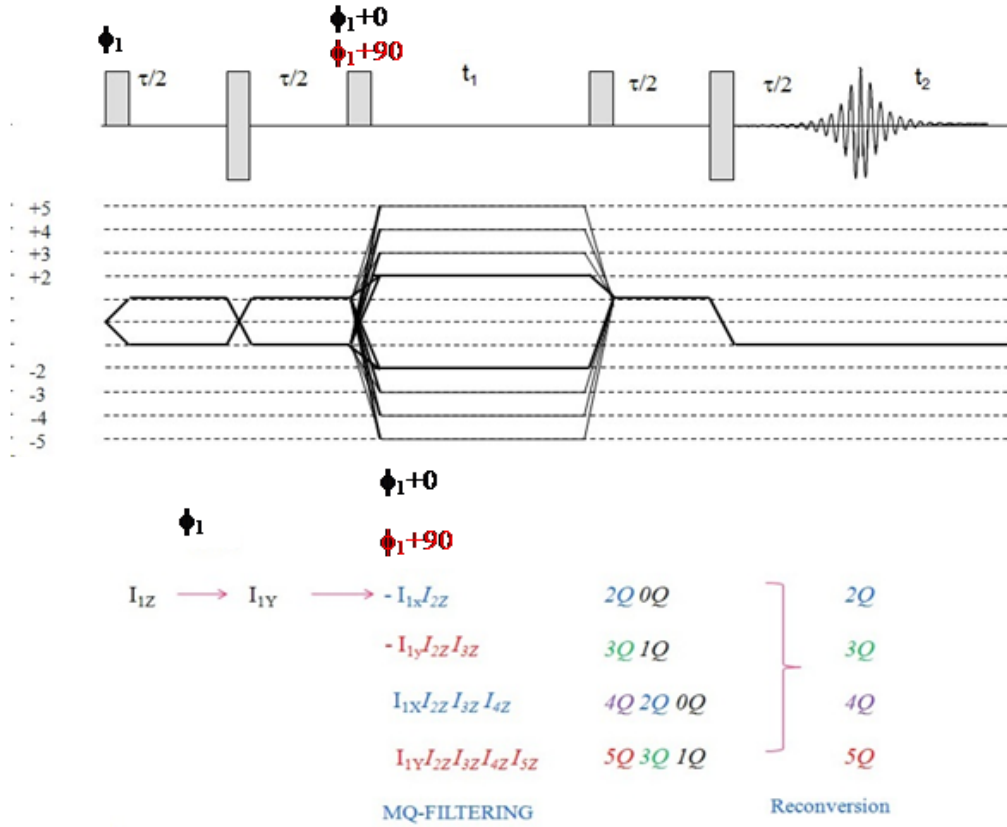


Figure III. 22. Description théorique de la séquence INADEQUATE refocalisée filtrée Multi-Quanta avec  $p$  l'ordre des cohérences. La forme de cette séquence est identique à celle présentée dans le paragraphe 2.4. Seul le cyclage de phase diffère. Son but étant de sélectionner des ordres de cohérence différent, soit un  $\Delta p$  différent de  $\pm 2, 3, 4$  ou  $5$  (à  $\pm nN$ ,  $n=1, 2, 3, \dots$  et  $N=4, 6, 8, 10$  pour les cohérences  $2Q, 3Q, 4Q$  et  $5Q$  respectivement), les phases  $\phi$  ( $\phi=2\pi/N$ ) des trois premiers pulses seront donc différentes selon la cohérence à sélectionner :  $\{0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ\}$  pour les cohérences  $2Q$ ,  $\{0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ\}$  pour les cohérences  $3Q$ ,  $\{0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ, 180^\circ, 225^\circ, 270^\circ, 315^\circ\}$  pour les cohérences  $4Q$  et  $\{0^\circ, 36^\circ, 72^\circ, 108^\circ, 144^\circ, 180^\circ, 216^\circ, 252^\circ, 288^\circ, 324^\circ\}$  pour les cohérences  $5Q$ . Pour sélectionner l'ordre de cohérence souhaité, il faut ensuite décaler la phase du second pulse  $\pi/2$  de  $90^\circ$  par rapport à la phase  $\phi_1$  du premier pulse.

Pour un système  $I(I_1S_3)$  :

$$I_{2Q}(\tau, J) = \sin^2(\pi J \tau)$$

Pour un système  $I(I_2S_2)$  :

$$I_{2Q}(\tau, J) = -\frac{\sqrt{2}}{4} + \frac{\sqrt{2}}{4} \cos(4\pi J \tau) = 2\sqrt{2} \cos^4(\pi J \tau) - 2\sqrt{2} \cos^2(\pi J \tau)$$

$$I_{2Q}(\tau, J) = 2\sqrt{2} \sin^2(\pi J \tau) \cos^2(\pi J \tau)$$

$$I_{3Q}(\tau, J) = -\frac{1}{2} \sin^4(\pi J \tau)$$

Pour un système  $I(I_3S_1)$  :

$$I_{2Q}(\tau, J) = \frac{13}{32} \cos(6\pi J \tau) + \frac{9}{16} \cos(4\pi J \tau) + \frac{3}{32} \cos(2\pi J \tau) - \frac{17}{16}$$

$$I_{2Q}(\tau, J) = 13 \cos^2(\pi J\tau) - 15 \cos^4(\pi J\tau) + 3 \cos^2(\pi J\tau) - 1$$

$$I_{3Q}(\tau, J) = -\frac{3\sqrt{2}}{32} \cos(6\pi J\tau) + \frac{3\sqrt{2}}{16} \cos(4\pi J\tau) + \frac{3\sqrt{2}}{32} \cos(2\pi J\tau) - \frac{3\sqrt{2}}{16}$$

$$I_{3Q}(\tau, J) = -3\sqrt{2} \sin^4(\pi J\tau) \cos^2(\pi J\tau)$$

$$I_{4Q}(\tau, J) = \frac{1}{64} \cos(6\pi J\tau) + \frac{3}{32} \cos(4\pi J\tau) + \frac{15}{64} \cos(2\pi J\tau) - \frac{5}{32}$$

$$I_{4Q}(\tau, J) = \frac{1}{2} [\cos^6(\pi J\tau) - 3 \cos^4(\pi J\tau) + 3 \cos^2(\pi J\tau) - 1]$$

$$I_{4Q}(\tau, J) = -\frac{1}{2} \sin^6(\pi J\tau)$$

Pour un système I(I<sub>4</sub>S<sub>0</sub>) :

$$I_{2Q}(\tau, J) = -\frac{3\sqrt{2}}{8} \cos(8\pi J\tau) - \frac{1\sqrt{2}}{2} \cos(6\pi J\tau) + \frac{3\sqrt{2}}{2} \cos(4\pi J\tau) + \frac{1\sqrt{2}}{2} \cos(2\pi J\tau) - \frac{15\sqrt{2}}{8}$$

$$I_{2Q}(\tau, J) = -48\sqrt{2} \cos^8(\pi J\tau) - 80\sqrt{2} \cos^6(\pi J\tau) - 48\sqrt{2} \cos^4(\pi J\tau) - 16\sqrt{2} \cos^2(\pi J\tau)$$

$$I_{3Q}(\tau, J) = \frac{53}{256} \cos(8\pi J\tau) - \frac{5}{32} \cos(6\pi J\tau) + \frac{13}{64} \cos(4\pi J\tau) - \frac{35}{32} \cos(2\pi J\tau) - \frac{319}{256}$$

$$I_{3Q}(\tau, J) = -\frac{53}{2} \cos^8(\pi J\tau) - 58 \cos^6(\pi J\tau) + 39 \cos^4(\pi J\tau) - 10 \cos^2(\pi J\tau) + \frac{5}{2}$$

$$I_{4Q}(\tau, J) = -\frac{1}{32} \cos(8\pi J\tau) + \frac{1\sqrt{2}}{8} \cos(6\pi J\tau) + \frac{1\sqrt{2}}{8} \cos(4\pi J\tau) - \frac{1\sqrt{2}}{8} \cos(2\pi J\tau) - \frac{5\sqrt{2}}{32}$$

$$I_{4Q}(\tau, J) = -4\sqrt{2} \cos^2(\pi J\tau) \sin^6(\pi J\tau)$$

$$I_{5Q}(\tau, J) = -\frac{1}{256} \cos(8\pi J\tau) - \frac{1}{32} \cos(6\pi J\tau) + \frac{7}{64} \cos(4\pi J\tau) - \frac{7}{32} \cos(2\pi J\tau) - \frac{35}{256}$$

$$I_{3Q}(\tau, J) = \frac{1}{2} \sin^8(\pi J\tau)$$

Attardons-nous maintenant sur les équations du système I(I<sub>3</sub>S<sub>1</sub>), correspondant entre autres aux unités Q<sup>4</sup><sub>(1Al)</sub> qui disparaissent prématurément avec le filtrage. Nous avons représenté graphiquement leurs build-up dans les Figure III. 23, 24 et 25.

La première information qui nous est donnée ici concerne le temps de relaxation transversal T<sub>2</sub>. Il apparaît sur cette représentation que le T<sub>2</sub> diminue fortement l'efficacité du transfert. Pour l'unité Q<sup>4</sup><sub>(1Al)</sub> du site considéré, le T<sub>2</sub> est encore plus faible (~15 ms). Il est alors facile de comprendre pourquoi il est de plus en plus difficile de détecter un signal pour des signaux filtrés mQ quand m s'accroît (3, 4...) (Figure III. 23 a). Un temps de relaxation transversale T<sub>2</sub> trop court est donc fortement pénalisant lors de ce type d'étude.

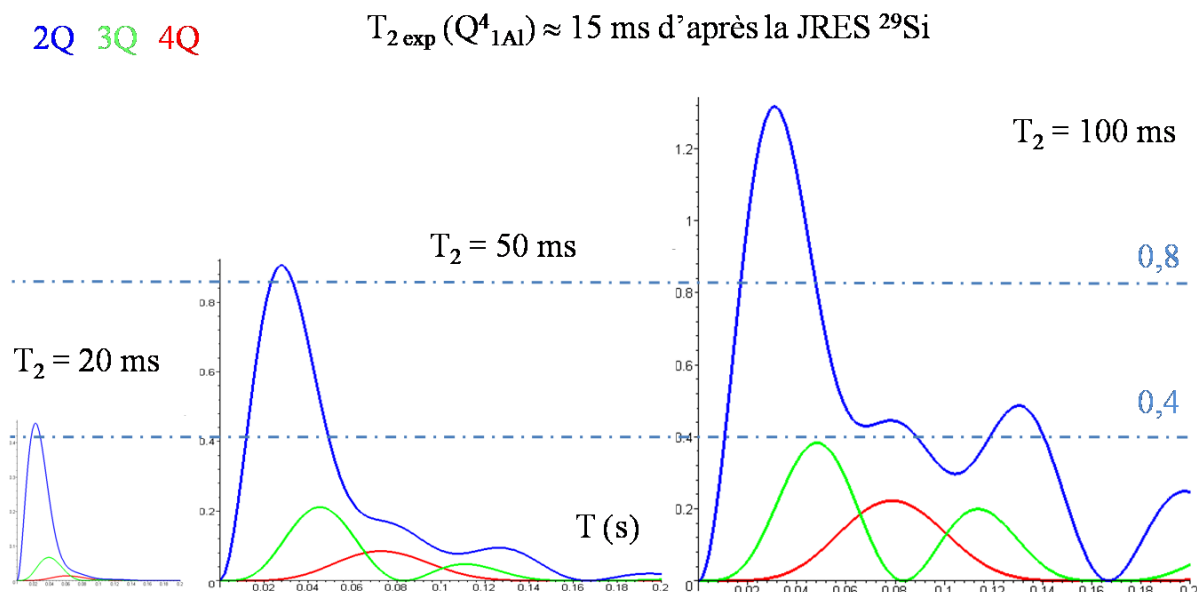


Figure III. 23 Build up théorique des signaux 2Q (bleu), 3Q (vert), et 4Q (rouge) d'un site  $I(I_3S_1)$  équivalent au site  $Q^4_{(1Al)}$  dans les aluminosilicates. Ils sont donnés pour trois temps de relaxation transverse  $T_2$  différents : 10 ms (a), 50 ms (b) et 100 ms (c). La valeur expérimentale extraite de la JRES pour le site  $Q^4_{(1Al)}$  est d'environ 15 ms.

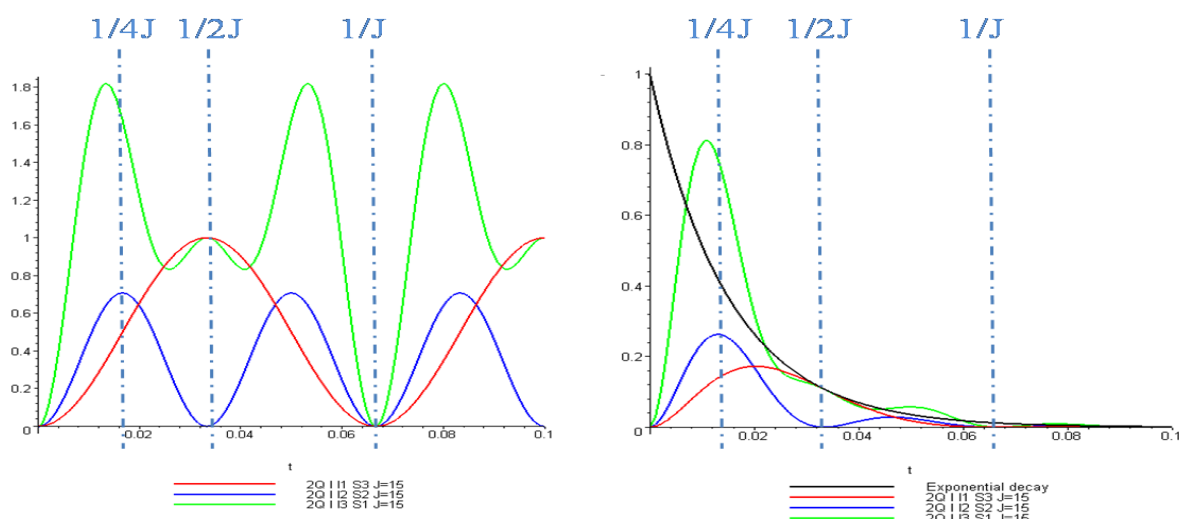


Figure III. 24 Build up théoriques et normés des signaux 2Q des unités  $I(I_3S_1)$  en bleu,  $I(I_2S_2)$  en vert et  $I(I_1S_3)$  en rouge pour une valeur de couplage scalaire  $J = 15\text{ Hz}$ .

La Figure III. 23, nous montre également que les cohérences 2Q, 3Q et 4Q n'ont pas la même évolution en fonction du temps. On peut remarquer que leur maximum d'intensité est alors atteint pour un temps  $t$  croissant avec l'ordre de la cohérence. En l'occurrence, ce temps correspond au temps  $\tau$  de conversion ou de reconversion que l'on doit donc régler, au cas par cas, pour optimiser le transfert. Comme on peut le voir sur la Figure III. 24 le maximum des cohérences dépend également du type unité. On peut voir ici que les cohérences 2Q des unités  $I(I_3S_1)$ ,  $I(I_2S_2)$  et  $I(I_1S_3)$ , n'atteignent pas leur maximum pour la même valeur de  $\tau$ .



Il est donc impossible d'envisager d'avoir un signal identique pour chaque unité pour une valeur de  $\tau$  donnée. Mais cela explique surtout pourquoi certaines unités seront plus ou moins bien filtrées.

Un troisième paramètre peut également jouer sur l'efficacité du transfert des cohérences MQ. Si l'on trace cette fois, l'évolution de la cohérence 2Q de la même unité, en fonction de la valeur du couplage scalaire J (Figure III. 25) on s'aperçoit également que l'intensité du signal décroît fortement avec la diminution de la valeur du couplage.

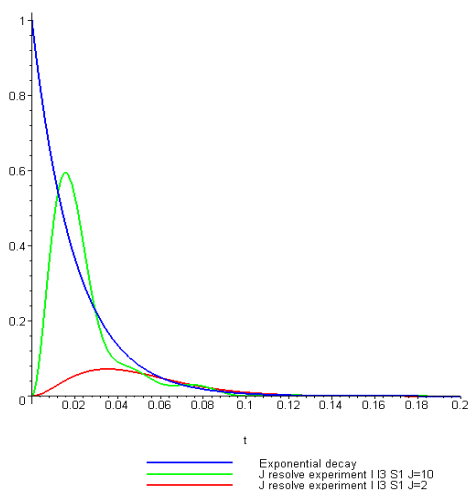


Figure III. 25 Build up théoriques des signaux 2Q (bleu) d'un site  $I(I_3S_1)$  équivalent au site  $Q^4_{(1Al)}$  pour des valeurs de couplage scalaire J différent : 2 Hz en rouge, 10 Hz en vert.

#### III.2.4.4. HMQC filtré MQ

Implémentons maintenant le filtrage MQ sur la séquence HMQC de la Figure III. 19 que l'on appliquera sur le même échantillon de cordiérite. Dans le principe, l'application du filtrage MQ est identique à ce que nous avons écrit pour l'INADEQUATE.

Le but est de sélectionner successivement les unités  $I(I_{(n-m)}S_m)$  (avec  $I = Al, S = Si$ ). Cette fois-ci, nous utiliserons par contre le couplage scalaire hétéronucléaire  $J^2(Si-O-Al)$  en lieu et place du couplage scalaire homonucléaire  $J^2(Si-O-Si)$ . Les cohérences 2Q sélectionneront donc tous les aluminiums connectés à au moins 1 silicium, les cohérences 3Q sélectionneront les aluminiums connectés à au moins 2 siliciums, etc....

Comme pour la séquence INADEQUATE, le filtrage des cohérences MQ est possible on ajustant le cyclage de phase, en l'occurrence les deux impulsions de la dimension indirect ( $^{29}Si$ ) que l'on décale l'un de l'autre de  $90^\circ$  en fonction de l'ordre que l'on souhaite sélectionner. Dans la pratique, l'acquisition du signal de cette séquence est différente de la séquence originelle ou de ce que l'on a pu appliquer lors de l'INADEQUATE. Nous appliquons en effet un système d'encodage des cohérences Multi Quanta [105], qui nous

permettra d'obtenir en une seule fois l'ensemble des spectres filtrés MQ. Il n'est alors plus nécessaire de les réaliser un à un expérimentalement, Figure III. 26.

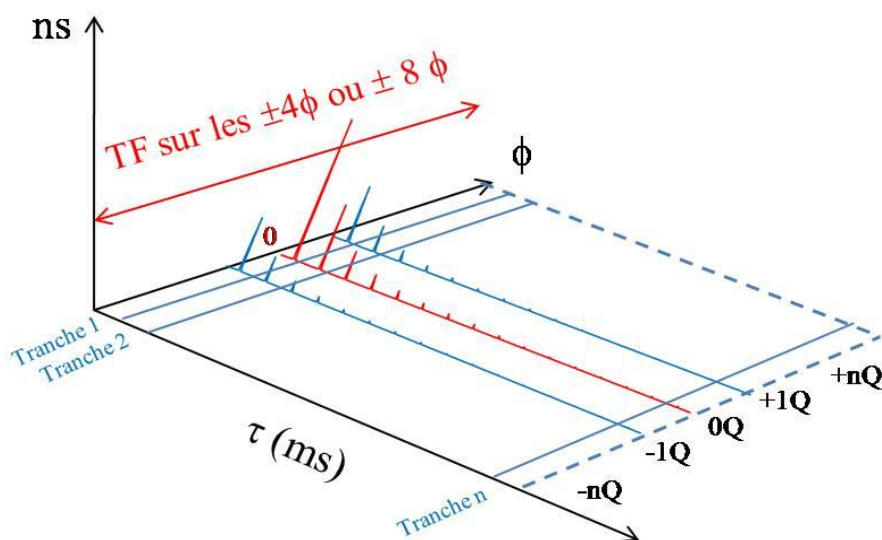


Figure III. 26. L'encodage des cohérences MQ consiste tout d'abord à acquérir les  $ns$  FID pour chaque phase du cyclage, soit les cohérences de  $-4$  à  $+4$  ou de  $-8$  à  $+8$  selon le cyclage en  $\pi/8$  ou  $\pi/16$ . On les enregistre ensuite dans des buffers séparés. La tranche 1, pour un  $n\tau$  donné, est acquise. On recommence alors l'étape précédente pour acquérir une nouvelle tranche, mais avec un temps  $\tau$  supérieur. Une fois toutes les tranches acquises, on applique une transformée de Fourier (TF) sur la phase pour replier les cohérences positives et négatives dans une seule tranche.

La même méthode aurait pu être appliquée dans le cas de l'INADEQUATE filtré MQ. Cependant, les contraintes expérimentales associées au silicium et en particulier le  $T_1$  ( $^{29}\text{Si}$ ) l'empêchent. En effet, ce dernier est beaucoup trop grand pour l'envisager (de 100 à 1000 s selon l'échantillon).

Comme on l'a vu pour dans les build-up de la Figure III. 23, les cohérences 2Q, 3Q, 4Q, 5Q, (etc...) ont des intensités maximum en des instants différents. Pour avoir leur signal, il est alors nécessaire d'enregistrer leur build up, ce que l'on fait avec l'encodage des cohérences Multi Quanta. Faire une expérience de ce type, nécessiterait alors des jours pour avoir un bon rapport signal sur bruit pour toutes les autres tranches (3Q, 4Q, etc..). Le temps de recyclage très court, que l'on peut utiliser dans la dimension directe  $^{27}\text{Al}$  permet alors de palier à ce problème d'efficacité en accumulant un très grand nombre de spectres.

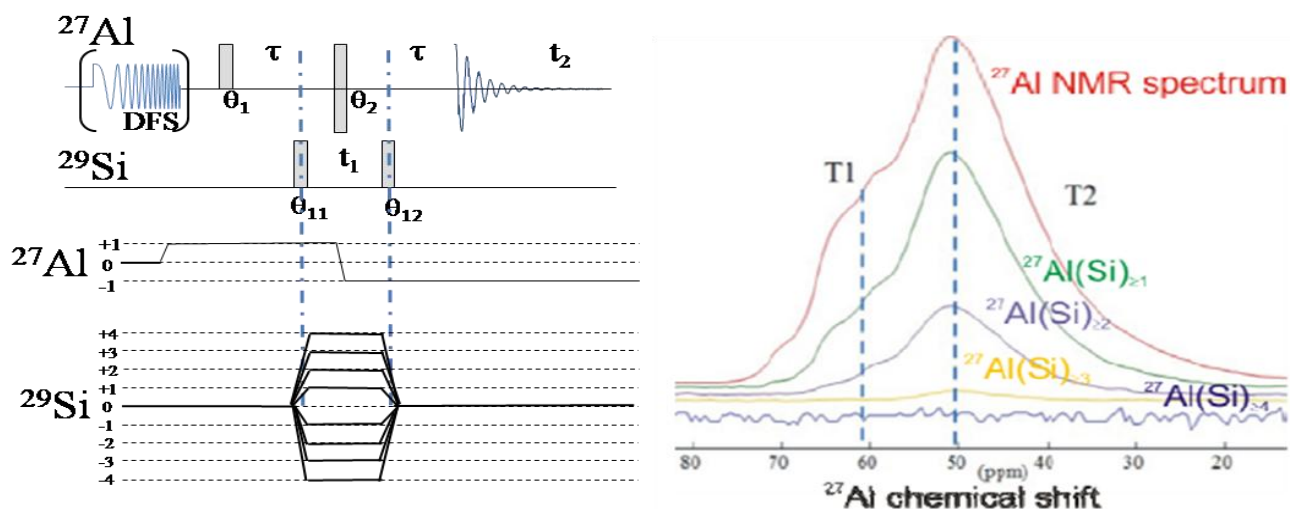
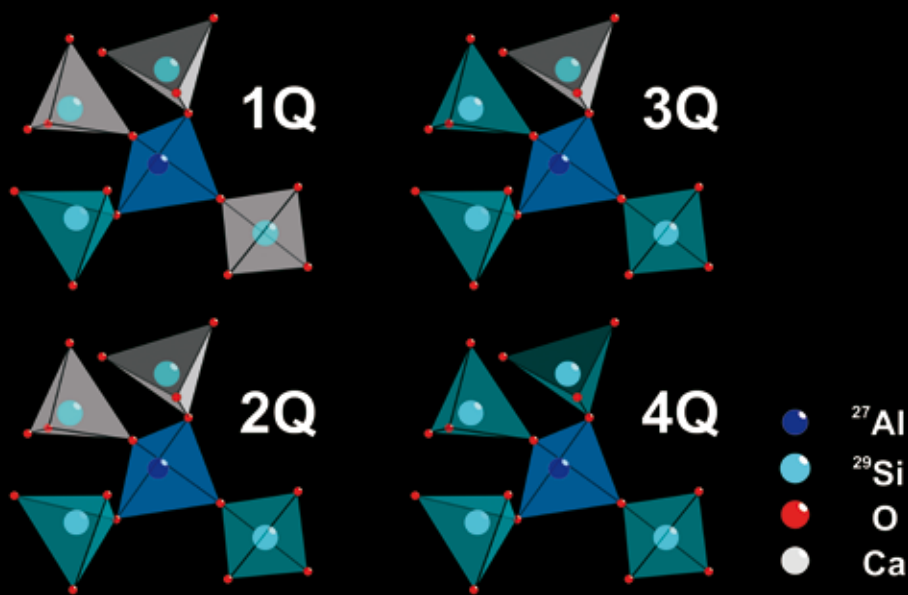
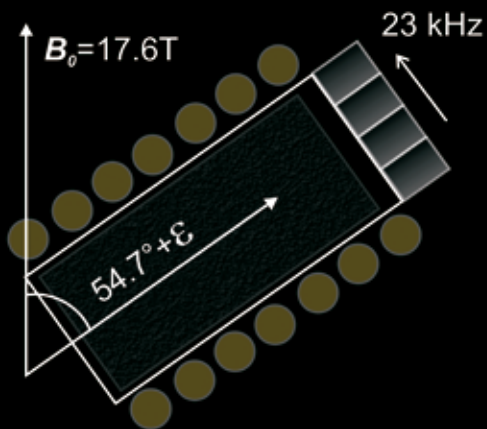
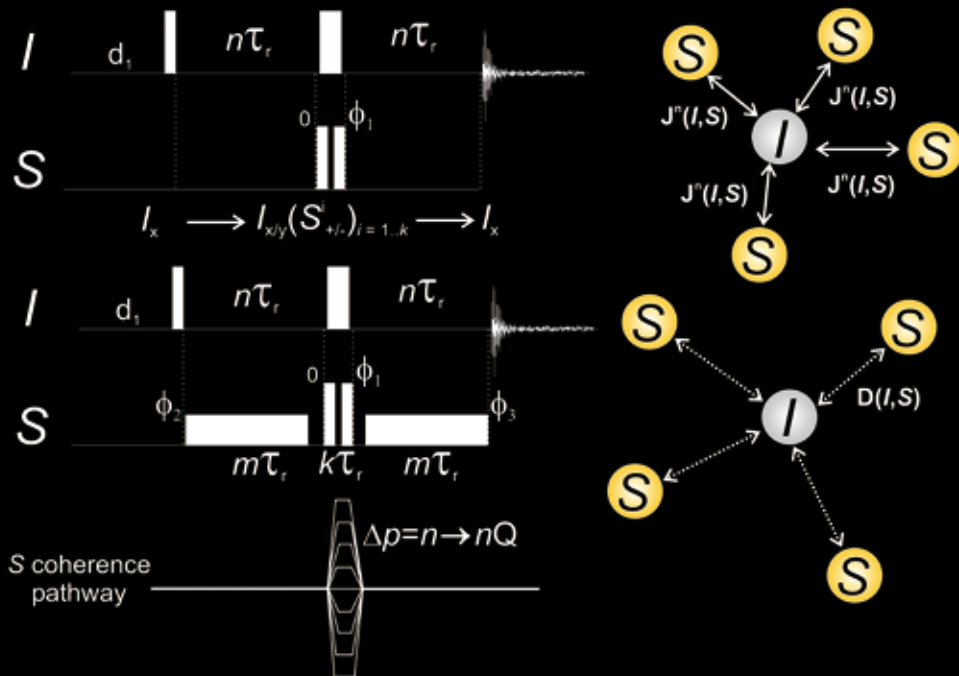
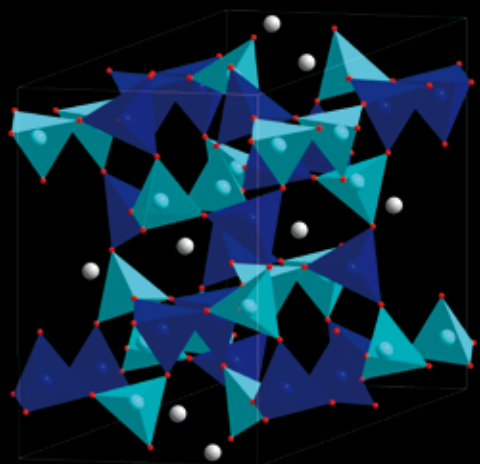


Figure III. 27 Description théorique de la séquence HMQC filtrée Multi-Quanta avec p l'ordre des cohérences. La forme de cette séquence est identique à celle présentée dans le paragraphe 2.5. Seul le cyclage de phase diffère. En l'occurrence la phase  $\phi_{22}$  est décalée de  $90^\circ$  par rapport  $\phi_{11}$ . Les pulses sont cyclé sur  $\pi/8$ .

### III.2.5 HMQC et INADEQUATE filtré MQ : Contribution méthodologique

Article **M.Deschamps, F.Fayon, J.Hiet, G.Ferru, M.Derieppe, N.Pellerin, D.Massiot**  
 "Spin-counting NMR experiments for the spectral editing of structural motifs in solids"  
*Phys. Chem. Chem. Phys* 10 1298-1303 2008

Article **J.Hiet, M.Deschamps, N.Pellerin, F.Fayon, D.Massiot**, "Probing chemical disorder  
 in glasses using silicon-29 NMR spectral editing", *Phys. Chem. Chem. Phys*, 11 6935–6940  
 2009



# Spin-counting NMR experiments for the spectral editing of structural motifs in solids†‡§

Michaël Deschamps,\* Franck Fayon, Julien Hiet, Geoffroy Ferru, Marc Derieppe, Nadia Pellerin and Dominique Massiot

Received 23rd October 2007, Accepted 5th December 2007

First published as an Advance Article on the web 2nd January 2008

DOI: 10.1039/b716319c

Scalar couplings, recoupled or full dipolar interactions can be used to characterize multinuclear structural molecular motifs in solids, by counting the neighbouring spins in solid-state NMR, opening new ways for the differentiation of overlapping spectral responses which is a limiting factor in many high resolution experiments carried out on disordered systems.

## Introduction

High resolution solid state NMR methods mostly aim at obtaining the best resolution for the different spectral signatures associated to the different environments for the observed nucleus in the material under study. The major difficulty faced in the study of complex or disordered materials lies in the frequent overlap of the different spectral contributions of each species and/or environments leading to unresolved NMR spectra.

Multiple quantum experiments, addressing groups of similar atoms (homonuclear experiments) or different atoms (heteronuclear experiments) are known to provide detailed insights into the topology of the spin system.<sup>1</sup> For solid state materials, this approach can be carried out using the non-vanishing scalar coupling ( $J$ ) or the dipolar interaction ( $D$ ) reintroduced under magic angle spinning (MAS) or in static samples in order to characterize the chemical bonds or the spatial proximities, respectively. Structural molecular motifs involving one, two or three chemically bonded phosphate units<sup>2</sup> or carbon atoms with different multiplicities<sup>3</sup> can be specifically edited. Moreover, the double quantum spectra of disordered molecular materials may also probe the local ordering masked under a global disorder.<sup>4,5</sup>

By introducing a spin-counting approach, similar to what was previously developed for the strongly dipolar-coupled proton networks,<sup>6</sup> we have been able to shed a new light on the comprehension of disordered or complex inorganic systems. In heteronuclear systems, we show that it is both easy and efficient to implement a phase encoding step<sup>7</sup> into an heteronuclear multiple quantum correlation experiment

(HMQC) to directly count the number of chemically bonded (using the scalar coupling) or spatially close (using the spin-spin dipolar interaction) neighbours. This approach remains very general and has been demonstrated on several types of heteronuclear spin pairs: <sup>27</sup>Al, <sup>31</sup>P in crystalline berlinite AlPO<sub>4</sub> and <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si in a crystalline anorthite sample CaSi<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, and in a glass of anorthite composition, both fully <sup>29</sup>Si-enriched.

## Experiment

The build-up of multiple quantum coherences in an  $I$ - $S$  HMQC<sup>5</sup> experiment requires: first, a coupling mechanism between a spin  $I$  and one or several spins  $S_i$ —the indirectly observed spins—and second, an evolution times long enough to allow both the generation of multiple quantum terms (on  $S$ ) and their reconverting into the observed single quantum signal (of  $I$ ). The  $S$  counting step is performed by phase-shifting one of the two 90° pulses on  $S$  in the HMQC sequence, and the information on the coherence pathways of  $S$  is retrieved using a Fourier transform of the series of phase modulated  $I$  spectra against the phase-modulated 90° pulse's phase.

The main requirement concerns the ability to refocus a coherent evolution with a lifetime long enough to express the scalar ( $J$ ) or dipolar ( $D$ ) couplings. For solid state materials, coherence lifetimes are always significantly shorter than spin-lattice relaxation times; however they are also most often significantly longer than what could be inferred from the line widths alone, which are often dominated by several broadening mechanisms (distribution of chemical shift, residual dipolar interaction, 2nd order quadrupolar or higher order broadenings...). Consequently, in many solids, the scalar couplings are often completely masked by heterogeneous and homogeneous broadening mechanisms. The non-refocusable linewidth measured with a Hahn-echo experiment (characterized by  $T_2'$ ) strongly depends upon the experimental conditions such as proton decoupling<sup>8</sup> or exact magic angle setting<sup>9</sup> for  $I = 1/2$  nuclei and can be significantly improved by slightly off-angle magic angle spinning in the case of quadrupolar nuclei.<sup>10</sup> In the AlPO<sub>4</sub> sample, the <sup>27</sup>Al echo coherence lifetime ( $T_2'$ , measured with a Hahn-echo experiment) was increased from 11 ms (while spinning at the best

CRMHT- CNRS UPR4212 and Université d'Orléans, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France. E-mail: deschamps@cnrs-orleans.fr

† Al-Si experiments were performed in 4 mm rotors spinning at 14 kHz, Al-P experiments were carried out in 3.2 mm rotors spinning at 20 kHz. All experiments were conducted at 17.6 T (750 MHz <sup>1</sup>H Larmor frequency) on a Bruker Avance NMR spectrometer.

‡ The HTML version of this article has been enhanced with colour images.

§ Electronic supplementary information (ESI) available: Build-up functions derived for a single  $I$  spin neighbouring up to four  $S$  spins ( $IS_n$  system with  $n = 1$  to 4). See DOI: 10.1039/b716319c

possible magic angle setting) to 20 ms by spinning the sample  $0.12^\circ$  away from the magic angle. The optimum was found by optimizing the angle between the rotor's spinning axis and the magnetic field while monitoring the  $^{27}\text{Al}$  signal after a synchronized echo sequence ( $90^\circ - n\tau_r - 180^\circ - n\tau_r$ ). A similar effect was observed with the crystalline anorthite sample where  $T_2 = 27.4$  ms while spinning at the magic angle is increased to  $T_2 = 63.2$  ms when the magic angle is slightly off. In ordered or disordered samples, coherence lifetimes ( $T_2$ ) from 10 to 100 ms and over can be achieved both for spin-1/2 and quadrupolar spins, thus allowing for the expression of small but significant interactions, such as scalar couplings of less than 10 Hz.

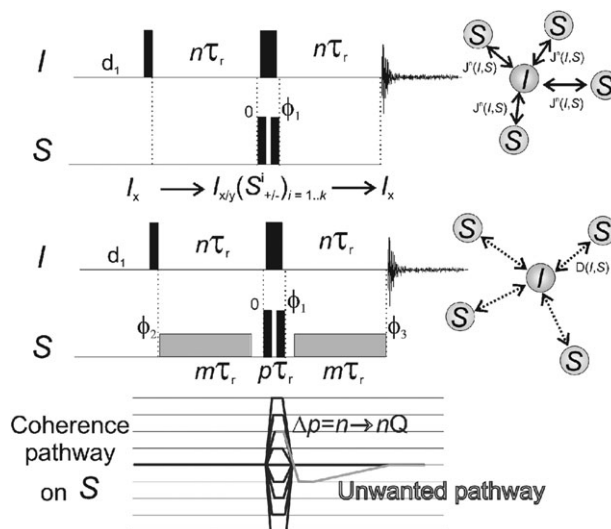
Our experiment is derived from the HMQC experiment<sup>11</sup> with the addition of a multiple quantum phase encoding step.<sup>7</sup> Originally described for liquid-state experiments, it transposes very nicely to solid-state MAS samples involving pairs of dipolar or quadrupolar nuclei coupled by a scalar coupling,<sup>12,13</sup> by second order quadrupolar/dipolar cross terms,<sup>14,15</sup> or by a reintroduced dipolar interaction.<sup>16,17</sup> To avoid reintroducing unnecessary interactions, the dipolar interaction was recoupled using a rotary resonance recoupling (RRR) sequence using CW pulses applied on the spin-1/2 at the  $\omega_1 = 2\omega_r$  recoupling condition.<sup>17</sup>

Adapting the liquid HMQC experiment only requires synchronization of the whole pulse sequence with the MAS and selective excitation of the central transition of the quadrupolar nuclei.<sup>18</sup> The solid-state HMQC experiment can be used in multi-level ( $^1\text{H}$ - $^{14}\text{N}$ ) or multi-spin systems to select coherence orders higher than one for the indirect nucleus: single-spin double quantum coherence for  $^{14}\text{N}$ ,<sup>14-16</sup> homonuclear multi-spin double or triple quantum coherences in the case of  $^{207}\text{Pb}$  spectral editing HMQC experiments selecting doublets, triplets or quadruplets of  $^{19}\text{F}$  coupled to 1, 2 or 3  $^{207}\text{Pb}$  nuclei,<sup>19</sup> for example. The usual HMQC experiment selects a family of coherence pathways by cycling the phases of the  $90^\circ$  conversion pulses on the indirect channel (Fig. 1) using the classical coherence selection methods. It is thus straightforward to acquire the free induction decays (FID) for each step of the phase cycle in different buffers and to sort by numbers the different coherence orders existing between the two  $90^\circ$  pulses by applying a Fourier transform against the phase, like in the original proton spin counting experiment<sup>7</sup> or in the PASS<sup>20,21</sup> experiments.

Sixteen different  $\phi_1$  phases are used (Fig. 1), separated by  $\pi/8$  phase increments, and stored in sixteen buffers. The Fourier transform is performed using the Bruker software, providing sixteen  $I$  spectra corresponding to sixteen modulo 8 coherence orders for the  $S$  spins, ranging from  $-7$  to  $+8$ . The spectra corresponding to coherence orders with opposite signs are added together, as they correspond to the same spin counting information, using built-in functions in dmfit.<sup>22</sup> The phase encoding is made in a constant time manner and allows a perfect segregation of the coherence pathways, which is similar to the selection of the coherence pathways performed in a usual phase cycled experiment (Fig. 1).

## Theory and discussion

The driving mechanism for the build-up of the multiple quantum coherence can be either the isotropic scalar coupling



**Fig. 1** Spin counting HMQC pulse sequences, using a  $J$ -mediated transfer (up) or the recoupled dipolar interaction (center). The transfer delays are multiple of the rotor period, the pulse phase  $\phi_1$  is cycled using  $\pi/8$  phase increments and the corresponding FIDs are stored in separate buffers. The pulse phases  $\phi_2$  and  $\phi_3$  are cycled independently, using  $\pi/2$  or  $\pi$  phase increments. In the lower part of the figure, the coherence pathways on the  $S$  spin system part are represented, highlighting one of the unwanted pathways which are suppressed by the  $\phi_2$  and  $\phi_3$  phase cycling.

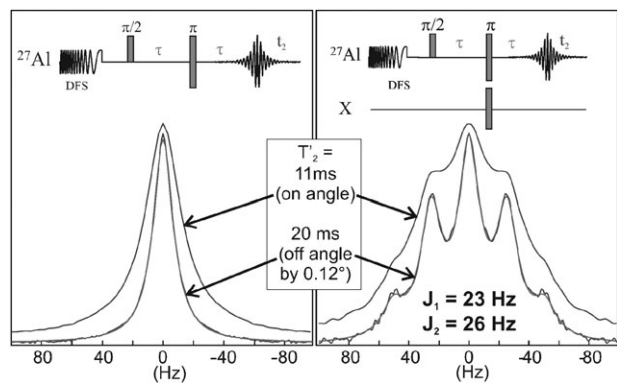
( $J$ ), or the natural or recoupled dipolar interactions ( $D$ ). In all cases, we have observed that the higher the coherence order, the slower the corresponding build-up. The maximum coherence order on  $S$  will, of course, be limited, first, by the number of coupled neighbouring nuclei and, second, by the ratio between the  $IS$  coupling interaction and the decoherence rate of the  $I$  spin under the actual experimental conditions. While the isotropic scalar coupling is always active, a recoupling scheme is necessary to reintroduce the  $IS$  dipolar interaction (RRR in our case, see ref. 17) in a MAS experiment.

Analytical formulae describing the build-up functions for each coherence pathway of the HMQC experiment were determined from standard product operator algebra for a liquid-like  $J$ -coupling Hamiltonian in the weak coupling approximation. These build-up functions derived for a single  $I$  spin neighbouring up to four  $S$  spins ( $IS_n$  system with  $n = 1$  to 4) are given as ESI.† The fit procedure was performed with MAPLE<sup>©</sup> where 5 sets (for the 0, 1, 2, 3, 4Q datasets) of residues were generated and minimized using the inbuilt least-squares problem solver. Similar results were obtained by numerical simulations with the SIMPSON simulation package.<sup>23,24</sup>

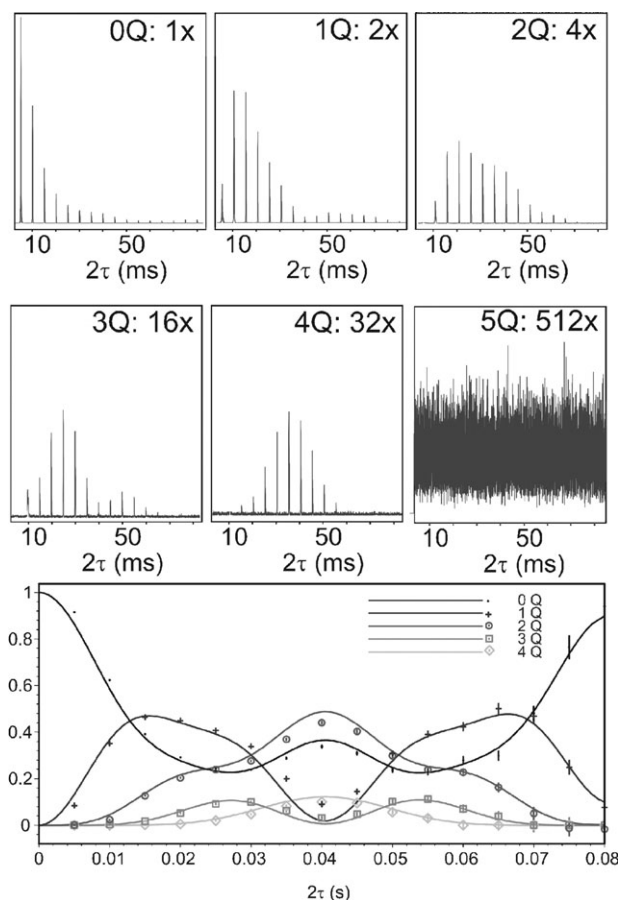
In the following, we describe each pathway for the  $S$  spin by its maximum coherence order, from 0Q to 8Q, remembering that coherences with opposite signs have been aliased ( $nQ$  corresponds to the aliasing of  $+nQ$  and  $-nQ$ ). We must emphasize at this stage that the 0Q term both contains non converted  $I_x$  magnetization and  $I_x/yS_{0Q}$  terms (such as  $I_xS^1 + S^2_-$ ). The spin-counting HMQC experiment separates the different coherence pathways, each  $nQ$  spectrum is free from any contribution from  $IS_{m < n}$  systems, however, they do contain contributions from the  $IS_{m \geq n}$  systems.

The  $\text{AlPO}_4$  berlinite structure contains one single Al [ $\text{Al}(\text{OP})_4$ ] site, one single P site, and two inequivalent O sites. This constitutes a favorable model system for heteronuclear spin counting experiments. Scalar couplings  ${}^2J({}^{27}\text{Al}{}^{31}\text{P}) \approx 25$  Hz and a  ${}^{27}\text{Al}$  coherence lifetime  $T_2 = 20$  ms while spinning slightly off the magic angle lead to a well-resolved  ${}^{27}\text{Al}$  quintuplet in a  ${}^{27}\text{Al}$ - ${}^{31}\text{P}$   $J$ -resolved experiment (Fig. 2). It is not surprising then, that one can easily perform the  $J$ -mediated spin-counting  ${}^{27}\text{Al}$ - ${}^{31}\text{P}$  HMQC experiment (Fig. 3). It must be emphasized that off magic angle spinning also reintroduces  ${}^{27}\text{Al}$ - ${}^{31}\text{P}$  dipolar coupling (plus the anisotropic part of the scalar coupling if any) scaled by  $P_2(\cos[\theta])$  which will participate in the generation of multiple quantum coherences. In our experimental conditions, the size of this contribution is estimated to be smaller than 2 Hz. Residual chemical shift anisotropy (CSA) will be very weak for the samples mentioned here and will have no effect on the coherence transfer. Similarly, residual homonuclear dipolar interactions are negligible, due to the long  ${}^{31}\text{P}$ - ${}^{31}\text{P}$ ,  ${}^{27}\text{Al}$ - ${}^{27}\text{Al}$  or  ${}^{29}\text{Si}$ - ${}^{29}\text{Si}$  distances in our samples. Moreover, the RRR scheme does not recouple homonuclear dipolar interactions.

The  ${}^{27}\text{Al}$  central transition spectrum consists of a single line (only one aluminium site in the crystal structure) with a line shape characteristic of second-order quadrupolar broadening. Several values have been used for  $2\tau = 2n\tau_r$  ( $\tau_r$  being the rotor period), between 5 and 80 ms, and peaks are observed in the 0, 1, 2, 3 and 4Q rows. No signal is observed in the higher order rows (5Q and over), as expected, because each  ${}^{27}\text{Al}$  is linked and coupled to only four equivalent phosphate ( $\text{O}^{31}\text{PO}_3$ ) units. Fig. 3 shows both the series of  $n$ Q-filtered experimental  ${}^{27}\text{Al}$  spectra for varying  $\tau$  delays, and the graph of the corresponding peak intensities (normalized with the sum of all the intensities) with the calculated error bars. The fit has been performed using a model considering an isolated  $IS_4$  system



**Fig. 2**  ${}^{27}\text{Al}$  spectra of the indirect dimension (obtained by incrementing  $\tau$ ) of a Hahn-echo (left) and a  $J$ -resolved (right) experiment, obtained on an  $\text{AlPO}_4$  (berlinite) sample, at 17.6 T in a 3.2 mm rotor spinning at 20 kHz. The Hahn-echo spectrum highlights the narrowing of the refocused line width by tilting the spinning axis angle away from the magic angle by  $0.12^\circ$  (determined by fitting the sideband pattern with dmfit<sup>22</sup>). The  $J$ -resolved experiments benefit from the observed line narrowing and exhibit a quintuplet pattern while spinning the sample  $0.12^\circ$  away from the magic angle, which can be fitted with two distinct  $J + D$  values (26 and 23 Hz), using the  $T_2$  obtained from the Hahn-echo sequence.



**Fig. 3** Five series of  ${}^{27}\text{Al}$  NMR spectra obtained for varying  $\tau = n\tau_r$  delays are presented in the upper part, corresponding to the contributions of the 0 to 5Q pathways in the  $J$ -mediated  ${}^{31}\text{P}$  spin counting HMQC experiment, performed on the  $\text{AlPO}_4$  (berlinite) sample. The normalized peak intensities (0 to 4Q) have been plotted in the lower part, along with error bars, and the fitted curves based on the build-up functions for an  $IS_4$  spin system using two distinct  $J$  values (which were found to be around  $J_1 = 26$  Hz,  $J_2 = 23$  Hz) are represented.

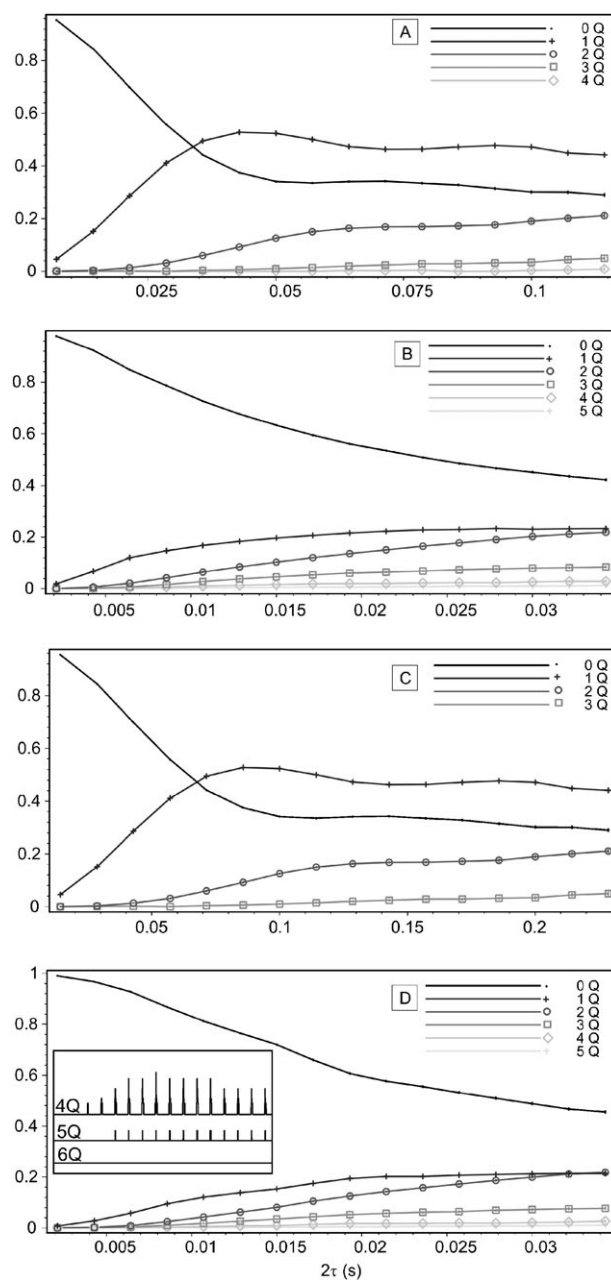
with 2 distinct  $J$  values (approximately  $J_1 = 26$  Hz,  $J_2 = 23$  Hz) corresponding to the bonding through the two inequivalent oxygen sites of the structure and the resulting curves are shown in Fig. 3. It reproduces the experimental data quite well with a notable difference as compared to previously published data based on the fit of a  $J$ -resolved experiment with lower resolution.<sup>12</sup> As already mentioned these  $J$  values may be slightly overestimated due to the reintroduction of a minor contribution ( $< 2$  Hz) from the residual anisotropic dipolar plus scalar coupling interactions due to off magic angle spinning.

The  $J$ -mediated spin counting HMQC experiment was then applied to a more challenging sample, namely a fully  ${}^{29}\text{Si}$  enriched crystalline anorthite sample ( $\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$ ). Eight unresolved sites appear in the  ${}^{27}\text{Al}$  1D spectrum, precluding, at this stage, a fit of the individual line intensities. These eight different sites can be separated in a Shifted Echo MQMAS experiment.<sup>25</sup> Each  ${}^{27}\text{Al}$  is surrounded by and coupled to four ( $\text{O}^{29}\text{SiO}_3$ ) inequivalent units with variable scalar couplings. The values experimentally observed

for  ${}^2J({}^{27}\text{Al}-{}^{29}\text{Si})$  are quite small, ranging from a few up to 10 Hz. Even with a coherence lifetime of 63 ms (*i.e.*  $T_2'$ , measured with a Hahn-echo), it is expected that the signal stemming from the 4Q pathway, although expected, will be extremely weak, if not undetectable. In our experiments, the 4Q pathway is detected only in the off-angle experiment (Fig. 4A), and remains invisible when the sample is spinning at the magic angle (Fig. 4C).

In such a case, *i.e.* when small scalar coupling values seriously hinder the spin counting experiment (because it would require very long evolution times), one can reintroduce the dipolar coupling that was averaged out by MAS to explore distances instead of chemical bonding. Several schemes are possible to achieve a spin-counting experiment based on the  ${}^{27}\text{Al}-{}^{29}\text{Si}$  dipolar interaction. The experiment can either be made in a static sample, or performed with a recoupling method under MAS.<sup>26</sup> Among the available MAS recoupling methods, we chose to make use of the RRR scheme,<sup>17</sup> based on a recoupling CW pulse with the condition  $\omega_1 = 2\omega_r$ , applied on the  ${}^{29}\text{Si}$  atoms (Fig. 1), in order to reintroduce the heteronuclear dipolar interaction while the homonuclear dipolar interaction is still quenched. Other recoupling schemes based on the irradiation of the  $I = 1/2$  spin could also be used<sup>27</sup> with the same goal. The results of the spin counting HMQC experiment with the recoupled dipolar interaction are shown in Fig. 4B and 4D, while spinning the samples on or off the magic angle, respectively. In both cases, one can easily count up to four, and even to five, although the 5Q signal remains extremely weak, and might possibly be an artifact (*vide infra*), it could correspond to longer range distances due to the contribution of numerous remote spins (the dipolar interaction decreases with  $1/r^3$  while neighboring nuclei are integrated over the sphere volume in  $r^3$ ). The spin counting HMQC mediated by the dipolar interaction provides here a more efficient way to count the neighbouring  ${}^{29}\text{Si}$  spins; however, it loosens the selectivity of the scalar coupling which selects chemically bonded neighbours. Moreover, the lifetime of the coherence on the  ${}^{27}\text{Al}$  central transition depends directly upon the interactions affecting it. By reintroducing supplementary interactions, the  ${}^{27}\text{Al}$  coherence lifetime during the spin-counting experiment (now calculated on the sum of all coherence pathways) falls from 47.8 ms in the off-angle  $J$ -mediated spin counting HMQC experiment to 18.4 ms when the RRR pulses are added on the  ${}^{29}\text{Si}$  channel. Indeed, the spin counting HMQC experiment with recoupling does not perform better when  $\omega_1 = \omega_r$  is used, and a faster decoherence rate is observed, seemingly due to the reintroduction of the  ${}^{29}\text{Si}$  homonuclear interactions.

It must also be noted that the long RRR recoupling pulses may generate unwanted coherences that will have to be filtered out as indicated in Fig. 1. In fact, any  $\text{Al}_{x/y}\text{Si}_z^i$  term present after the second  $90^\circ$  pulse on the  ${}^{29}\text{Si}$  spins can be further reconverted into a detectable term by the recoupling pulse. In such a case, phase cycling of the recoupling pulses allows the cancellation of these terms, however, such a problem was not mentioned in ref. 17. Simulations on an  $IS_4$  system with SIMPSON<sup>23,24</sup> using finite pulses finally showed that the phase cycling does perform its task almost completely, leading to a small contribution for  $\Delta p = +5$  (which should definitely not



**Fig. 4** Connected plots of the  ${}^{27}\text{Al}$  peak intensities with error bars (small and hidden by the symbols) in a  ${}^{29}\text{Si}$ -fully enriched crystalline anorthite ( $\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$ ) powder sample obtained for each of the  $nQ$  pathways in spin counting HMQC experiments, obtained using a  $J$ -mediated transfer (A and C) or a dipolar transfer using the RRR scheme (B and D), while spinning the sample at (A and B) or slightly away (C and D) from the magic angle. In 4D, an expansion of the 4Q, 5Q and 6Q series of spectra has been added for the case with a dipolar transfer while spinning away from the magic angle to illustrate the weakness of the 5Q contributions.

appear in an  $IS_4$  spin system) of typically less than 3% of the total magnetization. Such imperfections were completely absent in the simulations of either the MAS scalar coupling or the static dipolar driven HMQC experiments.

In glass samples where the resolution is less crucial because both static and MAS spectra consist in a single broad



contribution, the spin-counting experiment can be performed on static samples. In glasses, determining the exact number of neighbours for a particular atom is challenging. Hence, the spin-counting experiments presented here can provide *new tools for the characterization of local molecular motifs in disordered materials*, thus allowing for the spectral editing of broad signals. Three different methods have been tested on a  $^{29}\text{Si}$ -enriched glass of anorthite composition.

In this glass, the full heteronuclear dipolar interaction is sufficient to mediate the creation of multiple quantum coherences on the  $^{29}\text{Si}$  spins within the coherence lifetime of the  $^{27}\text{Al}$  central transition in a static sample. Fig. 5A, B and C show the build-up curves obtained with spin counting HMQC experiments while using first, the scalar coupling, second, the RRR method under MAS and third, the full dipolar interaction in a static sample. The  $^{27}\text{Al}$  coherence lifetimes (now calculated on the sum of all coherence pathways) were found to be 35.4 and 16.2 ms for the  $J$ -mediated and recoupled experiments under MAS and drops down to 1.8 ms in the static sample as expected. For a glass of anorthite composition the  $J$ -mediated

experiment does not lead to observable 4Q signals, while the recoupling scheme allows counting up to 5Q with a weak intensity. Under static conditions, a signal is observed up to 4Q and no 5Q term is detected. A simple picture of the anorthite glass is a network of Al and Si tetrahedra avoiding direct Al–O–Al linkages. This picture is known to be oversimplified<sup>28</sup> but accurately describes at least 90% of the structure of this glass in which aluminium atoms are thus expected to be principally bonded to four silicon atoms in an  $\text{Al}(\text{OSiO}_3)_4$  motif. Considering what was mentioned above concerning the crystalline anorthite sample, in both cases, and despite rather long coherence lifetimes, the  $J$ -mediated experiment only allows significant counting up to 3 bonded silicon atoms. This behaviour can be explained by the variability of the  $^2J(^{27}\text{Al}^{29}\text{Si})$  coupling intensities from very small up to  $\sim 10$  Hz that we observed from a  $J$ -resolved experiment on the crystalline sample. For both crystalline and glassy anorthite, an extremely small 5Q signal has been observed, which could be due to through-space contributions of more distant (and more numerous)  $^{29}\text{Si}$  atoms.

Finally, it must be noted that a simple static experiment already provides a similar information based on the full dipolar interaction, thus avoiding the complexity of recoupling schemes at the cost of spectral resolution.

## Conclusions

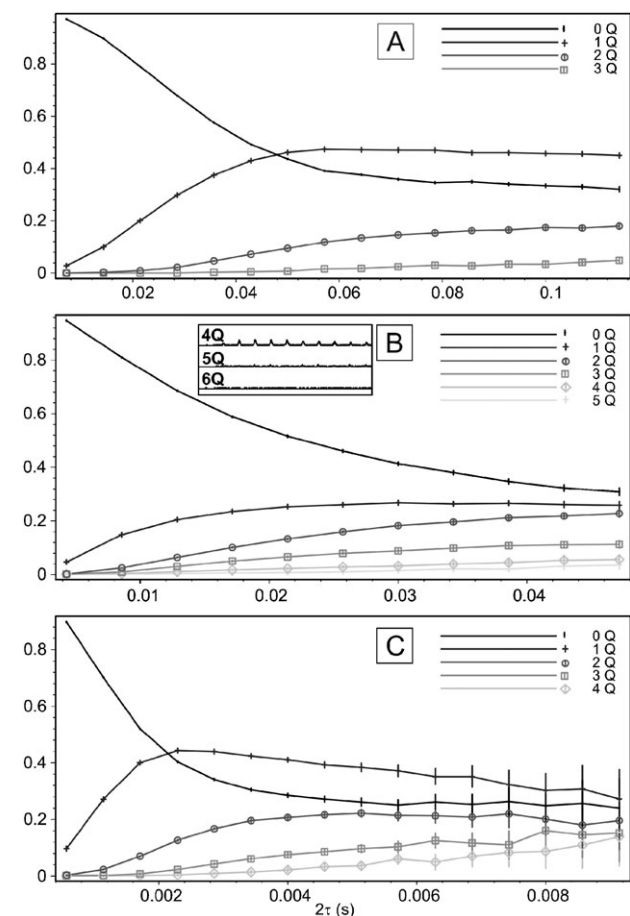
We have shown that spin counting experiments on heteronuclear systems can be performed in inorganic solid samples using an HMQC excitation scheme. This experiment can use either the scalar coupling or the dipolar interaction (recoupled under MAS or in static samples) to mediate the build-up of multiple quantum coherences on the neighbouring spin bearing atoms, thus providing detailed information on a chemically bonding network or internuclear distances. The efficiency of the counting experiments is strongly affected by the coherence lifetimes. The sample is rotated either at the magic angle or slightly off the magic angle in order to obtain the best coherence lifetime and the optimal resolution. By applying recoupling pulses, additional effects have been reported, such as faster decoherence rates and the possibility to inadvertently select unwanted coherence pathways if these pulses are not correctly cycled. The efficiency of the methods was demonstrated on two pairs of nuclei ( $^{27}\text{Al}^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}^{29}\text{Si}$ ) in crystalline samples. The spin-counting approach presented here is particularly fruitful in the case of disordered samples, such as glasses, where it allows to characterize extended molecular motifs centered on the observed nucleus.

## Acknowledgements

We acknowledge financial support by ANR05-2\_41632 RMNSOLIDE-HR-HC, CNRS, Région Centre and Université d'Orléans, and fruitful discussions with D. Neuville and L. Cormier.

## References

- 1 M. H. Levitt and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 3297.



**Fig. 5** Connected plots of the  $^{27}\text{Al}$  peak intensities with error bars in a fully  $^{29}\text{Si}$ -enriched glass of anorthite composition ( $\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$ ) sample obtained for each of the  $n\text{Q}$  pathways in spin counting HMQC experiments, based on a  $J$ -mediated transfer (A), or a dipolar transfer (RRR) (B), both while spinning the sample slightly away from the magic angle, and the full dipolar interaction in a static experiment (C). An expansion of the 4Q, 5Q and 6Q series of spectra has been shown in (B) to highlight their relative contributions.

- 
- 2 (a) F. Fayon, G. Le Saout, L. Emsley and D. Massiot, *Chem. Commun.*, 2002, 1702; (b) F. Fayon, C. Roiland, L. Emsley and D. Massiot, *J. Magn. Reson.*, 2006, **179**, 50.
  - 3 D. Sakellariou, A. Lesage and L. Emsley, *J. Magn. Reson.*, 2001, **151**, 40.
  - 4 D. Sakellariou, S. P. Brown, A. Lesage, S. Hediger, M. Bardet, C. A. Meriles, A. Pines and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4376.
  - 5 S. Cadars, A. Lesage and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4466.
  - 6 W. S. Warren, S. Sinton, D. P. Weitekamp and A. Pines, *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **43**, 1791.
  - 7 D. N. Shykind, J. Baum, S. B. Liu and A. Pines, *J. Magn. Reson.*, 1988, **76**, 149.
  - 8 G. De Paëpe, N. Giraud, A. Lesage, P. Hodgkinson, A. Bockmann and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11816.
  - 9 S. Antonijevic and G. Bodenhausen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 2935.
  - 10 H.-T. Kwak, P. Srinivasan, J. Quine, D. Massiot and Z. Gan, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **376**, 75.
  - 11 L. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 4481.
  - 12 D. Massiot, F. Fayon, B. Alonso, J. Trebosc and J. P. Amoureux, *J. Magn. Reson.*, 2003, **164**, 165.
  - 13 D. Iuga, C. Morais, Z. Gan, D. R. Neuville, L. Cormier and D. Massiot, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 11540.
  - 14 S. Cavadini, S. Antonijevic, A. Lupulescu and G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.*, 2006, **182**, 168.
  - 15 S. Cavadini, A. Lupulescu, S. Antonijevic and G. Bodenhausen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 7706.
  - 16 Z. Gan, J. P. Amoureux and J. Trébosc, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **435**, 163.
  - 17 J. Trebosc, B. Hu, J. P. Amoureux and Z. Gan, *J. Magn. Reson.*, 2007, **186**, 220.
  - 18 P. J. Grandinetti, in *Encyclopedia of NMR*, Wiley, Chichester, UK, 1995, pp. 1768–1776.
  - 19 C. Martineau, F. Fayon, C. Legein, J. Y. Buzaré, G. Silly and D. Massiot, *Chem. Commun.*, 2007, 2720.
  - 20 O. N. Antzutkin, S. C. Shekar and M. H. Levitt, *J. Magn. Reson., Ser. A*, 1995, **115**, 7.
  - 21 D. Massiot, V. Montouillout, F. Fayon, P. Florian and C. Bessada, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **272**, 295.
  - 22 D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan and G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70.
  - 23 M. Bak, J. T. Rasmussen and N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.*, 2000, **147**, 296.
  - 24 T. Vosegaard, A. Malmendal and N. Nielsen, *Monatsh. Chem.*, 2002, **133**, 1555.
  - 25 D. Massiot, B. Touzo, D. Trumeau, J. P. Coutures, J. Virlet, P. Florian and P. J. Grandinetti, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 1996, **6**, 73.
  - 26 M. Levitt, in *Encyclopedia of NMR*, Wiley, Chichester, UK, 2002, pp. 165–196.
  - 27 X. Zhao, W. Hoffbauer, J. Schmedt auf der Günne and M. H. Levitt, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 2004, **26**, 57.
  - 28 D. R. Neuville, L. Cormier and D. Massiot, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, **68**, 5071.



# Probing chemical disorder in glasses using silicon-29 NMR spectral editing†

Julien Hiet,<sup>ab</sup> Michaël Deschamps,<sup>\*ab</sup> Nadia Pellerin,<sup>ab</sup> Franck Fayon<sup>ab</sup>  
and Dominique Massiot<sup>ab</sup>

Received 31st March 2009, Accepted 26th May 2009

First published as an Advance Article on the web 26th June 2009

DOI: 10.1039/b906399d

Chemical disorder can be characterized in silicate glasses using spectral editing in <sup>29</sup>Si solid-state NMR. Resonances of the  $Q^n(mX)$  (*i.e.* Si(OX)<sub>*m*</sub>(OSi)<sub>*n-m*</sub>) molecular motifs, which strongly overlap in the <sup>29</sup>Si solid-state NMR spectra of silicate glasses, can be separated and quantified using 2 to *n*-quantum filters in INADEQUATE-like experiments, without prior knowledge of assigned chemical shifts, offering a new probe for the microscopic origins of residual entropy in glassy materials.

## 1. Introduction

Although oxide glasses appear as homogeneous and isotropic materials at the macroscopic or microscopic scales, they are inhomogeneous and anisotropic at the atomic to sub-nanometer scales which remain challenging to characterize. The understanding of glass properties, or the glass forming process through the glass transition, and more generally of their thermodynamic properties, specifically depends upon their local structure. Cooling the liquid below the melting temperature consumes the entropy of melting, however, at the glass transition temperature  $T_g$ , viscosity becomes too high and part of the remaining entropy is trapped in the solid glass, being inaccessible within the experimental timescale. The remaining configurational entropy, which characterizes the glass disorder, has two origins: first, the chemical disorder (the entropy in the network of chemical bonds), and second, in a given “molecular” motif, the geometric disorder (*i.e.* the distribution of bond angles and distances).<sup>1</sup> The configurational entropy is closely linked to the glass macroscopic properties such as the glass transition temperature  $T_g$ .<sup>2,3</sup> In a conventional view, glasses are supposedly completely disordered. However, recent works point towards domains of crystalline-like ordering on a short distance scale, which would dramatically change the remaining configurational entropy.<sup>4,5</sup> Such an ordering phenomenon is theoretically observable in the nuclear magnetic resonance (NMR) spectrum, however, it will remain hidden, until one could disentangle the information about chemical and geometric disorder provided by the NMR spectrum of a glass. In this paper, we present a tentative method to characterize the amount of chemical disorder from the NMR spectrum of silicate glasses through spectral editing.

Structural studies of glassy materials are difficult mainly because they show poor or no diffraction spectra. Hence, solid-state NMR has a unique role to play in the structural characterization of these silicate based materials. For almost every system containing NMR observable nuclei, radio-frequency (RF) pulse sequences can be tailored to identify the desired molecular motif of adjacent atoms, provided that spin–spin couplings (direct dipolar, indirect *J*) and coherence lifetimes allow magnetization transfers between neighbouring atoms.<sup>6–8</sup> Once the signature of a selected motif has been isolated, numerical calculations are currently being developed to retrieve the distribution of local geometrical parameters, which gives rise to the distribution of chemical shifts and indirect spin–spin couplings (*J*) for the selected chemical motif.<sup>9–14</sup> NMR could thus offer a great help in understanding the glass structure.

The isotropic part of the scalar coupling (*J*) provides the necessary interaction to transfer the magnetization through chemical bonds, whereas the through-space dipolar coupling allows the local proximities between spin-bearing nuclei to be probed. The signatures of the molecular motifs selected by the NMR pulse sequence can then be exploited for the sample characterization. Multi-dimensional and spectral editing experiments have been applied in the past to the characterization of ensembles of spin-1/2 nuclei (<sup>31</sup>P/<sup>31</sup>P,<sup>15–20</sup> <sup>29</sup>Si/<sup>29</sup>Si,<sup>20–24</sup> <sup>29</sup>Si/<sup>31</sup>P,<sup>25</sup> <sup>207</sup>Pb/<sup>19</sup>F<sup>26</sup>), of quadrupolar and dipolar nuclei (<sup>31</sup>P/<sup>27</sup>Al,<sup>27–29</sup> <sup>31</sup>P/<sup>71</sup>Ga,<sup>30</sup> <sup>27</sup>Al/<sup>29</sup>Si<sup>31</sup>) or of quadrupolar nuclei (<sup>27</sup>Al/<sup>17</sup>O<sup>5,32</sup>) in solid-state NMR of inorganic compounds.

## 2. Experiments and results

### (A) Probing local environments in aluminosilicate glasses

Although <sup>29</sup>Si (spin *I* = 1/2) has a low natural abundance (4.7%), a nearly 100% abundance can be achieved *via* isotope labelling, and the <sup>2</sup>*J*(<sup>29</sup>Si–<sup>29</sup>Si) scalar couplings through <sup>29</sup>Si–O–<sup>29</sup>Si chemical bonds can be used to decipher their connectivities.<sup>21–23</sup> In this paper, we will focus on the spectral editing of <sup>29</sup>Si NMR spectra in two aluminosilicate glasses: a

<sup>a</sup> CNRS, UPR3079 CEMHTI, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France.  
E-mail: deschamps@cnrs-orleans.fr; Fax: +33 2 38638103;  
Tel: +33 2 38255511

<sup>b</sup> Université d'Orléans, Faculté des Sciences, Avenue du Parc Floral, BP 6749, 45067 Orléans cedex 2, France

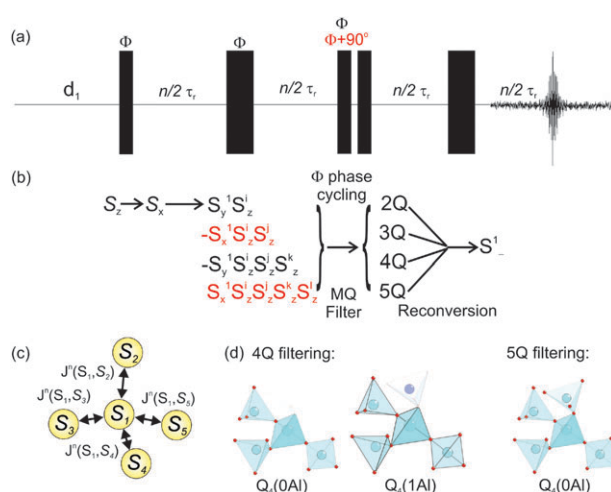
† Electronic supplementary information (ESI) available: Equations describing the build-up functions of the multiple-quantum filtered signals for various <sup>29</sup>Si environments. See DOI: 10.1039/b906399d

calcium aluminosilicate (CAS) glass<sup>33–42</sup> of anorthite composition ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) and a more complex glass formed by mixing 60.5%  $\text{SiO}_2$ , 24.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5%  $\text{CaO}$ , 5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and 5%  $\text{La}_2\text{O}_3$  (mol%)—named  $\text{Ca}_5\text{La}_5\text{Y}_5$  thereafter—which constitutes a model glass for the storage matrix of long-lived actinides.<sup>43–53</sup> The success of our approach relies on the ability to quantify the  $Q^n(m\text{Al})$  motifs ( $^{29}\text{Si}(\text{OAl})_m(\text{O}^{29}\text{Si})_{n-m}$ ) using multiple-quantum filtered INADEQUATE experiments.

The glass forming network is made of Si–O–Si, Al–O–Al and Si–O–Al chemical bonds and the  $\text{SiO}_4$  units can be described in terms of  $Q^n(m\text{Al})$  (with  $n \leq 4$  the number of bridging oxygen and  $m \leq n$  the number of  $\text{AlO}_4$  tetrahedra units connected to the central  $\text{SiO}_4$  units). The primary information retrieved from  $^{29}\text{Si}$  magic angle spinning (MAS) NMR experiments is the chemical shift, and each of these environments gives rise to a Gaussian line with distinct chemical shifts and widths, within a 1% error margin.<sup>54</sup> However, these lines usually overlap almost completely resulting in a single quasi-Gaussian lineshape.<sup>55–57</sup> Hence, the  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR spectrum had to be fitted with Gaussian lines with chemical shifts obtained from crystalline models featuring similar chemical environments.<sup>58,59</sup> This strategy was based on the assumption that one can compare the chemical shifts in a crystalline compound (with well defined bond lengths and angles) with those of glassy samples (where bond lengths and angles are distributed). It also required crystals with similar structural environments, which would be demanding for complex glasses such as  $\text{Ca}_5\text{La}_5\text{Y}_5$ . Moreover, no direct method could unambiguously provide the widths of these Gaussian lines, which stem from local disorder (bond lengths and bond angles) and which had to be estimated from the quasi-Gaussian spectrum.

Many other studies on the framework disorder in glasses are based on  $^{17}\text{O}$  NMR experiments, which are sensitive to the immediate environment of the  $^{17}\text{O}$  atom, and can quantify the relative amounts of Al–O<sup>−</sup> and Si–O<sup>−</sup> (non-bridging oxygen atoms), of Al–O–Si, Si–O–Si and Al–O–Al motifs (bridging oxygen atoms), showing for example that the Al avoidance rule was unexpectedly violated in charge balanced aluminosilicates glasses with Si/Al = 1.<sup>60</sup> However, these experiments do not provide directly the amounts of  $Q^n(m\text{Al})$  units in the glass.

We present here a new strategy allowing the contributions of  $Q^n(m\text{Al})$  species to be quantified in the  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR spectrum using the scalar part of the indirect coupling  $^2J(^{29}\text{Si}–\text{O}–^{29}\text{Si})$  in multiple-quantum versions of the solid-state MAS-INADEQUATE<sup>20,21,61–64</sup> sequence. Recently, two-dimensional multiple-quantum filtered INADEQUATE sequences have been used to select distinct spin triplets to help determine the nature, the length and the distribution of P–O–P chains, using the  $^2J(^{31}\text{P}–\text{O}–^{31}\text{P})$  scalar coupling to promote the creation of triple-quantum coherences.<sup>65</sup> In this paper, a  $p$ -quantum filter ( $p = 2, 3, 4$  or  $5$ ) is applied instead of the common double-quantum filter in a one-dimensional INADEQUATE experiment. In a 100%  $^{29}\text{Si}$ -enriched sample, the  $p$ -quantum filtered experiment selects the signals of  $^{29}\text{Si}$  atoms which are chemically bonded to at least  $p - 1$  other  $^{29}\text{Si}$  atoms *via* bridging oxygen atoms (Fig. 1), using the weak  $^2J(^{29}\text{Si}–\text{O}–^{29}\text{Si})$  scalar couplings to create  $p$ -quantum  $^{29}\text{Si}$  coherences.

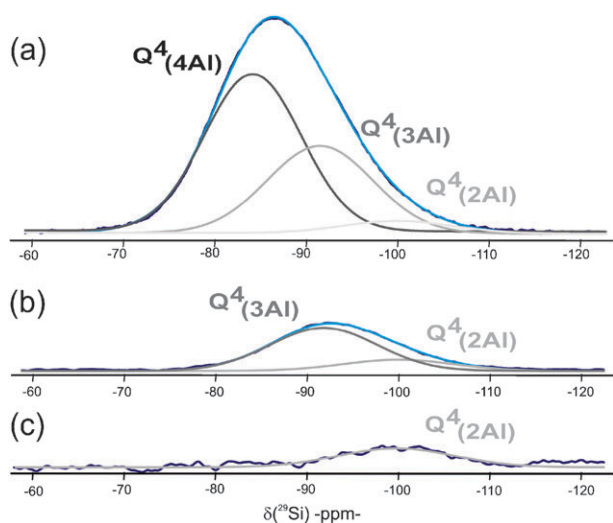


**Fig. 1** (a)  $p$ -Quantum filtered INADEQUATE pulse sequence experiment featuring  $90^\circ$  and  $180^\circ$  pulses—small and large rectangles. The phases of the first three multiple quantum excitation pulses  $\Phi$  are incremented by  $90^\circ$  increments for double-quantum filtering ( $2Q$  signal),  $60^\circ$  increments for triple-quantum filtering ( $3Q$  signal),  $45^\circ$  increments for four-quantum filtering ( $4Q$  signal) and  $36^\circ$  increments for five-quantum filtering ( $5Q$  signal). The phases of the two  $90^\circ$  excitation pulses are equal to create even coherence orders while they are shifted by  $90^\circ$  to excite odd coherence orders. (b) In silicates, the  $p - 1$  scalar couplings  $^2J(^{29}\text{Si}^i, ^{29}\text{Si}^j)$  with  $p - 1$   $^{29}\text{Si}$  neighbours—as shown in (c)—lead to the formation of terms like  $^{29}\text{Si}_{x/y}^i, ^{29}\text{Si}_z^j \dots ^{29}\text{Si}_z^{p-1}$  in the density operator which can be selectively filtered *via* the  $p$ -quantum filter. (d) Hence, only the signals stemming from the  $Q^4(0\text{Al})$  or  $Q^4(1\text{Al})$ —if present in the sample will pass the four-quantum filter, whereas five-quantum filtering will retain only the contributions of  $Q^4(0\text{Al})$  motifs.

The  $p$ -quantum filtered experiments are performed with increasing  $p$  values either up to 5 (corresponding to a  $Q^4(0\text{Al}) = \text{Si}(\text{OSi})_4$ ) when the signal to noise ratio is sufficient or until no signal is obtained. The signal from the highest order  $p_{\text{max}}$ -quantum filter usually represents the  $^{29}\text{Si}$  spectrum of the  $Q_n(n - p_{\text{max}}\text{Al})$ , where  $n$  is easily determined from the chemical shift range of the spectrum. Here, a four-quantum filtered INADEQUATE has been performed for the first time and provides the NMR signature of a small amount of  $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OAl}$  units in an aluminosilicate glass. The equations describing the build-up functions of the multiple-quantum terms have been calculated using the weak scalar coupling approximation in a liquid-like system and are provided for various  $^{29}\text{Si}$  environments in the ESI.†

## (B) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ glass

For the  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  glass (Fig. 2), the silicon units can be described in terms of  $Q^4(m\text{Al})$  species, with a majority of  $Q^4$  species. A small fraction ( $\leq 5\%$ ) of non-bridging oxygen atoms is observed in previous  $^{17}\text{O}$  NMR studies, however, the exact nature of their environment (Si–O<sup>−</sup>, Al–O<sup>−</sup>, or Si–O–Al<sup>v</sup>) remains largely unknown.<sup>66</sup> Hence, in this glass, the spectra are fitted assuming the contribution of  $Q^3(m\text{Al})$  species can be neglected. Additional  $^{17}\text{O}$ – $^{29}\text{Si}$  correlation experiments are necessary to reliably quantify the amount of  $Q^3(m\text{Al})$  species in such a sample.



**Fig. 2** (a) 1D  $^{29}\text{Si}$  NMR spectrum with the corresponding fit and the four Gaussian curves corresponding to  $Q^4(4\text{Al})$ ,  $Q^4(3\text{Al})$  and  $Q^4(2\text{Al})$  units (parameters in Table 1). No signal was obtained from the four-quantum filtered INADEQUATE, indicating that no  $Q^4(1\text{Al})$  is detected in this sample. The fit process has been obtained using the least-squares minimization function from MAPLE, using the three spectra simultaneously for the minimization routine.

Only the double and triple-quantum filtered INADEQUATE experiments yield a detectable signal. No signal is observed for the four-quantum filtered experiment and the  $Q^4(1\text{Al})$  motif can be considered as absent from this  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  glass sample. Hence, the triple-quantum filtered experiment can be fitted with a single Gaussian line which represents the contribution from the  $Q^4(2\text{Al})$  motifs (Fig. 2c). The double-quantum filtered spectrum can be fitted with two Gaussian lines (Fig. 2b), which correspond to the  $Q^4(2\text{Al})$  and  $Q^4(3\text{Al})$  motifs. The MAS spectrum consists of three distinct lines:  $Q^4(2\text{Al})$ ,  $Q^4(3\text{Al})$  and  $Q^4(4\text{Al})$  (Fig. 2a).

This fit was obtained using MAPLE's inbuilt least-squares minimization routine, based on a combined Gauss–Newton algorithm. The three spectra were fitted together, using distinct relative intensities for each spectra, but using the same values for the positions and the line widths of the  $Q^n(m\text{Al})$  Gaussian lines in the three spectra. No additional constraints were added. The figure were made using the laboratory developed, freely available, dmfit program.<sup>67</sup> The errors in the fit were determined using a Monte-Carlo approach.<sup>68–70</sup> 1000 data sets were generated from the model with added experimental noise and fitted using the same procedure. As the average and the standard deviation are less robust statistics (notably because of strong outliers), the median and the median absolute deviation were used to obtain the parameters and their errors which are provided in Table 1.<sup>71</sup> A relatively small error is obtained from the fit, however, the potential effect of inhomogeneous excitation of  $^2J$ -coupling distributions for a single  $n\tau_R$  delay can lead to slight errors in the lines positions and widths.

No hypothesis has been made concerning the repartition of Al and Si atoms in the glass forming network, as was necessary before the introduction of multiple-quantum filtered INADEQUATE experiments. Fitting a quasi-Gaussian line

**Table 1** Parameters of the different  $Q^n(m\text{Al})$  lines in the  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  glass  $^{29}\text{Si}$  NMR spectrum

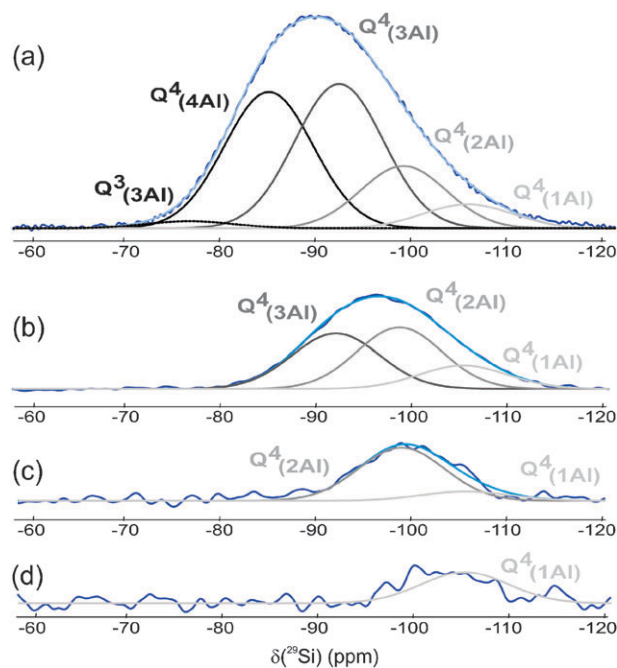
$Q^n(m\text{Al})$	Intensity (%)	Position/ppm	Width/ppm
$Q^4(4\text{Al})$	$62.16 \pm 0.09$	$-84.55 \pm 0.01$	$12.55 \pm 0.01$
$Q^4(3\text{Al})$	$32.44 \pm 0.13$	$-91.49 \pm 0.02$	$12.86 \pm 0.02$
$Q^4(2\text{Al})$	$5.40 \pm 0.10$	$-99.05 \pm 0.06$	$14.55 \pm 0.07$

with an undetermined number of Gaussian lines may lead to ambiguities and different results have been obtained in previous works on similar glasses using one-dimensional  $^{29}\text{Si}$  NMR.<sup>72</sup>

Moreover, the positions of the  $Q^n(m\text{Al})$  lines from our fit are slightly different from what was assumed before, where, for example,  $Q^4(4\text{Al})$  species were expected around  $-88$  ppm and are now found around  $-84/-85$  ppm.<sup>58,59</sup> This is due to the fact that only  $Q^4(4\text{Al})$  units were expected in the  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  glass (as expected in zeolites), thereby shifting the expected chemical shift towards the right hand side of the spectrum.

### (C) $\text{Ca}_5\text{La}_5\text{Y}_5$ glass

This method can also be applied to the more challenging  $\text{Ca}_5\text{La}_5\text{Y}_5$  glass, and lead to a decomposition of the  $^{29}\text{Si}$  spectrum in five different contributions, as shown in Fig. 3, and the parameters of each Gaussian line are provided in Table 2.



**Fig. 3** 1D (a), 2 to 4-quantum filtered INADEQUATE spectra (b to d, respectively) are used to obtain the relative amounts of  $Q^n(m\text{Al})$  in the  $\text{Ca}_5\text{La}_5\text{Y}_5$  glass. The intensities, positions and widths of each line are provided in Table 2. The presence of  $Q^3$  units can be inferred from the number of non-bridging oxygen atoms (NBO). Moreover, the  $^{29}\text{Si}$  spectrum could not be fitted with only  $Q^4$  units, and the added component on the left-hand side of the spectrum disappeared in an INADEQUATE experiment. Hence, it was assumed that this component corresponds to  $Q^3(3\text{Al})$  units, which are located between  $-75$  and  $-85$  ppm.<sup>58,59</sup> The parameters of the different lines are provided in Table 2.

**Table 2** Parameters of the different  $Q^n(mAl)$  lines in the  $Ca_5La_5Y_5$  glass  $^{29}Si$  NMR spectrum

$Q^n(mAl)$	Intensity (%)	Position/ppm	Width/ppm
$Q^3(3Al)$	$4.20 \pm 0.22$	$-77.12 \pm 0.18$	$11.00 \pm n/a$
$Q^4(4Al)$	$34.88 \pm 0.48$	$-85.41 \pm 0.04$	$10.93 \pm 0.07$
$Q^4(3Al)$	$37.26 \pm 0.24$	$-92.78 \pm 0.06$	$10.92 \pm 0.08$
$Q^4(2Al)$	$16.28 \pm 0.53$	$-99.50 \pm 0.06$	$10.60 \pm 0.12$
$Q^4(1Al)$	$7.51 \pm 0.29$	$-106.24 \pm 0.13$	$11.00 \pm n/a$

The presence of  $Q^3(3Al)$  units was necessary to obtain a reasonable fit of the NMR spectra. Moreover, the determination of the width of each Gaussian line was more difficult, due to the poor signal to noise ratio of the 4-quantum-filtered INADEQUATE experiment and the large number of components. In order to obtain a converging fit, several constraints had to be added: the positions of the  $Q^n(mAl)$  lines were constrained to be within  $\pm 3$  ppm of their expected values (as obtained from the previous fit) and the line widths had to be limited to 11 ppm. In this case, the errors could not be determined for widths of the  $Q^3(3Al)$  and  $Q^4(1Al)$  contributions, as the fit always assigned them the maximum line widths. The sequential quadratic programming method was used in MAPLE to achieve the least squares minimization process which allow for additional constraints to be used.

It must be noted that the positions of  $Q^n(mAl)$  species differ very slightly (less than 1 ppm) between the two glasses and could almost be considered independent from the modifier cation nature and concentration, at least in these two cases. However, the presence of non-edited motifs such as  $Q^3(3Al)$  makes the fitting procedure less stable and highlights the need for additional spectral editing methods based on  $^{29}Si$ - $^{17}O$  or  $^{29}Si$ - $^{27}Al$  correlation experiments.

### 3. Experimental

The  $CaAl_2Si_2O_8$  and the  $Ca_5La_5Y_5$  glass samples were obtained by melting oxides and carbonates in stoichiometric proportions at 1500 to 1700 °C for 3 h and the samples were air quenched and further annealed at 600 °C for 10 h. Prior to melting, a solid phase mixing of high purity oxide powders was performed under argon atmosphere, using the following products:  $SiO_2$  (dehydrated, 96.78% isotopic enrichment in  $^{29}Si$ , Cortec),  $Al_2O_3$  (Baikowsky, France, 99.9%),  $Ca_2CO_3$  (Chempur, Deutschland, 99.9%),  $La_2O_3$  (Chempur, Deutschland, 99.9%),  $Y_2O_3$  (Chempur, Deutschland, 99.9%).

Glass compositions and homogeneity were checked using SEM (Scanning Electron Microscope Xl 40 ESEN, Philips) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis, which requires a cylindrical plate of glass (1 mm thick) cut from the initial glass sample, polished and metalized with gold. The compositions were checked for two  $CaAl_2Si_2O_8$  samples (one  $^{29}Si$ -enriched and one with natural abundance  $^{29}Si$  prepared in the same conditions) and one natural-abundance  $Ca_5La_5Y_5$  sample. Several measurements with beam energies of 20 keV have been averaged to determine the dispersion on cationic content. This dispersion was found to be very low and estimated to  $\pm 0.2$  at.%, *i.e.* inferior to the accuracy of the EDS analysis: 1–2 at.% for Si, Al, Y, La and 2 at.% for O.

All  $^{29}Si$  multiple-quantum filtered refocused INADEQUATE MAS NMR experiments were performed on a Bruker Avance spectrometer (WB 300 MHz-7.0 T) operating at 59.63 MHz with a 4 mm Bruker MAS probe with a radiofrequency excitation of 30 kHz (90° pulse of 8,25  $\mu s$ ) at  $\nu_R = 14$  kHz. The  $^{29}Si$  chemical shifts are referenced to tetramethylsilane (TMS) at zero ppm. Due to a slow longitudinal relaxation (long  $T_1$ ), pre-saturation and a repetition time of 40 s have been used and 16 dummy scans were performed before each experiment. For a spinning frequency of 14 kHz, these experiments may be slightly affected by the homonuclear dipolar and CSA interactions<sup>64</sup> but stay mainly dominated by the scalar coupling.

The multiple-quantum conversion and reconversion periods were of equal duration and multiple of the MAS period,  $\tau/2 = n\tau_R$  with  $\tau_R = 71 \mu s$ . The conversion and reconversion periods were optimized for each multiple-quantum INADEQUATE experiments whenever possible, due to the poor signal to noise ratios of higher orders multiple-quantum filtered INADEQUATE experiments. The optimum conversion-reconversion periods for  $2Q$ ,  $3Q$  and  $4Q$  experiments were obtained at  $\tau/2 = (200\text{--}300\text{--}400)\tau_R$ , respectively. As the optimum delay varies with each sample and experiment, distinct numbers of co-added transients ( $2Q$ :  $\approx 1000$ ,  $3Q$ :  $\approx 2000$ ,  $4Q$ :  $\approx 3000$ ) were recorded to provide the best signal-to-noise ratio, and for each experiment, the whole echo signal was recorded to prevent baseline distortion, providing a pure phase spectrum with improved signal to noise ratio.<sup>73</sup>

### 4. Conclusion

$^{29}Si$  NMR spectral editing in silicate glasses has been made possible by the introduction of multiple-quantum filtered INADEQUATE experiments in fully  $^{29}Si$ -enriched glass samples. We have been able to perform a  $^{29}Si$  four-quantum filtered INADEQUATE experiment and we have shown that it is possible to quantify the relative amounts of  $Q^n(mAl)$  units in silicate glasses. For the glass of anorthite composition, the broad  $^{29}Si$  spectrum can be reliably edited into several Gaussian lines. The ability to quantify the amount of each  $Q^n(mAl)$  opens a new route for the characterization of chemical disorder and the associated configurational entropy and heat capacity in glasses, which have very strong implications on the glass physical and thermodynamic properties. Predicting these properties from the microscopic structure of glasses would bring tremendous improvements both in the understanding of magma behaviour in geology<sup>74–76</sup> and in the glass industry.

### Acknowledgements

We acknowledge financial support by ANR05-2\_41632 RMNSOLIDE-HR-HC, CNRS, Région Centre and Université d'Orléans.

### Notes and references

- 1 W. Kauzmann, *Chem. Rev.*, 1948, **43**, 219–256.
- 2 P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, *Nature*, 2001, **410**, 259–267.
- 3 R. Pinal, *Entropy*, 2008, **10**, 207–223.

- 4 T. Kawasaki, T. Araki and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 215701.
- 5 S. K. Lee, M. Deschamps, J. Hiet, D. Massiot and S. Y. Park, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 5162–5167.
- 6 R. R. Ernst, G. Bodenhausen and A. Wokaun, in *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- 7 J. Keeler, in *Understanding NMR spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2005.
- 8 J. Cavanagh, W. J. Fairbrother III, A. G. Palmer, N. J. Skelton and M. Rance, in *Protein NMR Spectroscopy Principles and Practice*, Elsevier Academic Press, London, Second edn, 2007.
- 9 J. A. Tossel, *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, **120**, 13–19.
- 10 K. E. Vermillion, P. Florian and P. J. Grandinetti, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 7274–7285.
- 11 T. M. Clark, P. J. Grandinetti, P. Florian and J. F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 12257–12265.
- 12 T. Charpentier, S. Ispas, M. Profeta, F. Mauri and C. J. Pickard, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **101**, 4147–4161.
- 13 P. Florian, F. Fayon and D. Massiot, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 2562–2572.
- 14 S. Cadars, D. H. Brouwer and B. F. Chmelka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 1825–1837.
- 15 R. J. Iulucci and B. H. Meier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 9059–9062.
- 16 M. Feike, C. Jäger and H. W. Spiess, *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **223**, 200–206.
- 17 R. Witter, P. Hartmann, J. Vogel and C. Jäger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 1998, **13**, 189–200.
- 18 F. Fayon, C. Bessada, J.-P. Coutures and D. Massiot, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 5212–5218.
- 19 X. H. Helluy, C. Marichal and A. Sebald, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 2836–2835.
- 20 F. Fayon, G. Le Saout, L. Emsley and D. Massiot, *Chem. Commun.*, 2002, 1702–1703.
- 21 C. A. Fyfe, H. Grondey, Y. Feng and G. T. Kokotailo, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **173**, 211–215.
- 22 L. Olivier, K. Glock, B. Thomas and C. Jäger, *Glastech. Ber.*, 1998, **71C**, 309.
- 23 L. Olivier, X. Yuan, A. N. Cormack and C. Jäger, *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **293**, 53–56.
- 24 A. Rawal, X. Wei, M. Akinc and K. Schmidt-Rohr, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 2583–2591.
- 25 C. Coelho, T. Azais, L. Bonhomme-Courry, J. Maquet, D. Massiot and C. Bonhomme, *J. Magn. Reson.*, 2006, **179**, 114–119.
- 26 C. Martineau, F. Fayon, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly and D. Massiot, *Chem. Commun.*, 2007, 2720–2722.
- 27 C. A. Fyfe, H. Meyer zu Altenschildesche, K. C. Wong-Moon, H. Grondey and J. M. Chezeau, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 1997, **9**, 97–106.
- 28 H. M. Kao and C. P. Grey, *J. Magn. Reson.*, 1998, **133**, 313–323.
- 29 M. Deschamps and D. Massiot, *J. Magn. Reson.*, 2006, **184**, 13–19.
- 30 V. Montouillout, C. M. Morais, A. Douy, F. Fayon and D. Massiot, *Magn. Reson. Chem.*, 2006, **8**, 770–775.
- 31 M. Deschamps, F. Fayon, J. Hiet, G. Ferru, M. Derieppe, N. Pellerin and D. Massiot, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 1298–1303.
- 32 D. Iuga, C. M. Morais, Z. Gan, D. R. Neuville, L. Cormier and D. Massiot, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 11540–11541.
- 33 J. F. Stebbins, *Nature*, 1987, **330**, 465–467.
- 34 J. F. Stebbins, *Nature*, 1991, **351**, 638–639.
- 35 I. Farnan, P. J. Grandinetti, J. H. Baltisberger, J. F. Stebbins, U. Werner, M. A. Eastman and A. Pines, *Nature*, 1992, **358**, 31–35.
- 36 J. F. Stebbins, J. V. Oglesby and S. Kroeker, *Am. Mineral.*, 2001, **86**, 1307–1311.
- 37 E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt and A. R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 4889–4893.
- 38 C. I. Mertzbacher, B. L. Sheriff, J. S. Hartman and W. B. White, *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, **124**, 194–206.
- 39 R. K. Sato, P. F. McMillan, P. Dennison and R. Dupree, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 4483–4489.
- 40 D. R. Neuville, L. Cormier, A. M. Flank, V. Briois and D. Massiot, *Chem. Geol.*, 2004, **213**, 153–163.
- 41 D. R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout and D. Massiot, *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, **353**, 180–184.
- 42 D. Massiot, F. Fayon, V. Montouillout, N. Pellerin, J. Hiet, C. Roiland, P. Florian, J.-P. Coutures, L. Cormier and D. R. Neuville, *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354**, 249–254.
- 43 A. Makishima, H. Kubo and T. Shimohira, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69**, C130–C131.
- 44 M. J. Hyatt and D. E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, **70**, C283–C287.
- 45 J. E. Shelby and J. T. Kohli, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**, 39–42.
- 46 J. T. Kohli and J. E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses*, 1991, **32**, 67–71.
- 47 J. E. Shelby, S. M. Minton, C. E. Lord and M. R. Tuzzolo, *Phys. Chem. Glasses*, 1992, **33**, 93–98.
- 48 J. T. Kohli, J. E. Shelby and J. S. Frye, *Phys. Chem. Glasses*, 1992, **33**, 75–78.
- 49 J. T. Kohli, R. A. Condrate and J. E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses*, 1993, **34**, 81–87.
- 50 T. Schaller and J. F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 10690–10697.
- 51 N. J. Clayden, S. Esposito, A. Aronne and P. Pernice, *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **258**, 11–19.
- 52 N. Sadiki, J.-P. Coutures, C. Fillet and J.-L. Dussossoy, *J. Nucl. Mater.*, 2006, **348**, 70–78.
- 53 P. Florian, N. Sadiki, D. Massiot and J.-P. Coutures, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 9747–9757.
- 54 J. Mahler and A. Sebald, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 1995, **5**, 63–78.
- 55 J. B. Murdoch, J. F. Stebbins and I. S. E. Carmichael, *Am. Mineral.*, 1985, **70**, 332–343.
- 56 J. B. Murdoch, J. F. Stebbins, I. S. E. Carmichael and A. Pines, *Phys. Chem. Miner.*, 1988, **15**, 370–382.
- 57 C. T. G. Knight, R. J. Kirkpatrick and E. Oldfield, *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, **116**, 140–144.
- 58 G. Engelhardt, M. Nofz, K. Forkel, F. G. Wishmann, M. Magi, A. Samoson and E. Lippmaa, *Phys. Chem. Glasses*, 1985, **26**, 157–165.
- 59 G. Engelhardt and D. Michel, in *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, New York, 1987.
- 60 S. K. Lee and J. F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **270**, 260–264.
- 61 A. Bax, R. Freeman and T. A. Frenkiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 2102–2104.
- 62 A. Lesage, M. Bardet and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 10987–10993.
- 63 A. Lesage, C. Auger, S. Caldarelli and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 7867–7868.
- 64 F. Fayon, D. Massiot, M. H. Levitt, J. J. Titman, D. H. Gregory, L. Duma, L. Emsley and S. P. Brown, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 194313.
- 65 F. Fayon, C. Roiland, L. Emsley and D. Massiot, *J. Magn. Reson.*, 2006, **179**, 50–58.
- 66 J. F. Stebbins and Z. Xu, *Nature*, 1997, **390**, 60–61.
- 67 D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan and G. L. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70–76.
- 68 T. N. Pham, J. M. Griffin, S. Masiero, S. Lena, G. Gottarelli, P. Hodgkinson, C. Filipe and S. P. Brown, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 3416–3423.
- 69 S. Cadars, A. Lesage, N. Hedin, B. F. Chmelka and L. Emsley, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 16982–16991.
- 70 W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C++: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- 71 A. Stuart and O. Keith, *Kendall's Advanced Theory of Statistics*, vol. 1: Distribution Theory, 6th edn, Edward Arnold, London, 1998.
- 72 S. K. Lee and J. F. Stebbins, *Am. Mineral.*, 1999, **84**, 937–945.
- 73 P. J. Grandinetti, J. H. Baltisberger, A. Llor, Y. K. Lee, U. Werner, M. A. Eastman and A. Pines, *J. Magn. Reson., Ser. A*, 1993, **103**, 72–81.

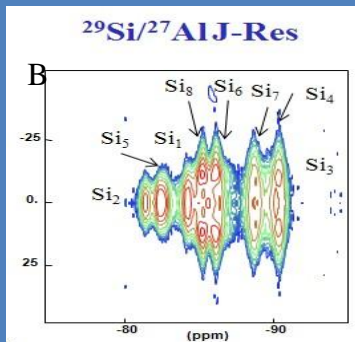
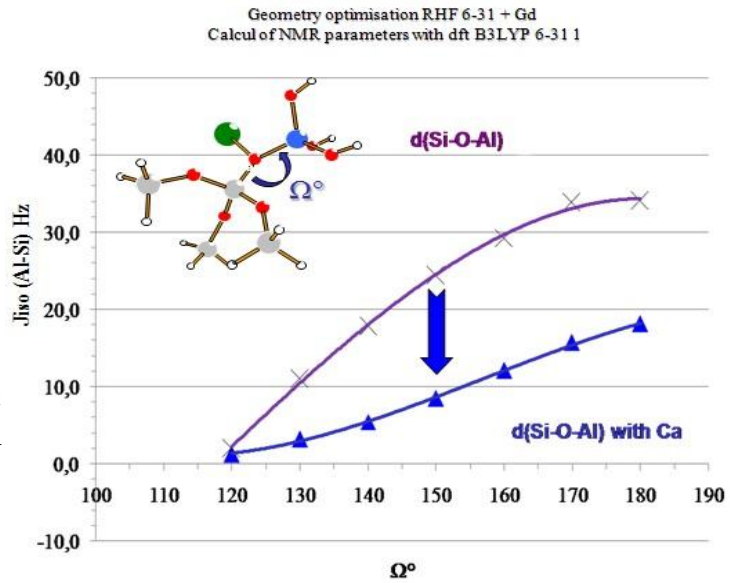


- 
- 74 B. O. Mysen and P. Richet, *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure (Developments in Geochemistry)*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- 75 J. F. Stebbins, *Dynamics and structure of silicate and oxide melts: nuclear magnetic resonance studies*, in *Structure, Dynamics, and Properties of Silicate Melts*, ed. J. F. Stebbins, P. F. McMillan and D. B. Dingwell, Mineralogical Society of America, Washington D.C., 1995, vol. 32, p. 191.
- 76 S. K. Lee, J. F. Lin, Y. Q. Cai, N. Hiraoka, P. J. Eng, T. Okuchi, H. K. Mao, Y. Meng, M. Y. Hu, P. Chow, J. F. Shu, B. S. Li, H. Fukui, B. H. Lee, K. N. Kim and C. S. Yoo, *Proc. Natl. Acad. Sci., U. S. A.*, 2008, **105**, 7925.

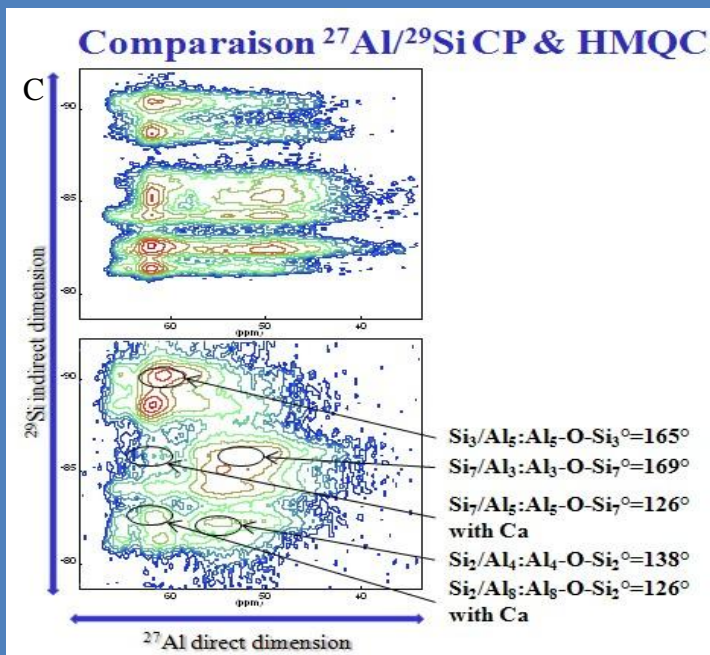
## Influence de l'angle Si-O-Al sur le J

Les calculs ab-initio ci-dessus ont été effectués sur deux structures  $(OH)_3AlOSi[OSiH_3]_3$  et  $Ca(OH)_3AlOSi[OSiH_3]_3$  avec le logiciel Gaussian (R) 03 [106] sur une plateforme Windows. L'optimisation de la géométrie (notamment les distances  $d_{Si-O}$  et  $d_{Al-O}$ ) de ces structures a été effectuée avec le modèle RHF/6-31+G(d) pour différentes valeurs d'angles Si-O-Al de  $120^\circ$  à  $180^\circ$ . Les paramètres RMN et le  $J_{Si-O-Al}^2$  en particulier ont été obtenus par l'utilisation des fonctions DFT et B3LYP.

Le  $J_{Si-O-Al}^2$  varie linéairement avec l'angle entre 0 et 35 Hz sans  $Ca^{2+}$  et 0 et 20 Hz avec.



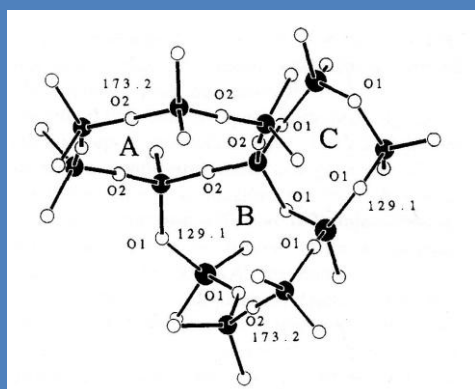
La figure B, J-RES  $^{29}Si/^{27}Al$  nous montre que la valeur de  $J_{Si-O-Al}^2$  fluctue entre 0 et 25 Hz.



Les spectres B et C sont les spectres de l'Anorthite  $An_{100}$  cristalline enrichie en silicium  $^{29}Si$  [107]. D'après l'affinement de Wainwright [108], il apparaît que sa structure consiste en 8 sites  $Si(O-Al)_4$  inéquivalents et 8 sites  $Al(O-Si)_4$  différents polymérisés en un réseau 3D de tétraèdres dont les sites aluminium sont compensés par le calcium  $Ca^{2+}$ . La comparaison du spectre CP (via le couplage dipolaire dans l'espace) et le spectre HMQC (via les liaisons Si-O-Al), confirme la tendance observée sur la figure A, puisqu'il apparaît que le transfert en HMQC est effectivement moins efficace pour les sites proche de  $Ca^{2+}$  et avec un angle Si-O-Al faible.

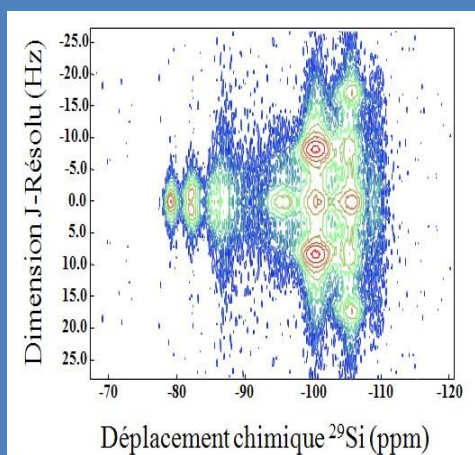
Le transfert via le couplage scalaire serait donc fortement dépendant de la valeur du J et indirectement des valeurs des angles ou de leurs distributions.

## Influence de l'angle Si-O-Al sur le J (Suite)



La cordiérite  $\alpha$  ou hexagonale est constituée de 4 sites  $T_1$  et de 4 sites  $T_2$  chacun composés des unités  $Q^4_{(1Al)}$  à  $Q^4_{(4Al)}$ .

Les angles quant à eux, sont estimés à  $129^\circ$  pour les liaisons  $T_1-O-T_1$  et  $T_1-O-T_2$ , et  $172^\circ$  pour les liaisons  $T_2-O-T_2$  [99,102,104].



La J-RES 2D homonucléaire  $J^2(\text{Si-O-Si})$  semble confirmer ce résultat et indiquer que les couplages les plus forts (20 à 30 Hz) correspondent à des angles proches de  $180^\circ$  comme on l'a montré dans la simulation sous gaussien ou comme repris récemment dans une étude sur la wollastonite  $\text{CaSiO}_3$  [110,111].

Les angles impliquant le site  $T_1$ ,  $T_1-O-T_1$  et  $T_1-O-T_2$  ( $129^\circ$ ) ont bien un J faible. Les angles n'impliquant que les sites  $T_2$ ,  $T_2-O-T_2$  ( $173^\circ$ ) ont alors un J fort. Sur ce constat, on se rend compte que les unités  $Q^4(3Al)$  et  $Q^4(2Al)$  sont essentiellement couplées à des Si des sites  $T_2$ .

Indirectement si l'on prend la formule citée à gauche, on confirme cette idée :

$$\bar{\alpha} = 137^\circ \text{ pour le site } T1$$

$$\bar{\alpha} = 171^\circ \text{ pour le site } T2$$

$$\delta_{(Si(nAl))} = -0.555\alpha - 7,462$$

Avec  $\alpha$  un angle Si-O-T [109]

## Couplage scalaire impliquant des noyaux quadripolaires

Lorsque l'on étudie les corrélations entre un noyau quadripolaire Y et un noyau dipolaire X couplés via un couplage scalaire  $J^2_{(Y-O-X)}$ , on préfère bien souvent observer le noyau quadripolaire [93, 112]. En effet, le couplage  $J^2_{(Y-O-X)}$  est trop faible pour altérer la forme de raie du noyau quadripolaire que l'on observe, alors que les termes croisés dipolaire/quadripolaire vont considérablement complexifier le spectre du noyau dipolaire, si l'on décide de l'observer. Pour exprimer les connexions entretenues par le noyau quadripolaire, on manipule alors le noyau Y comme un spin fictif 1/2, via un écho et l'utilisation d'une impulsion sélective de faible champ radio fréquence. Ainsi, seule la transition centrale est sélectionnée [113,114].

### III.2.6 Quantification des espèces $Al_V$ , $Al_V$ et $Al_{VI}$ dans un milieu désordonné

Dans un milieu désordonné ou vitreux, le spectre obtenu, est la somme des contributions de chaque cristallite avec une distribution des paramètres RMN liés à la variabilité de l'environnement du noyau observé. Comme on peut le voir sur la Figure III. 28, le spectre MAS d'un noyau quadripolaire tel que l'aluminium ( $^{27}Al$ ,  $I = 5/2$ ) dans un milieu désordonné, présente une forme de raie singulière. Hormis la présence éventuelle de bandes de rotation (fonction du  $C_Q$  et de la fréquence de rotation  $\nu_R$ ), la forme de raie de la transition centrale est dissymétrique avec un flanc trainant à droite vers les hauts champs ou bas ppm. Le spectre RMN  $^{27}Al$  observé est conditionné à la fois par la distribution de déplacement chimiques isotropes et la distribution de couplages quadripolaires.

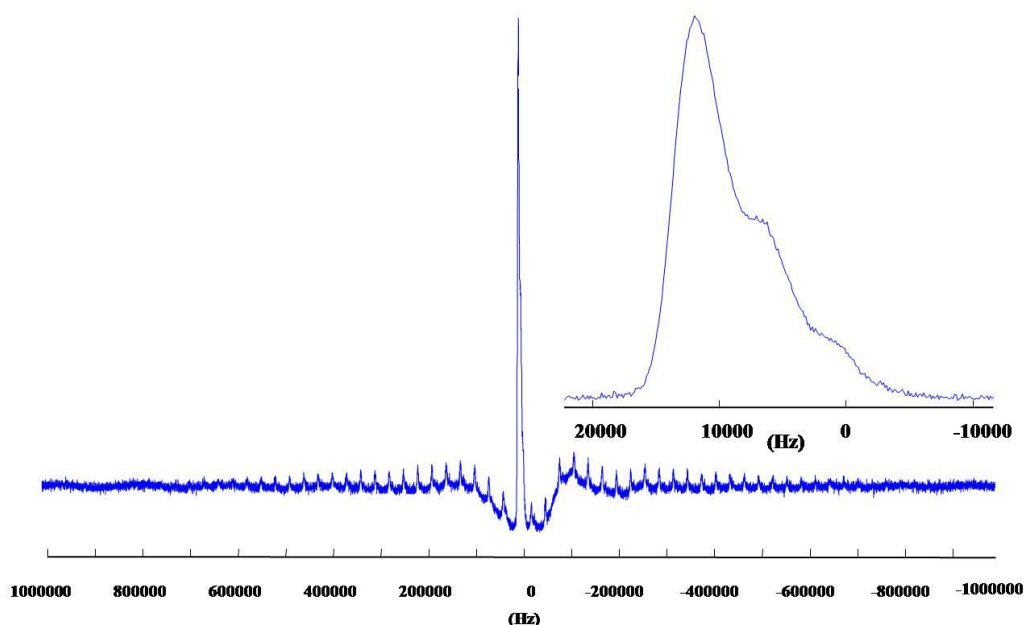


Figure III. 28 spectres RMN  $^{27}Al$  : transition centrale et bandes de rotation avant traitement numérique (correction de ligne de base, déconvolution, etc...)

Pour identifier et quantifier les différents environnements d'un noyau quadripolaire tel que l'aluminium, il faut alors être capable de déterminer les paramètres  $C_Q$ ,  $\eta_Q$ ,  $\delta_{iso}$  et leurs distributions pour chaque site. Pour cela, il nous faut alors analyser la forme de raie du spectre MAS : transition centrale comme transitions satellites.

#### III.2.6.5. Interaction quadripolaire et rotation à l'angle magique (MAS)

Précédemment nous avons vu qu'un spectre statique d'un noyau quadripolaire ( $I > 1/2$ ) se compose d'une transition centrale au milieu et de transitions satellites sur les côtés. Pour l'aluminium on aura donc trois contributions : celle de la transition centrale  $\pm 1/2$ , celle des

transitions satellites internes  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  et celles des transitions satellites externes  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ .

En rotation à l'angle magique de l'échantillon, la fréquence d'une transition  $m+1 \leftrightarrow m$ , peut s'écrire sous la forme générale en séparant une partie isotrope ( $\omega_{iso}$  &  $\omega^{Q2}$ ) et une partie modulée par la fréquence de rotation rassemblant les termes de 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> ordre  $\omega_{m,m+1}^{Q1\&2}(\omega_r, t)$  :

$$\omega_{m,m+1} = \omega_{iso} + \omega_{m,m+1}^{Q2} + \omega_{m,m+1}^{Q1\&2}(\omega_r, t)$$

Le terme  $\omega^{Q2}$  contenant une partie isotrope et une partie anisotrope toutes deux fonction de la transition  $m$  considérée (Tableau III. 2 & Tableau III. 3).

$$\omega_{m,m+1}^{Q2} = \frac{1}{18} \frac{\omega_Q^2}{\omega_0} \left\{ [I(I+1) - 9m(m+1) - 3] A_{00} + [6I(I+1) - 34m(m+1) - 13] A_{40}(\alpha, \beta, \gamma) P_4(\cos \theta) \right\}$$

	<b>m=1/2</b>	<b>m=3/2</b>	<b>m=5/2</b>	<b>m=7/2</b>
<b>I=3/2</b>	18	-16 (-0.889)		
<b>I=5/2</b>	48	14 (0.292)	-88 (-1.833)	
<b>I=7/2</b>	90	56 (0.622)	-46 (-0.511)	-216 (-2.400)

Tableau III. 2. Valeur du facteur multiplicatif  $[6I(I+1)-34m(m+1)-13]$  traduisant la dépendance des transitions centrale et satellites à l'élargissement quadripolaire du second ordre. Entre parenthèse figure la comparaison entre l'amplitude de la transition satellite et l'amplitude des transitions satellites pour des noyaux quadripolaires de spin  $I = 3/2, 5/2$  (cas de l'aluminium) ou  $7/2$ .

	<b>m=1/2</b>	<b>m=3/2</b>	<b>m=5/2</b>	<b>m=7/2</b>
<b>I=3/2</b>	3	-6		
<b>I=5/2</b>	8	-1	-28	
<b>I=7/2</b>	15	6	-21	-66

Tableau III. 3. Valeur du facteur multiplicatif  $[I(I+1)-9m(m+1)-3]$  traduisant le shift du second ordre quadripolaires sur les transitions centrale et satellites pour des noyaux quadripolaires de spin  $I = 3/2, 5/2$  (cas de l'aluminium) ou  $7/2$ .

De plus les effets de second ordre sont dépendants du champ magnétique, proportionnels à  $1/B_0$ . Ainsi les raies seront d'autant plus fines que le champ sera élevé. Dans notre cas, nous avons donc travaillé au champ magnétique le plus élevé dont nous disposons

au laboratoire, c'est-à-dire 17,6 T-750 MHz qui permet souvent de résoudre des contributions des différents types de sites [115-117].

Dans les conditions que nous avons utilisé ( $\nu_R=30\text{kHz}$  –  $B_0=17.6\text{T}$ ), il est raisonnable de dire que les bandes de rotation de la transition centrale sont minimisées pour les couplages quadripolaires rencontrés dans les aluminosilicates que nous étudierons. Les bandes de rotation ne sont alors que l'expression des transitions satellites affectées par le 1<sup>er</sup> ordre quadripolaire.

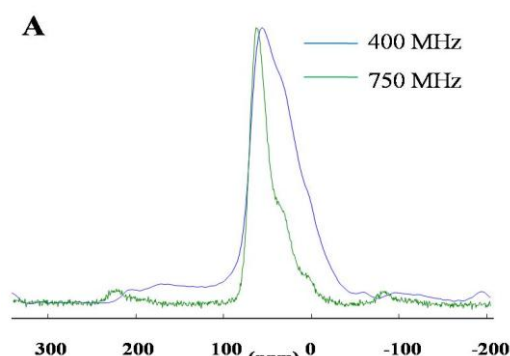


Figure III. 29. Comparaison des spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  d'un aluminosilicate de calcium à 17,6 T (750MHz) et 9,6 T (400 MHz) (A).

### *a. Acquisition quantitative des spectres des noyaux quadripolaires : application à l'Aluminium (RMN $^{27}\text{Al}$ )*

Pour avoir un signal maximal avec un spin 1/2, on applique une impulsion de  $\pi/2$ . Pour des noyaux quadripolaires de spin  $I > 1/2$ , l'excitation de la transition centrale dépend du couplage quadripolaire et de l'amplitude du champ radiofréquence (Figure III. 30). Suivant le rapport entre  $\omega_Q$  et  $\omega_{rf}$  on passera d'un régime d'excitation non sélectif à un régime d'excitation sélectif avec un raccourcissement de la durée d'impulsion pour le signal maximum d'un facteur  $I+1/2$  [118-122]. Pour obtenir des spectres quantitatifs directement exploitables il est alors préférable d'appliquer une impulsion  $\alpha$  très courte. Pour un noyau 5/2, la valeur de cet angle est typiquement inférieure à  $\pi/18$  par rapport au liquide [123-125]. C'est ce que nous avons utilisé dans la suite de notre étude.

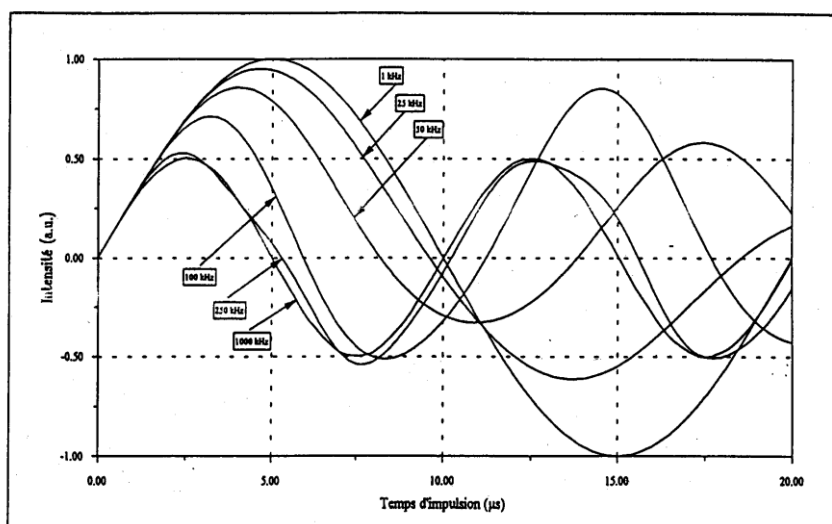


Figure III. 30 Evolution de l'intensité du signal de transition centrale dans le cas d'un spin 3/2, en fonction de la longueur d'impulsion pour différentes valeurs de couplage quadripolaire  $\omega_Q$  et pour une valeur de champ radiofréquence  $\omega_{RF}$  donnée.

### b. Identification des paramètres RMN: application à l'Aluminium (RMN $^{27}\text{Al}$ )

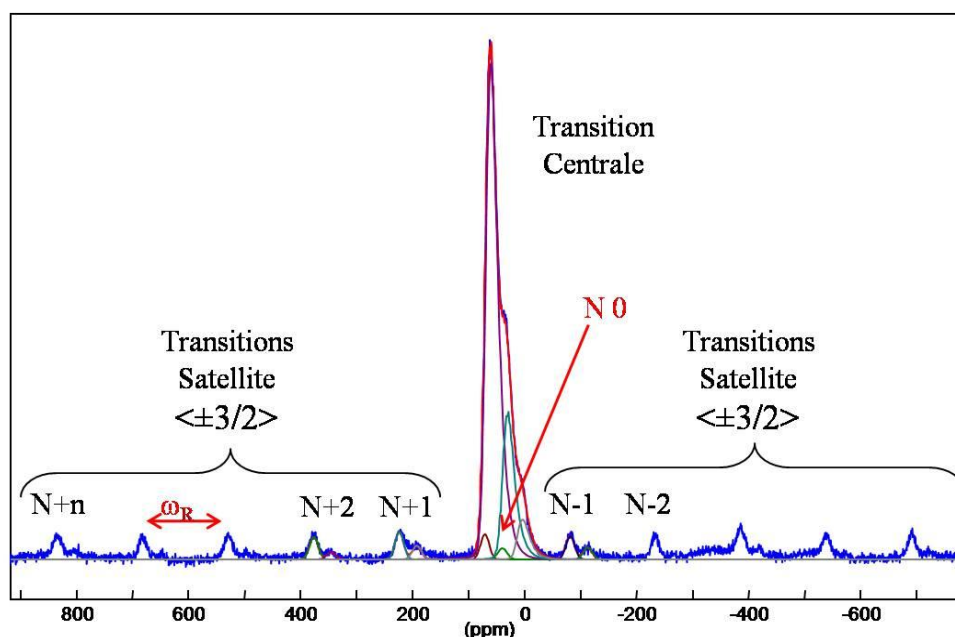


Figure III. 31 Spectre RMN  $^{27}\text{Al}$  MAS avec sa transition centrale (CT) et son peigne de bandes de rotation espacées de  $\omega_R$  et indicées de  $-N$  à  $+N$  encodant les transitions satellites (ST). Sous la CT, on retrouve les bandes de rotation  $N=0$ .

Comme le reprend la Figure III. 31, le spectre MAS RMN  $^{27}\text{Al}$  d'un milieu désordonné contient deux signatures : celle de la transition centrale caractéristique de ce type de noyau, trainante vers les hauts champs, et celle des transitions satellites internes ( $\langle \pm 3/2, \pm 1/2 \rangle$  ST) que l'on retrouve sur le spectre sous la forme d'un peigne de bandes de rotation espacées de  $\omega_R$  sur une fenêtre de plus de 1 MHz et que l'on indexe généralement de  $-N$  à  $+N$ . Les transitions externes ( $\langle \pm 5/2, \pm 3/2 \rangle$  ST), quant à elles, sont trop peu intenses et trop larges, pour être observées [123].

Toutes ces transitions sont affectées par le second ordre quadripolaire. Leur élargissement est donc la combinaison d'une distribution en déplacement chimique ( $\Delta_{CS}$ ) et d'une distribution ( $\sigma$ ) du couplage quadripolaire ( $C_Q, \eta_Q$ ) incluant des déplacements et des élargissements de second ordre pour chaque type d'espèces présentes (trois dans le cas présent : Al<sub>IV</sub>, Al<sub>V</sub> et Al<sub>VI</sub>). Analyser le spectre précédent, ou tout autre spectre quadripolaire, revient donc à déterminer les paramètres RMN précédent ( $\Delta_{CS}$ ,  $C_Q$ ,  $\eta_Q$  et  $\sigma$ ), ainsi que le déplacement chimique isotrope ( $\delta_{iso}$ ) pour chacun des sites cristallographiques. Dans les cas les plus simples, c'est à dire en présence d'un spectre présentant peu de sites cristallographiques et présentant des couplages quadripolaires ( $C_Q$ ) faibles, une façon de déterminer les paramètres RMN serait alors d'utiliser les positions des centres de gravité de la CT et de la ST pour chaque site [123, 126-129] selon les relations suivantes:

$$\delta_{CS} = \delta_{CS}^{(3/2)} - \frac{1}{9} \left( \delta_{CS}^{(3/2)} - \delta_{CS}^{(1/2)} \right)$$

$$\nu_Q^* = \nu_Q \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} = \frac{\nu_0}{10^3} \sqrt{\frac{30}{9} \left( \delta_{CS}^{(3/2)} - \delta_{CS}^{(1/2)} \right)}$$

Malheureusement remonter à ces informations est d'autant plus difficile que le nombre de sites est important et que leur signal est recouvrant. En effet, dans ce cas, les contributions de chaque site ne peuvent pas être séparées de façon satisfaisante pour utiliser les relations précédentes. Effectuer une analyse fiable et quantitative, est par conséquent compromis, tant que l'on n'accroît pas la résolution et que l'on ne sépare pas chaque contribution, pour affiner les paramètres nécessaires lors de la déconvolution du spectre à l'aide du logiciel dmfit [93] et l'utilisation du modèle approprié lors de l'étude des noyaux quadripolaires dans les échantillons cristallins ou désordonnés<sup>3</sup>.

Mais là encore, il est impossible d'envisager d'effectuer une étude quantitative avec un bon taux de fiabilité, si l'on n'évalue pas au préalable certains des paramètres utilisés dans le modèle utilisé, tels que les valeurs des  $C_Q$  ou les paramètres des bandes de rotation  $N = 0$  de chaque site, contenues sous la transition centrale et invisibles dans le spectre MAS. Une manière d'obtenir les informations qui nous sont nécessaires, serait alors de pouvoir obtenir

---

<sup>3</sup> Les spectres RMN MAS <sup>27</sup>Al que l'on effectuera dans notre étude seront modélisés à l'aide d'une distribution gaussienne du déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$  (associé à un élargissement  $\Delta_{CS}$ ) et une distribution statistique du couplage quadripolaire  $C_Q$  pour une valeur  $\eta$  supposée constante (0,63 pour un milieu désordonné) et décrit de manière fiable par le modèle Gaussian Isotropic Model (GIM) et la distribution de czjzek sur lequel il se fonde (paramètre  $d=5$ ).



un spectre isotrope, ou spectre de vitesse infini, et d'obtenir les informations relatives aux transitions satellites. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées en ce sens : DOR [62,130,131], QPASS [114], STMAS [132], MQ-MAS [64]... En ce qui nous concerne, nous avons d'ailleurs utilisé le MQ-MAS et développé une nouvelle méthode de traitement des spectres MAS qui permet la reconstruction en deux dimensions de ces derniers, que l'on appelle la méthode de reconstruction TOP (Two dimensional One Pulse).

### *c. Analyse des transitions satellites par le processing Two dimensional One Pulse*

Nous avons vu précédemment, via les Tableau III. 2 & Tableau III. 3 que les transitions satellites internes  $\langle \pm 3/2, \pm 1/2 \rangle$  d'un noyau quadripolaire tel que l'aluminium ( $I=5/2$ ), sont mieux résolues que la transition centrale. Cet aspect avait été souligné par A. Samoson, puis par C. Jäger dans son analyse SATRAS [128,133-134]. Depuis, plusieurs expériences ont essayé d'exploiter cette propriété. Parmi elles, l'expérience Satellite Transition Magic-Angle Spinning (STMAS) isole le peigne des transitions satellites et favorise ainsi l'extraction des paramètres RMN qui leurs sont liés [114]. Plus récemment, Ashbrook et Wimperis [135] ont également proposé une méthode permettant d'acquérir le spectre de la somme des transitions satellites ou plus simplement le spectre de la somme de la transition la mieux résolue du spectre infini d'un noyau quadripolaire, la transition  $\langle \pm 3/2, \pm 1/2 \rangle$  pour l'aluminium, grâce à une acquisition synchronisée du spectre MAS et l'utilisation d'un filtre double quanta.

La méthode que nous avons utilisé pour parvenir à des résultats similaires (spectre de vitesse infini, spectre isolé de la transition satellite la mieux résolu, etc...), est la méthode TOP (Two dimensional One Pulse) initialement proposée par Blumich en 1992 [136,137]. La FID comme on le voit sur la Figure III. 32, est constituée d'échos rotationnels. Les sommets ou "Top de l'écho" sont modulés par la fréquence isotrope ( $\tau_R=1/\nu_R$ ). Les zones entre, elles, encodent l'intensité des bandes de rotation comme décrit par Herzfeld et Berger [138,139]. L'idée qui suivit, fut alors de représenter le spectre 1D MAS avec sa transition centrale et son peigne de bandes de rotation ( $\pm N$ ), sous la forme d'un spectre isotrope/anisotrope 2D, faisant corrélérer d'un côté la signature isotrope et de l'autre l'intensité des bandes de rotation.

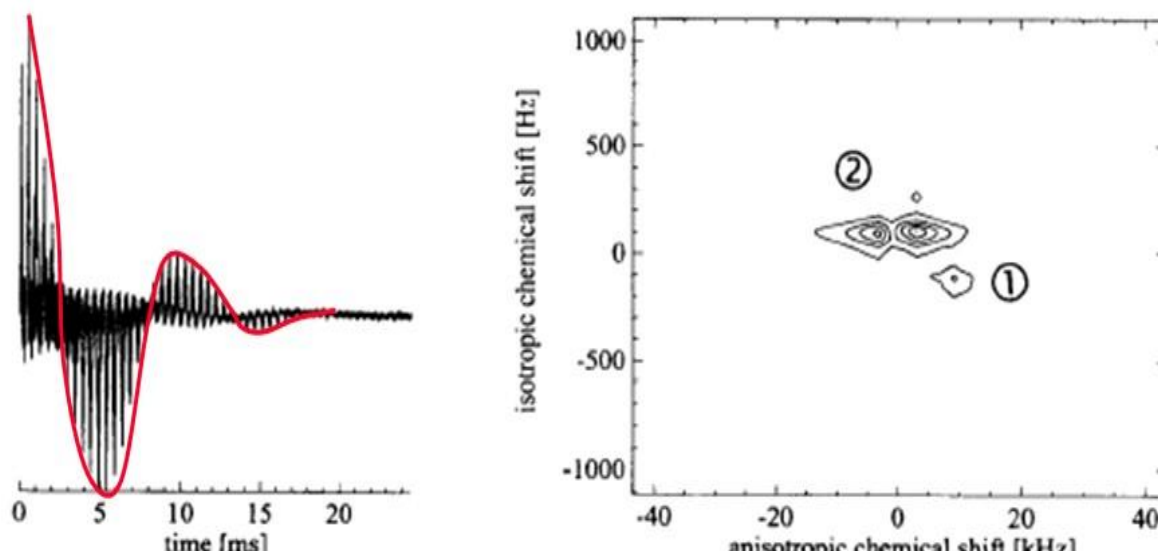


Figure III. 32 Signal FID encodant une partie isotrope (sommet des échos rotationnels), ici en rouge, et une partie anisotrope (évolution entre les échos), ici en noir, et représentation 2D TOP après une double FFT et acquisition synchronisée [136,137]

Le spectre final est alors similaire à la représentation utilisée pour le PAS [140] et QPASS [114]. Après une transformée de Fourier de la modulation, le spectre 2D contient dans sa dimension anisotrope chaque tranche ( $\pm N$ ) repositionnée les une par rapport aux autres par interpolation dans la seconde dimension isotrope, dont la largeur de fenêtre spectrale est typiquement égale à la vitesse de rotation  $\omega_R$ .

Cette méthode est malheureusement contraignante d'un point de vue expérimental : acquisition synchronisée, réglage parfait de l'angle magique, double transformée de Fourier, etc... Pour s'en affranchir, nous avons implémenté une méthode de reconstruction dans le logiciel « dmfit » pour obtenir le même spectre 2D TOP directement, à partir du spectre 1D MAS beaucoup plus simple à acquérir expérimentalement [141]. Le protocole proposé consiste alors simplement à reprendre les différentes étapes de l'expérience expérimentale TOP et à l'implémenter dans le logiciel, soit : le découpage du spectre 1D MAS autour de chaque bande de rotation ( $-N \dots 0 \dots +N$ ) espacées de  $\omega_R$ , puis recombinaison dans la dimension isotrope par interpolation dans une fenêtre de largeur spectrale  $\omega_R$  égale à la vitesse de rotation. Cette méthode devient alors particulièrement intéressante, car contrairement aux méthodes précédentes, elle permet d'extraire très facilement tous les spectres que l'on avait auparavant en trois expériences : le spectre synchronisé (équivalent au spectre de vitesse infini obtenu par une acquisition synchronisée), le spectre de la transition centrale (CT) et le spectre des transitions satellites (somme des bandes de rotation et équivalent au spectre synchronisé filtré double quanta), comme l'illustre parfaitement les Figure III. 33 et Figure III. 34.

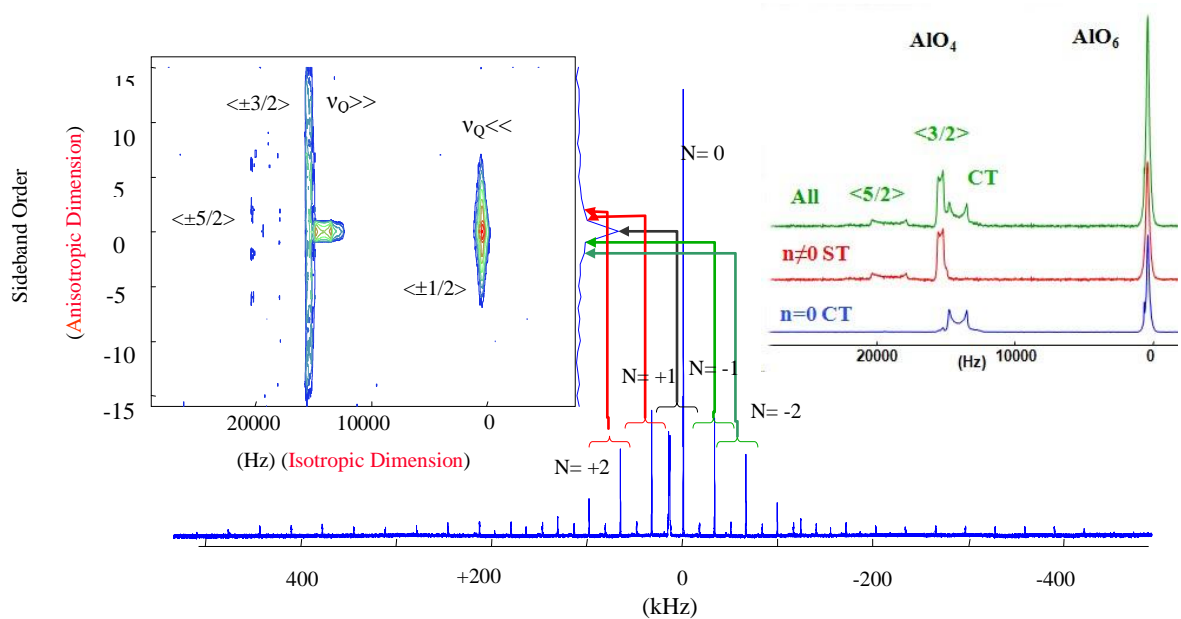


Figure III. 33 Reconstruction TOP à partir du spectre 1D MAS  $^{27}\text{Al}$  d'un échantillon de YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). La tranche  $N=0$  nous permet d'identifier les transitions centrales des sites  $\text{AlO}_4$  et  $\text{AlO}_6$ . Ces sites ont les couplages quadripolaires suivants: 6.07 MHz pour  $\text{AlO}_4$  et 0.6 MHz pour  $\text{AlO}_6$  [123].

Comme on le voit sur les deux figures précédentes, le principal intérêt est d'améliorer la résolution par rapport aux méthodes conventionnelles (1D MAS, STMAS, etc.), discriminer les ST de la CT et mieux identifier les différents sites. L'exemple de la pétalite ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ) en est une bonne illustration. Le spectre de la tranche de la CT ( $N=0$ ) montre très clairement l'existence de 2, voire même 3 sites comme le montre le spectre des ST (Figure III. 34).

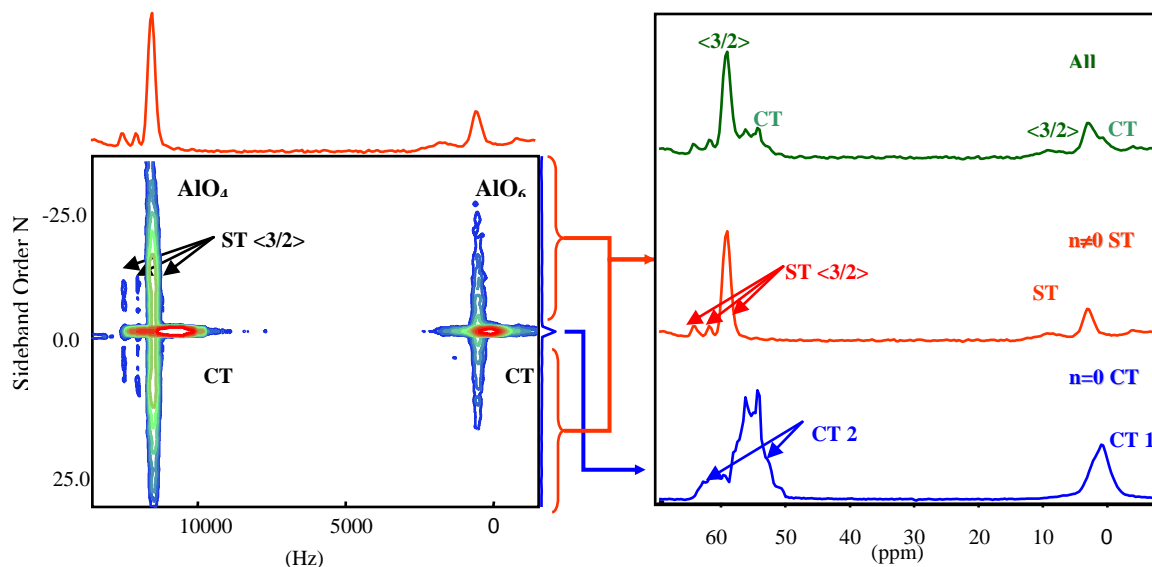


Figure III. 34. Spectre  $^{27}\text{Al}$  TOP d'un échantillon de Petalite et reconstruction du spectre de vitesse infinie, du spectre des bandes de rotation et du spectre de la transition centrale.

Le spectre MAS, ci-dessous, Figure III. 35 le suggérait déjà. Cependant il était difficile de conclure. La résolution n'est pas suffisante sur le spectre pour connaître les

paramètres de chaque site notamment pour simuler les ST contenues sous les transitions centrales à partir du peigne des bandes de rotation.

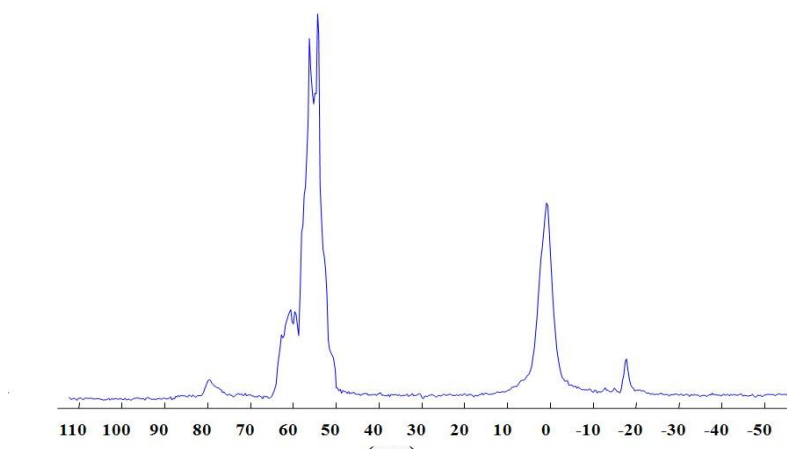


Figure III. 35 Spectre MAS  $^{27}\text{Al}$  de la pétalite à 750 MHz et  $\nu_R=15$  kHz.

On peut aussi noter que dans le cas où le couplage quadripolaire du second ordre est très faible, le protocole TOP permet d’avoir accès à toutes les informations concernant les ST, nécessaires à la quantification des bandes de rotation  $N=0$  contenues sous la CT : position du CG  $\langle 3/2 \rangle$  et mesure directe de la distribution de déplacement chimique  $\Delta_{CS}$  ( $\omega_{Q2}$  étant négligeable pour les transitions satellites internes). La Figure III. 36 illustre ainsi l’apport du TOP pour déconvoluer les ST en comparaison de la déconvolution traditionnelle des bandes de rotation peu résolues dans un spectre MAS.

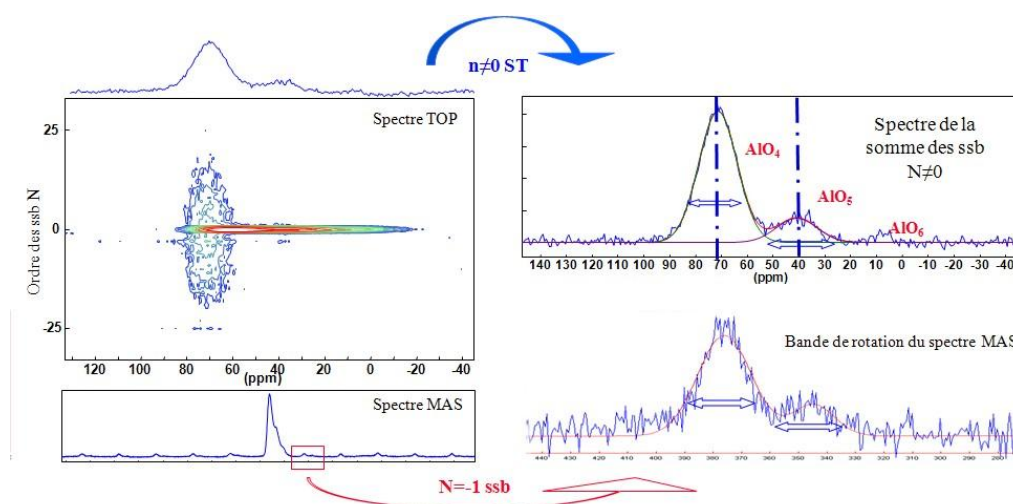


Figure III. 36. Comparaison et déconvolution du spectre des ST issues du spectre TOP  $^{27}\text{Al}$  et des bandes de rotation du spectre MAS  $^{27}\text{Al}$  d’un aluminosilicate vitreux.

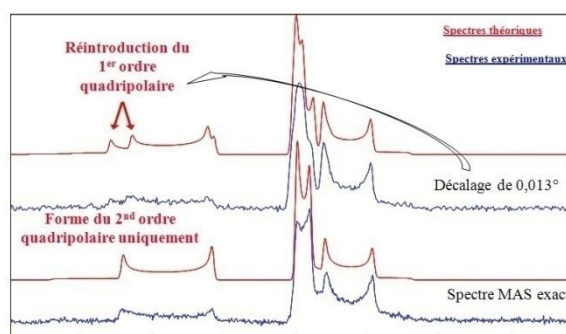


Figure III. 37 Spectres de vitesse infinie MAS  $^{27}\text{Al}$  expérimentaux (après TOP) et théoriques, sur un échantillon de YAG pour une valeur d'angle magique parfaitement ajustée ou déréglée de  $0.013^\circ$ . Dans le second cas, on voit que ce léger décalage est suffisant pour réintroduire l'interaction du 1er ordre quadripolaire et changer les formes de raie des transitions satellites.

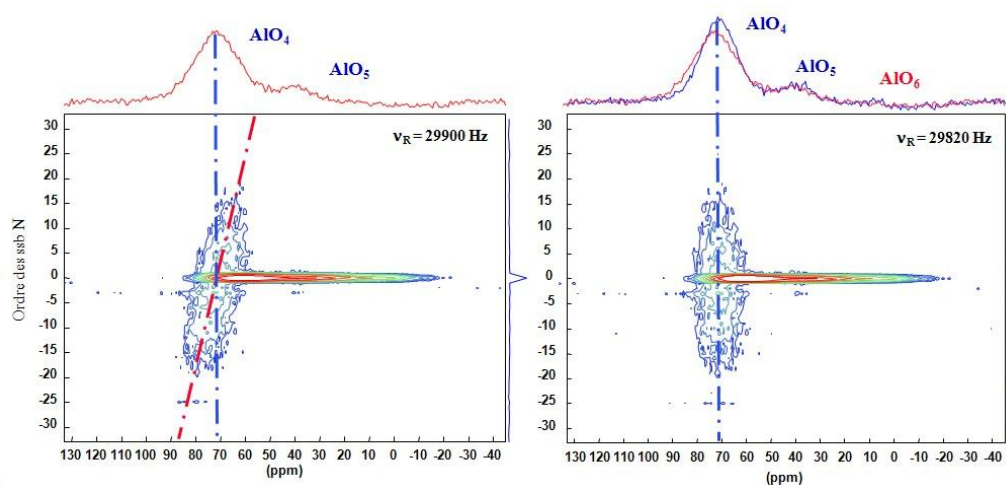


Figure III. 38 Mesure et ajustement de la vitesse grâce à l'utilisation de la reconstruction TOP. Si la vitesse théorique prise pour la reconstruction TOP n'est pas correcte, l'interpolation ne sera également pas satisfaisante, car les bandes de rotation ne seront plus contenues au centre des tranches juxtaposées dans la dimension anisotrope.

Même si cela ne nous intéresse pas directement pour la suite de notre travail, le TOP est également une méthode très précise pour mesurer l'angle de rotation et connaître avec précision la vitesse de rotation de l'échantillon comme l'illustrent les Figure III. 37 et Figure III. 38.

### III.2.6.6. Expérience complémentaire : MQ-MAS (Multiple Quanta Magic Angle-Spinning)

Cette dernière technique, proposée initialement par Frydman en 1995 [64] est couramment utilisée lors de l'étude de l'aluminium. Malheureusement cette technique n'est pas quantitative et nécessite de prendre en compte l'efficacité de l'excitation et de transfert des cohérences pour quantifier les résultats expérimentaux [144-149], ce que nous n'avons pas fait dans le cas présent. Dans la suite de notre étude, nous nous sommes contentés d'utiliser ces expériences pour discriminer les différents sites aluminiums généralement recouvrant (Figure III. 31) et confirmer les valeurs des couplages quadripolaires associés.

Cette technique est une séquence qui se réalise en rotation à l'angle magique et dont le but est de corrélérer les cohérences simple et MultiQuanta [17]. Plusieurs variantes existent [151-153]. Dans le principe, la séquence consiste à exciter les cohérences 3Q, puis les laisser évoluer pendant un temps  $t_1$  avant de les transférer à l'aide d'une seconde impulsion sur un niveau de cohérence détectable -1Q. L'acquisition se fait ensuite en mode hypercomplexe avec un cyclage de phase adapté à la séquence utilisée. Par double transformée de Fourier, nous aboutissons à un spectre 2D corrélant une dimension isotrope et la dimension MAS.

Des méthodes d'analyses maintenant éprouvées existent pour les interpréter et remonter aux valeurs des  $\delta_{iso}$  ou  $C_Q$  [154-156], mais nous ne les avons pas employées ici, aux vues des méthodes tout aussi précises développées précédemment et que nous avons employées en priorité pour effectuer cette étude.

### III.3 Conclusion

Au jour d'aujourd'hui, de multiples exemples impliquant un couplage scalaire entre un spin 1/2 et un noyau quadripolaire, autre que celui que l'on a évoqué, existent ( $^{31}\text{P}/^{27}\text{Al}$  [11, 93,112,157-160],  $^{19}\text{F}/^{93}\text{Nb}$  [161],  $^{31}\text{P}/^{101,99}\text{Ru}$ [162], etc...). Mais finalement, il existe peu d'études basées sur des séquences utilisant le couplage scalaire entre deux noyaux quadripolaires.

Parmi les travaux les plus récents, ceux qui seraient susceptibles de nous intéresser pour l'étude des aluminosilicates sont les suivants :  $^{17}\text{O}$ - $^{17}\text{O}$  [163],  $^{27}\text{Al}$ - $^{17}\text{O}$  [83, 164, 165]. Malgré tout, pour les raisons que l'on a évoquées plus haut il est difficile de pouvoir éditer l'environnement de ces noyaux. Cependant les récents travaux sur l'utilisation de pulses adiabatiques pour exciter les transitions satellites laissent entrevoir de nouvelles possibilités [166,167].

Concernant la suite de notre travail, nous préciserons dans le chapitre IV les valeurs expérimentales qui nous ont permis d'acquérir les spectres, et dans le chapitre V, les résultats obtenus sur nos verres avec l'ensemble des séquences et méthodes expérimentales présentées ici.

### III.4 Bibliographie

- 1 Lesage A., Bardet M., Emsley L. *J. Am. Chem. Soc.*, 121(1999), pp. 10987-10993
- 2 Lesage A., Auger C., Caldarelli S; Emsley L., *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997), pp 7867-7868.
- 3 Fayon F., Saout G. L., Emsley L., Massiot D., *Chem. Commun.*, (2002), pp 1702-1703

- 4 Brown S., Perez-Torralba M., Sanz D., Claramunt R., Emsley L., *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002), pp.1152-1153
- 5 Lesage A., Sakellariou D., Steuernagel S., Emsley L., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 50 (1998), pp.13194-201
- 6 Lesage A., Charmont P., Steuernagel S., Emsley L., *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 40 (2000), pp.9739-44
- 7 Lesage A., Emsley L., *J. Magn. Reson.*, 148, (2001), pp.449-454
- 8 Aue W.P., Bartholdi E., Ernst R.R., *J. Chem. Phys.* (1974), p.64
- 9 Massiot D., Fayon F., Montouillout V., Pellerin N., Hiet J., Roiland C., Florian P., Coutures J.P., Cormier L., Neuville D.R., *J. Non-Cryst. Solids*, 354 (2008), p. 249.
- 10 Deschamps M., Fayon F., Montouillout V., Massiot D., *Chem. Commun.*, (2006), p.1924.
- 11 Deschamps M., Massiot D., *J. Magn. Reson.* 184 (2006), p.13.
- 12 Deschamps M., Fayon F., Hiet J., Ferru G., Derieppe M., Pellerin N., Massiot M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008), p.1298.
- 13 Hartmann S.R., Hahn E.L., *Phys. Rev.*, 128 (1962), pp.2042-2053
- 14 Pines A., Gibby M.G., Waugh J.S., *J. chem. Phys.*, 59, 1973, pp.569-590
- 15 Gullion T., Schaefer J., *J. Magn. Reson.*, 81 (1989), pp.196-200
- 16 Hing A.W., Vega S., Schaefer J.; *J. Magn. Reson.*, 96 (1992), pp.205-206
- 17 Ernst, R.; Bodenhausen, G.; Wokaun, A., *Principles of Nuclear magnetic Resonance in one and two dimensions*, Oxford university Press, (1987),
- 18 Keeler J., in *Understanding NMR spectroscopy*, John Wiley & Sons, (2005);
- 19 Cavanagh J., Fairbrother W. J III., Palmer A. G., Skelton N. J., Rance M., in *Protein NMR Spectroscopy: Principles and Practice, Second Edition*, Elsevier Academic Press, London, (2007).
- 20 Baldus M., Meier B., *J. Magn Reson.*, Ser A 121 (1996), pp.65-69
- 21 Baldus M., Iulicci R., Meier B., *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 5 (1997), pp. 1121-24
- 22 Iulicci R., Meier B., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 35 (1998), pp. 9059-62
- 23 Fyfe C.A., Grondey H., Feng Y., Kokotailo G.T., *J. Am. Chem. Soc.* 117 (24) (1995), pp.211-215
- 24 Fyfe, C.A. Wong-Moon K.C., Huang Y., Grondey, H., *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995), pp.10397-10398
- 25 Mueller L., *J. Am. Chem Soc.*, 101 (1979), pp.4481-4484
- 26 Bax, A.; Freeman, R.; Frenkiel, T.A. *J. Am Chem. Soc.* 103 (1981), pp. 2102-2104.
- 27 Lesage A., Steuernagel S., Emsley L., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 28 (1998), pp.7095-7100
- 28 Sakellariou D., Lesage A., Emsley L., *J. Magn. Reson.*, 151., (2001), pp.40-47
- 29 Bloch F., *Phys. Rev.*, 70 (1960), p.460
- 30 Abragam, A., *The principles of nuclear Magnetism*, Clarendon Press Oxford (1961)
- 31 Mehring M., *High Resolution NMR Spectroscopy in solids*, Springer-Verlag, (1976)
- 32 Levitt M.H., *Spin Dynamics, Basics of nuclear magnetic Resonance*, Wiley : Chichester, U.K., (2002)
- 33 Meier Cargèse Summer School, Background Information accompanying the lecture Anisotropic Interactions, Beat H. Meier, Physical Chemistry, ETH Zurich, beme@ethz.ch
- 34 Duer M., *Solid-state NMR spectroscopy. Principles and applications*, chap. 3, p.126, Blackwell Science, (2002)
- 35 Meier B.H., Earl W.L., *J. Phys. Chem.*, 85 (1986), p.4905
- 36 Fyfe C.A., Grondey H., Mueller K.T., Wong-Moon K.C., Markus T., *J. Am. Soc.*, 114 (1992), p.5876
- 37 Fyfe C.A., Mueller K.T., Grondey H., Wong-Moon K.C., *J. Chem. Phys.*, 97 (1993), p.13484
- 38 Pake, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948), p. 327.
- 39 Proctor W.G., Yu F.C., *Phys. Rev.* 81 (1951), p. 20-30.
- 40 Gutowsky H.S., MacCall D.W., *Phys. Rev.* 82 (1951), p. 748-749.

- 41 Karplus M., *J. Chem. Phys.* 30 (1959), p. 11.
- 42 Dingley A.J., Grzesiek S., *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998), p.8293.
- 43 Shenderovich I.G., Smirnov S.N., Denisov G.S., Gindin V.A., Golubev N.S., Dunger A., Reibke R., Kirpekar S., Malkina O.L., Limbach H. H., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 102 (1998), p.422.
- 44 Brown S.P., Pérez-Torralb M., Sanz D., Claramunt R.M., Emsley L., *Chem. Commun.*, (2002), pp.1852–1853
- 45 Mackenzie K. J. D., Smith M. E., *Multinuclear Solid-state NMR of Inorganic Materials*, Pergamon (2002)
- 46 Haeberlen U., *High resolution NMR in Solids: selective Averaging*, *Advances in Magnetic Resonance*, Academic Press, New York (1976)
- 47 Andrew E.R., Bradbury A., Eades R.G., *Nature*, 182 (1958), p.1659
- 48 Lowe I., *J. Phys. Rev. Letters*, 2 (1959), p.285
- 49 Andrew A., *International reviews in Physical chemistry*, 1 (1981), p.195
- 50 Jäger C., Feike M., Born R., Spiess H.W., *J. Non-Cryst. Solids*, 180 (1994), p.91
- 51 Hartmann P., Jana C., Vogel J., Jäger C., *Chem. Phys. Lett.*, 258 (1996), p.107
- 52 Caravatti P., Bodenhausen G., Ernst R.R., *Chem. Phys. Lett.*, 89 (1982), pp.363-367
- 53 Burum D.P., Bielecki A., *J. Magn. Reson.*, 94 (1991), pp.645-652
- 54 Van Rossum B.J., Foerster H., De Groot H.J.M., *J. Magn. Reson.* 124 (1997), pp.516-519
- 55 Howhy M., Jakobsen H.J., Eden M., Levitt M.H., Nielsen N.C., *J. Chem. Phys.*, 108 (7) (1998), p.2686
- 56 Feike M., Demco D.E., Graf R., Gottwald J., Hafner S., Spiess H.W., *J. Magn. Res.*, 122 (1996), p.214
- 57 Gan Z., Amoureux J.P., Trébosc J., *Chem. Phys. Lett.*, 435 (2007), p.163
- 58 Vega A.J., *J. Magn. Reson.*, 96 (1992), pp.50-68
- 59 Vega A.J., *Solid State NMR*, 1 (1992), pp.17-32
- 60 Amoureux J.P., Pruski M., *Phys.*, 100 (2002), pp.1595-1613
- 61 Mali G., Gerhard F., Taulelle F., Double-quantum homonuclear correlation magic angle sample spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of dipolar-coupled quadrupolar nuclei, 120 (2004), pp.2835-2845
- 62 Llor A., Virlet J., *Chem. Phys. Lett.*, 152 (1998), pp.248-253
- 63 Samoson A., Lippma E., Pines A., high-resolution solid-state NMR Averaging of second-order effects by means of double-rotor, *Mol. Phys.*, 65 (1988), pp.1013-1018
- 64 Frydman L., Harwood J.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995), pp.5367-5368
- 65 Lesage A., Sakellariou D., Steuernagel S., Emsley L., *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998), pp.13194-13201
- 66 Fyfe C.A., Feng Y., Gies H., Grondey H., Kokotailo G.T., *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1990), pp.3264-3270
- 67 Kubo A., McDowell C.A., *J. Chem. Phys.* 92 (1990), pp. 7156–7170.
- 68 Wu G., Washylishen R.E., *Inorg. Chem.*, 31 (1992), pp.145–148.
- 69 Lesage A., Emsley L., Chabanas M., Coperet C., Basset J.M., *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002), pp.4535–4538.
- 70 Iulicci, R.J.; Meier, B.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998), pp.9059-9062
- 71 Helluy, X.H.; Marichal, C., Sebald, A, *Journal of physical chemistry*, B, 104 (2000), pp.2836-2835
- 72 Iulicci, R.J.; Meier, B.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998), pp.9059-9062
- 73 Helluy, X.H.; Marichal, C., Sebald, A, , *Journal of physical chemistry*, B, 104 (2000), pp. 2836-2835
- 74 Fayon F., Le Saout G., Emsley L., Massiot D., *Chem. Commun.*, (2002), pp.1702-1703
- 75 Fayon F., King I.J., Harris R.K., Evans J.S.O., Massiot D., *C.R. Chim.*, 7 (2004), pp.351-361
- 76 Feike M., Jäger C., Spiess H.W., *J. Non-Cryst. Solids*, 223 (1998), pp.200-206
- 77 Witter R., Hartmann P., Vogel J., Jäger C., *Solid State NMR*, 13 (1998), pp.24-25



- 78 Brouwer D.H., Kristiansen P.E., Fyfe C.A., Levitt M.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005), pp.542-543
- 79 Olivier, L.; Glock, K.; Thomas, B.; Jäger, C.; Double quantum NMR and medium range order in glasses, *Glastech. Ber.*, (1998), 71C, 309
- 80 Olivier, L.; Yuan, X.; Cormack, A.N.; Jäger, C.; *J. Non-Cryst. Solids*, (2001), p.53-56
- 81 Coelho C., Azais T., Bonhomme-Courry L., Maquet J., Massiot D., Bonhomme C., *J. Magn. Reson.*, 179 (2006), pp.114-119
- 82 Martineau C., Fayon F., Legein C., Buzaré J.Y., Silly G., Massiot D., *Chem. Commun.*, (2007), pp. 2720-2722
- 83 Iuga D., Morais C., Gan Z., Neuville D.R., Cormier L., Massiot D., *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005), pp. 11540-11541
- 84 Montouillout V., Morais C.M., Douy A., Fayon F., Massiot D., *Magnetic Resonance in chemistry*, 8 (2006), pp.770-775
- 85 Fyfe C.A., Wong-Moon K.C, Huang Y., Grondey H., *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995), pp.10397-10398
- 86 Sakellariou D., Emsley L., in D.M. Grant and R.K. Harris (Eds.) *Encyclopedia of Magnetic Resonance* (Wiley, New York) (2002).
- 87 Aue W.P., Bartholdi E., Ernst R.R., *J. Chem. Phys.*, (1974), p.64.
- 88 Hardy E.H., Verel R., Meier B.H., *J. Magn. Reson.*, 148 (2001), pp.459-464.
- 89 Brown S.P., Emsley L., *J. Magn. Reson.*, 171 (2004), pp.43-47.
- 90 Lai W.C., McLean N., Gansmüller A., Verhoeven M.A., Antonioli G.C., Carravetta M., Duma L., Bovee-Geurts P.H.M., Johannessen O.G., de Groot H.J.M., Lugtenburg J., Emsley L., Brown S.P., Brown R.C.D., DeGrip W.J., Levitt M.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 3878-3879.
- 91 Brunklaus G., Chan J.C.C., Eckert H., Reiser S., Nilges T., Pfitzner A., *Phys. Chem. Chem. Phys*, 5 (2003), pp.3768-3776.
- 92 Scheer M., Gregoriades L., Bai J., Sierka M., Brunklaus G., Eckert H., *Chem. Eur. J.*, 11 (2005), pp.2163-2169.
- 93 Massiot D., Fayon F., Alonso B., Trebosc J., Amoureux J.P., *J. Magn. Reson.*, 164 (2003), pp.165-170.
- 94 Fayon F., Roiland C., Emsley L., Massiot D., *JMR*, 179 (2006), 50-58.
- 95 Malfait Wim J., Werner E.Halter, Morizet Y., Meier Beat H., Verel R., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (2007)
- 96 Mandal P.K., Majumdar A., A comprehensive discussion of HSQC and HMQC pulse sequence, *Concepts in Magnetic resonance part A*, vol. 20A(1), 2004, pp. 1-23.
- 97 Bystroem A., *Arkiv foer Kemi, Mineralogi och Geologi*, B (1942), 15, 1-7
- 98 Fyfe C.A., Gobbi G.C., Klinowski J., Putnis A., Thomas J.M., *Chem. Commun.*, 556 (1983)
- 99 Putnis A., Fyfe C.A., Gobbi G.C., *Phys. Chem. Minerals*, 12 (1985) 211
- 100 Joyce S.A., Yates J.R., Pickard C.J., Brown S.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008), pp.12663-12670
- 101 Fyfe C.A., Gobbi G.C., Putnis A., *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986), pp.3218.
- 102 Storek W., Müller R., Kunath-Fandrei G., *Solid State NMR*, 9 (1997), pp.227-239.
- 103 Putnis A., Angel R., *J. Phys. Chem. Minerals*, 12 (1985), pp.217-222
- 104 Meagher EP, Gibbs GV, *Can Miner.*, 15 (1977), pp.43-49
- 105 Shykind D.N., Baum J., Liu S.B., Pines A., *J. Magn. Reson.*, 76 (1988), pp.149
- 106 Frisch, M. J. et al. « Gaussian 03, Revision B.04 », Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
- 107 Refinement of the Structure of Anorthite by Wainwright et al. *Kristallogr. Kristallgeometrie, Kristallphys, Kristallchem*, (1971), 133 (1-2), 75-84
- 108 Phillips, B.L., Kirkpatrick R.J., Carpenter, M., *Investigation of short-range Al,Si order in synthetic anorthite by <sup>29</sup>Si MAS NMR Spectroscopy*, *American Mineralogist*, vol. 77, 1992, pp. 484-494
- 109 Newsman J.M., *J. Phys. Chem.*, 1 (1987), p.1259

- 110 Florian P., Fayon F., Massiot D., *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009), pp.2562-2572.
- 111 Cadars S., Brouwer D.H., Chmelka B.F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009), pp.1825-1837.
- 112 Amoureux J.P., Trebosc J., Wiench J.W., Massiot D., Pruski M., *Solid State NMR*, 27 (2005), pp.228-232.
- 113 Grandinetti P.J. in D.M. Grant and R.K. Harris (Eds.) *Encyclopedia of Magnetic Resonance* (Wiley, New York) (1995), pp.1768-1776.
- 114 Massiot D., Montouillout V., Fayon F., Florian P., Bessada C., *Chem. Phys. Lett.*, 272 (1997), pp.295-300.
- 115 Massiot D., Farnan I., Gautier N., Trumeau D., Trokner A., Coutures J.P., *Solid State NMR*, 4 (1995), pp.241-248
- 116 Massiot D., Müller D., Hübert T., Schneider M., Kentgens A.P.M., Coté B., Coutures J.P., Gessner W., *Solid State NMR*, 5 (1995), pp.175-180
- 117 Skibsted J., Henderson E., Jakobsen H.J., *Inorg. Chim.*, 32 (1993), pp.1013-1027
- 118 Samoson A., Lippmaa, *Chem. Phys. Letters*, 100 (1983), p.205
- 119 Abragam A., « Principles of Nuclear Magnetism », p 36, Clarendon, Oxford (1961)
- 120 Vega S., Pines A., *J. Chem. Phys.*, 66 (1977), p.5624
- 121 Wokaun A. and Ernst R. R., *J. Chem. Phys.*, 67 (1977), p.1752
- 122 Vega S., *J. Chem. Phys.*, 68 (1978), p.5518
- 123 Massiot, D. ; Bessada, C. ; Coutures, J.P. ; Taulelle, F., *J. Magn. Reson.*, 90 (1990), pp.231-242
- 124 Fenzke D., Freude D., Fröhlich T., Haase, J., *Chem. Phys. Letters*, 111 n°1,2 (1984), p.171
- 125 Taulelle F., Bessada C., and Massiot D., *J. Chim. Phys.*, 89 (1992), p.379
- 126 Skibsted J., Nielsen N., Bildsoe H., Jakobsen H., *J. Magn. Res.*, 95 (1991), p.88
- 127 Jäger C., Rocha J., Klinowski J., *Chem. Phys. Letters*, 188 (1992), p.208
- 128 Jäger C., Müller-Warmuth W., Mundus C., van Müllen L., *J. Non-Cryst. Solids*, 149 (1992), p.209
- 129 Massiot D., Müller D., Hübert Th., Schneider M., Kentgens APM., Coté B., Coutures J.P., Gessner W., *Solid State NMR*, 5 (1995), p.175
- 130 Samoson A., Lippmaa E., Pines A., *Molec. Phys.*, 65 (1988), p.1013
- 131 Chmelka B.F., Mueller K.T., Pines A., Stebbins J., Wu Y., Zwanziger J.W., *Nature*, 339 (1989), p.42
- 132 Gan Z., Kwak H-T, *J. Magn. Reson.*, 164 (2003), pp.369-372
- 133 Samoson A., *Chem. Phys. Lett.*, 119 (1985), pp.29-32
- 134 Jäger C., *J. Magn. Reson.*, 92 (1992), pp.353-362
- 135 Ashbrook S. E., Wimperis S., *J. Magn. Reson.*, 177 (2005), pp.44-55
- 136 Blumich B., Blumler P., Jansen J., *Solid State NMR*, 1 (1992), pp.111-113
- 137 Blumler P., Jansen J., Blumich B., *Solid State NMR*, 3 (1994), pp.237-240
- 138 Herzfeld J., Berger A. E., *J. Chem. Phys.*, 73 (1980), pp.6021-6030
- 139 Massiot D., Kahn-Harari A., Michel D., Müller D., Taulelle F., *Magn. Reson. Chem.*, 28 (1990), S82-S88
- 140 Antzutkin O.N., Shekar S.C., Levitt M.H., *J. Magn. Reson. A*, 115(1995), pp.7-19
- 141 Massiot D., Hiet J., Pellerin N., Fayon F., Deschamps M., Steuernagel S., Grandinetti P. J., *J. Magn. Reson.*, 181 (2006), pp.310-315.
- 142 Massiot D., Touzo B., Trumeau D., Coutures J.P., Virlet J., Florian P., Grandinetti P.J., *Solid State NMR*, 6 (1996), 73
- 143 Amoureux J.P., Fernandez C., Frydman L., *Chem. Phys. Letters*, 259 (1996), p.347
- 144 Charpentier T., RMN : Des matériaux du nucléaire sous tous les spins, Habilitation à diriger les recherches, 1 Octobre 2007
- 145 Charpentier T., Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI (Orsay) - CEA Saclay, « RMN Haute Résolution Solide des noyaux quadripolaires dans les solides », (1998)

- 146 Angeli F., Charpentier T., Faucon P., Petit J.-C., *Journal of physical chemistry B*, 103 (1999), p. 10356
- 147 Zwanziger J.W., *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 3 (1994)
- 148 Angeli F., Thèse de l'Université de Paris 7, « Structure et réactivité aqueuse des verres silicatés Apport de la résonance magnétique nucléaire haute-résolution », (2000)
- 149 Angeli F., Delaye J.-M., Charpentier T., Petit J.-C., D. Ghaleb D., P. Faucon P., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 276 (2000), pp.132-144
- 150 Angeli F., Delaye J.-M., Charpentier T., Petit J.-C., D. Ghaleb D., P. Faucon P., *Chemical Physics Letter*, 320 (2000), p.681
- 151 Massiot D., *J. Magn. Res.*, A 122 (1996), p.240
- 152 Wu G., Rovnyak D., Griffin R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996), p.9326
- 153 Amoureux J.P., Fernandez C., Steuernagel S., *J. Magn. Res.*, A 123 (1996), p.116
- 154 Fernandez C., Delevoye L., Amoureux J.P., Lang D.P., Pruski M., *J. Am. Chem. Soc.*, 119(1997),6858
- 155 Delevoye L., Thèse de l'Université de Lille « Quantification des spectres MQ-MAS et applications à l'étude de matériaux microporeux », (1998)
- 156 Charpentier T., Thèse de l'Université de Paris IX Orsay « Résonance magnétique nucléaire haute-résolution sur les noyaux quadripolaires dans les solides », (1998)
- 157 Fyfe C.A., Meyer zu Altschildesche H., Wong-Moon K.C., Grondey H., Chezeau J.M., *Solid State NMR* 9 (1997), p.97.
- 158 Kao H.M., Grey C.P., *J. Magn. Reson.*, 133 (1998), p.313.
- 159 Delevoye L., Fernandez C., Morais C.M., Amoureux J.P., Montouillout V., Rocha J., *Solid State NMR*, 22 (2002), p.501.
- 160 Wiench J.W., Pruski M., *Solid State NMR*, 26 (2004), p.51.
- 161 Du L.S., Schurko R.W., Lim K.H., Grey C.P., *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001), p.760.
- 162 Eichele K., Wasylishen R.E., Corrigan J.F., Doherty S., Carty A.J., Sun Y., *Inorg. Chem.*, 32 (1993), p.121.
- 163 Hung I., Uldry A.C., Becker-Baldus J., Webber A.L., Wong A., Smith M.E., Joyce S.A., Yates J.R., Pickard C.J., Dupree R., Brown S.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009), p.1820.
- 164 Lee S.K., Deschamps M., Hiet J., Massiot D., Park S.Y., *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009), pp.5162–7.
- 165 Massiot D., Fayon F., Montouillout V., Pellerin N., Hiet J., Roiland C., Florian P., Coutures J.P., Cormier L., Neuville D.R., *J. Non-cryst. Solids*, 354 (2008), p.249.
- 166 Dey K.K., Prasad S., Ash J., Deschamps M., Grandinetti P.J., *J. Magn. Reson.*, 185 (2007), p.237.
- 167 Deschamps M., Kervern G., Massiot D., Pintacuda G., Emsley L., Grandinetti P.J., *J. Chem. Phys.*, 129 (2008), p.204110.

## Liste des Figures

- Figure III. 1 Schématisation de l'acquisition du signal RMN et de l'obtention d'un spectre.... 6
- Figure III. 2. Schématisation de l'interaction de déplacement chimique et l'effet d'anisotropie qui l'accompagne, soit l'effet de la densité électronique centrée sur un noyau voisin qui induit un champ dont l'amplitude dépendra de la direction du champ  $B_0$ . [33]..... 7
- Figure III. 3. Influence de l'environnement du noyau sur le déplacement chimique. Exemple du silicium et des unités  $Q^n_{(mAl)}$  dans les aluminosilicates des espèces  $Q^4_{(0Al)}$  les plus écrantés (faible ppm) aux espèces  $Q^4_{(3Al)}$  les moins écrantés (haut ppm)..... 8
- Figure III. 4. Spectres de poudre théoriques en présence d'une interaction de déplacement chimique anisotrope pour  $\eta_{CSA} = 0$  (a),  $\eta_{CSA} = 0,5$  (b) et  $\eta_{CSA} = 1$ .  $\eta_{CSA}$  donne la forme..... 9
- Figure III. 5. Schématisation de l'interaction dipolaire [32]..... 10

Figure III. 6 Définition de l'angle $\beta$ utilisé dans le calcul du couplage dipole-dipole [32].....	11
Figure III. 7 Spectre de poudre théorique pour un couplage dipolaire d'une paire de spin 1/2: doublet de Pake [38].....	11
Figure III. 8. Schématisation de l'interaction de couplage scalaire entre deux spins [33].....	12
Figure III. 9. Schématisation de l'interaction quadripolaire : Pour un noyau quadripolaire ( $I > 1/2$ ), la distribution des charges électriques est non sphérique ( $Q \neq 0$ ). $eQ$ le moment quadripolaire électrique interagit avec le gradient de champ électrique créée par le nuage électronique environnant. $eQ$ rend compte de l'écart à la symétrie sphérique. ....	13
Figure III. 10. Influence de l'interaction quadripolaire au premier et second ordre pour un noyau de spin 3/2. On note que l'on a trois transitions distinctes $\langle +3/2, +1/2 \rangle$ , $\langle -1/2, -3/2 \rangle$ satellites et $\langle +1/2, -1/2 \rangle$ centrale. Comme on le voit sur cette représentation, cette dernière n'est pas affectée par le quadripolaire du premier ordre. ....	15
Figure III. 11. Forme théoriques des transitions satellites statiques élargies au premier ordre (A) et de la transition centrale MAS élargies au second ordre (B) [45]. ....	15
Figure III. 12. Spectre de poudres théoriques statiques pour un noyau de spin $I = 5/2$ pour l'ensemble des transitions ( $CT \pm 1/2$ ; $ST \pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ; $ST \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ – à gauche) et pour la transition centrale (à droite) élargie au second ordre. ....	16
Figure III. 13 Evolution des Polynômes de Legendre de degré 2 et 4 en fonction de l'angle $\theta$ . ....	19
Figure III. 14 Comparaison des corrélations $^1H/^{13}C$ via le couplage scalaire (a-séquence MAS-J-HMQC) et dipolaire (b-HETCOR). Les pics entourés correspondent à des couples $^1H/^{13}C$ proches spatialement mais non liés par une liaison chimique. ....	21
Figure III. 15. Simulation de l'effet du couplage $J$ et représentation schématique des niveaux d'énergie dans le d'un noyau de spin 1/2 cas (a), dans le cas de deux noyaux homonucléaires de spin 1/2 (b) couplés et de deux noyaux hétéronucléaires de spin 1/2 couplés (c) pour un $J \sim 30$ HZ. Ici nous nous sommes placés dans le cas d'un couplage faible. Dans le cas d'un couplage fort ( $2\pi  J  \gg  \nu X_1 - \nu X_2 $ en bleu (b)), Les raies seraient tronquées. On dit que l'on a un "effet de toit". On notera que les cohérences $0Q$ et $2Q$ n'ont pas d'influence sur le spectre des systèmes de deux spins. Cependant, nous verrons plus tard qu'il est possible d'exploiter leur existence à notre avantage dans l'acquisition des spectres Multi Quanta [18]. La détection indirecte des cohérences $2Q$ par exemple, nous sera très utile pour caractériser une paire de spins couplés. Par extension, les cohérences $3Q$ , nous serons utiles pour déterminer l'existence de trois spins couplés. ....	23
Figure III. 16. Mesure du $T_2$ dans un échantillon de cordiérite hexagonale (A) et spectre bidimensionnel (B) permettant la mesure en hertz (Hz) du couplage $J^2$ (Si-O-Si) dans la dimension indirecte. La dimension directe on retrouve le spectre MAS Simple Quanta. Le cas que l'on traite en (C) est celui de l'unité $Q^4_{(3Al)}$ : le $T_2'$ équivaut à $\sim 100$ ms. Le multiplet en (D) est caractéristique d'une modulation par un seul couplage scalaire $J$ , qui après déconvolution est estimé à 16 Hz. On précisera que ce type de mesure n'est possible que si nous utilisons une fréquence de rotation supérieure aux interactions dipolaires homonucléaires. Ici $\nu_R = 10$ kHz.....	25
Figure III. 17 Evolution du signal d'écho (a), J-RES homonucléaire sans le canal $^{29}Si$ ou hétéronucléaire avec le canal $^{29}Si$ (b) et HMQC (c) et leur séquences respectives. ....	27
Figure III. 18 Séquence d'impulsion MAS-J-INADEQUATE : le premier pulse ( $90^\circ$ ) crée une magnétisation qui évolue pendant $2\tau$ seulement sous l'effet du couplage scalaire homonucléaire isotrope. En effet, le second pulse ( $180^\circ$ ) refocalise le déplacement chimique	

et la rotation à l'angle magique supprime le dipolaire homonucléaire. Le troisième pulse ( $90^\circ$ ) crée des cohérences Multi-Quanta filtrées 2Q qui sont ensuite refocalisées par le quatrième pulse ( $90^\circ$ ) en cohérences transverses en antiphase. Pendant  $t_1$ , la cohérence évolue alors comme la somme des fréquences des spins couplés ( $\omega_{DQ}^{ij} = \omega_{SQ}^i + \omega_{SQ}^j$ ). Ces cohérences antiphases sont ensuite converties en cohérence en phase pendant la période  $2\tau$  et finalement détectées durant  $t_2$ . La double FFT du signal durant  $t_1$  et  $t_2$  permet alors d'obtenir une carte de corrélation 2D. Durant l'expérience, le temps  $\tau$  doit être optimisé à  $(1/4J)$  pour avoir le maximum de transfert..... 28

Figure III. 19 Séquence d'impulsion MAS-J-HMQC : le premier pulse sur le canal  $^{27}\text{Al}$  ( $90^\circ$ ) crée une magnétisation qui évolue pendant  $\tau$  sous l'effet du couplage scalaire hétéronucléaire  $^2J_{\text{Al-O-Si}}$  et passe d'une magnétisation en phase ( $-I_Y$ ) à une magnétisation antiphase ( $2I_X S_Z$ ). Comme dans la séquence INADEQUATE refocalisée, le temps  $\tau$  doit être également optimisé mais à une valeur de  $(1/2J_{\text{IS}})$  pour avoir le maximum de transfert. Le second pulse sur l'aluminium ( $180^\circ$ ) va refocaliser l'évolution en déplacement chimique du spin I ( $^{27}\text{Al}$ ) et S ( $^{29}\text{Si}$ ), comme vu précédemment pour l'écho ou l'INADEQUATE. Le premier pulse appliqué sur le canal  $^{29}\text{Si}$  ou S ( $90^\circ$ ) transforme alors la cohérence antiphase en cohérence double quanta qui va évoluer pendant  $t_1$  sous l'effet du déplacement chimique  $^{29}\text{Si}$ . Le dernier pulse ( $90^\circ$ ), toujours appliqué sur le canal  $^{29}\text{Si}$ , suivi d'une nouvelle évolution sous  $\tau$ , vont finalement reconvertir cette cohérence MQ en cohérence en phase, observable.[18,32,96] ... 30

Figure III. 20 Spectre MAS RMN  $^{29}\text{Si}$  de la cordiérite hexagonale ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  : groupe d'espace P6/mcc) dont la représentation 3D montre l'existence d'un site  $T_1$ , formant un hexagone composé de six tétraèdres ou « ring », et d'un site  $T_2$  reliant les hexagones empilés parallèlement les uns par rapport aux autres. Dans la maille, composés potentiellement de 9 tétraèdres Al/Si, on doit retrouver 3 sites  $T_1$  et 6 sites  $T_2$ . Les Si seront préférentiellement sur les sites  $T_2$  et les Al sur les sites  $T_1$ . Dans la cordiérite naturelle, les taux d'occupations sont les suivants :  $T_1$  : 0,72 Al/0,29Si et  $T_2$  : 0,30Al/0,70Si [104]. Le calcul du rapport Si/Al dans la maille, montre qu'il est fort probable que des liaisons Al-O-Al existent (1,5 104)..... 31

Figure III. 21 Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ , INADEQUATE  $^{29}\text{Si}$  refocalisé filtré 2Q (a) et INADEQUATE  $^{29}\text{Si}$  refocalisé filtré 3Q (b) de la cordiérite. Le nombre de scan est croissant de l'une à l'autre de ces expériences : 32 pour le spectre MAS, 256 scans pour l'INADEQUATE filtré 2Q et 900 scans pour l'INADEQUATE filtré 3Q. A droite on retrouve les unités  $Q^n(n-(p-1) \text{ Al})$  avec  $n = 4$  et  $2 < p < p_{\text{max}} = 5$ ..... 32

Figure III. 22. Description théorique de la séquence INADEQUATE refocalisée filtrée Multi-Quanta avec  $p$  l'ordre des cohérences. La forme de cette séquence est identique à celle présentée dans le paragraphe 2.4. Seul le cyclage de phase diffère. Son but étant de sélectionner des ordres de cohérence différant, soit un  $\Delta p$  différent de  $\pm 2, 3, 4$  ou  $5$  (à  $\pm nN$ ,  $n=1, 2, 3...$  et  $N=4, 6, 8, 10$  pour les cohérences 2Q, 3Q, 4Q et 5Q respectivement), les phases  $\phi$  ( $\phi = 2\pi/N$ ) des trois premiers pulses seront donc différentes selon la cohérence à sélectionner :  $\{0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ\}$  pour les cohérences 2Q,  $\{0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ\}$  pour les cohérences 3Q,  $\{0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ, 180^\circ, 225^\circ, 270^\circ, 315^\circ\}$  pour les cohérences 4Q et  $\{0^\circ, 36^\circ, 72^\circ, 108^\circ, 144^\circ, 180^\circ, 216^\circ, 252^\circ, 288^\circ, 324^\circ\}$  pour les cohérences 5Q. Pour sélectionner l'ordre de cohérence souhaité, il faut ensuite décaler la phase du second pulse  $\pi/2$  de  $90^\circ$  par rapport à la phase  $\phi_1$  du premier pulse..... 33

Figure III. 23 Build up théorique des signaux 2Q (bleu), 3Q(vert), et 4Q (rouge) d'un site  $I(I_3 S_1)$  équivalent au site  $Q^4_{(1\text{Al})}$  dans les aluminosilicates. Ils sont donnés pour trois temps de relaxation transverse  $T_2$  différent : 10 ms (a), 50 ms (b) et 100 (c). La valeur expérimentale extrait de la JRES pour le site  $Q^4_{(1\text{Al})}$  est d'environ 15 ms..... 35

- Figure III. 24 Build up théoriques et normé des signaux 2Q des unités  $I(I_3S_1)$  en bleu,  $I(I_2S_2)$  en vert et  $I(I_1S_3)$  en rouge pour une valeur de couplage scalaire  $J = 15$  Hz. .... 35
- Figure III. 25 Build up théoriques des signaux 2Q (bleu) d'un site  $I(I_3S_1)$  équivalent au site  $Q^4_{(1Al)}$  pour des valeurs de couplage scalaire  $J$  différent : 2 Hz en rouge, 10 Hz en vert. .... 36
- Figure III. 26. L'encodage des cohérences MQ consiste tout d'abord à acquérir les ns FID pour chaque phase du cyclage, soit les cohérences de  $-4$  à  $+4$  ou de  $-8$  à  $+8$  selon le cyclage en  $\pi/8$  ou  $\pi/16$ . On les enregistre ensuite dans des buffers séparés. La tranche 1, pour un  $n\tau$  donné, est acquise. On recommence alors l'étape précédente pour acquérir une nouvelle tranche, mais avec un temps  $\tau$  supérieur. Une fois toutes les tranches acquises, on applique une transformée de Fourier (TF) sur la phase pour replier les cohérences positives et négatives dans une seule tranche. .... 37
- Figure III. 27 Description théorique de la séquence HMQC filtrée Multi-Quanta avec  $p$  l'ordre des cohérences. La forme de cette séquence est identique à celle présentée dans le paragraphe 2.5. Seul le cyclage de phase diffère. En l'occurrence la phase  $\phi_{22}$  est décalée de  $90^\circ$  par rapport  $\phi_{11}$ . Les pulses sont cyclé sur  $\pi/8$ . .... 38
- Figure III. 28 spectres RMN  $^{27}Al$  : transition centrale et bandes de rotation avant traitement numérique (correction de ligne de base, déconvolution, etc...) ..... 41
- Figure III. 29. Comparaison des spectres RMN  $^{27}Al$  d'un aluminosilicate de calcium à 17,6 T (750MHz) et 9,6 T (400 MHz) (A). .... 43
- Figure III. 30 Evolution de l'intensité du signal de transition centrale dans le cas d'un spin  $3/2$ , en fonction de la longueur d'impulsion pour différentes valeurs de couplage quadripolaire  $\omega_Q$  et pour une valeur de champ radiofréquence  $\omega_{Rf}$  donnée. .... 44
- Figure III. 31 Spectre RMN  $^{27}Al$  MAS avec sa transition centrale (CT) et son peigne de bandes de rotation espacées de  $\omega_R$  et indicées de  $-N$  à  $+N$  encodant les transitions satellites (ST). Sous la CT, on retrouve les bandes de rotation  $N=0$ . .... 44
- Figure III. 32 Signal FID encodant une partie isotrope (sommet des échos rotationnels), ici en rouge, et une partie anisotrope (évolution entre les échos), ici en noir, et représentation 2D TOP après une double FFT et acquisition synchronisée [136,137] ..... 47
- Figure III. 33 Reconstruction TOP à partir du spectre 1D MAS  $^{27}Al$  d'un échantillon de YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ). La tranche  $N=0$  nous permet d'identifier les transitions centrales des sites  $AlO_4$  et  $AlO_6$ . Ces sites ont les couplages quadripolaires suivants: 6.07 MHz pour  $AlO_4$  et 0.6 MHz pour  $AlO_6$  [123]. .... 48
- Figure III. 34. Spectre  $^{27}Al$  TOP d'un échantillon de Petalite et reconstruction du spectre de vitesse infinie, du spectre des bandes de rotation et du spectre de la transition central. .... 48
- Figure III. 35 Spectre MAS  $^{27}Al$  de la pétalite à 750 MHz et  $\omega_R=15$  KHz. .... 49
- Figure III. 36. Comparaison et déconvolution du spectre des ST issues du spectre TOP  $^{27}Al$  et des bandes de rotation du spectre MAS  $^{27}Al$  d'un aluminosilicate vitreux. .... 49
- Figure III. 37 Spectres de vitesse infinie MAS  $^{27}Al$  expérimentaux (après TOP) et théoriques, sur un échantillon de YAG pour une valeur d'angle magique parfaitement ajustée ou déréglée de  $0.013^\circ$ . Dans le second cas, on voit ce léger décalage est suffisant pour réintroduire l'interaction du 1er ordre quadripolaire et changer les formes de raie des transitions satellites. .... 50
- Figure III. 38 Mesure et ajustement de la vitesse grâce à l'utilisation de la reconstruction TOP. Si la vitesse théorique prise pour la reconstruction TOP n'est pas correcte,

l'interpolation ne sera également pas satisfaisante, car les bandes de rotation ne seront plus contenues au centre des tranches juxtaposées dans la dimension anisotrope. .... 50

### Liste des Tableaux

Tableau III. 1. Spin, abondance, rapport gyromagnétique et fréquence de Larmor des noyaux qui peuvent faire l'objet d'une étude de Résonance Magnétique Nucléaire lors de l'analyse des verres aluminosilicatés ou borosilicatés lixiviés ou non. .... 3

Tableau III. 2. Valeur du facteur multiplicatif  $[6I(I+1)-34m(m+1)-13]$  traduisant la dépendance des transitions centrale et satellites à l'élargissement quadripolaire du second ordre. Entre parenthèse figure la comparaison entre l'amplitude de la transition satellite et l'amplitude des transitions satellites pour des noyaux quadripolaires de spin  $I = 3/2, 5/2$  (cas de l'aluminium) ou  $7/2$ . .... 42

Tableau III. 3. Valeur du facteur multiplicatif  $[I(I+1)-9m(m+1)-3]$  traduisant le shift du second ordre quadripolaires sur les transitions centrale et satellites pour des noyaux quadripolaires de spin  $I = 3/2, 5/2$  (cas de l'aluminium) ou  $7/2$ . .... 42

# Chapitre IV :

## Synthèses, techniques de caractérisation et conditions expérimentales

### Table des matières

IV.1 Choix des compositions .....	2
IV.2 Les différentes séries de verre.....	3
IV.2.1 Série I: Substitution terre rare/alcalino-terreux.....	6
IV.2.2 Série II : Substitution Lanthane/Yttrium.....	8
IV.2.3 Série III: Substitution formateurs/alcalino-terreux .....	10
IV.2.4 Série IV : Verres étalons enrichis .....	11
IV.3 Elaboration des verres .....	13
IV.3.1 Elaboration des échantillons des séries I, II et III .....	13
IV.3.2 Elaboration des échantillons enrichis de la série IV .....	16
IV.4 Analyse de la composition et de la nature des échantillons sains .....	16
IV.4.1 Couplage MEB/EDS : Analyse de la composition .....	16
IV.4.2 DRX: Vérification de la nature amorphe des échantillons .....	21
IV.4.2.1. Rappel théorique .....	21
IV.4.3 Confirmation de la nature amorphe des échantillons.....	22
IV.5 Technique de caractérisation du solide .....	27
IV.5.1 Propriétés macroscopiques des verres sains.....	27
IV.5.1.1. Méthode d'Archimède : Densité et volume molaire .....	27
IV.5.1.2. Analyse Thermique : T <sub>g</sub> , T <sub>c</sub> , T <sub>f</sub> et stabilité du verre.....	27
IV.5.2 Analyse Structurale des verres sains .....	30
IV.5.2.1. RMN : description du réseau vitreux .....	30
IV.5.3 Analyse structurale des échantillons altérés : lixiviés et irradiés.....	37
IV.5.3.2. DRX-incidence rasante: identification des motifs cristallins de surface .....	37
IV.5.3.3. Raman : Analyse structurale après lixiviation et/ou irradiation.....	40
IV.6 Conclusion .....	48
IV.7 Bibliographie.....	49



Considérée comme une matrice de confinement potentielle, les verres LnSiAlO sont simples. Formés de seulement trois oxydes, ils constituent un point de départ idéal pour l'étude de matrices plus complexes (LnMSiAlO, LnSiAlBO, etc...), et présentent un grand intérêt pour comprendre les problèmes structuraux apparentés à l'ajout d'une terre rare dans des matrices de type aluminosilicate décrites dans le chapitre II et partiellement traitées dans le chapitre III.

Comme nous l'avons déjà abordé dans l'introduction, ce chapitre sert à présenter la stratégie adoptée pour étudier ces verres, que ce soit leur structure ou leurs propriétés macroscopiques. Nous reviendrons tout d'abord sur le choix de la composition des verres et des séries plus ou moins complexes élaborées pour une meilleure compréhension du réseau vitreux et l'influence de chacun de ces constituants : formateurs comme modificateurs. Nous détaillerons ensuite leur mode de synthèse et poursuivrons par la présentation des techniques expérimentales nécessaires à la caractérisation macroscopique et structurale des verres sains et des verres altérés.

## IV.1 Choix des compositions

La première étape de l'élaboration d'un verre est le choix de sa composition dont les propriétés physiques, chimiques et mécaniques dépendront. Dans notre cas, nous nous sommes orientés vers l'étude de matrices de type LnCaSiAlO, riches en terre rare, déjà connues pour ses bonnes propriétés [1-7], avec pour objectif d'avoir une valeur de  $T_g$  suffisante pour éviter la recristallisation, le gonflement ou la fracture du verre, et d'être durable chimiquement pour résister à des conditions extrêmes : lixiviation et/ou irradiations.

Pour atteindre ces objectifs, intéressons-nous tout d'abord aux propriétés des oxydes composant ce verre :

- La silice ( $\text{SiO}_2$ ) est le composant de base de ce type de verre. Il constitue un élément formateur du réseau et présente l'avantage de diminuer le coefficient de dilatation thermique, d'améliorer la tenue mécanique du verre et d'élever la température d'élaboration (ce qui peut être un inconvénient).
- L'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est utilisée pour améliorer la résistance mécanique et la diffusion des ions alcalins, le cas échéant. Dans ce type de système, la majorité de l'aluminium, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, vient se substituer au silicium et joue le rôle de formateur tant que l'on est dans un domaine délimité par

les lignes de compensation de charge. Son rôle est prépondérant, d'autant que celui-ci a tendance à favoriser l'incorporation des terres rares dans la matrice.

- La terre rare ( $\text{TR}_2\text{O}_3$ ) permet de modéliser le comportement des actinides. La famille des Lanthanides, en particulier, est souvent utilisée pour remplir ce rôle. Comme pour les actinides qui ont leur couche 5f incomplète, leur couche interne 4f est incomplète. D'après la table de Shannon et Prewitt [8], il apparaît également que leurs rayons ioniques sont très proches à valence identique.

Dans notre cas, le lanthane ( $R_{\text{La}} \approx 1,032 \text{ \AA}$ ), apporté sous forme d'oxydes  $\text{La}_2\text{O}_3$ , sera utilisé plus particulièrement pour simuler la présence de l'américium ( $R_{\text{Am}} \approx 1,09 \text{ \AA}$ ). Il a notamment été préféré au néodyme pour ne pas perturber le signal RMN par du paramagnétisme (fort élargissement des spectres à cause de l'interaction entre le spin des électrons non appariés et le spin nucléaire du noyau sondé). On utilisera une deuxième terre rare dans nos verres dont le but sera avant tout d'améliorer la compacité et la durabilité du verre. L'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [9-11], confère aux verres des  $T_g$  élevées (890 à 910°C). Ce choix peut s'avérer intéressant pour des applications de confinement. Il permet de plus, de modéliser les noyaux paramagnétiques qui eux ne peuvent pas ou très difficilement être étudiés en RMN [12].

- L'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) est un ingrédient essentiel des verres industriels. On s'en sert souvent de stabilisateur chimique car il augmente la résistance chimique du verre. D'un point de vue structural, l'ajout de  $\text{Ca}^{2+}$  casse les liaisons Si-O-Si pontantes et crée deux NBO. Il dépolymérise le réseau. Quand l'aluminium est présent, le calcium joue préférentiellement le rôle de compensateur de charge pour deux tétraèdres  $[\text{AlO}_4]^-$ . D'après de nombreuses études, il apparaît que la présence de Ca entraîne une baisse de  $T_g$ .

## IV.2 Les différentes séries de verre

En changeant la composition du verre, il est possible d'en quantifier l'impact sur la structure et de remonter au rôle des éléments constitutifs du verre, notamment celui du lanthane et de l'yttrium. Ont-ils le même rôle structural ? Quelle est leur influence sur le réseau de formateur ? L'ajout de modificateur change-t-il ce rôle ? Quelles sont alors les évolutions des propriétés de la matrice ?

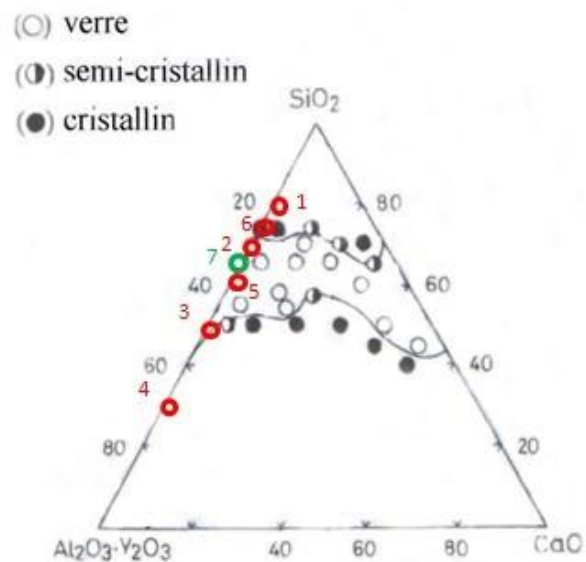
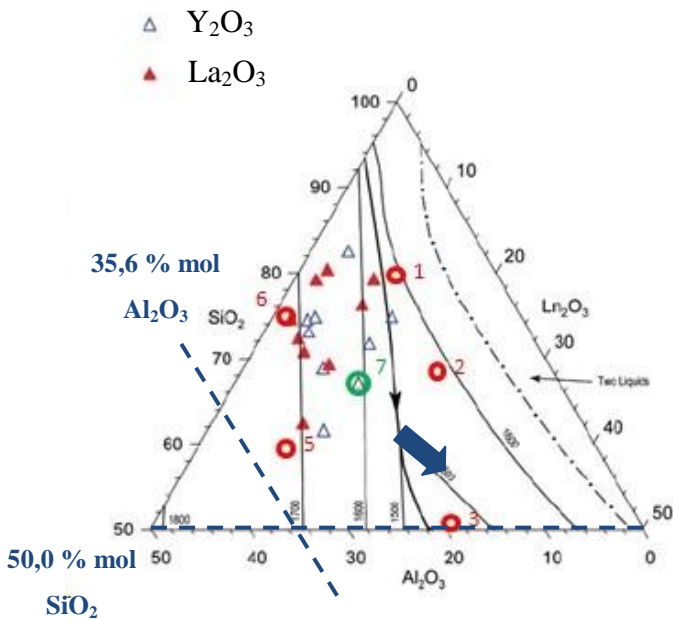
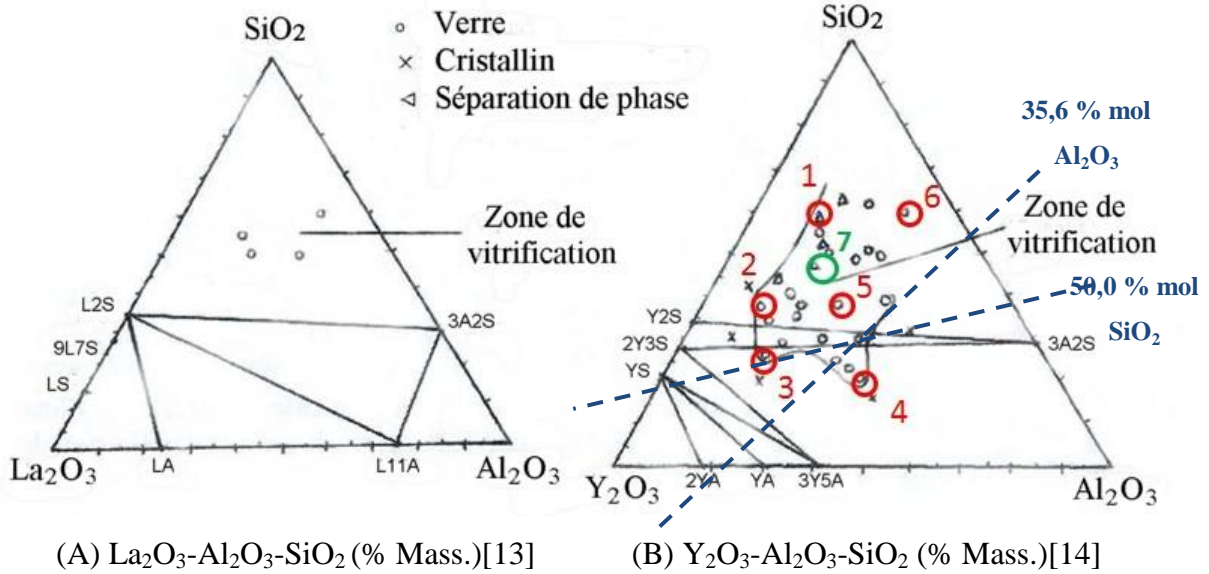
Pour répondre à ces questions, nous avons donc sélectionné plusieurs systèmes vitreux du plus simple au plus complexe  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (LCAS),  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (YCAS),  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (YLAS) et  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (YLCAS).

Pour réaliser toutes les séries de verres appartenant aux systèmes précédents, nous avons tenu compte des connaissances existantes sur le sujet. Nous avons notamment pris pour référence les travaux de Mazza et Ronchetti sur le système  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [13], de Hyatt ou Vomaka sur un système yttrié  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [6] [14] ou les travaux de Makishima [1] sur un système quaternaire  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Figure IV.1), qui ont parfaitement défini l'existence des zones de vitrification dans les systèmes en dehors desquelles nous avons formation de cristallites [15]. Les travaux portant sur les  $\text{LnSiAlO}$  et  $\text{LnMSiAlO}$  sont très limités, qui plus est concernant leur application pour le confinement des déchets radioactifs. Une des zones de vitrification est représentée sur la figure IV.1.D [16]. Le taux de terres rares incorporé dans les futures matrices de confinement devrait être d'environ 19 % massique.

Dans cette étude, nous allons donc chercher à examiner dans un premier temps des compositions avec un taux d'incorporation proche voir supérieur, complétant alors le diagramme de la figure IV.1.C dans le sens de la flèche bleue sur cette schématisation.

Verres	Composition (% mol)		
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$
1	81,2	8,0	10,8
2	67,6	10,0	22,5
3	52,4	19,7	27,9
4	36,9	43,5	19,6
5	59,5	30,5	10,0
6	74,7	22,0	3,3
7	68,0	20,0	12,0

Tableau IV. 1. Compositions 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 les limites de la zone de vitrification pour les systèmes A, B et C (% mol) de la figure IV.1.



Et Température de liquidus (°C) [17]

Figure IV. 1. Zone de vitrification pour les systèmes,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (A,C),  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (B,C) et  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (D) avec les teneurs en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$  en pourcentage massique et/ou molaire. Soient les compositions 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 les limites de la zone de vitrification pour les systèmes A, B et C (% mol). En bleu, la limite basse de 50% mol. en  $\text{SiO}_2$  et la limite haute de 35,6% mol. de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans nos séries de verres.

Comme l'ensemble des études précédentes sur le sujet, nous travaillerons avec un taux de  $\text{SiO}_2$  au minimum de 45-50% molaire. D'après le diagramme B de la figure IV.1, il est également préférable d'introduire au plus 35,6 % molaire de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans ces conditions,

l'ajout de calcium pour abaisser la  $T_g$  peut changer quelque peu ces valeurs. Comme nous l'indique le diagramme ternaire du système  $Y_2O_3$ -CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  (Figure IV.1.D), la teneur  $[Al_2O_3+Y_2O_3]$  se doit d'être au maximum de 55% molaire pour ne pas voir l'émergence de phases cristallines, de séparation de phase ou de formation de « clusters » de terres rares [18]. La composition de référence pour cette étude est par conséquent constituée de 50% mol de  $SiO_2$ , 20% mol d' $Al_2O_3$  et 30% mol d'un mélange d'alcalino-terreux (CaO) combiné à une ou plusieurs terres rares ( $Y_2O_3/La_2O_3$ ). Dans la suite du mémoire, l'aluminium sera symbolisé par la lettre A, le silicium par S, le calcium par C, le lanthane par L et l'yttrium par Y.

### IV.2.1 Série I: Substitution terre rare/alcalino-terreux

Cette première série est composée de six échantillons dans lesquels l'alcalino-terreux est progressivement substitué par une terre rare. Dans cette série, les taux de silicium et d'aluminium sont constants, respectivement 50% et 20% molaires, alors que les taux de CaO et de terres rares, 30 % molaire au total, sont modifiés en fonction de la substitution. Les compositions en pourcentage massique figureront en annexe 3. Dans ces verres, l'yttrium et le lanthane ne sont jamais incorporés simultanément. Seule une terre rare, lanthane ou yttrium, est présente. La série se scinde donc en deux : trois échantillons avec du lanthane et trois autres avec de l'yttrium.

La dénomination des verres est la suivante : I-LxYyCzAS. Soit I le numéro de la série, il est suivi en premier des éléments dont le pourcentage molaire varie, puis des éléments dont la teneur est constante. Le lanthane, l'yttrium et le calcium seront donc placés en premier. Le silicium et l'aluminium seront placés à la fin. Concernant les premiers, le lanthane, l'yttrium et le calcium sont accompagnés respectivement d'un indice, x, y et z caractéristiques de la teneur, en pourcentage molaire, de l'oxyde qui leur correspond. La teneur de A et S n'étant pas modifiée, aucun indice ne leur est associé. Les compositions de ces verres sont données dans les tableaux IV.1 et 2.

On indiquera également le nombre théorique d'oxygènes non pontants par tétraèdre (NBO/T)<sup>1</sup> qui est un indicateur de la polymérisation du réseau de formateur.

---

<sup>1</sup> Ce calcul est un calcul théorique. Il ne tient pas compte de l'existence éventuelle d'aluminiums en coordinence cinq ( $AlO_5^{2-}$ ), qui ont besoin d'une charge positive supplémentaire pour être compensé. Pour toute charge positive supplémentaire compensée, il y a donc autant de NBO à supprimer. Dans le cas où  $Al_V$  est présent, son taux reste cependant faible devant celui d' $Al_{IV}$ , notre calcul se verra donc peu modifié.

Verres	Composition (% mol.)					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NBO/T
I-L <sub>5</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>25</sub> AS	50,0	20,0	25,0	5,0	0,0	0,4
I-L <sub>15</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>15</sub> AS	50,0	20,0	15,0	15,0	0,0	0,9
I-L <sub>25</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>5</sub> AS	50,0	20,0	5,0	25,0	0,0	1,3
I-L <sub>0</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>25</sub> AS	50,0	20,0	25,0	0,0	5,0	0,4
I-L <sub>0</sub> Y <sub>15</sub> C <sub>15</sub> AS	50,0	20,0	15,0	0,0	15,0	0,9
I-L <sub>0</sub> Y <sub>25</sub> C <sub>5</sub> AS	50,0	20,0	5,0	0,0	25,0	1,3

Tableau IV. 2. Composition des verres de la série I en pourcentage molaire (% mol.)

Verres	Composition (% atom.)						
	Si	Al	Ca	La	Y	O	Al/Si
I-L <sub>5</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>25</sub> AS	15,39	12,31	7,69	3,08	0,0	61,54	0,80
I-L <sub>15</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>15</sub> AS	14,29	11,27	4,23	8,45	0,0	61,97	0,80
I-L <sub>25</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>5</sub> AS	12,99	10,39	1,30	12,99	0,0	62,33	0,80
I-L <sub>0</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>25</sub> AS	15,39	12,31	7,69	0,0	3,08	61,54	0,80
I-L <sub>0</sub> Y <sub>15</sub> C <sub>15</sub> AS	14,29	11,27	4,23	0,0	8,45	61,97	0,80
I-L <sub>0</sub> Y <sub>25</sub> C <sub>5</sub> AS	12,99	10,39	1,30	0,0	12,99	62,33	0,80

Tableau IV. 3. Composition atomique des verres de la série I, soit le pourcentage atomique des différents cations (% atom.)

Avant tout, cette série permet de mieux comprendre la distribution des modificateurs et la répartition du calcium dans l'environnement de la terre rare en fonction de son taux de polymérisation ou nombre d'oxygènes non-pontants (NBO). Communément dans un aluminosilicate, lorsque  $[CaO]/[Al_2O_3]$  est  $< 1$ , le verre est dit peralumineux. Le  $Ca^{2+}$  est en défaut. Tous les  $[AlO_4]^-$  ne sont donc pas compensés. Cependant, comme on l'a vu dans le chapitre II, l'ajout de terres rares modifie cet équilibre. La ligne de compensation de charge se décale vers  $[Tr_2O_3]/[Al_2O_3]=1/3$ . La terre rare ajoutée joue à la fois le rôle de compensateur de charge et modificateur de réseau, d'où le nombre de NBO élevé à l'opposé de son homologue exclusivement constitué de calcium. Quatre compositions sont dans ce cas :  $(L_1/Y_2)_{15}(L_2/Y_1)_0C_{15}AS$  et  $(L_1/Y_2)_{25}(L_2/Y_1)_0C_5AS$ .

Lorsque  $[CaO]/[Al_2O_3]$  est  $> 1$ , le verre présente un excès de  $Ca^{2+}$ , suffisant pour compenser les  $[AlO_4]^-$  présents. La terre rare est donc plutôt attendue comme modificateur. On se retrouve une nouvelle fois au dessus de la ligne de compensation  $[Tr_2O_3]/[Al_2O_3]> 1/3$ . Quelque soit le taux de terres rares, le nombre de NBO sera donc élevé. Deux compositions sont de ce type :  $(L_1/Y_2)_5(L_2/Y_1)_0C_{25}AS$ . Enfin l'intérêt de cette première série est de pouvoir étudier séparément les échantillons contenant l'yttrium et le lanthane, les comparer afin de

discriminer leur mode d'insertion, leur rôle respectif dans le réseau et les propriétés qu'elles vont conférer au verre.

### IV.2.2 Série II : Substitution Lanthane/Yttrium

Cette deuxième série est composée de neuf échantillons tous au-delà de la ligne de compensation de charge ( $\{[Tr_2O_3]+[CaO] \} / [Al_2O_3] > (1/3)$  avec 0 % mol. de CaO ou  $> (1/2,7)$  avec 5 % mol. de CaO, et un rapport  $[CaO]/[Al_2O_3] < 1$ ). Deux sont sans calcium. Les sept autres en contiennent 5 % molaire. Les teneurs en silicium et aluminium sont constantes. Elles sont comparables à celles de la première série. Le taux de silicium est de 50 à 55% molaire selon le cas. L'aluminium, lui, est présent à hauteur de 20% molaire dans la série avec calcium et 21 % molaire d'oxydes dans la série qui en est dépourvu. Les compositions en pourcentage massique sont données en annexe 3.

Verres	Composition (% mol.)					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NBO/T
II -L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>0</sub> AS	54,0	21,0	0,0	20,0	5,0	1,1
II -L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>0</sub> AS	54,0	21,0	0,0	5,0	20,0	1,1
II -L <sub>0</sub> Y <sub>25</sub> C <sub>5</sub> AS	50,0	20,0	5,0	0,0	25,0	1,3
II -L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>5</sub> AS	50,0	20,0	5,0	5,0	20,0	1,3
II -L <sub>10</sub> Y <sub>15</sub> C <sub>5</sub> AS	50,0	20,0	5,0	10,0	15,0	1,3
II -L <sub>12,5</sub> Y <sub>12,5</sub> C <sub>5</sub> AS	50,0	20,0	5,0	12,5	12,5	1,3
II -L <sub>15</sub> Y <sub>10</sub> C <sub>5</sub> AS	50,0	20,0	5,0	15,0	10,0	1,3
II -L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>5</sub> AS	50,0	20,0	5,0	20,0	5,0	1,3
II -L <sub>25</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>5</sub> AS	50,0	20,0	5,0	25,0	0,0	1,3

Tableau IV. 4. Composition des verres de la série II en pourcentage molaire (% mol.)

Verres	Composition (% atom.)						Al/Si
	Si	Al	Ca	La	Y	O	
II-L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>0</sub> AS	13,78	10,71	0,00	10,20	2,55	62,75	0,77
II-L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>0</sub> AS	13,78	10,71	0,00	2,55	10,20	62,75	0,77
II-L <sub>0</sub> Y <sub>25</sub> C <sub>5</sub> AS	12,99	10,39	1,30	0,00	12,99	62,33	0,80
II-L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>5</sub> AS	12,99	10,39	1,30	2,60	10,39	62,33	0,80
II-L <sub>10</sub> Y <sub>15</sub> C <sub>5</sub> AS	12,99	10,39	1,30	5,19	7,79	62,33	0,80
II-L <sub>12,5</sub> Y <sub>12,5</sub> C <sub>5</sub> AS	12,99	10,39	1,30	6,49	6,49	62,33	0,80
II-L <sub>15</sub> Y <sub>10</sub> C <sub>5</sub> AS	12,99	10,39	1,30	7,79	5,19	62,33	0,80
II-L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>5</sub> AS	12,99	10,39	1,30	10,39	2,60	62,33	0,80
II-L <sub>25</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>5</sub> AS	12,99	10,39	1,30	12,99	0,0	62,33	0,80

Tableau IV. 5. Composition atomique des verres de la série II, soit le pourcentage atomique des différents cations (% atom.)

La dénomination des verres est la suivante : II-L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>0/5</sub>AS. Le chiffre II fait référence au numéro de la série. Sur le même schéma que la première série, tous les éléments dont la teneur varie sont accompagnés d'un indice. Pour les autres, ils seront placés à la fin et seul leur symbole sera utilisé. Dans ce cas, le silicium et l'aluminium dont la teneur ne varie pas, n'ont pas d'indice. Le calcium, le lanthane et l'yttrium se voient quant à eux accompagnés d'un indice : soient x, y et z la teneur, en pourcentage molaire, de l'oxyde qui leur correspond.

Si la première série fut l'occasion de comparer l'effet du lanthane et de l'yttrium séparément, cette deuxième série permet de comparer leur impact alors que les éléments sont mélangés simultanément au sein de la matrice. Dans ce cas, le calcium n'influe pas sur les observations. Seule la substitution yttrium/lanthane peut entraîner des modifications. On peut alors analyser l'impact de la force de champ de l'yttrium et du lanthane sur la structure, notamment sur les unités aluminium qui ont besoin d'être compensées. Cette étude est aussi l'occasion d'évaluer son effet sur les propriétés macroscopiques du verre (T<sub>g</sub>, durabilité chimique, etc...).



### IV.2.3 Série III: Substitution formateurs/alcalino-terreux

Verres	Composition (% mol.)					NBO/T
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
III-C <sub>0</sub> A <sub>26</sub> S <sub>64</sub> LY	64,0	26,0	0,0	5,0	5,0	0,1
III-C <sub>5</sub> A <sub>24,5</sub> S <sub>60,5</sub> LY	60,5	24,5	5,0	5,0	5,0	0,2
III-C <sub>15</sub> A <sub>21,5</sub> S <sub>53,5</sub> LY	53,5	21,5	15,0	5,0	5,0	0,5
III-C <sub>25</sub> A <sub>18,5</sub> S <sub>46,5</sub> LY	46,5	18,5	25,0	5,0	5,0	0,9

Tableau IV. 6. Composition des verres de la série III en pourcentage molaire (% mol.)

Verres	Composition (% atom.)						Al/Si
	Si	Al	Ca	La	Y	O	
III-C <sub>0</sub> A <sub>26</sub> S <sub>64</sub> LY	17,21	13,98	0,00	2,69	2,69	63,44	0,81
III-C <sub>5</sub> A <sub>24,5</sub> S <sub>60,5</sub> LY	16,62	13,46	1,37	2,74	2,74	63,04	0,81
III-C <sub>15</sub> A <sub>21,5</sub> S <sub>53,5</sub> LY	15,37	12,36	4,31	2,87	2,87	62,21	0,80
III-C <sub>25</sub> A <sub>18,5</sub> S <sub>46,5</sub> LY	14,01	11,14	7,53	3,01	3,01	61,29	0,80

Tableau IV. 7. Composition atomique des verres de la série III, soit le pourcentage atomique des différents cations (% atom.)

Cette troisième série est composée de quatre nouveaux échantillons. Ils sont plus complexes que ceux de la première série, mais proche de la seconde. Le lanthane et l'yttrium sont présents simultanément dans le verre. Mais contrairement aux séries précédentes, leur taux est constant. Nous les avons tous les deux fixés à 5 % molaire. Les teneurs en silicium, aluminium et calcium quant à elles varient tout en respectant la condition selon laquelle le rapport Al/Si est fixe, soit 0,8 en accord avec les compositions de la première série. Les compositions en pourcentage massique sont données en annexe 3.

La dénomination des verres est la suivante : III-LaYCa<sub>x</sub>A<sub>y</sub>S<sub>z</sub>. III fait référence au numéro de la série. Il est suivi des éléments qui composent le verre. Sur le même schéma que la première série, tous les éléments dont la teneur varie sont accompagnés d'un indice. Pour les autres, seul leur symbole persiste. Dans ce cas, le lanthane et l'yttrium dont la teneur ne varie pas, n'ont pas d'indice et sont donc placés à la fin de notre nomenclature. Le calcium, l'aluminium et le silicium se voient quant à eux accompagnés respectivement des indices, x, y et z qui nous renseignent sur la teneur, en pourcentage molaire, des oxydes qui leur correspondent.

Cette série III se caractérise avant tout par les teneurs en lanthane et yttrium qui sont constantes. Nous travaillons ici avec 5 % molaire de lanthane, ce qui nous place dans des

conditions proches de celles attendues dans les matrices de confinements, soit 18 % massiques contre 19 % massique attendu. Cette série permet de déterminer l'effet de la diminution de silice en fonction du rapport  $[CaO]/[Al_2O_3]$ . Si seul ce rapport était pris en compte, les trois premières compositions seraient peralumineuses ( $C_0A_{26}S_{64}LY$ ,  $C_5A_{24,5}S_{60,5}LY$ ,  $C_{15}A_{21,5}S_{53,5}LY$ ) et la dernière peralcaline ( $C_{25}A_{18,5}S_{46,5}LY$ ). Le taux de  $Tr_2O_3$  étant conséquent, elles sont cependant toutes peralumineuses.

#### IV.2.4 Série IV : Verres étalons enrichis

Verres	Composition (% mol)					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NBO/T
IV-L <sub>0</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>25</sub> AS (I)	50,0	20,0	25,0	0,0	5,0	0,4
IV-L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>5</sub> AS (II)	50,0	20,0	5,0	5,0	20,0	1,3
IV-C <sub>5</sub> A <sub>18,5</sub> S <sub>60,5</sub> LY (III)	60,5	24,5	5,0	5,0	5,0	0,2

Tableau IV. 8. Composition des verres de la série de verres étalon enrichis en pourcentage molaire (% mol)

Cette dernière série est une série enrichie à 100% en silicium 29. Elle est constituée de trois des compositions présentées dans les séries I, II et III. Elle reprend bien entendu leur dénomination. A titre indicatif on précisera juste entre parenthèse le numéro de la série à laquelle ils appartiennent. Ces échantillons sont caractérisés par des nombres de NBO très différents les uns des autres. L'application des séquences (HMQC, Spin counting, INADEQUATE filtré Multi Quanta, etc...) précédemment décrites dans le chapitre III, nous permettra ainsi de décrire des milieux très différents, peralumineux ou peralcalin avec beaucoup ou peu de terre rare. Ils nous permettront ainsi d'étalonner toutes les décompositions spectrales des échantillons non enrichis avant mais également après lixiviation et/ ou irradiation.

## Récapitulatif des Compositions des séries I, II, III

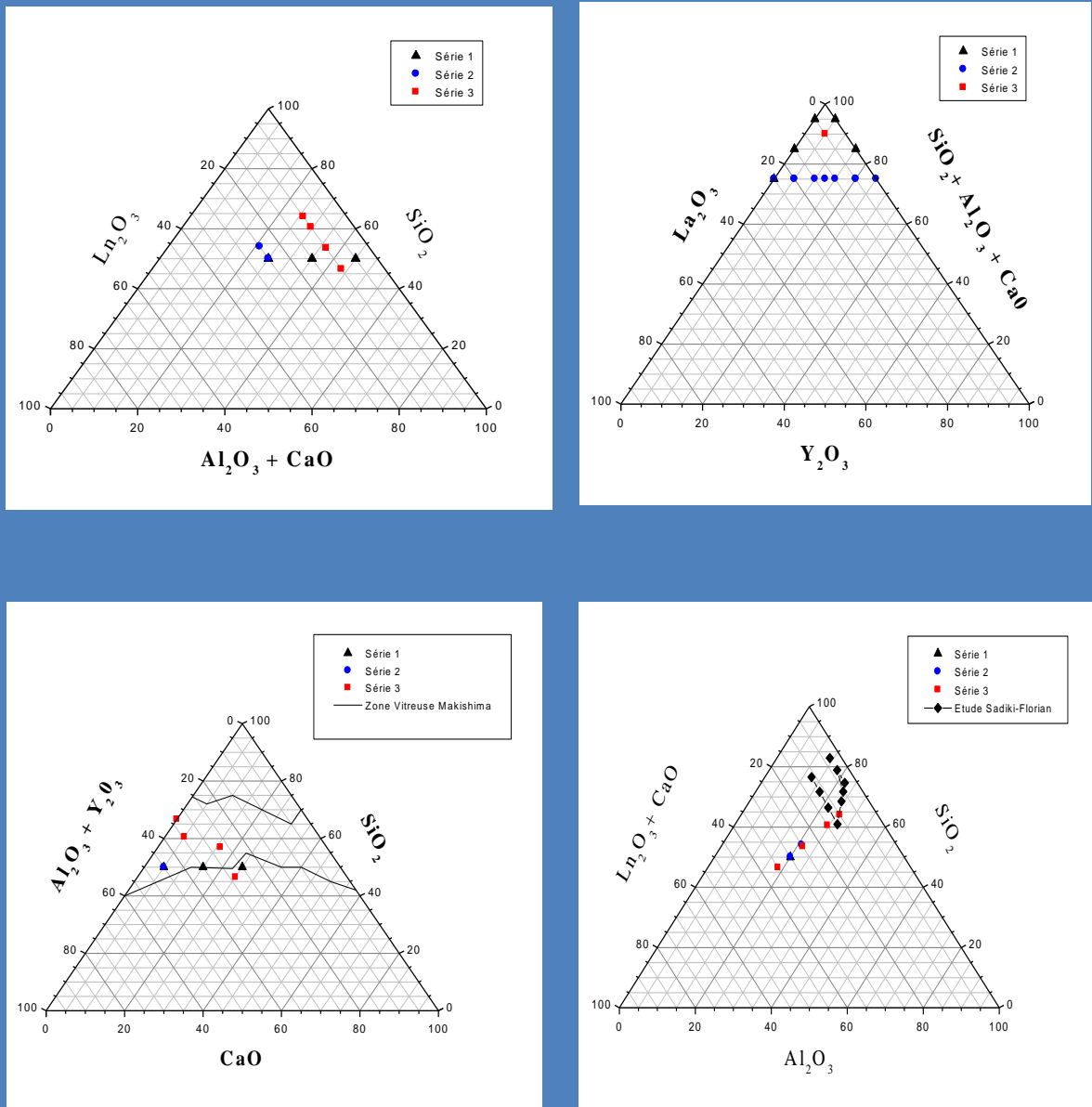


Figure IV. 2. Représentation des compositions des séries I, II et III.

## IV.3 Elaboration des verres

### IV.3.1 Elaboration des échantillons des séries I, II et III

Les verres aluminosilicatés de terres rares ont été synthétisés par une voie d'élaboration simple et rapide, dite en phase solide. Ils sont réalisés par mélange de un ou plusieurs oxydes. Le tableau IV.9 répertorie à cet effet les matières premières qui ont été utilisées pour élaborer ces verres.

Matières premières	Origine	Pureté	Température de séchage
SiO <sub>2</sub>	Prolabo, Rhône Poulenc, France	99,9 %	400°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Baikowsky, France	99,9 %	400°C
CaCO <sub>3</sub>	Degusa, Allemagne	99,9 %	400°C
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Chempur, Allemagne	99,9 %	1000°C
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Chempur, Allemagne	99,9 %	1000°C

Tableau IV. 9. Origine des oxydes utilisés pour élaborer les verres

L'élaboration des verres se déroule en plusieurs étapes (Figure IV.3) Tout d'abord, les oxydes, notamment La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hygroscopique, sous forme de poudres, sont séchés. Le but est alors d'éliminer toute trace d'eau pouvant perturber leur pesée. Par la suite chaque oxyde est pesé séparément pour finalement obtenir un échantillon massif de 20g (le calcul tient compte de la perte de masse du CaCO<sub>3</sub> au cours de sa décarbonation à  $\approx 900^\circ\text{C}$  lors du traitement thermique). Ensuite ces oxydes sont mélangés. Ils sont tout d'abord broyés dans un mortier en agate puis dans un pot déposé dans un agitateur mécanique (Turbula T2C WAB) pendant 3h pour obtenir un mélange homogène.

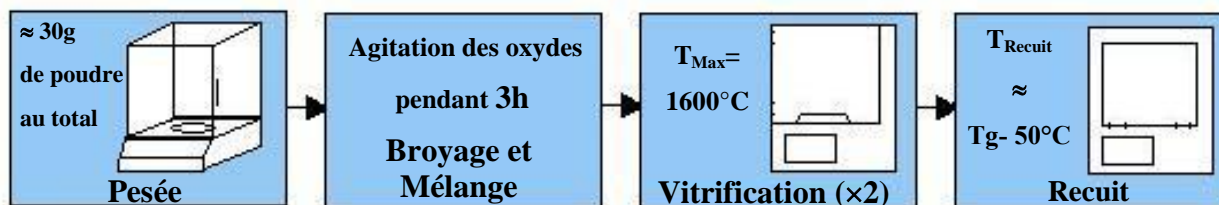


Figure IV. 3. Schématisation de la synthèse des verres

On aborde ensuite les étapes de vitrification (Figure IV.4) et de recuit particulièrement importantes dans ce processus. Dans un premier temps, la vitrification consiste à placer le mélange de poudres obtenu dans un creuset en platine avec 10% de rhodium que l'on dépose au sein d'un four de verrier électrique (Nabertherm) dans une nacelle en alumine. La

température est montée progressivement ( $250^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ) au-delà de la température de fusion ( $T_f$ ) du composé. On laisse l'échantillon durant 2 heures, pour abaisser la viscosité et homogénéiser le mélange. Après ce palier, la température est abaissée brutalement, par une première trempe à l'eau, pour figer la matière et obtenir un verre. Celui-ci est ensuite récupéré et broyé dans le mortier en agate. On appliquera ce cycle autant de fois que nécessaire pour assurer le remplissage complet du creuset. Au final, on clôt cette étape par une trempe à l'air pour limiter les contraintes résiduelles.

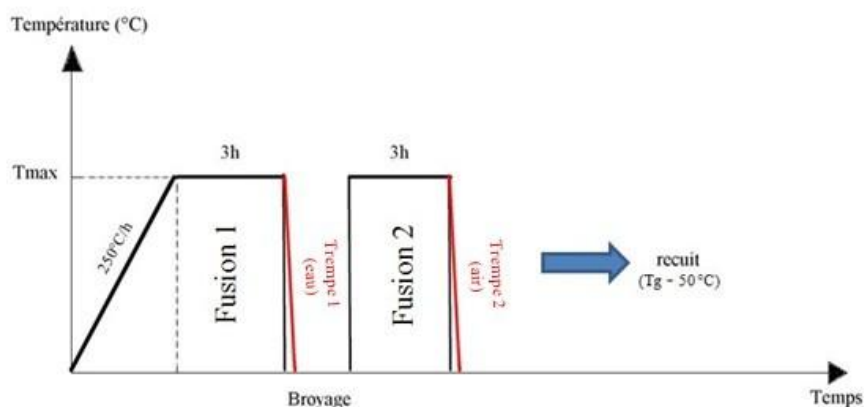


Figure IV. 4. Profil thermique utilisé pour la phase de vitrification

Au final, on applique un recuit nécessaire pour relaxer les contraintes résiduelles. On le réalise à une température plus basse que la  $T_g$ . Communément la valeur prise est de  $T_g - 50^{\circ}\text{C}$ . Nous appliquons ce recuit durant 10 heures. Finalement, les verres sont usinés par carottage à l'aide d'un foret creux diamanté pour obtenir des cylindres, eux même découpés en lamelles de quelques centaines de micromètres (Figure IV.5). Enfin, ces lames ont été polies miroir pour les études Raman ainsi que pour les essais de lixiviation et d'irradiation traités au chapitre VI. Parallèlement, les fragments de verre restants sont récupérés puis broyés. La poudre obtenue est alors prête à être étudiée avec la Résonance Magnétique Nucléaire.

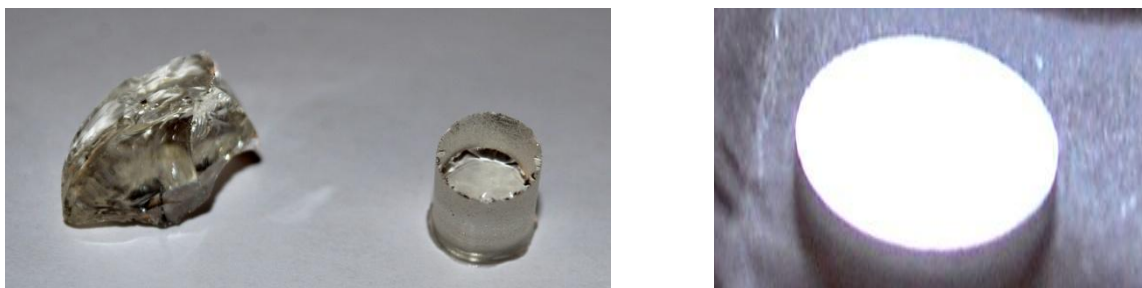


Figure IV. 5. Photographie des cylindres et des lames obtenues après carottage, découpe à la scie à fil puis polissage.

Après observation immédiate des échantillons une fois ces étapes passées, nous pouvons affirmer que les échantillons des trois principales séries de verres sont homogènes macroscopiquement. Seuls les deux échantillons, II-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>C<sub>5</sub>AS et II-L<sub>25</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>5</sub>AS, présentant le maximum d'yttrium et de lanthane (25% mol.) font apparaître des singularités. Dans les deux cas, des cristaux se forment effectivement au cours de la vitrification. On notera que pour l'échantillon II-L<sub>25</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>5</sub>AS, ce que l'on observe s'apparente peut-être plus à un phénomène de démixtion ou à la présence d'oxydes non fondus. On identifiera ultérieurement les phases observées ici (IV.4). On peut aussi noter pour ces deux compositions ainsi que pour les échantillons II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0,5</sub>AS et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0,5</sub>AS qui leur sont proches une légère coloration jaunâtre. Celle-ci s'apparenterait apparemment à une diffusion du platine du creuset dans le verre, cependant l'analyse EDS et d'analyse chimique n'ont rien révélées de tel. Hors si le phénomène était présent, les inclusions de platine seraient clairement visibles comme le montre le cliché MEB de S. Gavarini [19].



Figure IV.6. Photographie des verres II-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>C<sub>5</sub>AS faisant apparaître des zones cristallisées

### IV.3.2 Elaboration des échantillons enrichis de la série IV

Les verres aluminosilicatés de terres rares enrichis en  $^{29}\text{Si}$  ont également été synthétisés par voie solide. Et tout pareillement, ils sont réalisés par mélange de plusieurs oxydes. La seule différence par rapport aux séries I, II et III est alors l'utilisation d'une silice poreuse hydratée enrichie à 96,78 % en isotope  $^{29}\text{Si}$  (Le tableau IV.9) que l'on a au préalable séchée et conservée en atmosphère inerte (argon).

Matières premières	Origine	Pureté	Température de séchage
$\text{SiO}_2$ enrichi $^{29}\text{Si}$	CORTEC, France	96,78 %	600°C
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Baikowsky, France	99,90 %	400°C
$\text{CaCO}_3$	Degussi, Allemagne	99,90 %	400°C
$\text{La}_2\text{O}_3$	Chempur, Allemagne	99,90 %	1000°C
$\text{Y}_2\text{O}_3$	Chempur, Allemagne	99,90 %	1000°C

Tableau IV-10. Origine des oxydes utilisés pour élaborer les verres de la série IV

Pour la suite, le même protocole expérimental est utilisé pour obtenir le verre. Seule la quantité d'échantillon à préparer est plus faible. Nous avons donc préparé ce qui était juste nécessaire à une utilisation en RMN pour un rotor de 4 mm, soit environ 0,8 g. Comme précédemment, le mélange de poudre est réalisé dans le mortier en agate, puis placé dans le creuset en platine. Le profil thermique décrit figure IV.4 est enfin appliqué suivi du recuit. A la suite de ces manipulations, le verre est détaché et récupéré très simplement en déformant légèrement le creuset. On finit alors par le broyer. Les échantillons sont prêts à l'emploi.

## IV.4 Analyse de la composition et de la nature des échantillons sains

### IV.4.1 Couplage MEB/EDS : Analyse de la composition

Suite aux étapes d'élaboration et de mise en forme, la microscopie électronique à balayage est la première technique que l'on a ensuite employée. Le microscope électronique à balayage utilisé dans cette étude est un MEB Philips (*XI 40 ESEN*). Son utilisation est double : faire des clichés des échantillons et vérifier leur composition.

Le premier emploi d'un microscope électronique à balayage est bien souvent l'imagerie. Très rapidement, un tel appareil peut effectivement fournir des informations sur la morphologie spatiale et chimique d'un matériau solide (céramiques, verres, métaux, polymère,

etc...). L'obtention de ces informations s'appuie sur les principes d'interaction des électrons avec la matière.

Pour cela, un faisceau d'électrons est émis par un filament de tungstène, la source, avec une énergie de 20 keV, puis focalisé à la surface de l'échantillon pour former un spot de taille variable prêt à balayer la zone visée. Travaillant sur des échantillons isolants, on a appliqué à la surface de nos échantillons un dépôt conducteur de carbone transparent aux électrons.

Pour obtenir les images, on utilise ensuite les électrons secondaires et rétrodiffusés réémis par l'échantillon. De provenance et d'énergies différentes, leur utilisation l'est tout autant. D'ailleurs, on précise souvent lorsque l'on travaille en électrons secondaires ou en électrons rétrodiffusés. Dans notre cas, on dit travailler respectivement en mode « SE » ou en mode « BSE ».

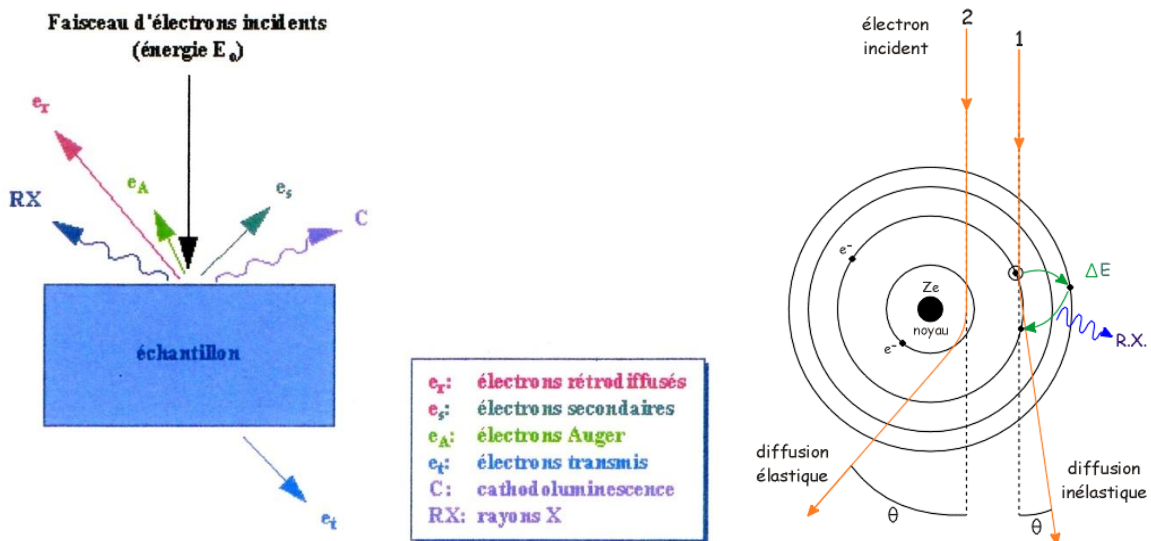


Figure IV. 7. Interaction électrons matières, présentation des rayonnements émis par la matière et représentation de la diffusion élastique et inélastique.

Le premier mode que nous avons utilisé est le mode « SE ». Dans ce cas, les électrons secondaires sont utilisés pour nous renseigner sur la topologie de nos échantillons. Provenant pour l'essentiel d'une très faible profondeur sur une zone proche du spot, ils donnent des images avec une très bonne résolution. De très forts grossissements peuvent donc être obtenus dans ce cas. On a notamment utilisé celui-ci pour regarder certaines particularités (Figure IV. 8.) comme l'apparition d'une zone légèrement cristallisée au sein de l'échantillon  $\text{II-L}_0\text{Y}_{25}\text{C}_5\text{AS}$ .



Comme on le voit sur ces clichés, les cristaux formés se présentent sous forme d'aiguilles, pouvant atteindre quelques millimètres, toutes orientées dans une direction privilégiée de l'espace. La phase cristalline a ensuite été identifiée par diffraction des rayons X (DRX). Comme on le verra ultérieurement (IV.2), celle-ci s'avère être une phase apatite d'yttrium  $Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$  (voir encadré sur les phases apatites en fin de chapitre).

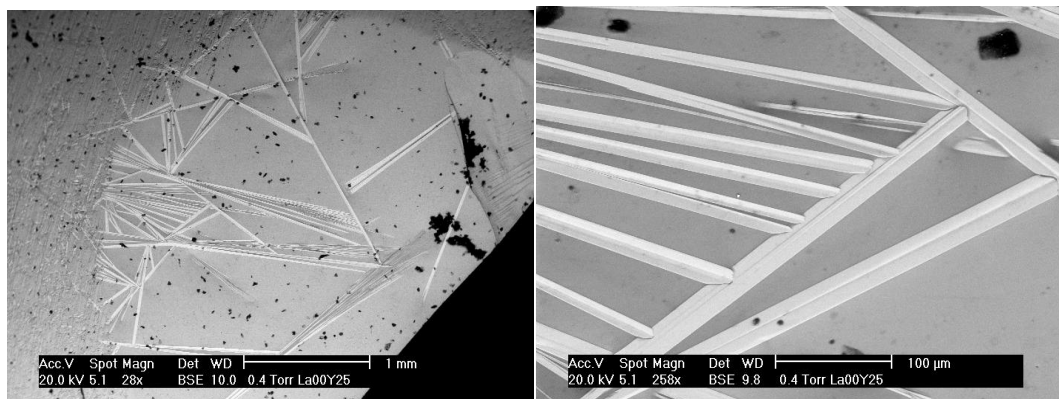


Figure IV. 8. Cliché MEB des cristaux formés dans l'échantillon II-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>C<sub>5</sub>AS

Hormis sur cet échantillon, le MEB confirme l'homogénéité des échantillons des différentes séries à l'échelle non plus macroscopique mais microscopique. L'utilisation du MEB pour réaliser des clichés en mode « BSE », c'est-à-dire en utilisant uniquement les électrons rétrodiffusés, le confirme. En plus d'une information topographique, les électrons rétrodiffusés peuvent nous fournir des informations sur l'homogénéité chimique des échantillons, sur une profondeur de quelques nanomètres (6-10 nm). On parle de contraste de phase ou chimique. En comparaison avec les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés sont très énergétiques ( $E_0$  (faisceau incident) >  $E_{(elec.réto.diff)}$  > 50eV) et réagissent de façon quasi élastique avec le noyau des atomes de l'échantillon (trajet n°2 figure IV.6.b). Si la zone visée de l'échantillon est composée d'éléments chimiques possédant un numéro atomique  $Z$  élevé (charge positive du noyau plus grand), le nombre d'électrons rétrodiffusés sera grand et ces régions paraîtront claires. Si la zone visée de l'échantillon est composée d'éléments chimiques possédant un numéro atomique  $Z$  faible, le nombre d'électrons rétrodiffusés sera petit et les régions plus sombres. Dans notre cas par exemple, des zones riches en lanthane (élément le plus lourd dans nos échantillons) apparaîtraient plus claires si les échantillons n'étaient pas homogènes.

Comme précédemment nous n'avons pas eu à déplorer un tel cas. Tous les échantillons (hors formation de cristaux d'apatite) sont bien homogènes chimiquement. Cependant, ces deux méthodes d'observation s'avéreront beaucoup plus utiles après les études

de lixiviation et d'irradiation, si tant est qu'il y ait eu des modifications de topologie (formations de cristaux, gel d'altération, etc...) et de composition (dues au départ ou relâchement de certains atomes par exemple).

L'impact des électrons produit également un spectre d'émission X (Figure IV. 7b n°1). Celui-ci fait suite à l'ionisation interne des atomes et à la réorganisation électronique par transitions électroniques entre des niveaux dits de haute énergie vers des niveaux d'énergie plus faible et plus stable. Ces transitions s'accompagnent alors d'un rayonnement caractéristique des noyaux ionisés et plus généralement caractéristique de la composition du volume soumis au bombardement. Par cette méthode, on aboutit donc à la nature et à la concentration atomique des éléments présents. Pour la première partie de l'étude, sur les échantillons sains, cette technique s'avère primordiale pour valider la composition de nos échantillons ou les recalibrer le cas échéant, si elles ne correspondent pas à ce qui était attendu. Les méthodes les plus souvent utilisées sont la WDS (Wave length Dispersion Spectroscopy, Spectromètre à dispersion de longueurs d'ondes) et l'EDS (Spectrométrie à dispersion d'énergie). Dans notre cas, nous avons utilisé la seconde. Par cette méthode, les photons X sont détectés au moyen d'une diode à semi-conducteur dopé au lithium (SiLi) et discriminés en fonction du nombre de paires électron/trou créées par chaque photon. En mesurant le courant, il est donc possible de connaître l'énergie des RX incidents, de les classer et de reconstituer le spectre d'émission pour un échantillon donné. Dans les tableaux suivants sont présentés les compositions chimiques en pourcentage molaire calculés à partir des pourcentages atomiques obtenus pour chaque éléments en analyse EDS.

Verres		Composition (% mol.)				
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
I-L <sub>5</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>25</sub> AS	Nominal	50,0	20,0	25,0	5,0	0,0
	EDS	49,1	18,8	26,5	5,6	0,0
I-L <sub>15</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>15</sub> AS	Nominal	50,0	20,0	15,0	15,0	0,0
	EDS	49,6	18,6	15,7	16,1	0,0
I-L <sub>25</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>5</sub> AS	Nominal	50,0	20,0	5,0	25,0	0,0
	EDS	51,5	20,3	5,0	23,2	0,0
I-L <sub>0</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>25</sub> AS	Nominal	50,0	20,0	25,0	0,0	5,0
	EDS	52,1	20,1	24,8	0,0	5,4
I-L <sub>0</sub> Y <sub>15</sub> C <sub>15</sub> AS	Nominal	50,0	20,0	15,0	0,0	15,0
	EDS	51,1	18,3	15,1	0,0	15,5
I-L <sub>0</sub> Y <sub>25</sub> C <sub>5</sub> AS	Nominal	50,0	20,0	5,0	0,0	25,0
	EDS	50,2	20,2	5,0	0,0	24,6

Tableau IV. 11. Composition des verres de la série I d'après les analyses EDS

Pour que l'analyse soit quantitative, l'échantillon se doit d'être plan, poli et préalablement métallisé. Pour plus d'exactitude, chaque analyse est répétée en dix points sur chaque échantillon puis moyennée. L'incertitude a pu ainsi être évaluée à  $\approx 0.1\%$  molaire.

Verres		Composition (% mol.)				
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
II -L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>0</sub> AS	Nominal	54,0	21,0	0,0	20,0	5,0
	EDS	57,1	21,7	0,0	17,4	3,8
II -L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>0</sub> AS	Nominal	54,0	21,0	0,0	5,0	20,0
	EDS	56,0	21,2	0,0	4,9	17,9
II -L <sub>0</sub> Y <sub>25</sub> C <sub>5</sub> AS	Nominal	50,0	20,0	5,0	0,0	25,0
	EDS	50,2	20,2	5,0	0,0	24,6
II -L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>5</sub> AS	Nominal	50,0	20,0	5,0	5,0	20,0
	EDS	52,3	20,2	4,9	4,8	17,8
II -L <sub>10</sub> Y <sub>15</sub> C <sub>5</sub> AS	Nominal	50,0	20,0	5,0	10,0	15,0
	EDS	52,2	20,2	5,0	9,4	13,2
II -L <sub>12,5</sub> Y <sub>12,5</sub> C <sub>5</sub> AS	Nominal	50,0	20,0	5,0	12,5	12,5
	EDS	51,4	20,6	5,0	12,1	10,9
II -L <sub>15</sub> Y <sub>10</sub> C <sub>5</sub> AS	Nominal	50,0	20,0	5,0	15,0	10,0
	EDS	51,8	20,6	5,0	13,5	9,1
II -L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>5</sub> AS	Nominal	50,0	20,0	5,0	20,0	5,0
	EDS	51,5	20,5	5,0	19,3	4,2
II -L <sub>25</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>5</sub> AS	Nominal	50,0	20,0	5,0	25,0	0,0
	EDS	51,5	20,3	5,0	23,2	0,0

Tableau IV. 12. Composition des verres de la série II d'après les analyses EDS

Verres		Composition (% mol.)				
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
III-C <sub>0</sub> A <sub>26</sub> S <sub>64</sub> LY	Nominal	64,0	26,0	0,0	5,0	5,0
	EDS	65,1	24,4	0,0	5,4	5,1
III-C <sub>5</sub> A <sub>24,5</sub> S <sub>60,5</sub> LY	Nominal	60,5	24,5	5,0	5,0	5,0
	EDS	61,2	21,9	6,0	5,4	5,5
III-C <sub>15</sub> A <sub>21,5</sub> S <sub>53,5</sub> LY	Nominal	53,5	21,5	15,0	5,0	5,0
	EDS	54,0	20,2	15,2	5,3	5,2
III-C <sub>25</sub> A <sub>18,5</sub> S <sub>46,5</sub> LY	Nominal	46,5	18,5	25,0	5,0	5,0
	EDS	47,1	17,5	25,2	5,2	5,0

Tableau IV. 13. Composition des verres de la série III d'après les analyses EDS

Verres		Composition (% mol)				
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
IV-L <sub>0</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>25</sub> AS (I)	Nominal	50,0	20,0	25,0	0,0	5,0
	EDS	50,3	18,6	25,3	0,0	5,7
IV-L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>5</sub> AS (II)	Nominal	50,0	20,0	5,0	5,0	20,0
	EDS	50,6	18,0	5,2	5,0	21,2
IV-C <sub>5</sub> A <sub>24,5</sub> S <sub>60,5</sub> LY (III)	Nominal	60,5	24,5	5,0	5,0	5,0
	EDS	-	-	-	-	-

Tableau IV. 14. Composition des verres de la série IV d'après les analyses EDS pris sur une pastille compacte de poudre (l'erreur sur la mesure est  $> 0,1\%$ ). La quantité de IV-C<sub>5</sub>A<sub>24,5</sub>S<sub>60,5</sub>LY disponible n'a pas permis la mesure.

## IV.4.2 DRX: Vérification de la nature amorphe des échantillons

Comme on l'a vu précédemment, des cristaux peuvent apparaître au cours de l'étape de vitrification. Pour s'assurer de la nature amorphe des verres sains des trois séries et pour identifier le cas échéant les phases cristallines formées, nous avons donc utilisé la diffraction des rayons X (DRX).

### IV.4.2.1. Rappel théorique

Lorsque l'on irradie un matériau par un faisceau incident de photons X de longueur d'onde  $\lambda$ , la matière qui le compose réémet alors un faisceau émergent de longueur d'onde égale ou très proche. C'est ce que l'on appelle la diffusion. Dans le cas d'une diffusion cohérente, sans changement de longueur d'onde, les ondes diffusées essentiellement par les électrons de cœur des atomes vont produire des interférences destructives ou constructives: c'est le phénomène de diffraction.

L'analyse des figures de diffraction obtenues montre alors que la distribution spatiale de l'intensité diffractée présente des maxima pour certaines directions de l'espace. En effet, si l'on considère des cristaux de même nature constitués de plans atomiques ou réticulaires équidistants, ils ne produiront alors des interférences constructives que pour une orientation donnée dans l'espace ou orientation par rapport à l'angle d'incidence du faisceau. Pour certains angles de déviation  $2\theta$  du faisceau incident, on obtiendra donc des « pics de diffraction » correspondant à des plans réticulaires différents. Mathématiquement, cette relation se traduit par la formule de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \theta$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X,  $\theta$  l'angle entre une onde plane incidente et une famille de plans réticulaires de distance  $d_{(hkl)}$  et  $n$  un nombre entier ou ordre de diffraction.

Finalement, la figure de diffraction se présentera sous la forme d'un diagramme, donnant l'intensité des pics ( $I$ ) en fonction de l'angle de déviation du faisceau incident ( $2\theta$ ). Chaque phase cristalline sera alors identifiée par la position relative des pics, associés à différents plans cristallographiques et indexés selon les indices de Miller  $\{h, k, l\}$  définissant les plans auxquels ils correspondent et traduisant l'organisation des atomes dans la maille cristalline (Figure IV. 9). Le diffractogramme d'une phase cristalline forme ainsi une véritable signature de sa structure tridimensionnelle.

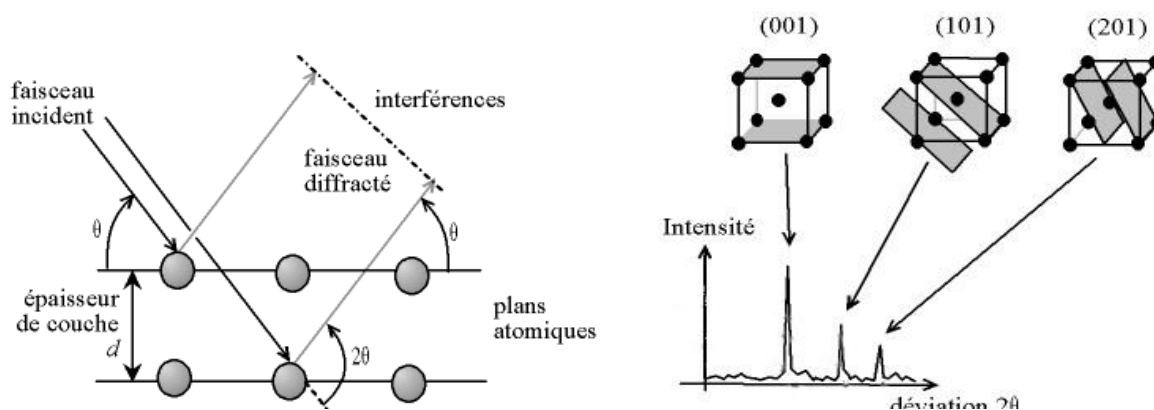


Figure IV. 9. Schématisation du phénomène de diffraction des rayons X

Dans les cas d'un échantillon polycristallin, il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange à condition d'avoir déterminé auparavant la signature de chacune des phases. Cependant lorsque l'on étudie ce type d'échantillon et qui plus est sous forme de poudre, l'attribution peut s'avérer plus complexe (superposition de certaines contributions, variation des rapports d'intensité due à l'orientation préférentielle de certains cristallites, décalage de pics dus à des modifications des paramètres de mailles d'une des phases, etc...). Au contraire des échantillons cristallins ou polycristallins, le diffractogramme d'un échantillon amorphe, se distinguera par une absence de pic compte tenu l'absence de zones organisées présentant des plans d'atomes, et ce, quelque soit l'orientation. Seul un fond continu caractéristique de la diffusion sera présent.

#### IV.4.3 Confirmation de la nature amorphe des échantillons

Le premier appareil que l'on a utilisé en diffraction des rayons X, pour effectuer cette analyse, est un diffractomètre Bruker, équipé d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ ) de type Bragg – Brentano en  $\theta$ - $\theta$ . Dans ce cas, l'échantillon reste immobile pendant toute la durée de l'expérience. Ce montage est donc plus adapté pour l'étude des échantillons pulvérulents qu'un montage en  $\theta$ - $2\theta$  plus répandu. Le balayage de l'angle de diffraction est alors obtenu par une rotation simultanée en sens inverse du détecteur et du tube à rayons X. Cette rotation se déroule à la vitesse  $\omega$  sur un cercle centré sur l'échantillon, appelé cercle goniométrique. L'échantillon, d'une granulométrie inférieure à  $60 \mu\text{m}$ , est positionné sur un porte échantillon rotatif pour avoir une représentation statistique de toutes les cristallites et faire diffracter les plans qui ne l'auraient pas été en mode statique.

On augmente ainsi la résolution. Les expériences de diffraction ont été réalisées sur une plage angulaire comprise entre  $10^\circ$  et  $70^\circ$ . Cette zone a été balayée par pas de  $0,016^\circ$  d'une durée de 2s chacun. Le détecteur enregistre alors les raies de diffraction (Figure IV. 10)

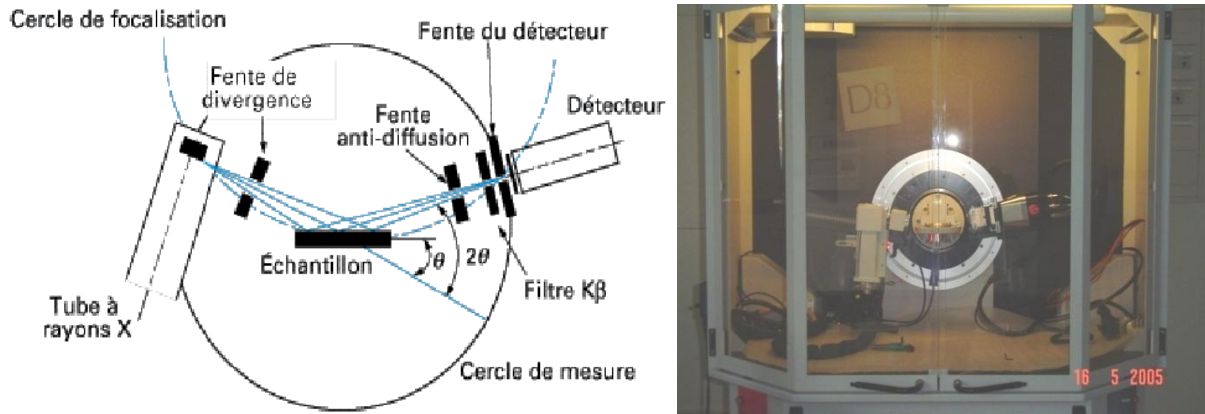


Figure IV. 10 Photographie du diffractomètre Bruker et représentation théorique du montage de Bragg-Brentano en  $\theta$ - $2\theta$  qui est utilisé dans cet appareillage [20]

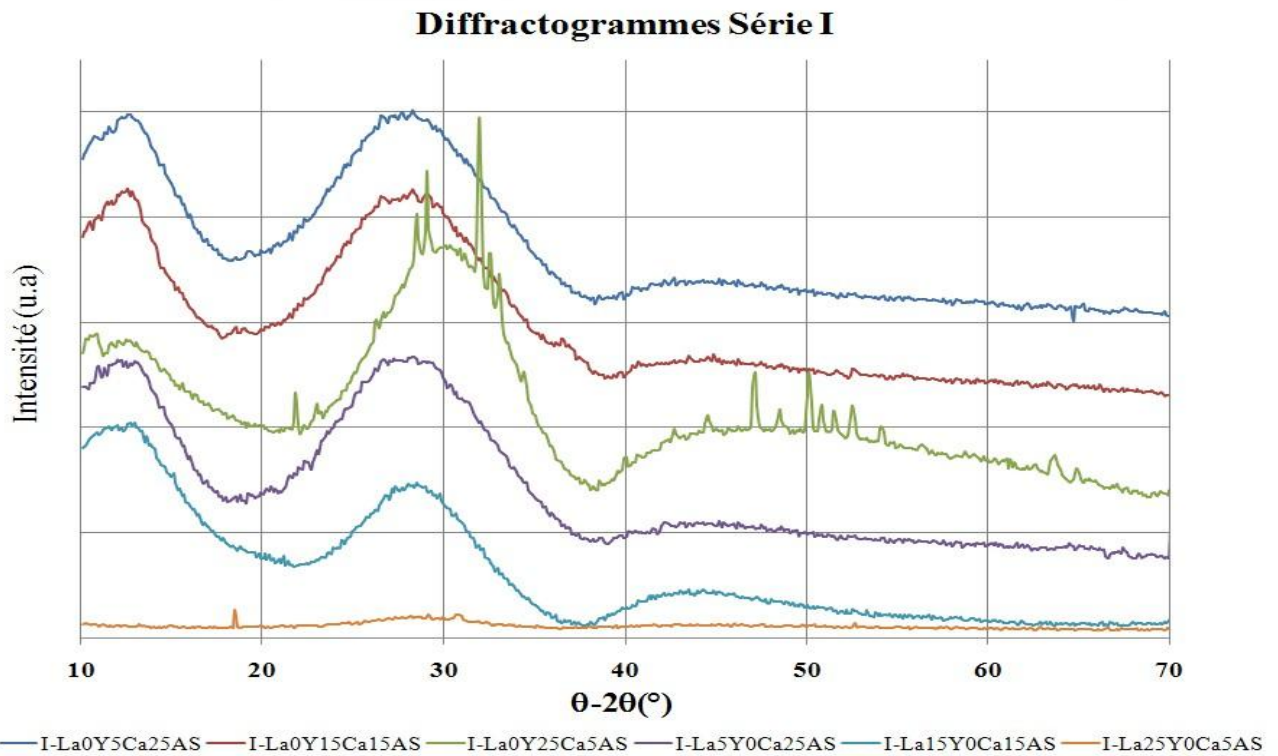


Figure IV. 11 Diffractogrammes de la série I.

Par ce montage, on cherchera tout d'abord à vérifier que les diffractogrammes de tous nos échantillons présentent bien uniquement un fond continu, gage de l'absence de phases cristallines à une échelle nano et macroscopique. Si toutefois des cristaux sont observés, leur

signature sera alors comparée aux diffractogrammes des phases cristallines de références contenus dans la base de données PDF (Powder Diffraction File) du JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standard et l'International Center for Diffraction Data) puis identifiées. On retrouve d'ailleurs ci-dessous les diffractogrammes des trois séries de verre (Figures IV. 11 -13) et le cas échéant les caractéristiques des phases cristallines identifiées.

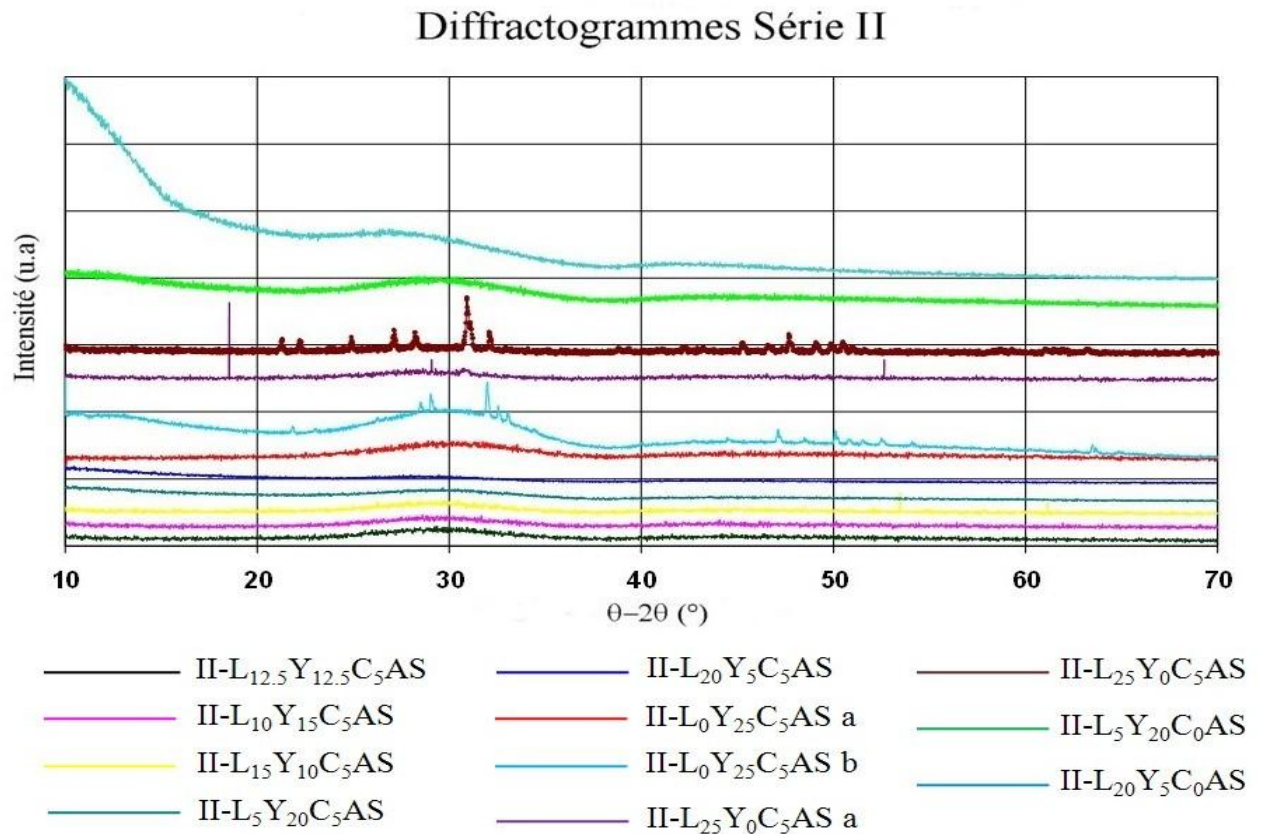


Figure IV. 12 Diffractogrammes de la série II. Les échantillons notés (a) et (b) correspondent respectivement aux parties vitreuses et cristallines que l'on a séparées avant de les analyser.

### Diffractogrammes Série III

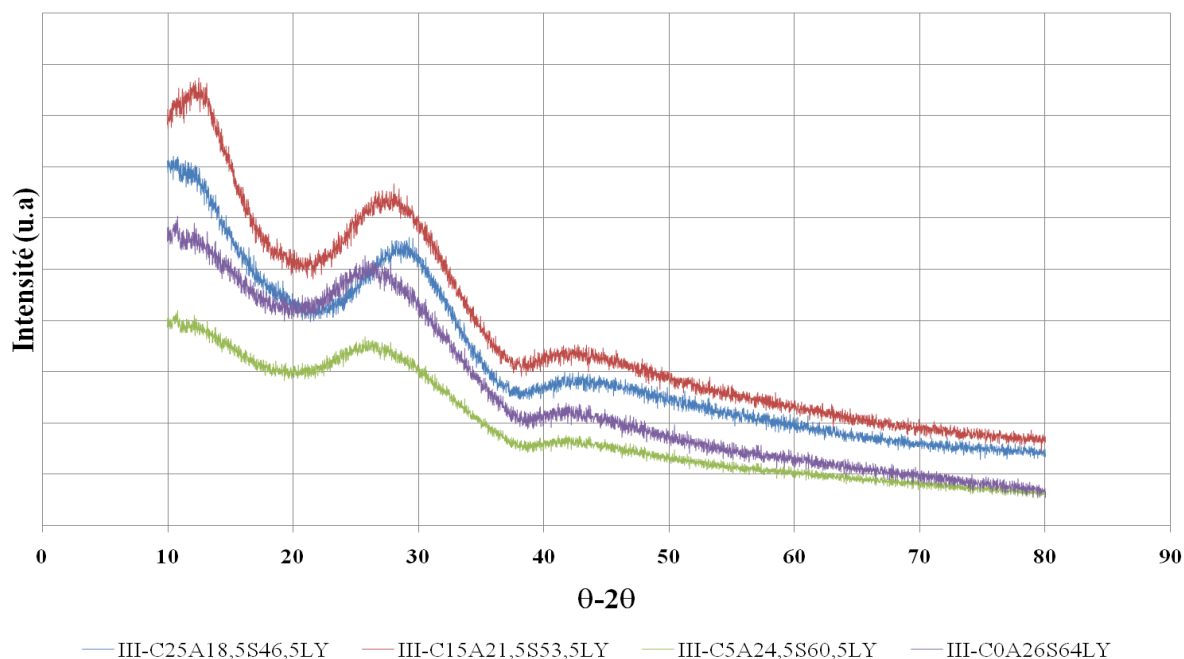


Figure IV. 13 Diffractogrammes de la série III.

Comme on l'a évoqué précédemment suite à l'observation macro et microscopique, seuls les échantillons II-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>C<sub>5</sub>AS et II-L<sub>25</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>5</sub>AS sont en partie cristallisés. Dans le premier cas, le diffractogramme peut être comparé au fichier de l'apatite d'yttrium ( $Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$ ) répertorié dans le fichier JCPDS 27-0093. Dans le second cas, le diffractogramme peut être comparé au fichier de l'apatite de lanthane ( $CaLa_4(SiO_4)_3O$ ) répertorié dans le fichier JCPDS 71-1368. Dans les deux cas, les apatites cristallisent dans le système hexagonal et appartiennent au groupe d'espace P6<sub>3</sub>/m. On donnera plus de détails sur ce système cristallin en Annexe 3.

Ce phénomène n'est cependant pas surprenant. L'étude de Makishima [1][10] sur le système (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) montrait qu'à la limite de la zone de vitrification avait lieu une séparation de phase qui pouvait conduire à la création de ces cristaux (voir diagramme ternaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Tr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/CaO). De la même façon, les dernières études de vitrification menées par I. Bardez [21] puis A. Quintas [22] sur les systèmes de verres plus complexes de type SiO<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>O - CaO - ZrO<sub>2</sub> - TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec TR = terre rare (La, Ce, Pr et Nd) montraient déjà que ces verres possédaient une forte tendance à cristalliser, sous forme d'apatite Ca<sub>2</sub>TR<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, cristallisation notamment influencée par la teneur en alumine [23] même si celle-ci ne rentre pas dans la composition de la phase formée.



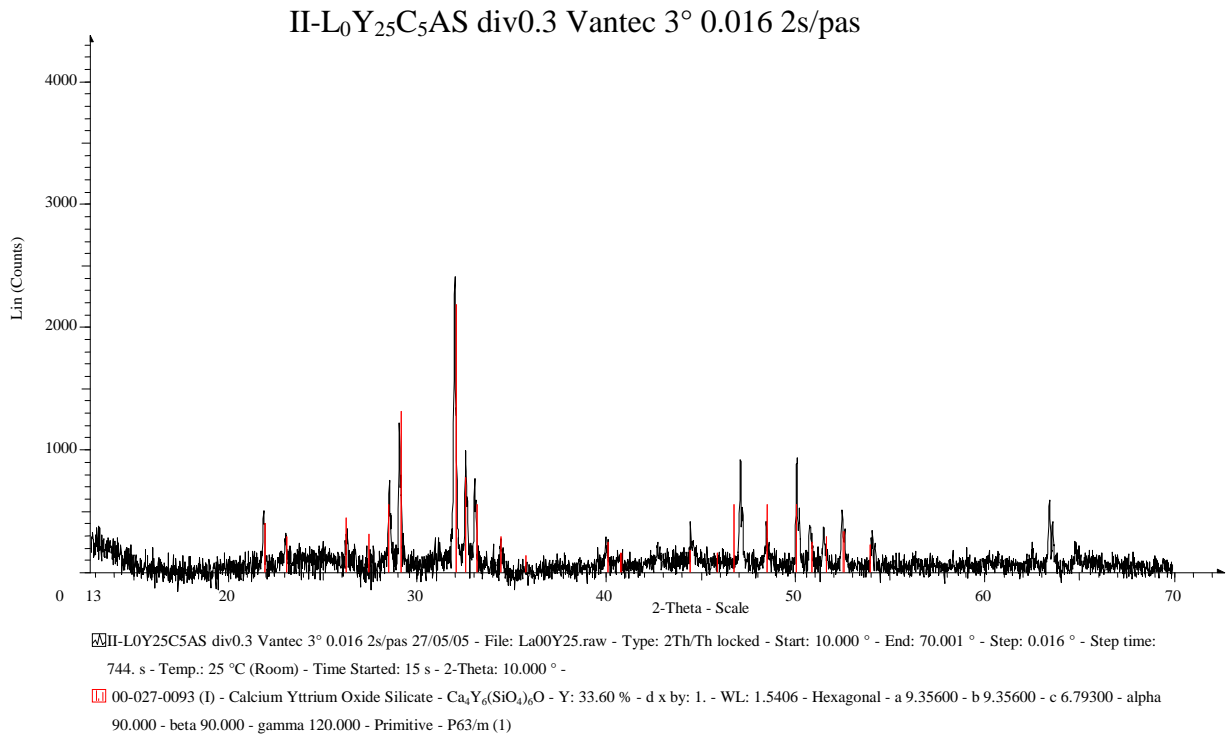


Figure IV. 14 Diffractogramme de la phase apatite Ca<sub>4</sub>Y<sub>6</sub>O(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> présente au sein de l'échantillon II-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>C<sub>5</sub>AS

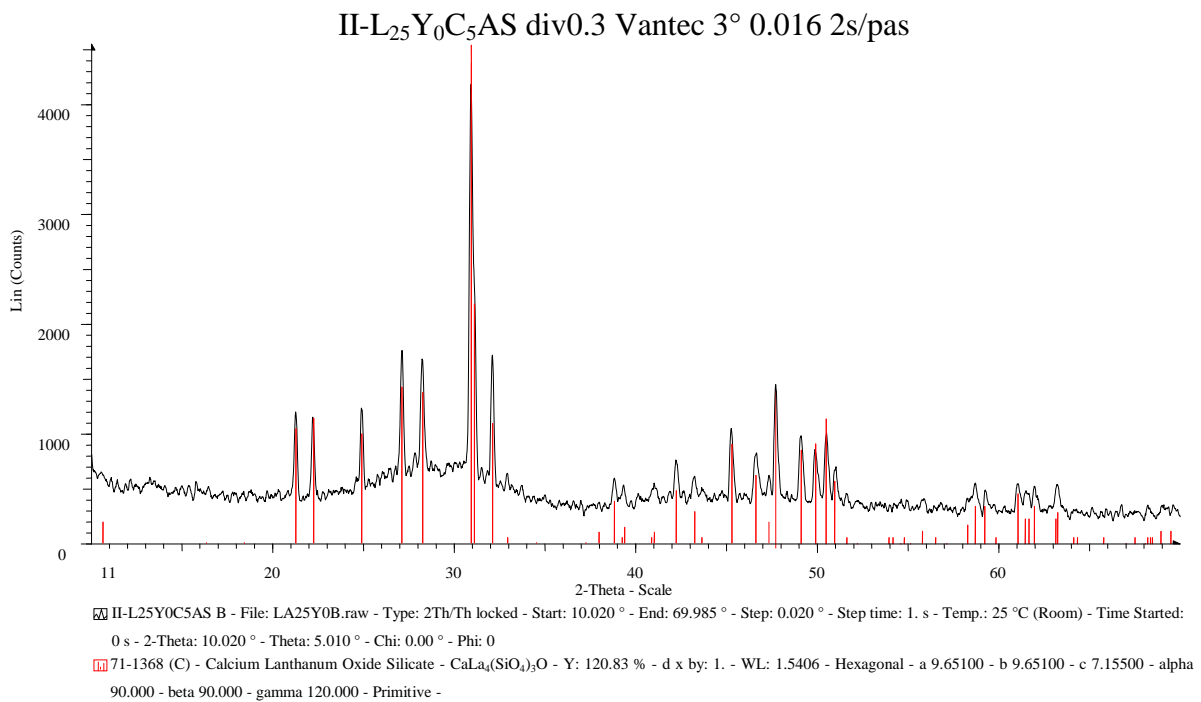


Figure IV. 15 Diffractogramme de la phase apatite Ca<sub>2</sub>La<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> présente au sein de l'échantillon II-L<sub>25</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>5</sub>AS

## IV.5 Techniques de caractérisation du solide

### IV.5.1 Propriétés macroscopiques des verres sains

#### IV.5.1.1. Méthode d'Archimède : Densité et volume molaire

La densité ( $\rho$ ) des verres constitue une donnée facilement mesurable par la méthode d'Archimède. Les échantillons étudiés ont donc été plongés successivement dans de l'eau déminéralisée utilisée comme liquide d'immersion. Chaque mesure a été effectuée cinq fois. La moyenne nous donne alors la valeur retenue dans la suite de ce travail et l'écart maximum son incertitude. En réalité, nous mesurons non pas la densité, sans dimension, mais la masse volumique spécifique de l'échantillon exprimée en  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Cette masse volumique est dépendante de la masse de chacun des éléments. Plus les éléments composant le verre ont une masse molaire élevée et plus la masse volumique sera grande. Pour s'affranchir de cette dépendance, il est préférable de considérer le volume molaire, c'est-à-dire le volume occupé par une mole de verre. Soit  $V_m$  le volume molaire:

$$V_m = \frac{\sum_i x_i M_i}{\rho} \text{ en } \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Avec  $x_i$  la fraction atomique de chaque élément,  $M_i$  la masse atomique de chaque élément et  $\rho$  la masse volumique du verre.

On peut également relier le volume molaire à la compacité ( $C$ ) du verre qui rend compte de l'encombrement du milieu et donc de l'influence de certains cations via leur force de champ sur le réseau.

$$C = \frac{\sum_i x_i V_i}{\left(\frac{\sum_i x_i M_i}{\rho}\right)} = \frac{\sum_i x_i V_i}{V_m}$$

Avec  $x_i$  la fraction atomique de chaque élément,  $M_i$  la masse molaire de chaque élément,  $V_i$  le volume ionique de chaque élément et  $\rho$  la densité du verre. Les volumes ioniques sont calculés à partir des données de Shannon [8].

#### IV.5.1.2. Analyse Thermique : $T_g$ , $T_c$ , $T_f$ et stabilité du verre

L'analyse thermique, par mesure enthalpique différentielle DSC ou par Analyse Thermique ATD, permet de visualiser les changements d'états physicochimiques d'un

matériau en fonction de la température et du temps qui se traduisent sur les thermogrammes par des pics dirigés vers le bas ou vers le haut selon que la transformation est endothermique ou exothermique. La fusion, phénomène endothermique sera alors dirigée vers le bas et la cristallisation vers le haut. Expérimentalement, les températures de cristallisation ( $T_c$ ) et de fusion ( $T_f$ ) sont déterminées par un « Tonset » soit l'intersection de la ligne de base avec la tangente au flanc basse température du pic. La température de transition vitreuse, quant à elle, correspondra au point d'inflexion associé à la variation de la capacité calorifique. L'incertitude sur ces valeurs a été évaluée à  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

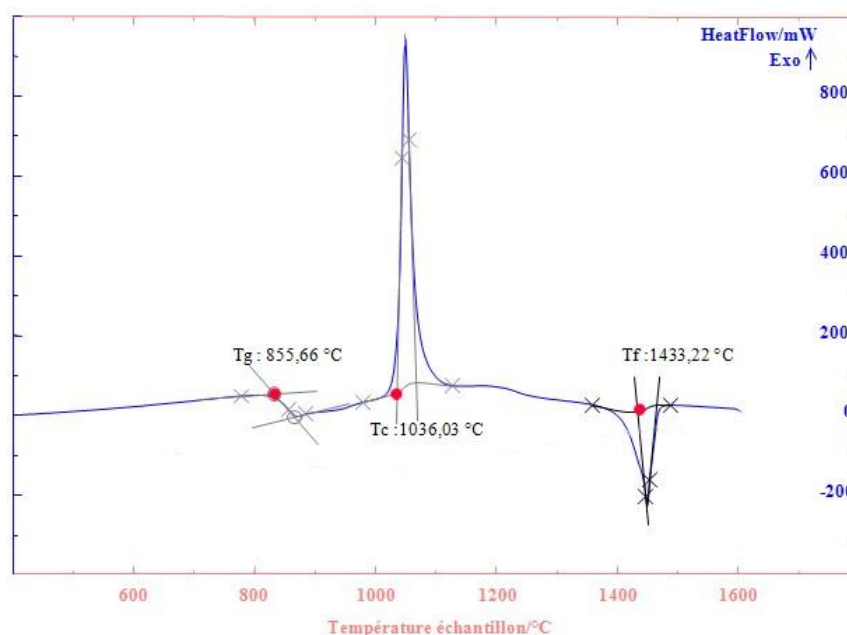


Figure IV. 16. Thermogramme DSC sur II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>0</sub>AS avec indexation de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de cristallisation ( $T_c$ ) et la température de fusion ( $T_f$ ).

Les mesures en DSC ont été réalisées sur un appareil DSC SETARAM Labsys. Elles ont été faites pour tous les échantillons sur  $\approx 0.5$  g de poudre déposée dans un creuset en platine et référencées par rapport à un second creuset en platine contenant une masse identique d'alumine, le tout sous balayage d'argon. On mesure alors la quantité de chaleur à fournir au compartiment témoin pour que les deux creusets soient à la même température.

Le cycle utilisé pour la détermination de  $T_g$  est :

$$T_{\text{Ambiante}} \rightarrow 5^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 1600^\circ\text{C} \rightarrow 10^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow T_{\text{Ambiante}}$$

Une fois les valeurs de  $T_g$ ,  $T_c$  et  $T_f$  déterminées sur chaque thermogramme, on s'attachera à relier leurs variations à l'évolution en composition d'après les mesures préalablement établies en MEB-EDS.

A partir des mesures des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et de fusion ( $T_f$ ), il est possible de déterminer le paramètre de Hruby ( $Hr$ ) défini comme le rapport  $Hr = (T_c - T_g)/(T_f - T_c)^2$  [24] qui rend compte de la stabilité du verre. Selon ce critère, plus  $Hr$  est élevé est plus la stabilité du verre est grande. Pour évaluer plus précisément cette stabilité on lui associe en complément un second paramètre, noté  $Rc$ , qui correspond à la vitesse de cristallisation critique. Suite aux travaux de Cabral [25] et de Avramov [26],  $Rc$  s'avère être corrélée linéairement à  $Hr$  selon la relation suivante [27]

$$\log(Rc) = 3,16 - 4,11 \times Hr$$

Grâce à ces deux paramètres on peut donc analyser quelle composition est plus ou moins apte à la cristallisation au cours de l'élaboration des verres ou au cours de la recristallisation.

Mais les techniques d'analyses telles que la DSC ou l'ATD permettent de retirer encore plus d'informations sur ce phénomène, comme l'a montré une étude récente menée par O. Lassale [28] sur un système vitreux de type LAS au sodium. Grâce à la théorie des transformations cinétiques développées par M. Avrami [29], il est ainsi possible de remonter aux paramètres cinétiques de cristallisation. On peut donc avoir facilement accès au mode de croissance cristalline par exemple ou à l'énergie d'activation ( $E_a$ ), qui décrit l'ensemble du processus de cristallisation, ou l'énergie minimale à apporter au système pour qu'il cristallise. Pour la déterminer on utilise une relation de type Kissinger [30]:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{Q}\right) = \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_p}\right) + C$$

Avec  $T_p$  la température (en K) du maximum du pic de cristallisation,  $Q$  la vitesse de chauffe (en K/min),  $R$  la constante des gaz parfaits et  $C$  une constante.

Expérimentalement  $E_a/R$  correspond alors à la pente de la droite donnée par  $\ln((T_p^2/Q)) = f(1/T_p)$ . Au préalable, il faut bien entendu déterminer  $T_p$  pour différentes lois de chauffe, c'est-à-dire plusieurs cycles thermiques, selon la méthode décrite par Matecki [31]. Cette donnée sera alors intéressante pour nous pour connaître l'énergie minimale à apporter au système pour qu'il y ait cristallisation ou recristallisation lors des irradiations au cours desquelles le dépôt d'énergie à la surface de l'échantillon, par effet d'ionisation, peut être très important (jusqu'à 99% de l'énergie totale).

---

<sup>2</sup> Lors de la présence éventuelle de plusieurs pics de cristallisation, seul le premier des pics, obtenu à la température la plus faible donc proche de la  $T_g$ , sera utilisé pour calculer ce rapport.

La cristallisation est un phénomène complexe et il existe bien des méthodes pour remonter aux valeurs des paramètres d'Avrami ( $n$ ,  $E_a$ ) en fonction du type de croissance notamment. La méthode pseudo isotherme d'Ozawa [32], est notamment l'une des plus utilisée. Dans notre travail nous nous contenterons d'utiliser la formule de Kissinger présenté précédemment puisque notre but n'est pas de réaliser ce type d'étude.

## IV.5.2 Analyse Structurale des verres sains

### IV.5.2.1. RMN : description du réseau vitreux

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, une description qualitative et quantitative du réseau vitreux nécessite la mise en œuvre de différentes séquences allant de l'emploi combiné de techniques usuelles (RMN MAS à une impulsion, écho de Hahn, MQ-MAS, etc...), de séquences nouvellement adaptées à la RMN du solide (HMQC ou INADEQUATE refocalisé), ainsi que de nouvelles séquences développées au laboratoire, notamment au cours de ce travail (spin-counting, INADEQUATE filtré MQ). Notre travail s'est articulé selon deux axes, regroupant les séquences de la manière suivante : description des connectivités Si-O-Si et Si-O-Al au sein des verres via les nouvelles séquences de spin-counting et INADEQUATE filtré MQ, puis description qualitative et quantitative du réseau via l'approche présentée dans le chapitre III, combinant les résultats précédents et l'ensemble des séquences à notre disposition (echo MAS  $^{29}\text{Si}$  ou  $^{89}\text{Y}$ , CPMG MAS  $^{139}\text{La}$ , RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ , TOP, MQMAS) permettant une déconvolution la plus précise possible de chacun de spectres. Dans cette partie, nous rappellerons les paramètres d'acquisition de chacune de ces expériences appliquées à nos verres et reviendrons sur les problèmes posés et les optimisations à effectuer sur les séquences utilisant le couplage scalaire.

#### *a. Optimisation des techniques utilisant les couplages scalaires pour l'étude des connectivités Al-O-Si: $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ MAS-J-HMQC, $^{29}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ MAS-J-INADEQUATE et comptage*

Nous avons vu dans le chapitre III que les délais  $\tau$  et  $\tau'$  intervenant dans les techniques scalaires utilisées ( $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC,  $^{29}\text{Si}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-INADEQUATE et comptage) doivent être soigneusement optimisés pour obtenir le maximum de signal. Nous avons également vu sur nos échantillons cristallins (cordiérite et anorthite) que ceux-ci étaient étroitement liés aux valeurs de couplages  $J_{(\text{Al-O-Si})}$  ou  $J_{(\text{Si-O-Si})}$ , mais aussi aux valeurs de temps de relaxation transverse  $T_2'$  associés à chaque noyau ( $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$ ) et aux différents sites  $Q^n_{(\text{mAl})}$

constituant le réseau. Les valeurs de  $T_2'(^{29}\text{Si})$  et  $T_2'(^{27}\text{Al})$  sont regroupées dans le Tableau IV. 15. Ceux-ci comme pour les échantillons cristallins ont été acquis via la séquence d'écho de spin  $^{29}\text{Si}$  ou  $^{27}\text{Al}$  sur chacun des échantillons.

Verres	$T_2'$ (Si) (ms)	$T_2'$ (Al) (ms)
IV-L <sub>0</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>25</sub> AS (I)	44,2	64,5
IV-L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>5</sub> AS (II)	46,6	67,0
IV- C <sub>5</sub> A <sub>24,5</sub> S <sub>60,5</sub> LY (III)	21,4	51,6

Tableau IV. 15. Valeurs des temps de relaxation transverse  $T_2'$  (ms)  $\pm$  4 ms des échantillons enrichis de la série IV obtenus par la séquence d'écho.

Comme on le voit sur la Figure IV. 17, la décroissance en  $T_2'(^{29}\text{Si})$  n'est pas homogène sur la totalité du spectre. Selon les espèces  $Q^n_{(\text{mAl})}$  présentes, il est en effet possible que les valeurs de  $T_2'$  soient influencées par la présence de liaisons Si-O-Si sur certains tétraèdres. La décroissance de l'écho se trouve alors modulée par l'interaction de couplage scalaire homonucléaire  $J_{\text{Si-O-Si}}$ . De l'évolution n°1, en rouge, il est alors possible de tirer une valeur approchée du  $T_2'(^{29}\text{Si})$ . L'évolution n°2, en orange, est le signal modulé par le  $J_{\text{Si-O-Si}}$ .

Nous savons que la valeur de  $T_2'(^{29}\text{Si})$  correspond au temps de vie de la cohérence. Or, celle-ci est connue pour être inversement proportionnelle à la largeur de raie refocalisable  $\Delta$  selon l'expression  $T_2'=1/(\pi\Delta)$ . Dans l'exemple donné,  $T_2'(^{29}\text{Si})$  vaut 44 ms environ, ce qui correspond à une largeur intrinsèque de 7,3 Hz. Inversement si l'on isole maintenant les deux tranches précédentes du spectre bidimensionnel obtenues avec la séquence d'écho de spin, l'une d'entre elles aura sa largeur (6,5 Hz) inversement proportionnelle au  $T_2'(^{29}\text{Si})$  (48 ms). La seconde sera modélisée en ajoutant un  $J_{(\text{Si-O-Si})}$  évalué à 6,5 Hz environ.

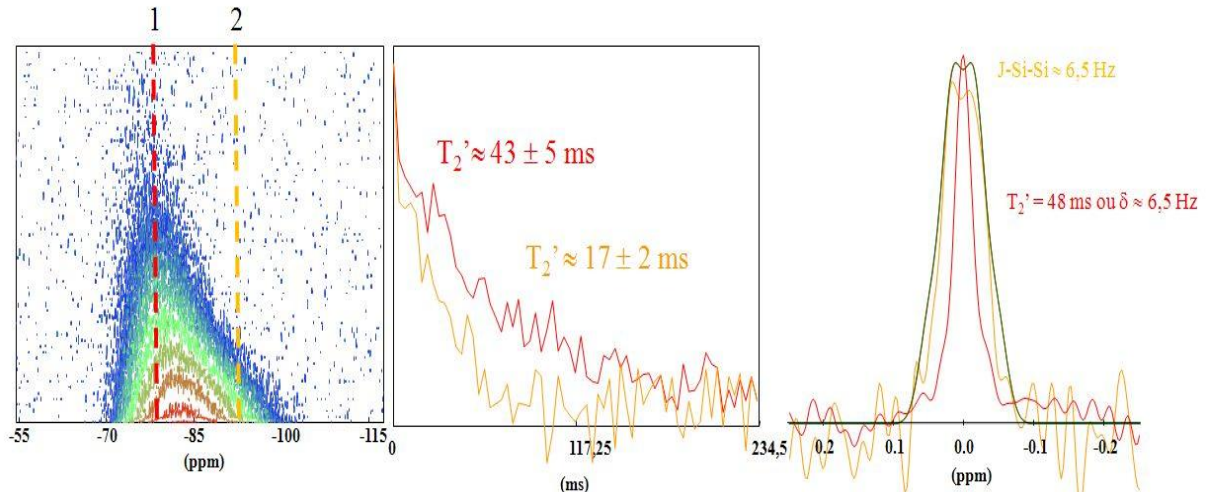


Figure IV. 17. Décroissance du signal d'écho, mesure du temps de relaxation  $T_2'(^{29}\text{Si})$  pour deux tranches n°1 et n°2 et évaluation du  $J_{(\text{Si-O-Si})}$  sur ces deux même tranche après la FFT selon XF1 sur l'échantillon IV-L<sub>0</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>25</sub>AS.

L'échantillon IV-L<sub>5</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS a un  $T_2'(^{29}\text{Si})$  apparent très court. En comparaison des deux autres échantillons, son signal d'écho est fortement modulé par le couplage scalaire  $J_{\text{Si-O-Si}}^2$ . Il est fort probable que son enveloppe se déconvolue avec des entités  $Q^n_{(\text{mAl})}$  contenant une forte proportion de connexions Si-O-Si et donc un entier m petit. A l'inverse, la décroissance en  $T_2'(^{29}\text{Si})$  de l'échantillon IV-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>5</sub>AS est très peu affectée par ce couplage. Comme on essaiera de le démontrer ultérieurement, celui-ci doit essentiellement être constitué d'entités  $Q^n_{(\text{mAl})}$  entretenant exclusivement des connexions Si-O-Al.

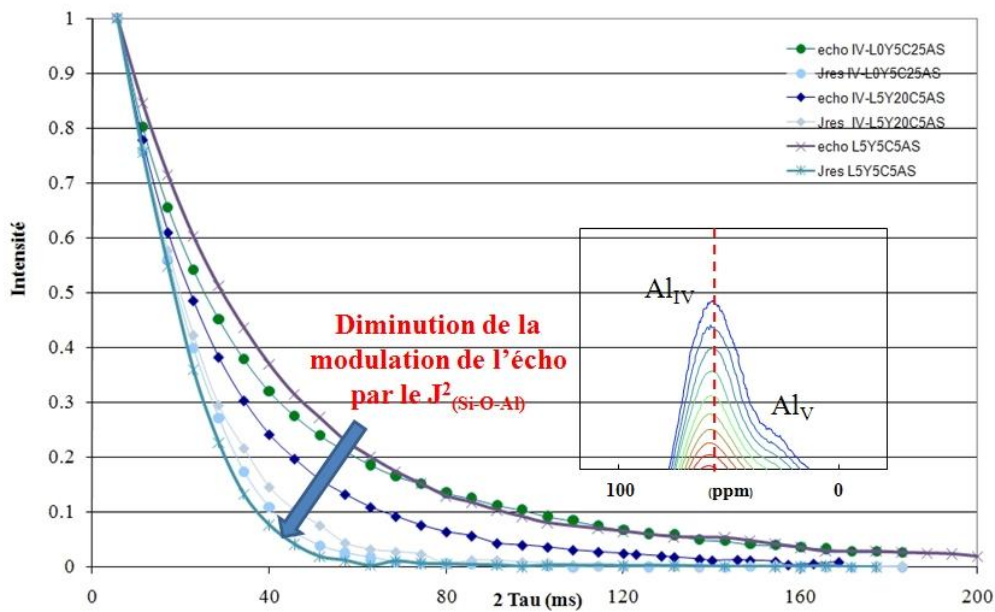


Figure IV. 18. Décroissance du signal d'écho, mesure du temps de relaxation  $T_2'(^{27}\text{Al})$  et visualisation de l'effet du couplage  $J_{(\text{Si-O-Al})}$ .

Si l'on compare maintenant les évolutions en  $T_2'$  ( $^{27}\text{Al}$ ) et la décroissance du signal d'écho modulé par le  $J_{(\text{Si-O-Al})}$  donnée par l'expérience J-résoyée ( $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ ), de chacun des échantillons, on retrouve des valeurs d'un ordre de grandeur raisonnable (19 à 25 ms). On notera cependant qu'elles sont toutefois légèrement différentes en fonction de la séquence utilisée. Les valeurs de  $T_2'$  ( $^{29}\text{Si}$ ) et  $T_2'$  ( $^{27}\text{Al}$ ) sont relativement longues. Ils semblent donc être favorables pour utiliser convenablement les expériences MAS-J-HMQC et MAS-J-INADEQUATE refocalisé. Dès lors nous avons optimisé les délais  $\tau$  et  $\tau'$  pour chaque verre de la série IV pour avoir le maximum de transfert. Pour l'HMQC,  $\tau$  est  $\sim 14\text{ms}$ , comme illustré sur la Figure IV. 19 qui représente l'évolution des signaux MQ  $J^2_{(\text{Si-O-Al})}$  de la séquence de spin counting MAS-J-HMQC. On remarque que si cette valeur est appropriée pour le signal 1Q HMQC, où le transfert est maximum, il peut s'avérer intéressant de travailler avec d'autres valeurs si l'on veut transférer de même pour les signaux 2Q ou 3Q par exemple.

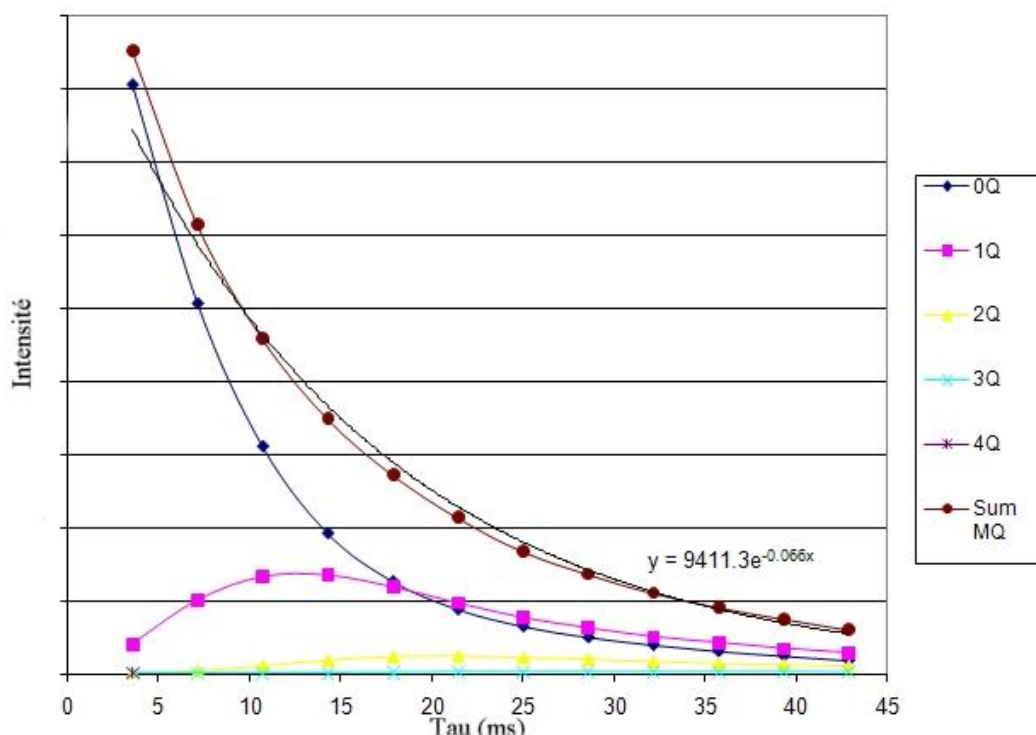


Figure IV. 19.  $T_2'$  évalué à  $\sim 66\text{ms}$  et la période de transfert  $\tau \sim 14\text{ms}$  (ou  $l_6=100$ ) pour le signal 1Q de la séquence  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC, synchronisée avec la vitesse de rotation  $\omega_R$  pour l'échantillon IV- $\text{L}_0\text{Y}_5\text{C}_{25}\text{AS}$ .

Suivant le même exemple, la valeur de  $\tau'$  est d'environ  $\sim 8\text{ms}$  pour la séquence  $^{29}\text{Si}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-INADEQUATE refocalisé.



Concernant les expériences  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC, celles-ci ont été effectuées à haut champ sur le spectromètre Bruker Avance WB 750 MHz ou 17.6 T opérant respectivement à  $\nu_0(^{27}\text{Al}) = 195.4$  MHz dans la dimension directe et  $\nu_0(^{29}\text{Si}) = 149.6$  MHz dans la dimension indirecte. Elles ont été menées au moyen d'une sonde Bruker MAS 4mm triple résonance  $^1\text{H}$ , X ( $^{27}\text{Al}$ ), Y ( $^{29}\text{Si}$ ), permettant le transfert d'aimantation de  $^{27}\text{Al}$  vers  $^{29}\text{Si}$  en synchronisation avec la rotation de l'échantillon à l'angle magique, soit 14 kHz. Les longueurs d'impulsion RF retenues sont de 9  $\mu\text{s}$  pour une impulsion d'angle  $\pi/2$  dans la dimension directe ( $^{27}\text{Al}$ ) et 5  $\mu\text{s}$  pour une impulsion d'angle  $\pi/2$  dans la dimension indirecte ( $^{29}\text{Si}$ ). Les déplacements chimiques ont été référencés avec une solution 1M de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  à 0 ppm pour  $^{27}\text{Al}$  et une solution de tétraméthylsilane (TMS) à 0 ppm pour  $^{29}\text{Si}$ . Afin d'obtenir des spectres RMN et notamment les cartes bidimensionnelles avec un bon rapport signal sur bruit en un temps d'acquisition raisonnable, il a été nécessaire d'enrichir certains échantillons en silicium-29 pour palier à la faible abondance isotopique du silicium (4.7%). Ces expériences ont donc été optimisées puis utilisées sur ces échantillons, regroupés dans la série IV. Malgré la faible abondance du silicium, on notera cependant que les expériences  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC sont possibles sans enrichissement, mais sur des échelles de temps qui ne sont plus du tout comparables (Figure IV. 20).

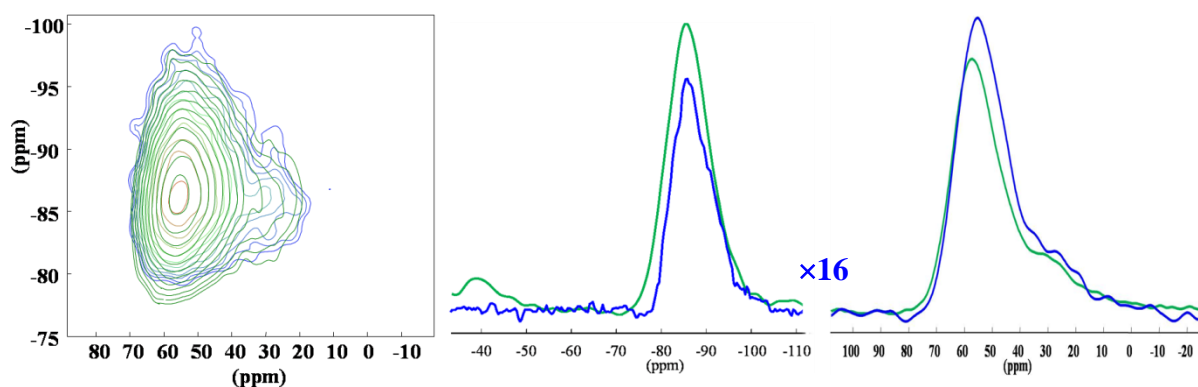


Figure IV. 20 Comparaison des spectres  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS HMQC, et des projections  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  des échantillons II- $\text{L}_5\text{Y}_{20}\text{C}_5\text{AS}$  en abondance naturel (4096 scans – 3 jours - bleu) et IV-  $\text{C}_5\text{L}_5\text{Y}_{20}\text{AS}$  enrichi (256 scans – 4 h - vert)

Concernant les expériences  $^{29}\text{Si}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-INADEQUATE, elles ont, quant à elles, été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance WB 300 MHz - 7.0 T opérant à 59.63 MHz avec une sonde Bruker MAS 4 mm, en rotation à l'angle magique à la vitesse de 14 kHz. Les impulsions d'excitation et de reconversion appliquées pour chaque expérience multi-quanta ont une fréquence d'excitation de 30 kHz, soit une durée de 8,25  $\mu\text{s}$  pour un angle  $\pi/2$ .

Comme précédemment, l'optimisation des séquences a été réalisée sur les échantillons enrichis à 100% en silicium-29 de la série IV, rendant possible l'observation d'un signal homonucléaire  $^{29}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ , ce qui ne l'était pas sur les échantillons contenant le silicium-29 en abondance naturelle. A contrario des expériences  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC, les expériences  $^{29}\text{Si}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-INADEQUATE ne sont donc pas envisageables sans enrichissement isotopique.

Les expériences de spin-counting et INADEQUATE refocalisé filtré multi-quanta sont réalisées dans des conditions similaires. Les valeurs des délais seront cependant réévaluées pour avoir le maximum de signal pour chaque cohérence. Nous avons vu sur les échantillons cristallins que ce maximum était proportionnel à  $n$ , l'ordre de la cohérence. Lorsqu'on filtre les différents ordres de cohérence, le rapport signal sur bruit diminue avec  $n$ . C'est pourquoi, le nombre d'itération ou nombre de scans ( $ns$ ) sera souvent accru pour améliorer le signal des ordres de cohérence supérieurs.

### ***b. Paramètres d'acquisition en RMN MAS $^{29}\text{Si}$ et $^{27}\text{Al}$ pour la quantification des espèces, et RMN $^{89}\text{Y}$ et $^{139}\text{La}$ : echoMAS, MQMAS, etc...***

La RMN de l'aluminium ( $^{27}\text{Al}$ ) a été effectuée à haut champ pour diminuer la contribution de l'interaction quadripolaire qui est inversement proportionnelle au champ magnétique. Nous avons utilisé pour cela un spectromètre Bruker Avance de 17,6 T opérant à 195.4 MHz, fréquence de Larmor de l'aluminium avec une sonde Bruker MAS de 2.5 permettant une rotation rapide de l'échantillon à 30 kHz. Les spectres ont alors été acquis sur une large fenêtre spectrale (2 MHz) permettant d'acquérir la transition centrale ainsi que le peigne complet des bandes de rotation des transitions satellites, pour assurer notamment l'étude quantitative décrite dans le chapitre III. Les spectres 1D MAS ont été enregistrés avec un temps de recyclage de 1s faisant suite à une impulsion simple à un faible angle d'impulsion ( $\pi/18$ ), assurant une excitation quantitative de la transition centrale [33] Les spectres RMN MQ-MAS [34,35] ont été acquis avec la séquence « shifted-echo » [36] (voir chapitre III) et une acquisition synchronisée avec la vitesse de rotation, soit 30 kHz [37]. Les spectres ont été référencés par rapport à une solution 1M de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - 0$  ppm.

Contrairement aux noyaux quadripolaires ou aux échantillons cristallins comme l'anorthite (chapitre III) pour lesquels il peut y avoir un intérêt à monter en champ pour pouvoir discriminer la contribution de chaque site, les spectres de  $^{29}\text{Si}$  sont principalement

élargis par la distribution de déplacement chimique et la résolution n'est donc pas améliorée à haut champ magnétique. Les spectres RMN du silicium ( $^{29}\text{Si}$ ) des verres aluminosilicates ont donc été acquis sur un spectromètre Bruker Avance WB 300MHz - 7,4 T pour une fréquence de Larmor de 59,63 MHz avec une sonde Bruker MAS de 4mm en rotation à l'angle magique à 10 kHz. Les spectres ont été obtenus sous forme d'échos complets avec une séquence d'écho de spin ( $\pi/2$ - $\tau$ - $\pi$ -écho) ce qui permet d'augmenter le rapport signal sur bruit d'un facteur  $\sqrt{2}$  tout en évitant les problèmes de distorsion de la ligne de base. Le déplacement chimique du silicium  $^{29}\text{Si}$  est référencé par rapport au tetra-méthyl-silane (TMS) à 0 ppm.

Pour compenser le peu de sensibilité ( $1,2 \cdot 10^{-4}$  de celle de  $^1\text{H}$ ) de l'yttrium ( $^{89}\text{Y}$ ) les spectres ont été acquis sur le spectromètre Bruker Avance WB 300 - 7,4 T, opérant à la fréquence de 14,7 MHz avec une sonde Bruker MAS de grand volume (7mm de diamètre) en rotation à l'angle magique à une fréquence de 4 kHz... Comme pour le silicium, les spectres ont été obtenus en utilisant une séquence d'écho de spin ( $\pi/2$ - $\tau$ - $\pi$ -écho complet). Le déplacement chimique de l'yttrium  $^{89}\text{Y}$  est référencé par rapport à une solution de chlorure d'yttrium ( $\text{YCl}_3$ ) à 0 ppm.

Les spectres du lanthane  $^{139}\text{La}$  ( $I=7/2$ ) sont dominés par les élargissements quadripolaires qui induisent des élargissements largement supérieurs aux vitesses de rotation techniquement accessibles et même à la bande passante de la sonde. Il est donc indispensable de travailler à haut champ sur le spectromètre Bruker Avance WB750 - 17,6 T opérant à 100,5 MHz et sur des échantillons statiques en variant la fréquence de la porteuse pour explorer toute la gamme spectrale de la transition centrale (méthode VOCS - Variable Offset Cumulative Spectrum [38,39]). La rotation de l'échantillon n'introduirait qu'une modulation d'un signal large sans apporter de résolution supplémentaire, complexifiant même l'interprétation et la modélisation. Les spectres ont été acquis avec une sonde Bruker MAS de 4mm en conditions statiques. La séquence CPMG, basée sur la répétition d'écho de spin, permet d'acquérir en un seul passage un train de 200 échos dont la décroissance est caractéristique du temps de relaxation spin-spin ( $T_2 = 40$  ms). Le déplacement chimique du lanthane  $^{139}\text{La}$  a été référencé par rapport à la fréquence de résonance d'une solution de chlorure de lanthane ( $\text{LaCl}_3$ ) à 0 ppm.

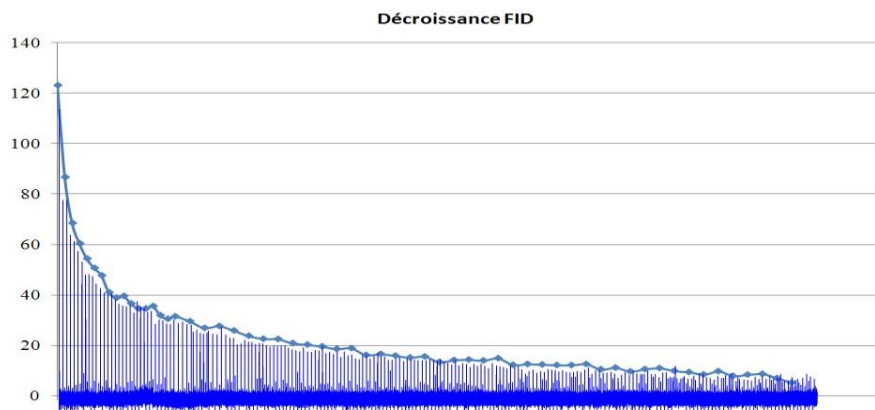


Figure IV. 21. Temps de relaxation  $T_2$  du Lanthane ( $^{139}\text{La}$ ) pour un échantillon LaYCa.

### IV.5.3 Analyse structurale des échantillons altérés : lixiviés et irradiés

Lors des expériences de lixiviation et d'irradiation, les surfaces des lames de verre, subissent une évolution notable avec en particulier des phénomènes de cristallisation. Pour les caractériser, nous avons utilisé des techniques d'analyse sélectives des motifs de surface : GIXD et Raman.

#### IV.5.3.2. DRX-incidence rasante: identification des motifs cristallins de surface

Aux valeurs d'angles  $\theta$  précédemment utilisées, avec le montage en  $\theta$ - $2\theta$  la profondeur d'irradiation des rayons X est typiquement supérieure à  $10\ \mu\text{m}$ . Elle est donc trop importante pour envisager une étude de la couche altérée seule. L'utilisation du montage Bragg-Brentano est alors obsolète. Pour obtenir ces informations, il est préférable d'utiliser un montage adapté à l'étude des couches minces, capable de travailler en condition d'incidence rasante et de sonder dès lors une épaisseur de quelques dizaines à centaines d'atomes ( $100\ \text{nm}$  à  $1\ \mu\text{m}$ ) et d'ainsi discriminer les différentes couches qui constituent l'échantillon.

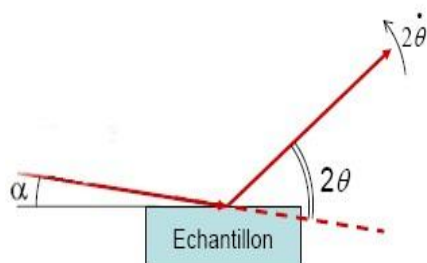


Figure IV. 22. Photographie du diffractomètre Phillips et principe du montage en incidence rasante utilisé dans cet appareillage.

Pour effectuer ces mesures de diffraction en incidence rasante, le montage utilisé en laboratoire est un diffractomètre horizontale 4 cercles Philips, équipé d'un berceau d'Euler où est placé l'échantillon. Ces mesures ont été effectuées au CRMD<sup>3</sup>, avec la collaboration de P. Andreazza. Comme précédemment, la source de rayon X utilisée sur ce montage, émet la raie  $K\alpha$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 0,15418$  nm. Bien que pouvant être utilisé avec une géométrie classique convergente Bragg-Brentano, le montage est ici employé en configuration asymétrique, basée sur la méthode du faisceau quasi-parallèle suivant le chemin source-échantillon-détecteur [40]. Dans ce cas là, on travaille donc avec un faisceau de RX très peu divergent ayant un faible angle d'incidence  $\alpha$ , issu d'une source fixe, tandis que l'échantillon et le détecteur, solidaire de la rotation  $2\theta$ , se déplacent le long du cercle de détection recentré sur le centre de l'échantillon, pour détecter les rayons diffractés selon un angle  $\beta = 2\theta - \alpha$  par rapport à sa surface. Sur son trajet, le faisceau passe également par une optique primaire (ensemble de fentes de Sollers) et secondaire (collimateur et fentes de Sollers) dans le but d'avoir un faisceau faiblement divergent, une bonne linéarité et une bonne sélectivité angulaire et spectrale, permettant notamment de limiter la largeur des raies. Les acquisitions ont successivement été menées sur une gamme angulaire  $2\theta$  de  $10^\circ$  à  $60^\circ$ , ramenée finalement à une plage  $2\theta$  plus restreinte de  $10^\circ$  à  $30^\circ$ . Les pas choisis pour balayer cette zone sont de  $0,06^\circ$  (soit une erreur inférieure à  $0,006$  nm sur la distance inter-réticulaire pour  $2\theta = 20^\circ$ ) pour une durée de 100 s au minimum afin d'obtenir un rapport signal sur bruit convenable. Pour les acquisitions le nécessitant une durée de 500 s a été retenue.

Plus l'angle d'incidence est faible et plus l'onde transmise devient rasante et se propage parallèlement à l'interface, jusqu'à une valeur limite  $\alpha_c$ , angle critique, au-delà duquel l'onde n'est plus réfractée mais presque totalement réfléchi. L'onde est dite évanescente. Dès lors, le choix de l'angle d'incidence  $\alpha$  ne se fait pas au hasard. Pour avoir du signal en diffraction, il faut travailler avec un angle  $\alpha$  suffisamment grand pour éviter d'être en condition de « réflexion totale » et suffisamment petit pour irradier une grande partie de la surface sur une épaisseur de quelques micromètres au maximum. Dans notre cas, la valeur de cet angle vaut  $\alpha_c = 0,277^\circ$  [40]. Si le faisceau est totalement réfléchi en-deçà de  $\alpha_c$ , au-delà l'onde devient faiblement réfléchi et l'intensité de l'onde transmise subit une atténuation dans le matériau qui dépend du coefficient d'absorption et augmente régulièrement jusqu'à l'incidence normale.

---

<sup>3</sup> CRMD : Centre de Recherche sur la Matière Divisée, CNRS Orléans

En fonction de l'angle d'incidence et de la fonction d'atténuation appropriée (voir Annexe 4), il est alors possible d'évaluer théoriquement la profondeur de pénétration  $Z$  ( $\mu\text{m}$ ) Figure IV. 23. Bien entendu, des variations de densité, de compositions et d'état de surface sur l'échantillon peuvent influencer ce résultat.

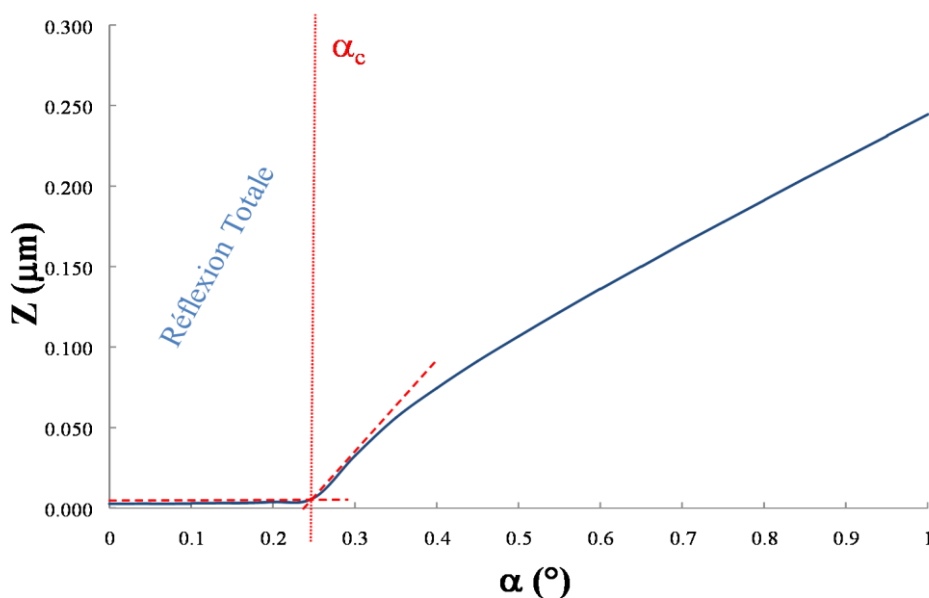


Figure IV. 23. Profondeur de pénétration des rayons X dans le verre Il-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS ( $\rho = 3.85$ ) en fonction de l'angle d'incidence  $\alpha$  autour de l'angle critique pour  $\lambda = 0,154$  nm.

Comme l'illustre la figure précédente, le changement de comportement autour de l'angle critique est brutal. Graphiquement la valeur de  $\alpha_c$  est proche de celle calculée précédemment soit environ  $0,25^\circ$ . Pour un angle inférieur à cette valeur, la pénétration est quasi-nulle. Au-delà,  $Z$  augmente au fur et à mesure que  $\alpha$  augmente. Très rapidement, la profondeur de pénétration peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres, 110 nm à  $0,5^\circ$  par exemple. La comparaison des diffractogrammes obtenus pour des angles d'incidence  $\alpha = 0,2^\circ, 0,5^\circ, 5^\circ$  puis réalisé en mode  $\theta$ - $2\theta$  Figure IV. 24, permet de sélectionner l'angle à utiliser pour étudier la surface de nos échantillons lixiviés et/ou irradiés.

Comme on peut le voir sur la Figure IV. 24, les spectres obtenus en incidence rasante font ressortir la présence d'une phase cristalline à la surface des verres. L'épaisseur sondée à  $0,5^\circ$ , cas le plus résolu, est alors au minimum de 110 nm. En réalité, la zone sondée est sûrement supérieure car le propre des surfaces analysées, altérées, est d'avoir une rugosité élevée. Dans ce cas, la pénétration dans certaines zones se verra accrue et la probabilité d'avoir une réflexion totale considérablement diminuée.

L'angle critique  $\alpha_c$  est ainsi beaucoup plus petit que celui annoncé théoriquement. Cependant dès que l'on passe à des angles incidents supérieurs au degré, on retrouve peu à peu le signal que l'on a en mode  $\theta$ - $2\theta$ , la phase cristalline ressortant à peine du bruit.

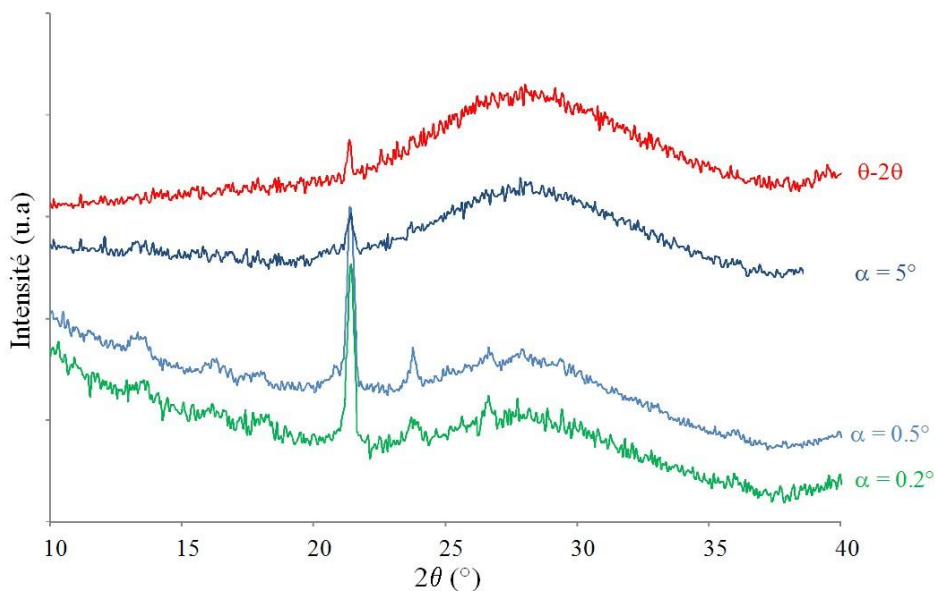


Figure IV. 24. Comparaison des diffractogrammes pour des angles d'incidences  $\alpha = 0.2^\circ, 0.5^\circ, 5^\circ$  et du diffractogramme obtenu en  $\theta$ - $2\theta$  pour l'échantillon II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS ( $\rho = 3.85$ ) pour  $\lambda = 0,154$  nm, irradié pendant 1 h à  $1,1 \cdot 10^{12}$  He<sup>2+</sup>/cm<sup>2</sup>.s sous air sur la face d'entrée.

#### IV.5.3.3. Raman : Analyse structurale après lixiviation et/ou irradiation

Le choix de l'utilisation de la spectroscopie Raman est double dans cette étude. Tout d'abord, son utilisation, couplée aux analyses RMN, permet d'obtenir des informations complémentaires sur la structure du verre, notamment sur la coordinence des formateurs de réseau. Ensuite, rappelons que la spectroscopie Raman est une technique non destructive. Elle est donc particulièrement adaptée et pratique pour étudier la surface des échantillons après altération, afin d'identifier toute modification des différents groupements structuraux jusqu'à l'apparition de nouveaux modes caractéristiques de phases cristallines par exemple. Enfin c'est une méthode qui permet une caractérisation sélective de la surface, ce qui est une approche complémentaire de la RMN où l'information donne une information sur l'environnement moyen des atomes dans l'échantillon.

##### a. Principe

L'effet Raman est un processus de diffusion inélastique de la lumière, découvert en 1928 par Chandrasekhar Venkata Raman [41] [42] [43]. Lorsque l'on soumet un matériau à un bombardement de photons issus d'une source de lumière monochromatique (typiquement

un laser de fréquence d'excitation  $\nu_0$ ), seule une partie du rayonnement incident va interagir avec la matière puis être diffusé par celle-ci (Figure IV. 25)

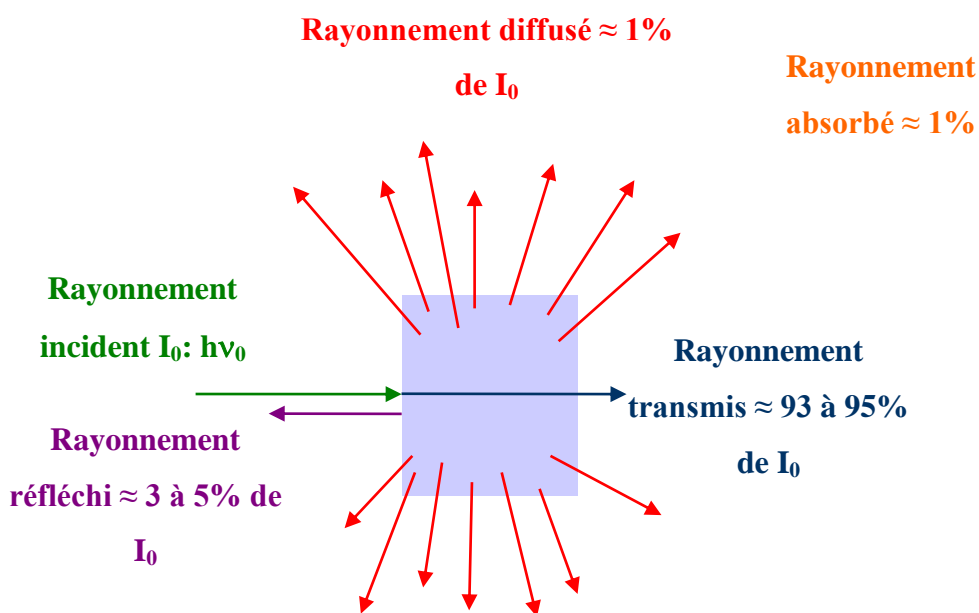


Figure IV. 25. Interactions rayonnement – matière

Deux modes de diffusion existent alors. Lorsqu'il n'y a pas (ou très peu) de modification de la longueur d'onde, la diffusion est dite élastique. On parle encore de diffusion Rayleigh. Quand un changement de la longueur d'onde a lieu entre le faisceau incident et le faisceau émis, la diffusion est dite inélastique. Elle traduit alors un changement de niveau d'énergie entre deux états vibrationnels. Ces transitions d'énergie sont à l'origine de l'effet Raman.

En fonction de l'énergie échangée entre le photon incident et la molécule, deux familles de raies RAMAN se distinguent (Figure IV. 26) :

- Si le photon incident cède une partie de son énergie à la molécule, celle-ci sera portée à un niveau vibrationnel d'énergie plus élevée. On a création d'un phonon<sup>4</sup>. Les photons diffusés seront alors émis à une plus grande longueur d'onde (plus petite énergie), soit une fréquence décalée de  $-\nu_M$  par rapport à  $\nu_0$ , correspondant à une transition entre un état  $\nu_{M0}$  et  $\nu_{M1}$ . On enregistre alors une raie « Stokes ».

<sup>4</sup> Le phonon correspond à un quantum d'énergie de vibration  $h\nu_M$  par analogie au photon, quantum d'énergie électromagnétique



- Si au contraire le photon incident prélève une partie de l'énergie de la molécule, la transition sera plus grande qu'initialement et la molécule sera portée à un niveau vibrationnel énergiquement inférieur. On a absorption d'un phonon. Les photons diffusés seront alors émis à une plus faible longueur d'onde (plus grande énergie), soit une fréquence décalée de  $+\nu_M$  par rapport à  $\nu_0$ , correspondant à une transition entre un état  $\nu_{M1}$  et  $\nu_{M0}$ . On a alors apparition d'une raie « anti-Stokes ».

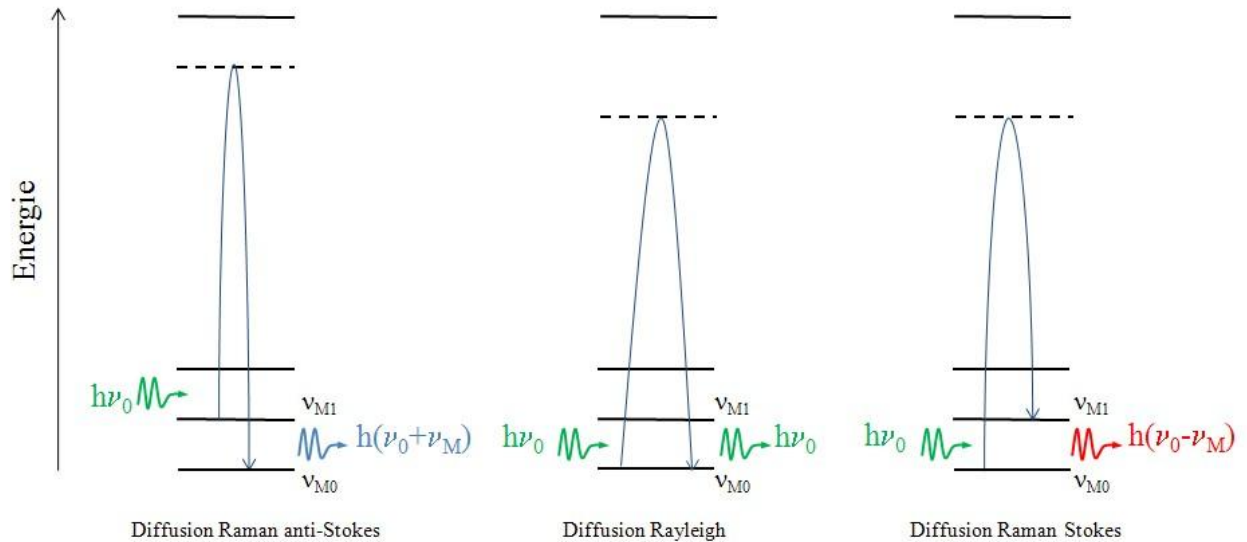


Figure IV. 26. Différents mécanismes de diffusion Raman lors de l'excitation par un photon incident d'énergie  $h\nu_0$ . Soit  $h(\nu_0 + \nu_M)$  l'énergie du photon diffusé dans le cas de la diffusion anti-stokes et  $h(\nu_0 - \nu_M)$  l'énergie du photon diffusé dans le cas de la diffusion stokes avec  $\nu_{M0}$  et  $\nu_{M1}$  les fréquences de vibration d'une molécule correspondant à deux niveaux vibrationnels distincts et  $\nu_M$  le déplacement en fréquence par rapport à la fréquence du rayonnement incident  $\nu_0$ .

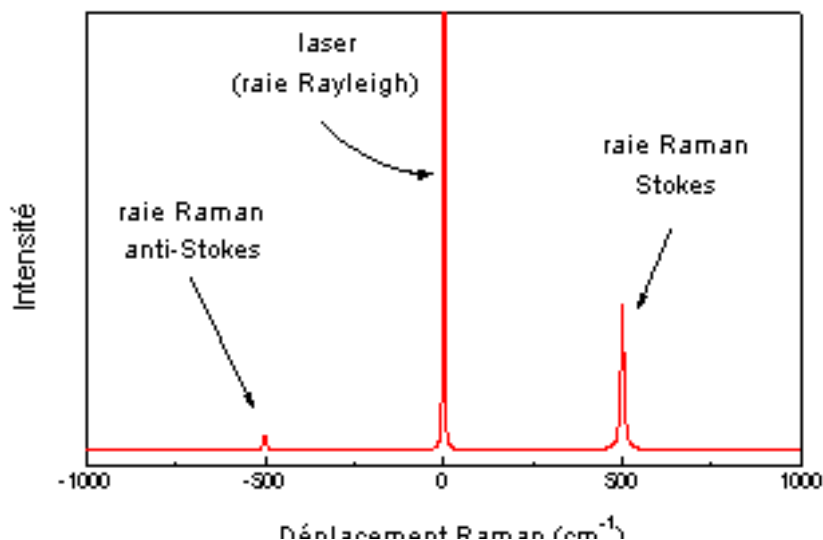


Figure IV.27. Spectre Raman totale avec les raies Stokes, anti-Stokes et Rayleigh

Parmi ces deux parties du spectre (Figure IV.27), on utilise préférentiellement la partie Stokes et par simplicité, on ne considère que le décalage Raman entre les pics Raman et la raie excitatrice (Rayleigh). La différence de positionnement entre les deux s'exprime alors en nombre d'onde:

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Pour observer ces signaux, il faut cependant que la diffusion Raman ait lieu. Pour cela, il est indispensable que le champ électrique de la lumière excitatrice induise une variation de la polarisabilité de la molécule, c'est-à-dire une déformation du nuage des charges électriques<sup>5</sup>.

### ***b. Dispositifs expérimentaux***

L'étude RAMAN a été menée au Laboratoire, sur les deux spectromètres RAMAN à notre disposition : un spectromètre Jobin-Yvon T64 000 et un spectromètre Reflex Invia Renishaw (Figure IV. 28). Du fait de la faible intensité des signaux Raman et de la faible

---

<sup>5</sup> La polarisabilité est la somme de deux contributions : la polarisabilité électronique (la plus intense) et la polarisabilité atomique (mineure). Un atome placé dans un champ électrique subit une déformation : le barycentre des charges négatives (électrons) se décalant légèrement par rapport à celui des charges positives (noyaux). Dans les molécules, les atomes se déplacent également les uns par rapport aux autres d'où une contribution supplémentaire dite atomique.

variation des fréquences par rapport à la fréquence de l'excitatrice, la source de lumière doit être intense et monochromatique. Ces deux appareils sont donc couplés à des lasers, sources idéales pour la spectroscopie RAMAN. Dans notre cas, plusieurs radiations étaient à notre disposition :

- un laser Argon-Krypton ionisé pour le Jobin-Yvon (longueur d'onde excitatrice : 514,5 nm ; puissance du faisceau : 400 mW et 20 mW sur l'échantillon) ;
- un laser Multiraies Argon Coherent (longueur d'onde excitatrice : 457 nm, 488 nm et 514,5 nm ; puissance du faisceau : 10 à 50 mW), un laser He-Ne (longueur d'onde excitatrice : 633 nm ; puissance du faisceau : 20 mW) et un laser diode (longueur d'onde excitatrice : 785 nm ; puissance du faisceau : 300mW) pour le Renishaw.

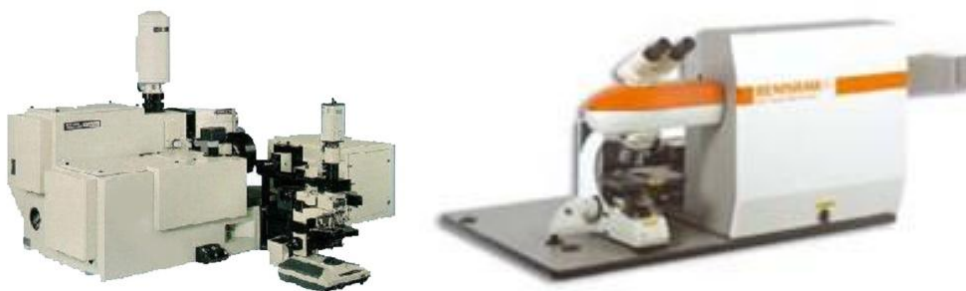


Figure IV. 28.a Spectromètre Jobin-Yvon T64000. b. Spectromètre Reflex Invia Renishaw RM

Ces deux appareils nous donnent donc la possibilité de travailler avec des excitatrices de différentes longueurs d'onde : 457 nm, 488 nm, 514 nm, 633 nm pour le visible ou encore 735 nm pour l'infrarouge. Mais comme le montre la Figure IV. 29, la ligne de base pour certaines longueurs d'ondes est fortement déviée par la contribution due à la fluorescence de certains ions présents dans l'échantillon, notamment l'yttrium et le lanthane, ou par le signal du support vitreux (cas à 785 nm). Pour limiter cet effet, l'ensemble des acquisitions a donc été réalisé avec une longueur d'onde excitatrice de 514,5 nm, longueur d'onde à laquelle la fluorescence est minimisée. Des études antérieures ont d'ailleurs montré à ce sujet que le lanthane dans ce type de composition n'absorbait pas à cette longueur d'onde et donc ne produisait pas ou peu de fluorescence [22].

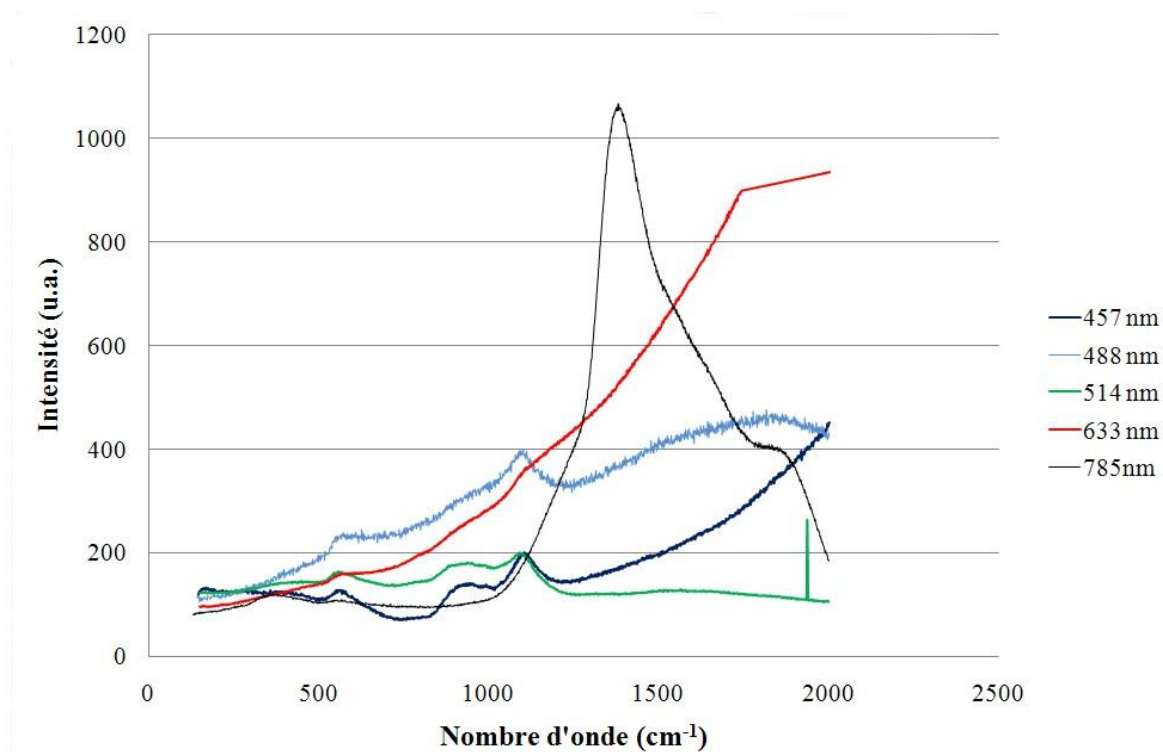


Figure IV. 29. Comparaison pour le verre Il-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS des spectres Raman réalisés à 457 nm, 488 nm, 514 nm, 633 nm et 785 nm, mettant en évidence la disparition du signal de fluorescence lorsque l'excitation est réalisée à 514 nm.

Concernant le premier spectromètre Jobin-Yvon, deux configurations d'acquisition sont possibles. La première est une configuration simple spectrographe avec un réseau de 600 traits/mm qui présente l'avantage d'obtenir un spectre sur une large gamme spectrale, de 200  $\text{cm}^{-1}$  à 2000  $\text{cm}^{-1}$ , associé à un filtre 'Notch' ou 'Edge' pour éliminer la Rayleigh. La seconde est une configuration en mode soustractif triple réseau de 1800 traits/mm qui permet l'analyse des basses fréquences (de 30  $\text{cm}^{-1}$  à 680  $\text{cm}^{-1}$ ) mais sur une plus faible gamme spectrale d'environ 650  $\text{cm}^{-1}$ . Cette seconde configuration permet également d'éliminer la raie de diffusion Rayleigh et de limiter la lumière parasite grâce à l'utilisation d'un double prémonochromateur qui joue alors le rôle de filtre passe-bande.

Aux vues de ces caractéristiques, et de la très bonne résolution en nombre d'onde, ce dispositif a été utilisé pour avoir un spectre complet des échantillons sains (non irradiés et/ou non lixiviés), notamment les BF caractérisées par la présence du pic Boson. Pour couvrir toute la gamme spectrale, nous avons donc utilisé la première configuration pour acquérir les hautes fréquences (HF : de 500  $\text{cm}^{-1}$  à 2000  $\text{cm}^{-1}$ ) et la seconde pour balayer les basses fréquences (BF : 20  $\text{cm}^{-1}$  à 680  $\text{cm}^{-1}$ ). Dans les deux cas, ce spectromètre micro-Raman est utilisé en mode confocal pour avoir une meilleure résolution en profondeur. Au final, le signal est recueilli par un détecteur CCD (Charge Coupled Device) refroidi à 140K.

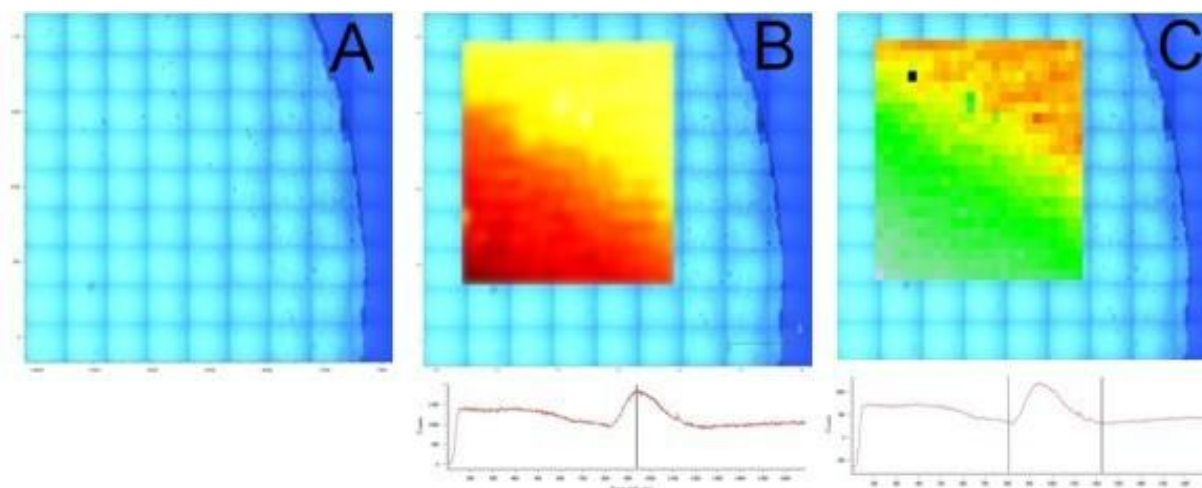
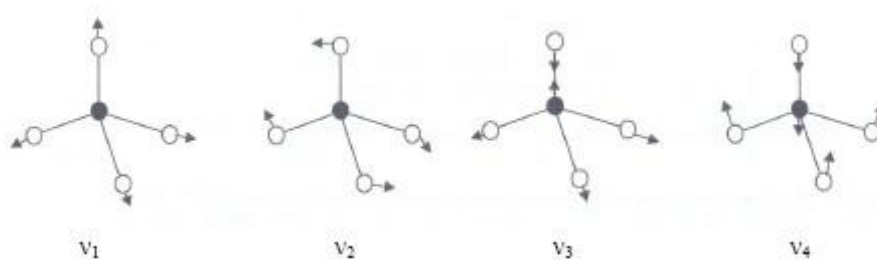


Figure IV.30. Cartographie Raman de l'échantillon  $L_{20}Y_5Ca_0$  sain. (A) Image de la surface du verre polie miroir (B) Cartographie en fausse couleur d'une zone rectangulaire donnée en fonction de l'intensité du pic indiqué sur le spectre figurant dessous (C) Cartographie en fausse couleur de la même zone donnée en fonction de l'aire du pic délimité par les deux bandes noires sur le spectre figurant dessous.

Concernant le deuxième spectromètre, le Reflex Invia RENISHAW, le dispositif utilise une configuration simple spectrographe avec un réseau de 1800 traits/mm pour couvrir une large gamme spectrale, de  $150\text{ cm}^{-1}$  à  $2000\text{ cm}^{-1}$ , associé à un filtre 'Notch' et 'Edge' pour éliminer la Rayleigh. Comme le précédent appareil, ce spectromètre micro-Raman est également utilisé en mode confocal avec une résolution  $< 1\text{ }\mu\text{m}$ . Comparé au précédent montage, ce spectromètre dispose d'un système d'acquisition très rapide avec un détecteur Si CCD beaucoup plus sensible que le précédent montage. De plus, ce spectromètre est également équipé d'une platine motorisée, ce qui rend ce dispositif particulièrement performant pour effectuer des cartographies. De plus, le logiciel Wire2 fourni permet très facilement de traiter ces données. Dans le cadre de cette étude, ce matériel est donc tout indiqué pour cartographier la surface des échantillons irradiés et/ou lixiviés et dégager très rapidement les zones ayant pu être modifiées (Figure IV. 30).

### c. Caractérisation structurale

Comme nous l'avons vu précédemment la spectroscopie RAMAN permet d'analyser les modes de vibration d'une molécule. Si l'on prend pour exemple l'unité  $Q^0$  d'un silicate, 4 modes de vibrations sont référencés (Figure IV. 31) : un mode symétrique d'étirement de fréquence  $\nu_1$ , un mode de flexion doublement dégénéré  $\nu_2$ , un mode d'étirement triplement dégénéré  $\nu_3$  et un mode de flexion triplement dégénéré  $\nu_4$ .

Figure IV. 31. Modes de vibration d'une entité  $Q_0$  pour un tétraèdre de silicium isolé

Cependant, tous ne sont pas visibles en Raman. Seuls les modes  $v_1$  et  $v_4$  sont actifs en Raman. Dans un système complexe, certains de ces modes peuvent également ne pas transparaître sur le spectre. Il se peut également que certains résonnent à la même fréquence. C'est notamment le cas pour les aluminosilicates, dans lesquels les modes  $v_1$  et  $v_4$  des tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4^-$  sont souvent couplés. L'identification des modes dans un matériau amorphe comme le verre en est d'autant plus complexe. Généralement elle se mène essentiellement par comparaison, soit avec des cristaux de composition proche, soit avec d'autres verres connus. Suite aux études menées à ce sujet sur les aluminosilicates de calcium [44-48] un certain nombre de modes ont pu être identifiés et attribués sur les spectres. Leur position est résumée sur la Figure IV. 32, spectre de l'anorthite  $CaAl_2Si_2O_8$  (soit  $50 SiO_2 - 25 Al_2O_3 - 25 CaO$ ), phase relativement proche des verres que nous avons étudiés.

Cette représentation est donnée à titre indicatif. Elle ne fait que regrouper les principaux travaux en la matière. Si certaines attributions sont claires — comme l'attribution des modes asymétriques Si-O-Si de  $900$  à  $1150\text{ cm}^{-1}$  et la déconvolution en  $Q^1_0$ ,  $Q^2_0$ ,  $Q^3_0$ ,  $Q^4_0$  pour les silicates — de nombreux résultats ne sont encore que des hypothèses et restent encore sous caution de plus amples recherches. C'est le cas du pic boson par exemple aux basses fréquences, à moins de  $100\text{ cm}^{-1}$ , dont la présence est liée à la structure vitreuse à l'échelle nanométrique et à l'excès d'états vibrationnels dans les matériaux amorphes. C'est également le cas de l'attribution des modes Si-O-Al dans les aluminosilicates rendue délicate par l'existence de modes très proches des modes Si-O-Si avec lesquels ils sont souvent couplés dans la zone  $900$  à  $1150\text{ cm}^{-1}$ . Malgré tout il est possible d'avoir des informations qualitatives dans cette bande dont la position va varier en fonction du rapport Al/Si [45]. L'influence de la terre rare est encore plus sujette à caution [49,50]. Mais nous discuterons ultérieurement de ces attributions dans le chapitre VI, lors de la présentation des spectres RAMAN de nos échantillons.

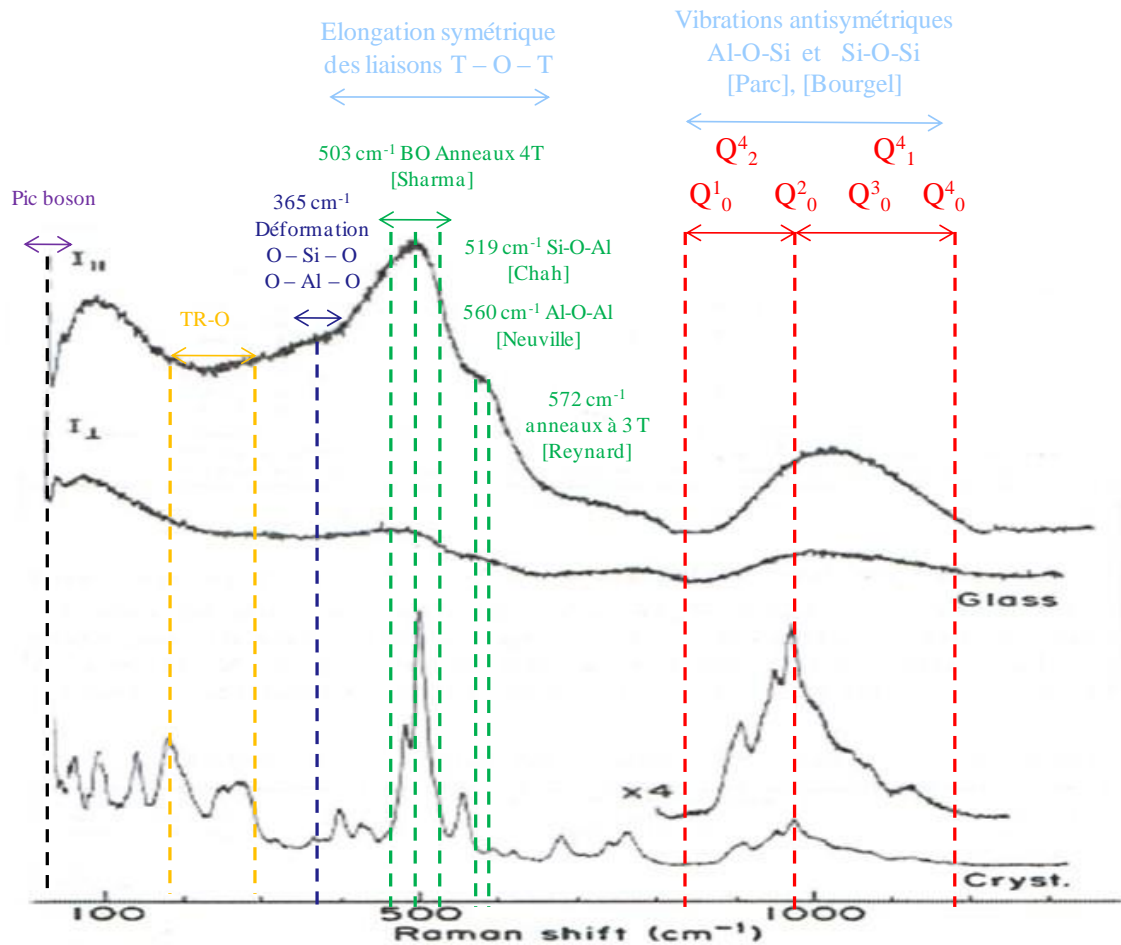


Figure IV. 32. Spectres de l'anorthite cristalline et vitreuse [45,52,44,53] sur lesquels sont résumées les positions identifiées des principaux groupes rencontrés dans les aluminosilicates

Pour remonter à ce type d'informations, les spectres des verres sains ont été déconvolués grâce au logiciel FOCUS mis en place au laboratoire par D. de Sousa Meneses [51]. Plutôt que de traiter globalement les spectres, les fonctions utilisées pour reconstruire les spectres Raman sont corrigées individuellement avec le facteur de Bose-Einstein. On peut ainsi éliminer une luminescence de manière identique sur tous les spectres et le rapport signal/bruit reste constant sur tout le domaine spectral.

## IV.6 Conclusion

Comme on l'a présenté ici, les échantillons sont faciles à mettre en forme et sont homogènes chimiquement. Aucune démixtion n'est réellement à déplorer. Le cas échéant, notamment pour les deux échantillons Série II- $L_{25}Y_0C_5AS$  et Série II-  $L_0Y_{25}Ca_5A_5$ , les phases cristallines minoritaires formées, ont été identifiées. En accord avec des études antérieures sur

des compositions proches, d'après l'analyse DRX, il s'agit de phases apatite de lanthane ou d'yttrium selon le cas et dont plus de détails sont donnés en Annexe 3.

D'un point de vue expérimental, tous les paramètres d'acquisition explicitant nos réglages aussi bien en RMN qu'en DRX ou RAMAN ont été présentés. Dans la suite de ce travail nous ne reviendrons pas sur ce point. Nous présenterons juste les résultats expérimentaux obtenus via ces techniques de caractérisation. Résultats que nous mettrons alors en parallèle avec l'évolution macroscopique de grandeurs telles que la densité, le volume molaire, la  $T_g$  et le comportement sous lixiviation et irradiation de nos verres.

## IV.7 Bibliographie

- 1 Makishima A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 [5-6], (1978), p. 247
- 2 Tanabe S., Soha N., Hirao K., Hanada T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [6], (1990), p.247
- 3 Tanabe S., Soha N., Hirao K., Hanada T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [3], (1992), p.503
- 4 Kohli J.T., Shelby J.E., *Phys. Chem. Glasses*, Vol.32 n°2, (1991), pp.67-71
- 5 Shelby J.E., Kohli J.T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [1], (1990), p.39
- 6 Hyatt M.J., Day D.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [10], (1987), C283-C287
- 7 Erbe E.M., Day D.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [1], (1990), p.39
- 8 Shannon, R.D.; Prewitt, C.T, *Acta Crystallogr.*, 25 (1969), p. 925
- 9 Guillopé S., Thèse de doctorat de l'Université de Rennes 1, Etude et caractérisation de verres de Sialons de haute intégrité pour le confinement de radioéléments à vie longue, (1998), N°2192.
- 10 Makishima A., Shimohira T., *J. Non-Cryst. Solids*, 38-39, (1980), p.661
- 11 Wusisika. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [2], (1991), p.454
- 12 Shelby J.E., *Phys. Chem. Glasses*, 33 [3], (1992), pp.75-78
- 13 Mazza D., Ronchetti S., *Materials research bulletin*, 34 [12] (1999), pp.1375-1382
- 14 Vomaka P., Babushkin O., *J. Eur Ceram. Soc.*, 15 (1995), p.921
- 15 Sadiki N., Coutures J-P., Fillet C., Dusossoy J-L., *Journal of Nuclear Materials*, 348 (2006), pp.70-78
- 16 Florian P., Sadiki N., Massiot D., Coutures J-P., *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007), pp.9747-9757
- 17 Bondar I.A., Galakhov F.Ya., *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem.Sci.*, 7 (1964), pp.1231-1232.
- 18 Schaller T., Stebbins J.F., Wilding M., *J. of Non-Cryst. Solids*, (1999), pp. 146-157
- 19 Gavarini S., thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, Durabilité chimique et comportement à l'irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO (Ln = La ou Ce), matrice potentielle d'immobilisation d'actinides mineurs trivalents, (2002)
- 20 Broll N., "Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X", Techniques de l'Ingénieur, P1080, Vol. PA (1997).
- 21 Bardez I., Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, (2003)
- 22 Quintas A., Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, (2007)



- 23 Li H., Vienna J. D., Schweiger M. J., Crum J. V., *Ceram. Trans.* 87, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries III, (1998), p. 189
- 24 Hrubý A., *Czech J. Phys.* B22, (1972), p.1187
- 25 Cabral A.A., Cardoso A.A., Zanotto E.D., *J. Non-Cryst. Solids*, 320 (2003), p.1
- 26 Avramov I., Zanotto E.D., Prado M.O., *J. Non-Cryst. Solids*, 320 (2003), p.9
- 27 Nacimiento M.L.F., Souza L.A., Ferreira E.B., Zanotto E.D., *J. Non-Cryst. Solids*, 351 (2005), p.396
- 28 Lassale-Herraud O., Thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, Dévitrification et étude structurale de verres riches en terre rare (Octobre 2007)
- 29 Avrami M., *J. Phys. Chem.*, 8 (1940), p.212
- 30 Kessinger H.E., *Anal. Chem.*, 29 (1957), p.1702
- 31 Matecki M., Noiret-Chiaruttini I., Lucas J., *J. Non-Cryst. Solids*, 127 (1991), pp.136-142
- 32 Osawa T., *Polymer.*, 12 (1971), p.150
- 33 Massiot D., Bessada C., Coutures J.P., Taulelle F., *J. Magn. Reson.*, 90 (1990), pp.231-242
- 34 Harwood J.S., Frydman L. *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995), pp.5367-5368
- 35 Medek A., Harwood J.S., Frydman L., *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995), pp.12779-12787
- 36 Massiot D., Touzo B., Trumeau D., Coutures J.P., Virlet J., Florian P., Grandinetti P.J., *Solid State NMR*, 6 (1996), pp.73-83.
- 37 Massiot D., *J. Magn. Reson. A*, 122 (1996), pp.240-244
- 38 Massiot D., Farnan I., Gautier N., Trumeau D., Trokiner A., Coutures J-P., *Solid State NMR*, 4 (1995), pp.241-248
- 39 Tong Y.Y., *Journal of Magnetic Resonance*, series A 119 (1996), pp.22-28
- 40 Thèse DRX du CRMD encadrée par Andreazza Pascal
- 41 Raman C.V., *Indian Journal of Physic*, 2 (1928), p.87
- 42 Raman C. V., Krishnan K. S., *Indian Journal of Physic*, 3 (1928), p.399
- 43 Ferraro J.R., Nakamoto K., Brown C.W., *Introductory Raman Spectroscopy*- 2nd edition, Elsevier Science, San Diego (USA), (2003)
- 44 Le Parc R., Champagnon B., Dianoux J., Jarry P., Martinez V., *J. Non-Cryst. Solids*, 323 (2003), pp.155-161
- 45 Sharma S., Simons B., Yoder H.S., *Am. Mineral.*, 68 (1983), pp.1113-1125
- 46 Neuville D.R., Cormier L. and Massiot D., *Geochimica Acta*, 68 (2004), pp.5071-5079
- 47 Daniel I., McMillan P.F., Gillet P., Poe B.T., *Chem. Geol.*, 128 (1996), pp.5-16
- 48 McMillan P., Piriou B., *J. Non-Cryst. Solids*, 53 (1982), pp. 279 – 298
- 49 Kholi J.T., Condrate R.A. and Shelby J.E., *Phys. Chem. Glasses*, 34[3], (1993), pp.81 – 87
- 50 Schaller T., Stebbins J.F. and Wilding M.C., *J. Non-Cryst. Solids*, 243 (1999), pp.146 – 157.
- 51 De Sousa Meneses D., Gruener G., Malki M., Echegut P., *J. Non-Cryst. Solids*, 351 (2000), p. 124.
- 52 Chah K., Boizot B., Reynard B., Ghaleb D., Petite G., *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res B*, 191 (2002), pp.337-341
53. Bourgel C., Thèse de doctorat de l'université d'Orléans, Mécanismes de conduction ionique dans les verres de silicates : Application au système BaO-SiO<sub>2</sub>, (2007)

## Liste des Figures

Figure IV. 1. Zone de vitrification pour les systèmes, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (A,C), $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (B,C) et $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (D) avec les teneurs en $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ et $\text{CaO}$ en pourcentage massique et/ou molaire. Soient les compositions 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 les limites de la zone de vitrification pour les systèmes A, B et C (% mol). En bleu, la limite basse de 50% mol. en $\text{SiO}_2$ et la limite haute de 35,6% mol. de $\text{Al}_2\text{O}_3$ dans nos séries de verres. ....	5
.....	12
Figure IV. 3. Schématisation de la synthèse des verres .....	13
Figure IV. 4. Profil thermique utilisé pour la phase de vitrification .....	14
Figure IV. 5. Photographie des cylindres et des lames obtenues après carottage, découpe à la scie à fil puis polissage.....	15
Figure IV.6. Photographie des verres $\text{II-L}_0\text{Y}_{25}\text{C}_5\text{AS}$ faisant apparaître des zones cristallisées .....	15
Figure IV. 7. Interaction électrons matières, présentation des rayonnements émis par la matière et représentation de la diffusion élastique et inélastique. ....	17
Figure IV. 8. Cliché MEB des cristaux formés dans l'échantillon $\text{II-L}_0\text{Y}_{25}\text{C}_5\text{AS}$ .....	18
Figure IV. 9. Schématisation du phénomène de diffraction des rayons X.....	22
Figure IV. 10 Photographie du diffractomètre Bruker et représentation théorique du montage de Bragg-Brentano en $\theta\text{-}2\theta$ qui est utilisé dans cet appareillage [20].....	23
Figure IV. 11 Diffractogrammes de la série I. ....	23
Figure IV. 12 Diffractogrammes de la série II. Les échantillons notés (a) et (b) correspondent respectivement aux parties vitreuses et cristallines que l'on a séparées avant de les analyser.	24
Figure IV. 13 Diffractogrammes de la série III.....	25
Figure IV. 14 Diffractogramme de la phase apatite $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ présente au sein de l'échantillon $\text{II-L}_0\text{Y}_{25}\text{C}_5\text{AS}$ .....	26
Figure IV. 15 Diffractogramme de la phase apatite $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ présente au sein de l'échantillon $\text{II-L}_{25}\text{Y}_0\text{C}_5\text{AS}$ .....	26
Figure IV. 16. Thermogramme DSC sur $\text{II-La}_{20}\text{Y}_5\text{Ca}_0\text{AS}$ avec indexation de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de cristallisation ( $T_c$ ) et la température de fusion ( $T_f$ ). ....	28
Figure IV. 17. Décroissance du signal d'écho, mesure du temps de relaxation $T_2'$ ( $^{29}\text{Si}$ ) pour deux tranches n°1 et n°2 et évaluation du $J_{(\text{Si-O-Si})}$ sur ces deux même tranche après la FFT selon XF1 sur l'échantillon $\text{IV-L}_0\text{Y}_5\text{C}_{25}\text{AS}$ . ....	32
Figure IV. 18. Décroissance du signal d'écho, mesure du temps de relaxation $T_2'$ ( $^{27}\text{Al}$ ) et visualisation de l'effet du couplage $J_{(\text{Si-O-Al})}$ .....	32
Figure IV. 19. $T_2'$ évalué à $\sim 66\text{ms}$ et la période de transfert $\tau \sim 14\text{ms}$ (ou $l_6=100$ ) pour le signal 1Q de la séquence $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ MAS-J-HMQC, synchronisée avec la vitesse de rotation $\tau_R$ pour l'échantillon $\text{IV-L}_0\text{Y}_5\text{C}_{25}\text{AS}$ . ....	33

Figure IV. 20 Comparaison des spectres $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ MAS HMQC, et des projections $^{29}\text{Si}$ et $^{27}\text{Al}$ des échantillons II-L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>5</sub> AS en abondance naturel (4096 scans – 3 jours - bleu) et IV-C <sub>5</sub> L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> AS enrichi (256 scans – 4 h - vert) .....	34
Figure IV. 21. Temps de relaxation T <sub>2</sub> du Lanthane ( $^{139}\text{La}$ ) pour un échantillon LaYCa. ....	37
Figure IV. 22. Photographie du diffractomètre Phillips et principe du montage en incidence rasante utilisé dans cet appareillage. ....	37
Figure IV. 23. Profondeur de pénétration des rayons X dans le verre II-L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>0</sub> AS ( $\rho= 3.85$ ) en fonction de l'angle d'incidence $\alpha$ autour de l'angle critique pour $\lambda = 0,154$ nm. ....	39
Figure IV. 24. Comparaison des diffractogrammes pour des angles d'incidences $\alpha = 0.2^\circ$ , $0.5^\circ$ , $5^\circ$ et du diffractogramme obtenu en $\theta$ - $2\theta$ pour l'échantillon II-L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>0</sub> AS ( $\rho= 3.85$ ) pour $\lambda = 0,154$ nm, irradié pendant 1 h à $1,1 \cdot 10^{12}$ He <sup>2+</sup> /cm <sup>2</sup> .s sous air sur la face d'entrée. ...	40
Figure IV. 25. Interactions rayonnement – matière .....	41
Figure IV. 26. Différents mécanismes de diffusion Raman lors de l'excitation par un photon incident d'énergie $h\nu_0$ . Soit $h(\nu_0+\nu_M)$ l'énergie du photon diffusé dans le cas de la diffusion anti-stokes et $h(\nu_0-\nu_M)$ l'énergie du photon diffusé dans le cas de la diffusion stokes avec $\nu_M0$ et $\nu_M1$ les fréquences de vibration d'une molécule correspondant à deux niveaux vibrationnels distincts et $\nu_M$ le déplacement en fréquence par rapport à la fréquence du rayonnement incident $\nu_0$ . ....	42
Figure IV.27. Spectre Raman totale avec les raies Stokes, anti-Stokes et Rayleigh.....	43
Figure IV. 28.a Spectromètre Jobin-Yvon T64000. b. Spectromètre Reflex Invia Renishaw RM.....	44
Figure IV. 29. Comparaison pour le verre II-L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>0</sub> AS des spectres Raman réalisés à 457 nm, 488 nm, 514 nm, 633 nm et 785 nm, mettant en évidence la disparition du signal de fluorescence lorsque l'excitation est réalisée à 514 nm. ....	45
Figure IV.30. Cartographie Raman de l'échantillon L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> Ca <sub>0</sub> sain. (A) Image de la surface du verre polie miroir (B) Cartographie en fausse couleur d'une zone rectangulaire donnée en fonction de l'intensité du pic indiqué sur le spectre figurant dessous (C) Cartographie en fausse couleur de la même zone donnée en fonction de l'aire du pic délimité par les deux bandes noires sur le spectre figurant dessous.....	46
Figure IV. 31. Mode de vibration d'une entité Q <sub>0</sub> pour un tétraèdre de silicium.....	47
Figure IV. 32. Spectres de l'anorthite cristalline et vitreuse [45,52,44,53]sur lesquels sont résumées les positions identifiées des principaux groupes rencontrés dans les aluminosilicates .....	48

## Liste des Tableaux

Tableau IV. 1. Compositions 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 les limites de la zone de vitrification pour les systèmes A, B et C (% mol) de la figure IV.1.....	4
Tableau IV. 2. Composition des verres de la série I en pourcentage molaire (% mol.).....	7
Tableau IV. 3. Composition atomique des verres de la série I, soit le pourcentage atomique des différents cations (% atom.).....	7

Tableau IV. 4. Composition des verres de la série II en pourcentage molaire (% mol.) .....	8
Tableau IV. 5. Composition atomique des verres de la série II, soit le pourcentage atomique des différents cations (% atom.) .....	9
Tableau IV. 6. Composition des verres de la série III en pourcentage molaire (% mol.) .....	10
Tableau IV. 7. Composition atomique des verres de la série III, soit le pourcentage atomique des différents cations (% atom.) .....	10
Tableau IV. 8. Composition des verres de la série de verres étalon enrichis en pourcentage molaire (% mol) .....	11
Tableau IV. 9. Récapitulatifs des oxydes utilisés pour élaborer les verres .....	13
Tableau IV. 10. Récapitulatifs des oxydes utilisés pour élaborer les verres .....	16
Tableau IV. 11. Récapitulatifs des oxydes utilisés pour élaborer les verres .....	19
Tableau IV. 12. Récapitulatifs des oxydes utilisés pour élaborer les verres .....	20
Tableau IV. 13. Récapitulatifs des oxydes utilisés pour élaborer les verres .....	20
Tableau IV. 14. Récapitulatifs des oxydes utilisés pour élaborer les verres .....	20
Tableau IV. 15. Valeurs des temps de relaxation transverse $T_2'$ (ms) $\pm$ 4 ms des échantillons enrichis de la série IV obtenus par la séquence d'écho. ....	31



# Chapitre V :

## Caractérisation structurale et Propriétés physico-chimiques des verres YLAS et YLCAS

### Table des matières

V.1 Etude des propriétés physico-chimiques .....	2
V.1.1 Etude de la série I- $L_xY_yC_zAS$ .....	2
V.1.1.1. Densité.....	3
V.1.1.2. Analyse thermique par DSC.....	3
V.1.2 Etude de la série II- $L_xY_yC_{0/5}AS$ .....	7
V.1.2.3. Densité.....	8
V.1.2.4. Analyse thermique par DSC.....	9
V.1.3 Etude de la série III- $C_xA_yS_zLY$ .....	11
V.1.3.5. Densité.....	12
V.1.3.6. Analyse thermique par DSC.....	12
V.2 Caractérisation structurale par RMN.....	16
V.2.1 Etude des échantillons étalons enrichis .....	16
V.2.2 Etudes des séries non-enrichies .....	31
V.2.2.7. Etude de la série I- $L_xY_yC_zAS$ .....	31
V.2.2.8. Etude de la série II- $L_xY_yC_{0/5}AS$ .....	37
V.2.2.9. Etude de la série III- $Ca_xA_yS_zLaY$ .....	41
V.3 Discussion .....	46
V.4 Conclusion.....	58
V.5 Bibliographie .....	59

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats relatifs aux propriétés macroscopiques des verres ainsi qu'à leur structure en utilisant les techniques qui ont été décrites dans le détail dans le chapitre III pour la RMN et dans le chapitre IV pour les autres spectroscopies. Dans un premier temps, nous insisterons donc sur l'influence des différents ions modificateurs de réseau, alcalino-terreux ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et terres rares ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ), sur les propriétés physico-chimiques (densité, volume molaire, stabilité du verre, etc...) en fonction de la composition des différentes séries de verres. Nous aborderons ensuite la description structurale qualitative et quantitative des verres via les séquences RMN, présentées Chapitre 3. Nous verrons donc comment la description usuelle en terme d'unités  $Q^n$ , peut être considérablement affinée, pour aboutir à une description en terme d'unités  $Q^n_{(\text{mAl})}$  voir  $q^n_{(\text{mSi})}$  des verres aluminosilicatés et dans notre cas des verres aluminosilicatés de terres rares. Finalement, on pourra interpréter l'évolution des différents paramètres physico-chimiques en fonction des paramètres structuraux que l'on aura déterminés.

## V.1 Etude des propriétés physico-chimiques

### V.1.1 Etude de la série I- $L_xY_yC_zAS$

Comme on l'a présenté au chapitre IV, cette première série I-  $L_xY_yC_zAS$  est constituée de six verres au sein desquels le CaO est progressivement substitué par différents oxydes de type  $\text{Tr}_2\text{O}_3$ . Selon que le CaO soit substitué par  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , les verres sont eux-mêmes répartis en deux groupes I-  $L_xY_0C_zAS$  ou I-  $L_0Y_yC_zAS$ . Pour rappel, x donne le pourcentage molaire de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , y celui de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et z celui de CaO. Il en sera de même pour les séries suivantes.

Ces compositions ont été choisies pour nous permettre d'étudier l'évolution de la structure de ces verres au cours de la substitution de CaO par  $\text{Tr}_2\text{O}_3$ , soit en présence de lanthane simulant des actinides (avec des teneurs proches ou supérieures à celles attendues au cours du conditionnement), soit en présence d'yttrium qui est censé améliorer les propriétés des échantillons. Les deux cas sont traités séparément pour ne pas trop complexifier les problèmes posés (notamment structuraux). Les verres de cette série sont translucides et homogènes chimiquement et leur composition sont très proches de celles attendues théoriquement ( $\pm 2\%$  mol). Aucune zone de démixtion ou de cristallisation n'a été révélée (Chapitre IV.4.1 et 4.2).

### V.1.1.1. Densité

Conformément aux mesures relevées dans la littérature par Shelby [1], les valeurs de densité sont assez élevées de 3 à 3,8 (3,7 pour la composition 55 SiO<sub>2</sub>-20 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ce qui correspond à un volume molaire moyen d'environ 30 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> (Tableau V. 1). La substitution de Ca<sup>2+</sup> par La<sup>3+</sup> ou Y<sup>3+</sup>, conduit à cette augmentation puisque nous introduisons des éléments lourds (Y<sup>3+</sup> et La<sup>3+</sup>). Aussi si l'on compare les valeurs des volumes molaires pour ces différents verres, on s'aperçoit que celui-ci augmente avec la substitution du CaO par Tr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou plus précisément avec la substitution de Ca<sup>2+</sup> par 2 Tr<sup>3+</sup>. L'yttrium ayant tout de même un rayon ionique ( $r_Y = 0,96 \text{ \AA}$ , C=VII) plus faible que celui du calcium ( $r_{Ca} = 1,06 \text{ \AA}$ , C=VII) ou du lanthane ( $r_{La} = 1,1 \text{ \AA}$ , C=VII), selon les tables de Shannon [2], les valeurs de volumes molaires des composés yttriés seront plus faibles. Les valeurs de compacité C sont de l'ordre de 0,56. On remarque qu'elles suivent la même évolution. Le principe de mesure est donné chapitre IV.5.1.

Verres	R <sub>1</sub>	Densité	Volume molaire (cm <sup>3</sup> . Mol <sup>-1</sup> )	Compacité (C)
I-L <sub>5</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>25</sub> AS	17	3,11	25,96	0,556
I-L <sub>15</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>15</sub> AS	50	3,71	29,00	0,555
I-L <sub>25</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>5</sub> AS	83	4,31	31,23	0,570
I-L <sub>0</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>25</sub> AS	17	2,99	25,35	0,565
I-L <sub>0</sub> Y <sub>15</sub> C <sub>15</sub> AS	50	3,27	28,35	0,556
I-L <sub>0</sub> Y <sub>25</sub> C <sub>5</sub> AS	83	3,78	29,02	0,595

Tableau V. 1 Densités et volumes molaires des verres de la série I- L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>z</sub>AS en fonction de  $R_1 = [\text{Tr}_2\text{O}_3]/\{[\text{Tr}_2\text{O}_3]+[\text{CaO}]\}$  (%).

### V.1.1.2. Analyse thermique par DSC

Ces échantillons ont été étudiés par DSC (Differential Scanning Calorimetry), pour mesurer les valeurs de température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>), de température de fusion (T<sub>f</sub>) et le cas échéant, les valeurs de température de cristallisation (T<sub>c</sub>). Aux vues des travaux sur ce type de compositions, les valeurs de températures de fusion étaient attendues comme élevées, aussi la plage de température utilisée s'étend de 20°C à 1650°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

Les valeurs des différentes températures ont été obtenues selon la méthode présentée dans la Chapitre IV et sont regroupées dans le Tableau V. 2. Les courbes correspondantes sont



données en Annexe 4. Les températures de transition vitreuse  $T_g$  dans cette première série varient respectivement de  $31^\circ$  pour les systèmes I- $L_xY_0C_zAS$ , de  $839 \pm 3^\circ C$  (II- $L_5Y_0C_{25}AS$ ) à  $870 \pm 3^\circ C$  (II- $L_{25}Y_0C_5AS$ ), et de  $25^\circ$  pour les systèmes I- $L_0Y_yC_zAS$  de  $856 \pm 3^\circ C$  (II- $L_0Y_5C_{25}AS$ ) à  $895 \pm 3^\circ C$  (II- $L_0Y_{25}C_5AS$ ).

Dans les deux séries,  $T_g$  augmente significativement avec la substitution du lanthane par l'yttrium. L'ajout du calcium, quant à lui, se traduit par une baisse de la  $T_g$  (de  $14^\circ C$  entre II- $L_5Y_{20}C_0AS$  et II- $L_5Y_{20}C_5AS$ , et  $10^\circ C$  entre II- $L_{20}Y_5C_0AS$  et II- $L_{20}Y_5C_5AS$ ). Cette diminution s'explique par la baisse même légère du taux de silicium. Il ressort donc clairement que  $T_g$  augmente lorsque l'on substitue CaO par  $Tr_2O_3$ , malgré le nombre croissant d'oxygènes non-pontants (NBO) de la série I variant de 40 à 120 soit de 0,4 à 1,3 NBO/T (T : Tétraèdres de Si et Al) après compensation de charge des entités  $[AlO_4^-]$ . Cette évolution va à l'encontre de ce qui est couramment attendu lorsque l'on fait croître dramatiquement le nombre de NBO dans un réseau, comme c'est le cas dans cette série [3-4] Généralement, cela se traduit en effet non pas par une hausse mais par une baisse de  $T_g$ .

Verres	NBO	NBO/T	$T_g$	$T_{c1}$	$T_{c2}$	$T_f$
I- $L_5Y_0C_{25}AS$	40	0,44	839	1027		1362
I- $L_{15}Y_0C_{15}AS$	80	0,89	851	1016		1361
I- $L_{25}Y_0C_5AS$	120	1,33	870	963	1056	1416
I- $L_0Y_5C_{25}AS$	40	0,44	856	1050		1433
I- $L_0Y_{15}C_{15}AS$	80	0,89	878	1047		1310
I- $L_0Y_{25}C_5AS$	120	1,33	895	1020	1085	1290

Tableau V. 2 Valeurs de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), des températures de cristallisation ( $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$ ) et de la température de fusion ( $T_f$ ) de la série I-  $L_xY_yC_zAS$  par DSC en fonction du nombre théorique de NBO et du nombre de NBO par tétraèdre Al/Si.

Comme pour les études précédentes, il ressort que les valeurs de  $T_g$  sont plus élevées avec de l'yttrium par rapport au lanthane ( $\sim 20^\circ C$ ).

Dans la littérature, aucune étude ne porte sur un système YAS ou LAS contenant du calcium. Cependant pour les compositions contenant peu de calcium, I- $L_0Y_{25}C_5AS$  et I- $L_{25}Y_0C_5AS$ , il est possible de comparer ces valeurs à des études existantes sur les systèmes YAS ou LAS. Pour les systèmes contenant de l'yttrium, les valeurs de  $T_g$  présentées ci-dessus sont très proches de celles obtenues Hyatt et Day [12]. La substitution  $Y_2O_3/Al_2O_3$ , (20-24)  $Y_2O_3$  – (25-21)  $Al_2O_3$  -55  $SiO_2$  (% mol), dans leur système YAS, se traduit effectivement par une augmentation de la  $T_g$  de  $884^\circ C$  à  $892^\circ C$  (+  $8^\circ C$ ) du même ordre que celle trouvée pour la

composition I-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>C<sub>5</sub>AS. Concernant le lanthane, les valeurs de T<sub>g</sub> sont légèrement plus élevées comparées aux valeurs déterminées par Clayden [6] [850-855°C], mais suivent une évolution similaire.

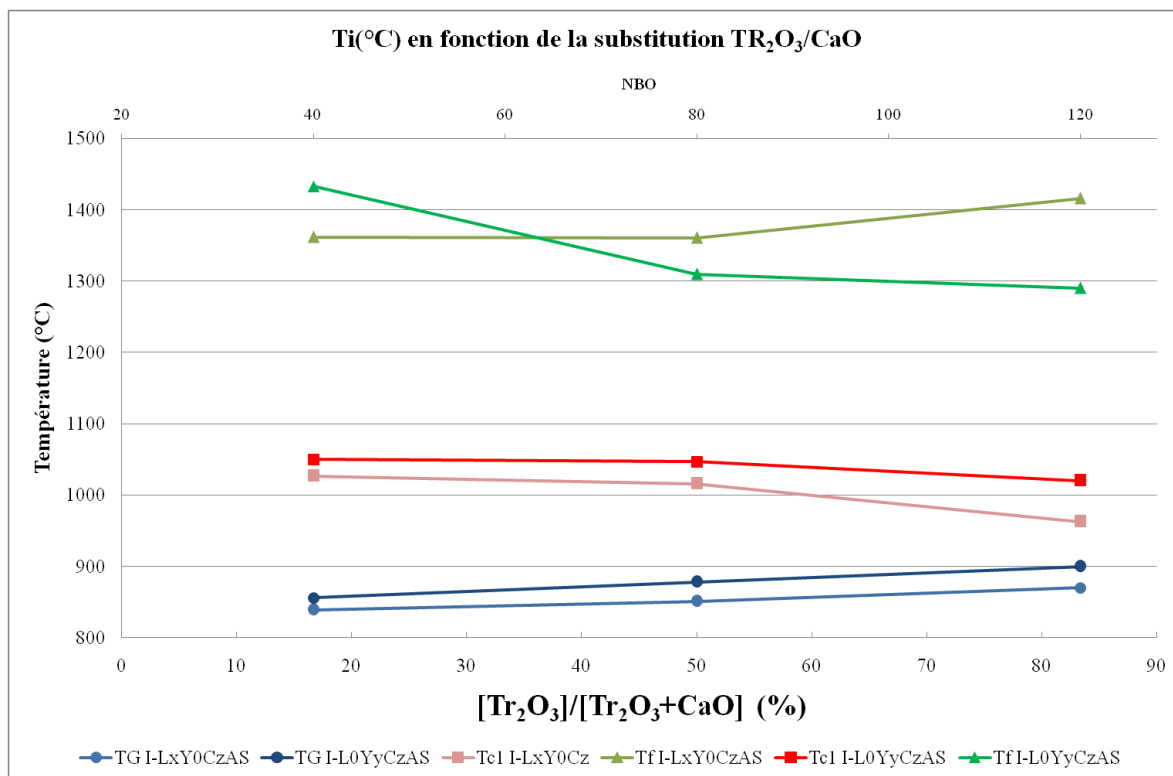


Figure V. 1. Evolution de T<sub>g</sub>, T<sub>c</sub> et T<sub>f</sub> en fonction du nombre d'oxygènes non-pontants (NBO) et de R<sub>1</sub> = [Tr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]/([Tr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]+[CaO]) (%).

Concernant l'évolution des températures de cristallisation et de fusion, pour chacune de nos compositions les thermogrammes présentent des pics, simples ou multiples, bien définis (Annexe 4). Les températures de cristallisation (T<sub>c</sub>)<sup>1</sup> ont tendance à décroître avec le nombre de NBO et l'augmentation de Tr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le verre (Tableau V.1). Leur évolution est cependant moins marquée pour les compositions à l'yttrium I-L<sub>0</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>z</sub>AS que pour les compositions au lanthane I-L<sub>x</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>z</sub>AS. Le constat est différent pour les températures de fusion (T<sub>f</sub>). Si celles-ci diminuent en présence d'yttrium, elles augmentent en présence de lanthane.

Comme on l'a expliqué dans le chapitre II, ces valeurs permettent ensuite d'évaluer la stabilité thermique des verres en fonction de leur composition, et donc leur aptitude à la

<sup>1</sup> La température de cristallisation prise pour cette courbe est la température du premier composé formé après la T<sub>g</sub>, soit T<sub>c1</sub>. Il en est de même pour les échantillons ayant une forte teneur Tr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alors qu'un second pic de cristallisation T<sub>c2</sub> est présent, le premier pic étant le plus à même de traduire la stabilité ou l'instabilité du verre.

cristallisation lors de l'élaboration ou leur aptitude à la dévitrification lors de l'application d'une source de chaleur ultérieure. Le premier paramètre utilisé pour rendre compte de la stabilité est le paramètre de Hrubý ( $H_r$ ). Plus il est élevé et plus le verre est stable. Le second paramètre est la vitesse de refroidissement critique ( $R_c$ ). Comme l'a montré O. Lassale dans un travail récent [7], d'après les travaux de Uhlmann [8] et Ray [9],  $R_c$  est la vitesse de refroidissement minimum à appliquer pour éviter la cristallisation partielle ou totale de l'échantillon. Ce critère est donc bien un second type d'indicateur pouvant rendre compte de la stabilité intrinsèque du verre. D'après Cabral [10],  $R_c$  est corrélé à  $H_r$  selon la relation présentée chapitre IV.5.1.2 ( $\log(R_c) = 3,16 - 4,11H_r$ ). Les valeurs de ces deux paramètres sont données dans le Tableau V. 3 pour la série I.

Verres	$H_r$	$R_c$
I-L <sub>5</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>25</sub> AS	0,56	428
I-L <sub>15</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>15</sub> AS	0,48	939
I-L <sub>25</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>5</sub> AS	0,20	12427
I-L <sub>0</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>25</sub> AS	0,51	718
I-L <sub>0</sub> Y <sub>15</sub> C <sub>15</sub> AS	0,63	198
I-L <sub>0</sub> Y <sub>25</sub> C <sub>5</sub> AS	0,44	1293

Tableau V. 3. Critère de Hrubý ( $H_r$ ) et vitesse de refroidissement critique ( $R_c$ ) calculés pour chaque échantillon de la série I (Seul le premier pic de cristallisation est considéré pour le calcul soit la valeur de  $T_c1$ ).

D'après ces deux critères, la stabilité des verres au lanthane et à l'yttrium n'est pas identique. Le critère de Hrubý a tendance à diminuer avec le nombre croissant de NBO créé par l'ajout de  $Tr_2O_3$ . Plutôt constant ( $H_r \approx 0,5$ ) pour les compositions à l'yttrium, il diminue cependant de manière critique pour de fortes concentrations en lanthane ( $H_r \approx 0,2$  pour 25 % mol de  $La_2O_3$ ). De façon similaire, les vitesses de refroidissement critiques  $R_c$  augmentent progressivement avec la teneur en  $Tr_2O_3$ . Encore une fois, le cas du lanthane se détache avec un paramètre  $R_c$  pouvant atteindre plus de  $12000^\circ C/min$ , vitesse que l'on ne peut atteindre dans nos conditions d'élaboration. D'après ces deux critères, les verres I-L<sub>25</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>5</sub>AS, I-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>C<sub>5</sub>AS, apparaissent donc les plus instables thermiquement, malgré leurs hautes valeurs de  $T_g$ . Cette observation vient conforter ce que nous avons vu dans le chapitre IV lors de l'élaboration. Sur l'ensemble des échantillons, ces deux compositions étaient en effet les seules difficiles à mettre en forme, avec l'émergence de parties cristallisées.

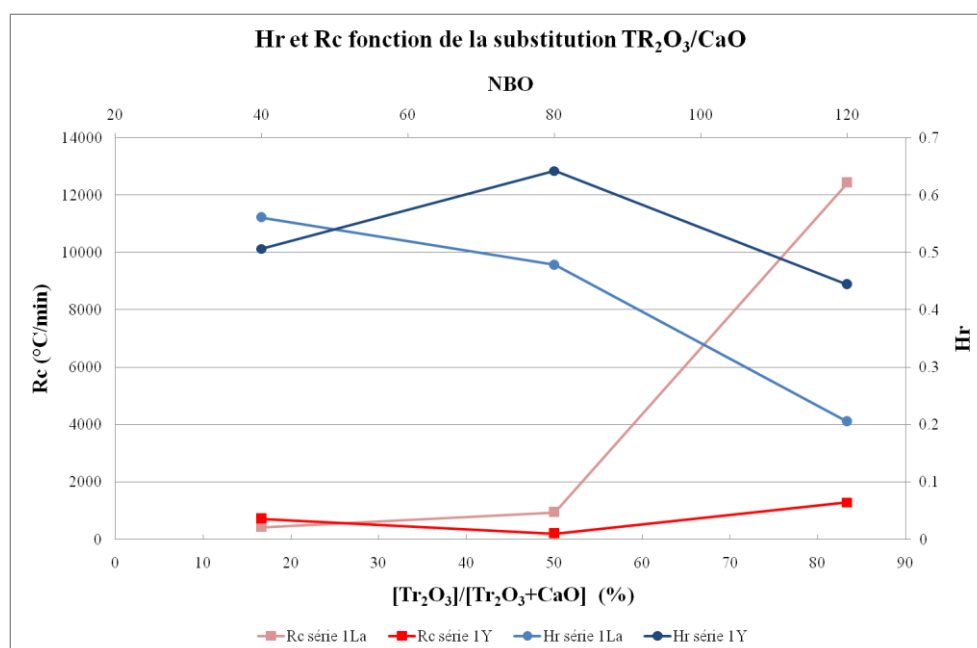


Figure V. 2. Evolution du critère de Hruby ( $H_r$ ) et de la vitesse de refroidissement critique  $R_c$  en fonction du NBO et du rapport des concentration molaire  $R_1 = [\text{Tr}_2\text{O}_3]/\{[\text{Tr}_2\text{O}_3]+[\text{CaO}]\}$  (%) pour les verres au Lanthane (Série 1La) ou à l'yttrium (Série 1Y).

### V.1.2 Etude de la série II- $\text{L}_x\text{Y}_y\text{C}_{0/5}\text{AS}$

Cette seconde série est constituée de neuf verres. Deux échantillons ne contiennent pas de CaO. Les sept autres en contiennent 5 % molaire. Contrairement à la première série, le CaO n'est plus substitué par les oxydes de type  $\text{Tr}_2\text{O}_3$  ( $\text{Tr} = \text{La}^{3+}$  ou  $\text{Y}^{3+}$ ). Si la première série était étroitement liée à l'état de polymérisation des verres et donc au nombre de NBO, via la substitution  $[\text{CaO}]/[\text{Tr}_2\text{O}_3]$ , cette deuxième série en est totalement détachée. Au contraire, cette seconde série est l'occasion de substituer uniquement  $\text{La}_2\text{O}_3$  par  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . La teneur de tous les autres oxydes est constante quelque soit les verres ( $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2] \approx 0,8$ ). Seule la substitution yttrium/lanthane ( $R = [\text{Y}_2\text{O}_3]/[\text{Tr}_2\text{O}_3]$ ) peut entraîner des modifications. Le rôle de chacun peut ainsi être défini indépendamment de tout autre facteur.

Les compositions présentant précédemment les propriétés les plus singulières et les moins favorables,  $\text{I-L}_{25}\text{Y}_0\text{C}_5\text{AS}$  et  $\text{I-L}_0\text{Y}_{25}\text{C}_5\text{AS}$ , ont constitué le point de départ de cette nouvelle série, pour discriminer le plus distinctement possible le rôle de chacun. Le détail des compositions est donné au Chapitre IV. 2.2. On les note  $\text{II-L}_x\text{Y}_y\text{C}_{0/5}\text{AS}$ , avec  $x$  et  $y$  les teneurs en pourcentage molaire de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  respectivement, et  $x+y = 25\%$  molaire.

La première remarque à effectuer concernant cette série réside dans la mise en forme même du verre et dans son aspect. Hormis les compositions  $\text{II-L}_{25}\text{Y}_0\text{C}_5\text{AS}$  et  $\text{II-L}_0\text{Y}_{25}\text{C}_5\text{AS}$ ,

connues pour leur aptitude à la cristallisation, tous les autres verres de cette série, contenant à la fois  $Y_2O_3$  et  $La_2O_3$  sont translucides et homogènes chimiquement avec des compositions très proches ( $\pm 2\%$  mol) de celles attendues théoriquement. (Chapitre IV.4.1 et 4.2). Une légère coloration jaune, due vraisemblablement à une diffusion du platine, apparaît pour les deux compositions sans calcium. On peut de plus s'attendre à une plus grande facilité à vitrifier pour ces verres correspondant à un mélange plus complexe. En effet, la présence de deux oxydes introduit un certain degré de désordre (entropie de mélange), lequel devient un obstacle à la cristallisation [11].

### V.1.2.3. Densité

Les valeurs de densité et de volume molaire s'intègrent dans la continuité de la première série. Les valeurs sont assez élevées, une nouvelle fois comparables aux mesures relevées dans la littérature (Tableau V.4). [1] S'il est normal que la densité décroisse avec l'introduction de l'yttrium aux vues de sa masse molaire comparée à celle du lanthane, il en va de même du volume molaire. Avec ou sans calcium, la substitution du lanthane par l'yttrium entraîne une diminution du volume molaire de 31,2 (II-L<sub>25</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>5</sub>AS) à 29,0 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> (II-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>C<sub>5</sub>AS) et 33,95 (II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS) à 33,4 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> (II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>0</sub>AS).

Verres	R <sub>2</sub>	Densité	Volume molaire (cm <sup>3</sup> . Mol <sup>-1</sup> )	Compacité (C)
II -L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>0</sub> AS	80	3,56	33,39	0,540
II -L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>0</sub> AS	20	3,83	33,95	0,527
II -L <sub>0</sub> Y <sub>25</sub> C <sub>5</sub> AS	100	3,78	29,02	0,594
II -L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>5</sub> AS	80	3,88	29,54	0,587
II -L <sub>10</sub> Y <sub>15</sub> C <sub>5</sub> AS	60	4,05	29,57	0,591
II -L <sub>12,5</sub> Y <sub>12,5</sub> C <sub>5</sub> AS	50	4,06	30,06	0,583
II -L <sub>15</sub> Y <sub>10</sub> C <sub>5</sub> AS	40	4,16	29,93	0,587
II -L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>5</sub> AS	20	4,23	30,62	0,577
II -L <sub>25</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>5</sub> AS	0	4,31	31,23	0,570

Tableau V. 4 Densités et volumes molaires des verres de la série II- L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>0/5</sub>AS en fonction du rapport des concentrations molaires  $R_2 = [Y_2O_3]/[Tr_2O_3]$  (%).

La différence de rayon ionique entre les deux cations ( $r_Y = 0,96 \text{ \AA}$ , Cd=VII,  $r_{La} = 1,1 \text{ \AA}$ , Cd=VII) en est une nouvelle fois à l'origine. Les valeurs de compacité C, de l'ordre de 0.4 suivent la même évolution.

#### V.1.2.4. Analyse thermique par DSC

Les températures de transition vitreuse  $T_g$  dans cette deuxième série varient respectivement de 30°C pour les systèmes YLCAS avec calcium, de 870 ±3°C (II-L<sub>25</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>5</sub>AS) à 900 ±3°C (II-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>C<sub>5</sub>AS), et de 25°C pour les systèmes YLAS sans calcium de 885 ±3°C (II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS) à 910 ±3°C (II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>0</sub>AS) (Tableau V.5). Dans les deux séries,  $T_g$  augmente significativement avec la substitution du lanthane par l'yttrium. Contrairement à la première série, elle n'est en rien liée à une variation au nombre de NBO, constant d'une composition à l'autre. Une simple évaluation du rapport M/T (M le nombre de charges portées par les modificateurs [3×Tr-Al]/ T le nombre de tétraèdres [Si+Al]), montre que le nombre d'oxygène non pontant est en moyenne de 1,3 par tétraèdre pour les compositions avec calcium et 1,2 par tétraèdre pour les compositions sans calcium, soit un taux de polymérisation moyen de 2,7 et 2,8 respectivement, valeurs similaires entre les deux séries.

L'ajout du calcium, quant à lui, se traduit par une baisse de la  $T_g$  (de 14°C entre II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>0</sub>AS et II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>5</sub>AS, et 10°C entre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS). Cette diminution s'explique également par la baisse, même légère, du taux de silicium.

Verres	R <sub>2</sub>	T <sub>g</sub>	T <sub>c1</sub>	T <sub>c2</sub>	T <sub>c3</sub>	T <sub>f</sub>
II -L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>0</sub> AS	80	910	1048			1325
II -L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>0</sub> AS	20	885				
II -L <sub>0</sub> Y <sub>25</sub> C <sub>5</sub> AS	100	900	1020	1085		1290
II -L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>5</sub> AS	80	896	1030			1318
II -L <sub>10</sub> Y <sub>15</sub> C <sub>5</sub> AS	60	886	1015	1100	1219	1288
II -L <sub>12,5</sub> Y <sub>12,5</sub> C <sub>5</sub> AS	50	883	1017	1103	1216	1293
II -L <sub>15</sub> Y <sub>10</sub> C <sub>5</sub> AS	40	880	1010	1111		1260
II -L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>5</sub> AS	20	875	999	1095		1316
II -L <sub>25</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>5</sub> AS	0	870	963	1056		1416

Tableau V. 5 Valeurs de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), des températures de cristallisation ( $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$ ,  $T_{c3}$ ) et de la température de fusion ( $T_f$ ) de la série II- L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>0/5</sub>AS par DSC en fonction du rapport  $R_2 = [Y_2O_3]/[Tr_2O_3]$ . Le nombre théorique de NBO est constant quelque soit la composition.

Comme le montre la Figure V. 3, l'évolution de la  $T_g$  est quasi-linéaire et croît de manière monotone avec le rapport  $[Y_2O_3]/[Tr_2O_3]$ . Contrairement à la première série, cette augmentation est indépendante de la polymérisation, le NBO étant constant dans l'ensemble de la série.

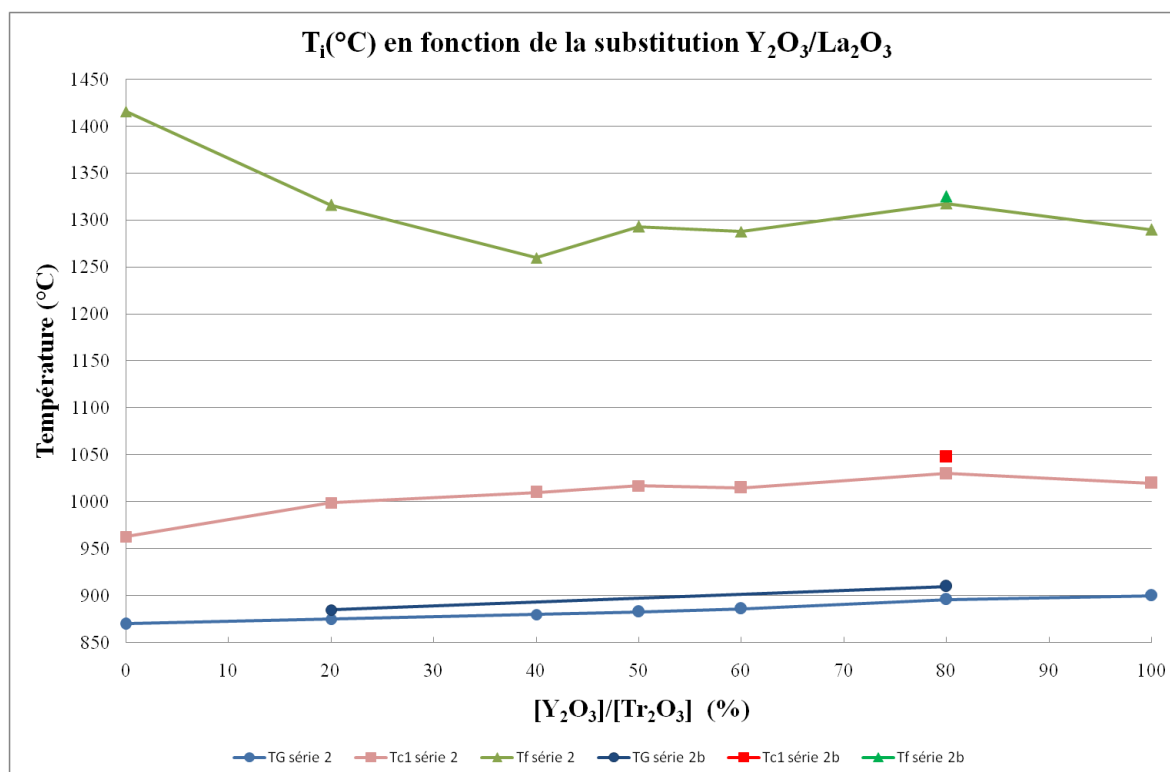


Figure V. 3 Evolution de  $T_g$ ,  $T_c$  et  $T_f$  en fonction du rapport  $R_2 = [Y_2O_3]/[Tr_2O_3]$  pour la série II-  $L_xY_5C_5AS$  et II-  $L_xY_5C_0AS$  (b).

L'évolution de  $T_{c1}$  est similaire à celle de  $T_g$  en fonction du rapport  $[Y_2O_3]/[Tr_2O_3]$ . Elle augmente progressivement ( $\sim +56^\circ C$ ). Une meilleure stabilité thermique pourrait alors être attendue pour des compositions riches en yttrium. Par rapport à la première série, toutes ces matrices se caractérisent par des pics de cristallisations multiples, 2 à 3 en fonction de la composition. Un point particulier existe également. Pour la composition II- $L_{20}Y_5C_0AS$ , aucun pic de cristallisation, ou de fusion n'est présent. On le considère comme infiniment stable.

La température de fusion, quant à elle a une évolution, un peu plus particulière, puisqu'elle diminue fortement jusqu'aux compositions centrales de la série (II- $L_{15}Y_{10}C_5AS$ , II- $L_{12,5}Y_{12,5}C_5AS$ , II- $L_{10}Y_{15}C_5AS$ ), avant de remonter pour des compositions très riches en yttrium. On note que ce phénomène est corrélé à l'apparition d'un troisième pic de cristallisation pour ces mêmes compositions.

Ces dernières caractéristiques sont renforcées par le calcul de  $H_r$  et  $R_c$ . Le critère de Hrubý, faible pour les compositions riches en lanthane, augmente rapidement jusqu'aux valeurs intermédiaires (II- $L_{15}Y_{10}C_5AS$ , II- $L_{12,5}Y_{12,5}C_5AS$ ), les plus stables, avant de décroître très lentement avec l'augmentation du taux d'yttrium. Les vitesses de refroidissement critique  $R_c$  ont une évolution complémentaire. Elle est très grande dans le cas du verre au lanthane II-

$L_{25}Y_0C_5AS$ – plus de 12000°C/min- puis diminue brusquement dans la même zone avant de remonter pour les dernières valeurs, comme le montre le Tableau V. 6 et 4.

Verres	$H_r$	$R_c$
II - $L_5Y_{20}C_0AS$	0,50	777
II - $L_{20}Y_5C_0AS$	$\infty$	
II - $L_0Y_{25}C_5AS$	0,44	1292
II - $L_5Y_{20}C_5AS$	0,46	1061
II - $L_{10}Y_{15}C_5AS$	0,47	990
II - $L_{12,5}Y_{12,5}C_5AS$	0,48	876
II - $L_{15}Y_{10}C_5AS$	0,52	632
II - $L_{20}Y_5C_5AS$	0,39	2140
II - $L_{25}Y_0C_5AS$	0,20	12427

Tableau V. 6 Critère de Hrubý ( $H_r$ ) et vitesse de refroidissement critique ( $R_c$ ) calculés pour chaque échantillon de la série II (Seul le premier pic de cristallisation est considéré pour le calcul soit la valeur de  $T_c1$ ).

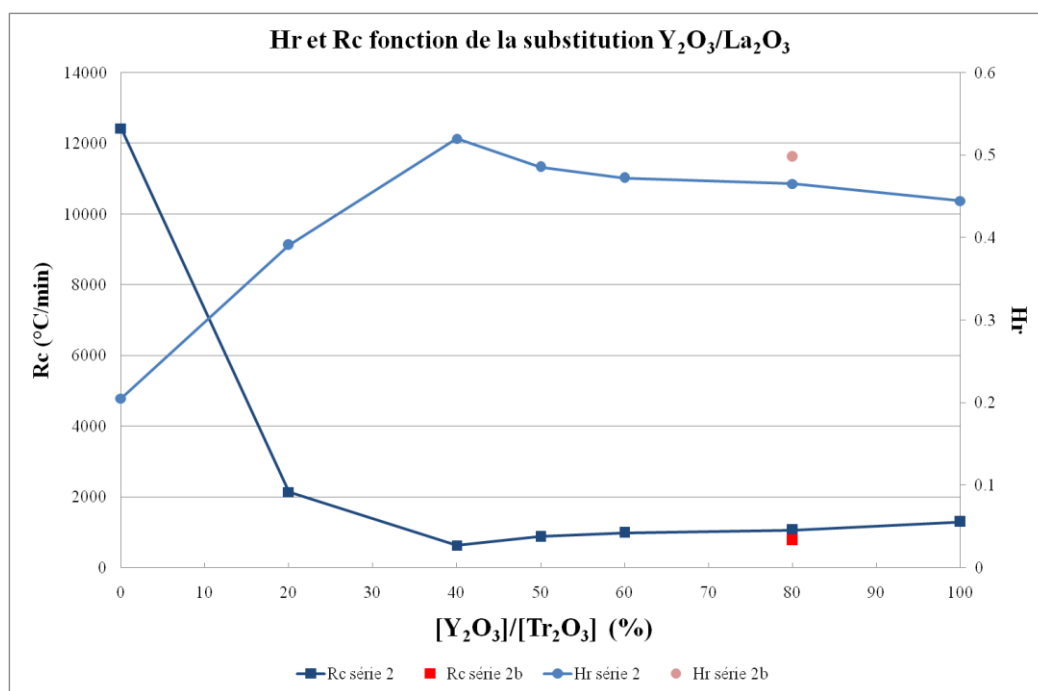


Figure V. 4. Evolution du critère de Hrubý ( $H_r$ ) et de la vitesse de refroidissement critique  $R_c$  en fonction du NBO et du rapport des concentration molaire  $R_2 = [Y_2O_3]/[Tr_2O_3]$  pour la série II- $L_xY_yC_5AS$  et II- $L_xY_yC_0AS$  (b).

### V.1.3 Etude de la série III- $C_xA_yS_zLY$

Dans cette troisième et dernière série, III- $C_zA_yS_zLY$ , les taux d'oxyde de lanthane et d'yttrium sont constants et sont introduits en d'égaux proportions, puisque d'après la série II ces conditions semblent favorables à la stabilité du verre. Le taux de lanthane a été choisi



proche de celui attendu dans les matrices de confinement, soit 18% massique. La particularité de cette série réside alors dans l'introduction progressive de calcium en substitution de la silice et de l'alumine, dont le rapport est gardé constant  $[Al_2O_3]/[SiO_2] \approx 0,4$ . Cette série est alors l'occasion de déterminer l'influence seule du calcium sur la polymérisation d'un réseau vitreux Al/Si, dont la répartition reste donc homogène quelque soit l'échantillon. Comme leurs prédécesseurs dans les série I et II, les verres de cette série sont tous translucides et homogènes chimiquement. Aucune zone de démixtion ou de cristallisation n'a été révélée (Chapitre IV.4.1 et 4.2). Dans ce cas,  $x$  donne le pourcentage molaire de CaO,  $y$  celui de  $Al_2O_3$  et  $z$  celui de  $SiO_2$ .

### V.1.3.5. Densité

Les valeurs de densité et de volume molaire ne dérogent pas aux résultats des deux séries précédentes. Les valeurs de densité sont du même ordre de grandeur, aux environ de 3. De part la présence du lanthane et de l'yttrium, elles restent assez élevées. Les valeurs, regroupées dans le Tableau V. 7, montrent une légère augmentation de la densité avec l'ajout du calcium. Cette augmentation se trouve cependant atténuée par la perte en silicium et en aluminium, comme l'ont déjà montré Shelby [1] et Hyatt [12].

Le volume molaire quant à lui diminue avec cette substitution, pour atteindre un volume de  $26,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Inversement les valeurs de compacité (C) augmentent à 0,58.

Verres	CaO	Densité	Volume molaire	C
III-C <sub>0</sub> A <sub>26</sub> S <sub>64</sub> LY	0	3,19	29,00	0,562
III-C <sub>5</sub> A <sub>24,5</sub> S <sub>60,5</sub> LY	5	3,21	28,55	0,561
III-C <sub>15</sub> A <sub>21,5</sub> S <sub>53,5</sub> LY	15	3,42	26,31	0,587
III-C <sub>25</sub> A <sub>18,5</sub> S <sub>46,5</sub> LY	25	3,47	26,56	0,584

Tableau V. 7 Densités et volumes molaires des verres de la série III-C<sub>x</sub>A<sub>y</sub>S<sub>z</sub>LY en fonction du pourcentage d'oxyde de calcium (%).

### V.1.3.6. Analyse thermique par DSC

Les valeurs des températures de transition vitreuse  $T_g$  et de fusion de cette troisième série sont regroupées dans le Tableau V. 8. Comme cela est indiqué, ces valeurs diminuent d'environ  $60^\circ\text{C}$  avec l'ajout de calcium et la diminution des taux de silicium et d'aluminium. Cette diminution suit également l'accroissement du nombre d'oxygènes non-pontants NBO, ce qui n'était pas le cas lors de l'ajout de  $Tr_2O_3$  dans la série I.

Les températures de cristallisation diminuent également avec l’ajout de calcium. Elles varient sur une plage de 1000°C à 1100°C, et sont plutôt supérieures à celles des séries I et II. Concernant les températures de fusion, elles sont du même ordre que celles des deux autres séries. On peut alors s’attendre à une stabilité accrue.

Verres	NBO	NBO/T	T <sub>g</sub>	T <sub>c1</sub>	T <sub>f</sub>
III-C <sub>0</sub> A <sub>26</sub> S <sub>64</sub> LY	8	0,07	900	1136	1350
III-C <sub>5</sub> A <sub>24,5</sub> S <sub>60,5</sub> LY	21	0,19	880	1095	1300
III-C <sub>15</sub> A <sub>21,5</sub> S <sub>53,5</sub> LY	47	0,49	860	1045	1239
III-C <sub>25</sub> A <sub>18,5</sub> S <sub>46,5</sub> LY	73	0,87	844	1017	1280

Tableau V. 8 Valeurs de la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>), de la température de cristallisation (T<sub>c1</sub>) et de la température de fusion (T<sub>f</sub>) de la série III-C<sub>x</sub>A<sub>y</sub>S<sub>z</sub>LY obtenues par DSC en fonction du nombre théorique d’oxygène non-pontant NBO et du nombre de NBO par tétraèdre Al/Si.

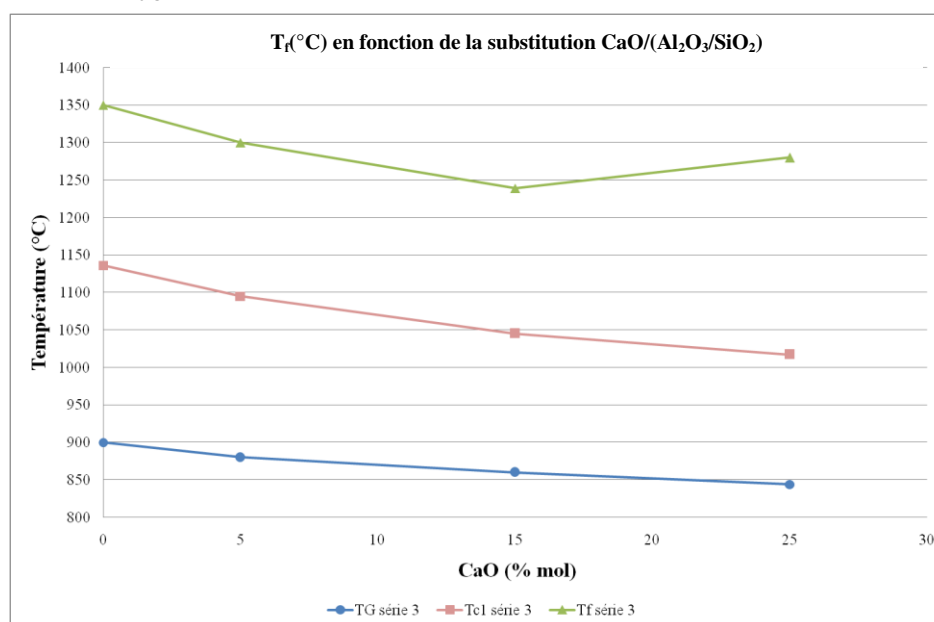


Figure V. 5 Evolution de T<sub>g</sub>, T<sub>c</sub> et T<sub>f</sub> en fonction du taux de Cao (%) pour la série III

Les valeurs du critère de Hrubý (H<sub>r</sub>) sont d’ailleurs très élevées, proche de 1, soit près du double de ce que l’on a pu trouver dans les séries I et II. L’évolution de ce paramètre suit ici l’évolution de T<sub>g</sub>. Il a tendance lui aussi à diminuer avec l’ajout de calcium et l’augmentation du nombre de NBO dans le réseau. Inversement, les vitesses de refroidissement critique (R<sub>c</sub>) sont remarquablement basses. Elles n’excèdent pas 200°/min, même pour la composition III-C<sub>25</sub>A<sub>18,5</sub>S<sub>46,5</sub>LY caractérisée par le plus grand nombre de NBO et le plus fort taux de calcium (Tableau V. 9 et Figure V. 6). Par comparaison, les compositions I-L<sub>15</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>15</sub>AS et I-L<sub>0</sub>Y<sub>15</sub>C<sub>15</sub>AS qui ont un nombre semblable de NBO/T, ont des vitesses de refroidissement mais aussi des T<sub>g</sub> supérieures. Quelque soit le critère évalué, on

note cependant une brusque variation passé 15% molaire de calcium, soit lorsque l'on se rapproche du rapport  $[CaO]/[Al_2O_3] = 1$  ou  $NBO/T = 1$ , et ce même si le lanthane et l'yttrium sont présents pour compenser les entités  $AlO_4^-$ .

Verres	$H_r$	$R_c$
III-C <sub>0</sub> A <sub>26</sub> S <sub>64</sub> LY	1,10	2,54
III-C <sub>5</sub> A <sub>24,5</sub> S <sub>60,5</sub> LY	1,05	4,24
III-C <sub>15</sub> A <sub>21,5</sub> S <sub>53,5</sub> LY	0,95	10,44
III-C <sub>25</sub> A <sub>18,5</sub> S <sub>46,5</sub> LY	0,66	171,64

Tableau V. 9 Critère de Hrubý ( $H_r$ ) et vitesse de refroidissement critique ( $R_c$ ) calculés pour chaque échantillon de la série III.

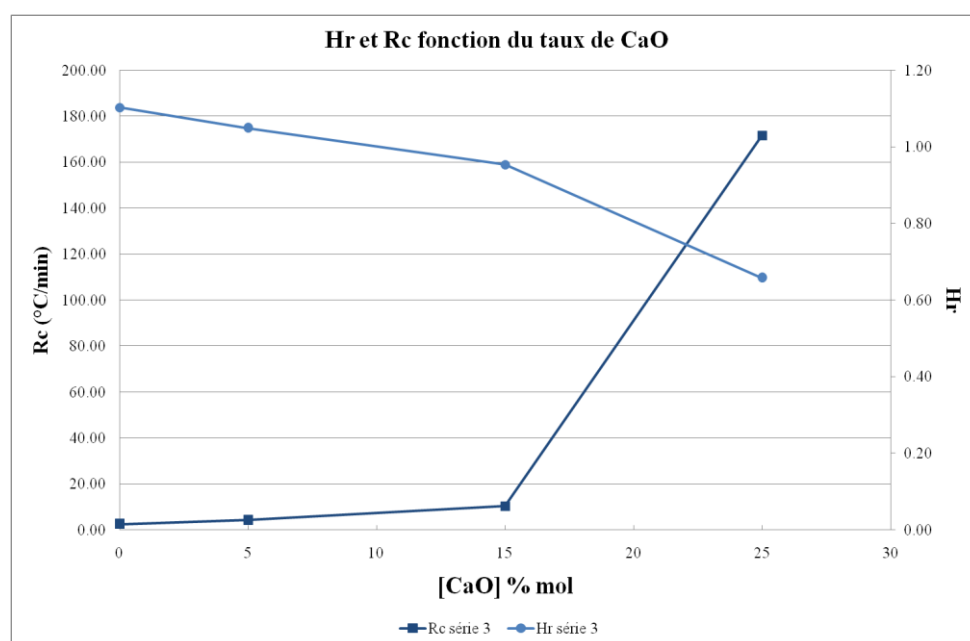


Figure V. 6. Evolution du critère de Hrubý ( $H_r$ ) et de la vitesse de refroidissement critique ( $R_c$ ) en fonction de  $[CaO]$  (%mol) pour la série III.

Un second cas particulier ressort. L'échantillon III-C<sub>25</sub>A<sub>18,5</sub>S<sub>46,5</sub>LY bien qu'ayant un nombre de NBO/T supérieur aux échantillons de la série I, I-L<sub>5</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>25</sub>AS et I-L<sub>0</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>25</sub>AS, s'avère plus stable avec un  $H_r$  plus élevé et un  $R_c$  beaucoup plus faible que ces deux échantillons.

## Récapitulatif des Résultats

### (1) Série I : substitution $\text{Tr}_2\text{O}_3/\text{CaO}$

Série I La :  $T_g \uparrow, T_c \downarrow, T_f \uparrow \rightarrow H_r \downarrow, R_c \uparrow$  avec  $\text{Tr}_2\text{O}_3$  qui augmente

Série I Y :  $T_g \uparrow, T_c = \text{cst}, T_f \downarrow \rightarrow H_r = \text{cst}, R_c = \text{cst}$  avec  $\text{Tr}_2\text{O}_3$  qui augmente

Dans cette série, l'évolution des paramètres ci-dessus est indépendante du nombre de NBO qui croît avec la substitution  $\text{Tr}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ . Elle dépend avant tout de la nature de la terre rare ajoutée. Ainsi, les verres à l'yttrium sont plus stables que les verres au lanthane.

### (2) Série II : substitution $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$

$T_g \uparrow, T_c \uparrow, T_f \downarrow \rightarrow H_r \uparrow, R_c \downarrow$  avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$  qui augmente

Cette série confirme le résultat précédent. Le nombre de NBO théorique est constant et les verres deviennent de plus en plus stables avec l'ajout d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  et plus exactement lorsque le rapport  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3 \approx 1$ . A l'inverse, de trop fortes teneurs en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et plus fortement en  $\text{La}_2\text{O}_3$ , tendent à faire diminuer cette stabilité.

### (3) Série III : substitution $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)/\text{CaO}$

$T_g \downarrow, T_c \downarrow, T_f \downarrow$  avec l'augmentation de taux de CaO  $\rightarrow H_r \downarrow, R_c \uparrow$

Dans cette série, la stabilité accrue au départ par un taux significatif de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , va diminuer significativement une fois passé  $[\text{CaO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] = 1$ .

Plus que le nombre de NBO, il ressort des valeurs de  $T_g$ , de  $H_r$  et de  $R_c$ , que ce n'est pas tant l'état de polymérisation théorique du verre (via ces même NBO) qui explique les caractéristiques thermodynamiques mais plutôt la nature des noyaux composants les échantillons, notamment les deux noyaux qui nous intéressent particulièrement, le lanthane et l'yttrium. Il reste alors à vérifier comment ces noyaux modifient la structure du réseau. La Résonance Magnétique Nucléaire va être le moyen utilisé pour tenter d'y répondre.

## V.2 Caractérisation structurale par RMN

Cette partie est l'occasion de relier les variations de propriétés thermodynamiques vues précédemment avec des modifications structurales au sein des verres en fonction de la composition. Cette partie exclusivement dédiée à l'étude par RMN, va ainsi nous permettre, via le développement de nouvelles séquences, de décrire l'environnement du silicium et de l'aluminium. Des informations inédites sur la description du réseau silicaté et sur le rôle de l'aluminium en coordinence cinq dans des aluminosilicates seront alors abordées, de manière factuelle et prospective.

### V.2.1 Etude des échantillons étalons enrichis

Dans le but d'expliquer l'évolution et les transitions structurale des séries I, II et III, nous avons donc décidé d'enrichir une composition de chaque série, pouvant dès lors servir d'étalon. Comme on l'a présenté Chapitre IV, les trois verres non-enrichis choisis correspondent aux extrêmes des différentes séries: IV-L<sub>0</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>25</sub>AS (I), IV-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>5</sub>AS (II), IV-C<sub>5</sub>A<sub>24,5</sub>S<sub>60,5</sub>LY (III). La série à laquelle ils correspondent est notée entre parenthèses. La différence entre ces trois compositions avant tout réside dans leur nombre d'oxygènes non-pontants par tétraèdre (NBO/T) et donc dans leur état de polymérisation théorique. Pour mémoire, le premier échantillon à un nombre de NBO/T de ~ 0,4, le second ~ 1,3 et le dernier ~ 0,2. Caractériser ces échantillons revient donc à étudier trois environnements distincts (d'après ce que l'on sait sur les aluminosilicates et les règles de compensation de charges) aux propriétés elles-mêmes différentes.

Pour tester ces étalons, le premier point vérifié fut la bonne reproductibilité des spectres RMN <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si pour chaque composition. Un exemple est donné sur la Figure V. 7. Le cas de l'échantillon IV-C<sub>5</sub>A<sub>24,5</sub>S<sub>60,5</sub>LY (III) y est traité. On peut noter de légères différences notamment sur le spectre en aluminium. Sa quantification permet de déterminer les valeurs suivantes : 90,1 % Al<sub>IV</sub>, 7,3 % Al<sub>V</sub> et 2,4% Al<sub>VI</sub>. Les écarts enregistrés par rapport à la composition non-enrichie sont respectivement de -1,4%, -0,6% et +1,8%. Des variations du même ordre sont présentes dans les deux autres échantillons étudiés. Les principales raisons de ces différences résident d'une part dans la légère variation de composition existant entre les compositions enrichies et les compositions non-enrichies (Tableau IV-11, Tableau IV-12, Tableau IV-13 et Tableau IV-14), et d'autre part dans l'erreur propre à la déconvolution et notamment celle commise sur la ligne de base.

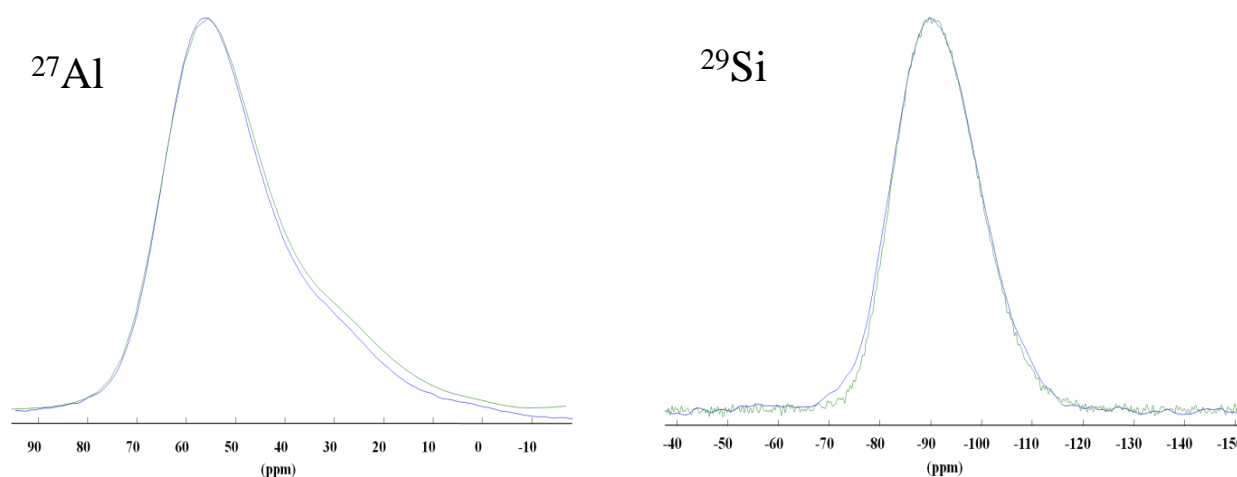


Figure V. 7. Comparaison des spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  du spectre non enrichi (bleu) et enrichi (vert) de l'échantillon III- $\text{C}_5\text{A}_{24,5}\text{S}_{60,5}\text{LY}$ .

### a. RMN MAS $^{29}\text{Si}$ et quantification des espèces $Q^n_{(\text{mAl})}$

La description structurale des verres, dans son ensemble, est bien souvent complexe. Elle l'est d'autant plus lorsque l'on rajoute de nombreux oxydes. Si les silicates d'alcalin sont assez bien décrits, il n'en est rien des aluminosilicates, à fortiori des aluminosilicates de terres rares (étude bibliographique réalisée - Chapitre II). De nombreuses questions restent donc à résoudre. La première d'entre elle est la décomposition, l'attribution, puis la quantification des espèces Si dans les spectres des verres aluminosilicatés, de manière réaliste. Par là, j'entends qu'il n'est pas envisageable de décomposer les spectres seulement en termes d'entités  $Q^n$ , mais en termes d'entités  $Q^n_{(\text{mAl})}$ .

Pour arriver à répondre à cette question, nous avons donc utilisé la séquence INADEQUATE refocalisé filtrée Multi-Quanta présentée Chapitre III. Nous avons donc appliqué successivement des filtres 2, 3, 4 et 5 Quanta pour éditer respectivement les Si entourés d'au moins 1, 2, 3 et 4 voisins, si comme nous l'avons vu sur l'exemple de l'anorthite ou de la cordiérite (Chapitre III). Sur la Figure V. 8, nous montrons donc la décomposition des spectres de trois échantillons où l'on retrouve les contributions 2Q, 3Q et 4Q. Aucune contribution correspondant à du signal 5Q ou  $Q^4_{(\text{OAl})}$  n'est apparu, même pour l'échantillon IV- $\text{C}_5\text{A}_{24,5}\text{S}_{60,5}\text{LY}$  censé être le plus polymérisé ( $\text{NBO}/\text{T} = 0,2$ ).

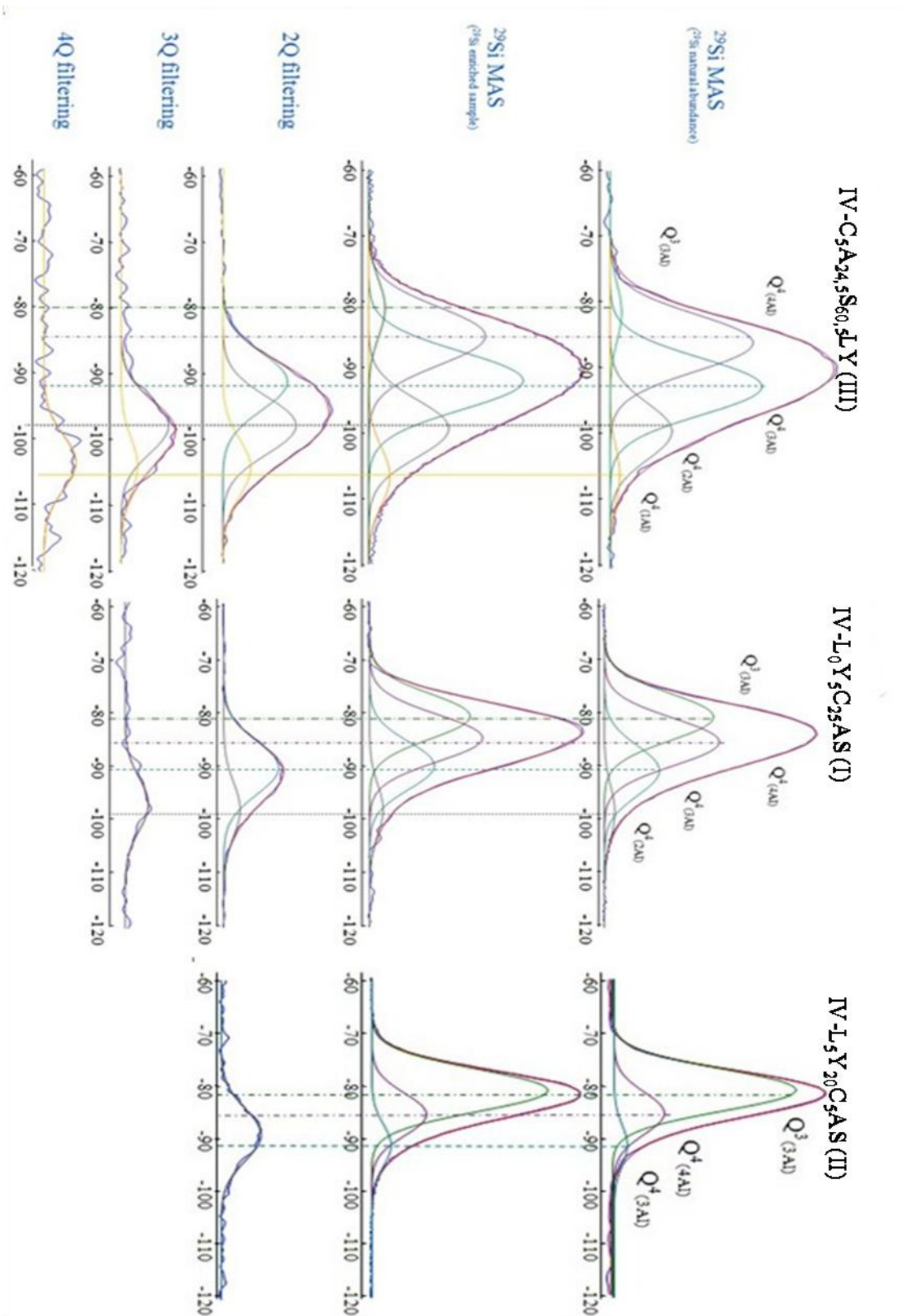


Figure V. 8. Décomposition des spectres  $^{29}\text{Si}$  par l'utilisation de la séquence INADEQUATE filtré Multi-Quanta.

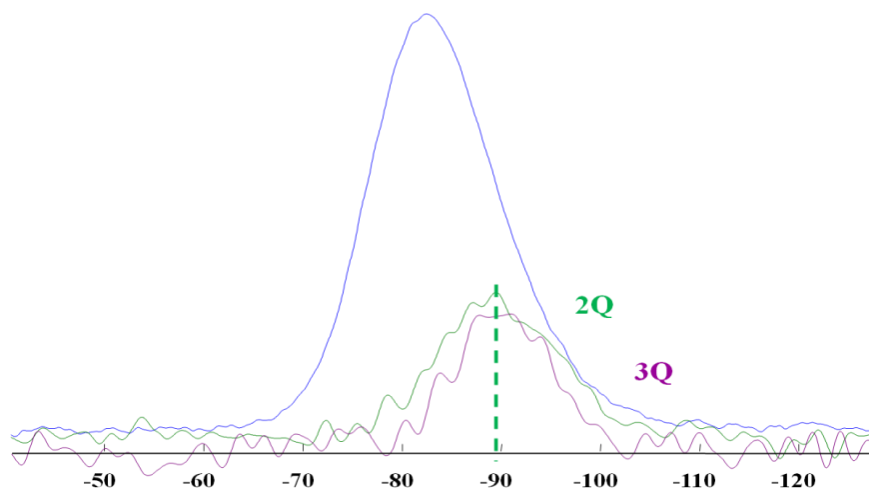


Figure V. 9. Spectre MAS  $^{29}\text{Si}$  d'un aluminosilicate de calcium CA50\_12 [14] et spectre  $^{29}\text{Si}$  filtré 2Q et 3Q présentant le même déplacement chimique et caractérisant de ce fait une seule et même unité  $Q^n_{(\text{mAl})}$  obtenu via la séquence INADEQUATE filtrée Multi-Quanta.

Comme décrit précédemment (Chapitre III), la méthode appliquée consiste à déconvoluer successivement les spectres filtrés  $mQ$  avec  $m$  décroissant. Le but étant de dégager les contributions unitaires représentatives des différentes unités  $Q^n_{(\text{mAl})}$  (nombre variable de  $^{29}\text{Si}$  voisins). En l'absence d'un signal 5Q, c'est la présence d'un signal 4Q ou 3Q qui permettra d'isoler l'unité entourée d'un maximum de voisins du même type. Prenons l'exemple de l'échantillon IV- $\text{C}_5\text{A}_{24,5}\text{S}_{60,5}\text{LY}$  de la Figure V. 8. Dans ce cas, c'est l'acquisition d'un signal filtré 4Q qui nous donne le motif engageant le plus de  $^{29}\text{Si}$  voisins, via des liaisons Si-O-Si. Isolant des groupes de 4 atomes liés entre eux par ces liaisons, les unités  $Q^n_{(\text{mAl})}$  sélectionnées peuvent être dans ce cas de deux types :  $Q^4_{(1\text{Al})}$  ou  $Q^3_{(0\text{Al})}$ . C'est par l'utilisation d'un logiciel comme dmfit [13], que l'on peut déterminer les paramètres RMN ( $\delta_{\text{iso}}$  et  $\Delta$ ). Le spectre filtré 3Q est ensuite traité. Le filtrage MQ consiste en un filtre passe haut. Le signal 3Q est donc porteur de deux informations : la contribution du signal 4Q dont on connaît les paramètres RMN et la contribution du signal 3Q dont on pourra alors déduire les paramètres. Selon le même principe, le spectre filtré 2Q sera alors la somme des contributions 2Q, 3Q et 4Q définies aux étapes précédentes. Le spectre MAS  $^{29}\text{Si}$  sera la somme de toutes les contributions Si sans distinction, dont celles des entités  $Q^n_{(\text{mAl})}$  entièrement entourées d'aluminium ( $n = m$ ). Dans notre cas, les contributions d'ordre  $M-1$  contiennent toujours des signaux d'ordre  $M$  et  $M-1$  différents, en partie discriminés par leur déplacement chimique. Si tel n'était pas le cas, c'est-à-dire si les contributions filtrées MQ étaient identiques (voir Figure V. 9) à des ordres  $M$  différents, nous pourrions affirmer qu'une seule unité  $Q^n_{(\text{mAl})}$  connectée à plusieurs Si est définie par cette méthode.



Il ressort de l'analyse des spectres filtrés MQ que les contributions filtrées sont identiques dans chacun des échantillons. Les paramètres RMN les caractérisant sont effectivement proches voire identiques.

Tout d'abord, l'analyse du spectre filtré 4Q dans l'échantillon IV-C<sub>5</sub>A<sub>24,5</sub>S<sub>60,5</sub>LY isolent une première composante. Celle-ci a une largeur de  $\Delta \sim 10$  ppm. Elle est centrée sur -108 ppm. L'information de déplacement chimique lève tout doute sur l'attribution du signal. Seule l'entité Q<sup>4</sup><sub>(1Al)</sub> peut correspondre. L'entité Q<sup>3</sup><sub>(0Al)</sub> est connue pour avoir un  $\delta_{\text{iso}}$  de -90 ppm [15,16] ce qui ne convient pas.

L'analyse du spectre filtré 3Q de ce même échantillon permet ensuite d'affiner notre attribution. Grâce à elle, il devient possible d'affirmer l'existence d'une seconde entité de type Q<sup>n</sup><sub>(mAl)</sub> n'ayant non plus trois voisins <sup>29</sup>Si, mais uniquement deux, ni plus, ni moins. Elle est défini par un  $\delta_{\text{iso}} = -99,2$  ppm et une largeur de  $\Delta \sim 10,5$  ppm. Cette même composante se retrouve également dans l'échantillon IV-L<sub>0</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>25</sub>AS (I) avec des paramètres RMN identiques:  $\delta_{\text{iso}} = -98,8 \pm 0,5$  ppm et une largeur de  $\Delta \sim 10,5 \pm 0,5$  ppm. Comme la première composante, son déplacement chimique ne peut correspondre qu'à une seule unité: Q<sup>4</sup><sub>(2Al)</sub>.

Vient enfin l'analyse des spectres filtrés 2Q. Disponible pour les trois échantillons, IV-C<sub>5</sub>A<sub>24,5</sub>S<sub>60,5</sub>LY (III), IV-L<sub>0</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>25</sub>AS (I) et IV-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>5</sub>AS (II), l'analyse de ce spectre fait ressortir trois composantes, les deux précédentes et une nouvelle identique dans chaque échantillon: de déplacement chimique  $\delta_{\text{iso}} = -91,5 \pm 0,5$  ppm et de largeur  $\Delta \sim 10 \pm 0,5$  ppm. Elle correspond à une unité regroupant uniquement 2 Si connectés entre eux. La seule satisfaisant ces critères est l'entité Q<sup>4</sup><sub>(3Al)</sub>.

Ces trois composantes ne rendent cependant pas compte de l'ensemble de l'enveloppe des spectres. Selon les cas, il est en effet possible qu'il faille tenir compte de une ou deux gaussiennes supplémentaires dont la largeur  $\Delta$  a été prise  $\sim 10 \pm 0,5$  ppm, si l'on suppose une distribution homogène des espèces Q<sup>n</sup> dans le verre. Selon les verres on dégage alors une première composante majoritaire définie par un  $\delta_{\text{iso}} = -85,5 \pm 0,5$  ppm et une largeur  $\Delta \sim 10 \pm 0,5$  ppm, puis une seconde minoritaire définie par un  $\delta_{\text{iso}} = -80,7 \pm 0,5$  ppm et une largeur  $\Delta \sim 10 \pm 0,5$  ppm. Celles-ci correspondent en partie aux unités entourées uniquement d'aluminium qui ne peuvent pas être éditées via le couplage homonucléaire J<sup>2</sup><sub>Si-O-Si</sub>. La comparaison du spectre MAS <sup>29</sup>Si et du spectre <sup>29</sup>Si de la dimension indirecte du spectre <sup>27</sup>Al/<sup>29</sup>Si MAS-J-HMQC sur l'échantillon IV-C<sub>5</sub>A<sub>24,5</sub>S<sub>60,5</sub>LY (III), en est la parfaite illustration (Figure V. 10).

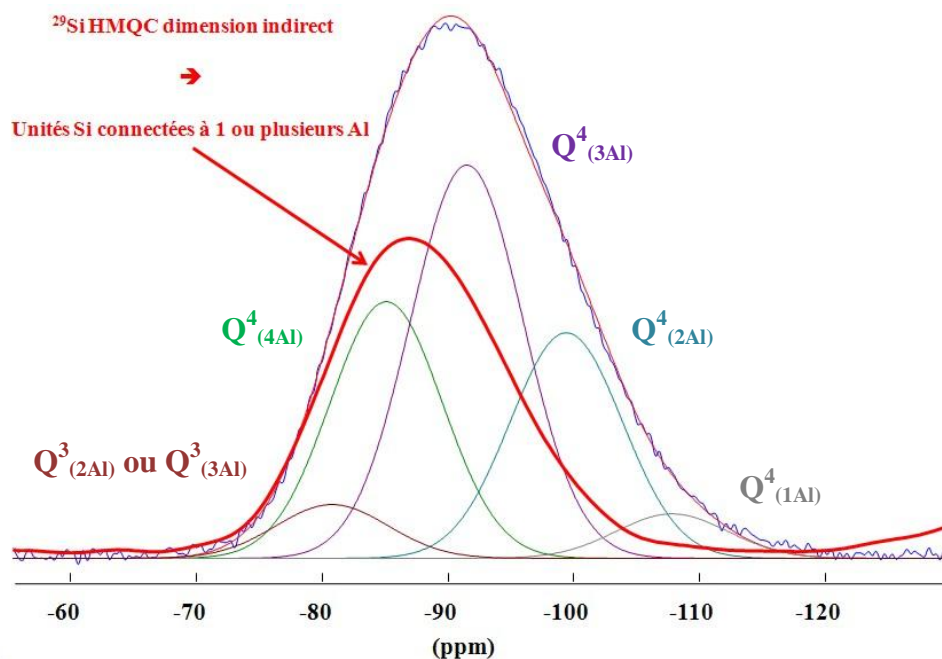


Figure V. 10. Comparaison du spectre MAS  $^{29}\text{Si}$  et du spectre  $^{29}\text{Si}$  de la dimension indirecte du spectre  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC sur l'échantillon IV- $\text{C}_5\text{A}_{24,5}\text{S}_{60,5}\text{LY}$  (III).

Comme on l'a expliqué Chapitre III, le spectre 2D  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC traduit l'existence de corrélations aluminium/silicium connectés entre eux par une ou plusieurs liaisons chimiques Si-O-Al. La dimension indirecte  $^{29}\text{Si}$  nous donne donc une représentation des Si connectés aux aluminiums.<sup>2</sup> En accord avec les tables de déplacement chimique de référence (Chapitre II. [16]), son maximum (-86 ppm) se trouve dans la gamme de déplacement chimique des espèces  $\text{Q}^4_{(4\text{Al})}$  fortement couplés à quatre aluminium voisins. Les composantes restantes du spectre MAS  $^{29}\text{Si}$  (verte et marron sur la Figure V. 10) sont donc probablement de ce type. La première peut être attribuée au  $\text{Q}^4_{(4\text{Al})}$ , la seconde au  $\text{Q}^3_{(3\text{Al})}$ .

Si cette méthode permet de décrire parfaitement un échantillon plutôt polymérisé comme l'échantillon IV- $\text{C}_5\text{A}_{24,5}\text{S}_{60,5}\text{LY}$  (III), l'attribution dans des échantillons plus dépolymérisés tels que les deux autres, posent plus de problèmes. Effectivement, la comparaison des spectres MAS  $^{29}\text{Si}$ , des spectres filtrés MQ et du spectre  $^{29}\text{Si}$  de la dimension indirecte du spectre  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC, font apparaître que les spectres INADEQUATE dépendent fortement de la valeur de  $J^2_{\text{Si-O-Si}}$  comme on l'a vu au Chapitre II.

<sup>2</sup> Le spectre  $^{29}\text{Si}$  de la dimension indirecte du spectre  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC n'étant pas quantitatif, il est normal que les composantes finales du spectre MAS  $^{29}\text{Si}$  ne le décrivent pas.

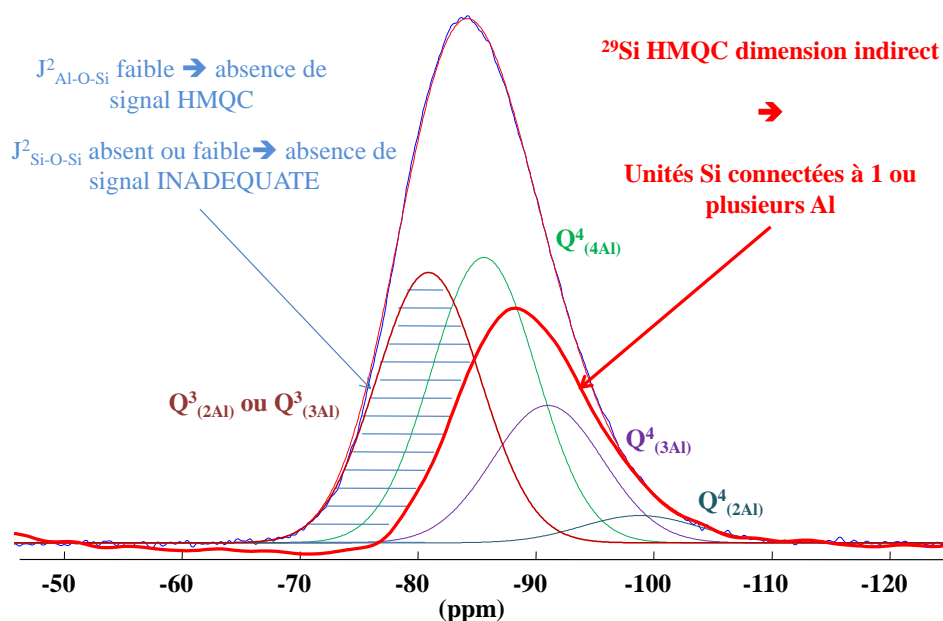


Figure V. 11. Comparaison du spectre MAS  $^{29}\text{Si}$  et de sa déconvolution issue de l'édition par le  $J^2_{\text{Si-O-Si}}$  (grâce aux séquences INADEQUATE) avec le spectre  $^{29}\text{Si}$  de la dimension indirecte du spectre  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC sur l'échantillon IV-L<sub>0</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>25</sub>AS (I).

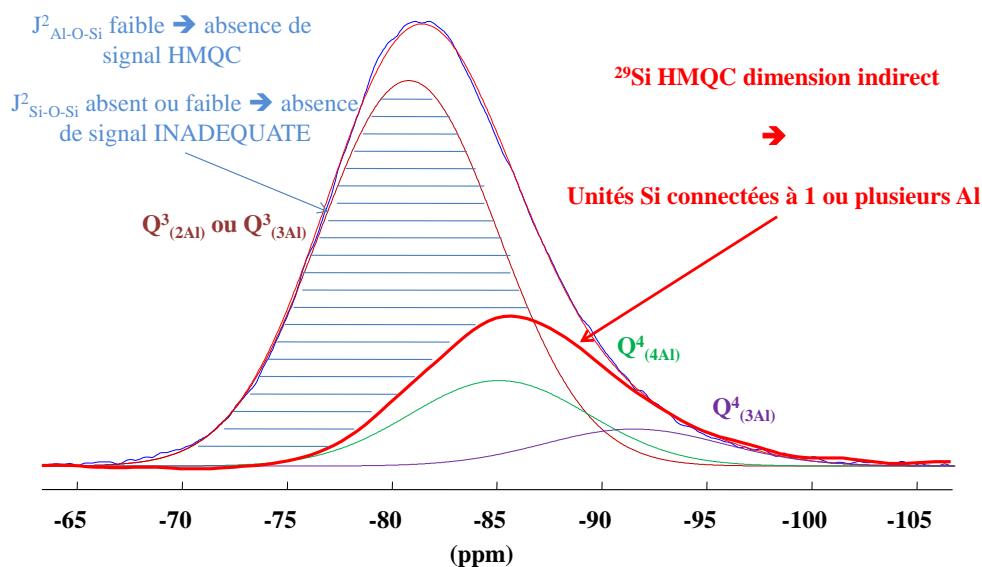


Figure V. 12. Comparaison du spectre MAS  $^{29}\text{Si}$  et de sa déconvolution issue de l'édition par le  $J^2_{\text{Si-O-Si}}$  (grâce aux séquences INADEQUATE) avec le spectre  $^{29}\text{Si}$  de la dimension indirecte du spectre  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC sur l'échantillon IV-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>5</sub>AS (II).

Les Figure V. 11 et Figure V. 12 rendent clairement compte de l'édition par le  $J^2_{\text{Si-O-Si}}$  du nombre de NBO/T. Plus le rapport NBO/T augmente et plus l'aire de la zone hachurée (non décrite par les  $J^2_{\text{Si-O-Si}}$  et  $J^2_{\text{Si-O-Al}}$ ) augmente. Ayant un NBO/T de plus en plus élevé, il est cohérent de supposer que cette zone pourrait correspondre à une zone de plus en plus dépolymérisée, avec l'accroissement d'unités de type  $\text{Q}^3_{(\text{mAl})}$  où la proximité d'un ion modificateur dans leur voisinage proche diminuerait les valeurs de couplage  $J^2_{\text{Si-O-Si}}$  et  $J^2_{\text{Si-O-Al}}$  comme on l'a vu Chapitre II.

Il ne fait cependant aucun doute que ces entités soient connectées à nombre important d'aluminiums. Le spectre 1D  $^{29}\text{Si}$  obtenu par CP le prouve puisque cette zone est très bien retrouvée après une CP( $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$ ) sur IV-L<sub>0</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>25</sub>AS (I) pour de très faibles temps de contact (5ms), donc sur de très courtes distances. Il apparait en effet que le signal de CP croit très légèrement avec  $T_{\text{cp}}$  vers les unités  $Q^4_{(2\text{Al})}$  entourées d'un nombre d'aluminium inférieur. Le nombre d'aluminium vu par les siliciums dans les zones hachurées des Figure V. 11 et Figure V. 12 s'avère donc cohérent avec un voisinage riche en Al autour du Si avec un couplage dipolaire Al-Si de magnitude quasi-constante entre les différentes unités : -145 Hz.

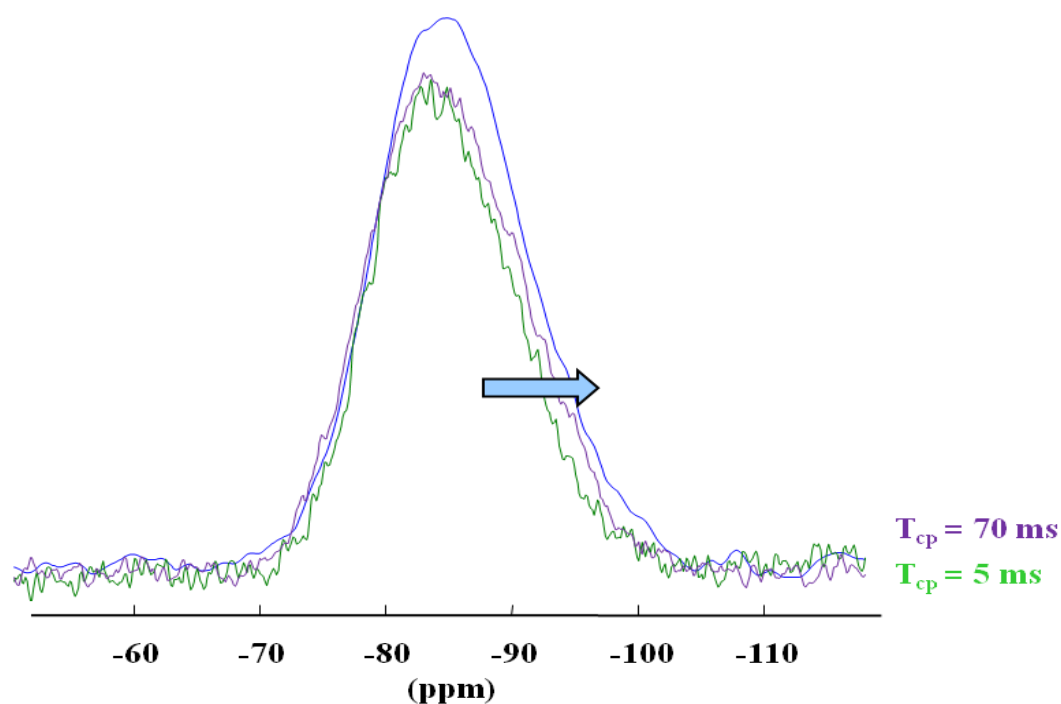


Figure V. 13. Comparaison des spectres CP-MAS  $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$  acquis pour des temps de contact de 5 ms et 70 ms et le spectre MAS  $^{29}\text{Si}$  de l'échantillon IV-L<sub>0</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>25</sub>AS (I).

Finalement, il est fort probable que cette zone corresponde à des  $Q^3_{(3\text{Al})}$  ou  $Q^3_{(2\text{Al})}$ . La Figure V. 14 représentant le rapport Al/Si en fonction du déplacement chimique théorique de chacune des unités  $Q^n_{(\text{mAl})}$  tend à le confirmer. Si l'on reporte sur ce graphique, les valeurs du rapport Al/Si et de déplacement chimique moyen des trois compositions, on s'aperçoit que l'organisation du réseau reprend en partie les hypothèses d'Engelhardt présentées au Chapitre II. Il semblerait qu'il se forme tout d'abord des entités de type  $Q^4_{(\text{mAl})}$  puis des entités de type  $Q^3_{(\text{mAl})}$ . Si Engelhardt supposait que les espèces qui se formeraient étaient des  $Q^3_{(3\text{Al})}$ , la proximité de nos compositions avec les  $Q^3_{(2\text{Al})}$  laisserait plutôt penser le contraire.

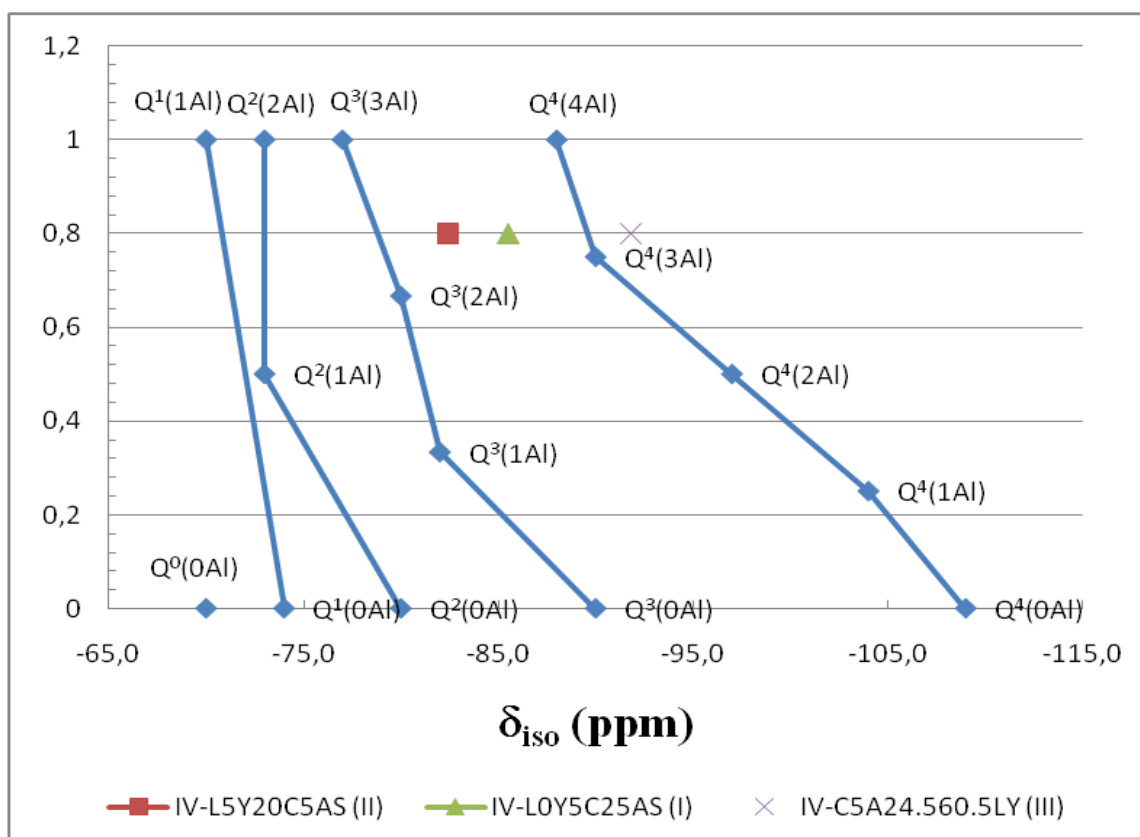


Figure V. 14. Déplacement chimique isotrope des compositions IV-C<sub>5</sub>A<sub>24,5</sub>S<sub>60,5</sub>LY (III), IV-L<sub>0</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>25</sub>AS (I) et IV-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>5</sub>AS (II) comparés aux valeurs Al/Si et de déplacement chimique des entités Q<sup>n</sup><sub>(mAl)</sub> issu de la bibliographie dont l'étude d'Engelhardt [16]

Une formule développée par Engelhardt [16] pour l'étude des zéolithes, donne plus de précisions à ce sujet. Cette formule a pour but de calculer le rapport Si/Al à partir de la quantification des spectres RMN <sup>29</sup>Si qui rendent compte de la stœchiométrie du système lors d'une distribution statistique des espèces. Ce rapport se calcule alors à partir de la quantification de chaque contribution, que l'on aura au préalable attribuée et pondérée par le nombre d'oxygènes pontants et le nombre de voisins Al.

$$\frac{Si \%atm}{Al \%atm} \approx \frac{Si}{Al} = \frac{100}{\sum_0^i I_i \times \frac{m}{n}}$$

avec I l'intensité d'une contribution i (ou unité Q<sub>i</sub>) pondérée par le rapport m/n où m est le nombre d'aluminium de l'unité Q<sub>i</sub> et n le nombre de BO qu'elle possède.

L'application de la formule développée par Engelhardt à nos spectres, va nous permettre de trancher sur la présence des unités Q<sup>3</sup><sub>(3Al)</sub> et Q<sup>3</sup><sub>(2Al)</sub> dans nos verres. Dans le cas de l'échantillon IV-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>5</sub>AS (II), le rapport Si/Al vaut 1,29 d'après les mesures EDS. Si l'on prend les trois unités Q<sup>4</sup><sub>(4Al)</sub>, Q<sup>4</sup><sub>(3Al)</sub> et Q<sup>3</sup><sub>(3Al)</sub>, le rapport Si/Al vaut 1,01. Si l'on prend

maintenant  $Q^4_{(4Al)}$ ,  $Q^4_{(3Al)}$  et  $Q^3_{(2Al)}$ , ce rapport vaut 1,34. Cela se vérifie pour les deux autres échantillons. Pour l'échantillon IV- $L_0Y_5C_{25}AS$  (I), le rapport Si/Al vaut 1,08 avec les  $Q^3_{(2Al)}$  et 1,24 avec les  $Q^3_{(3Al)}$ . Pour l'échantillon IV- $C_5A_{24,5}S_{60,5}LY$  (III), le rapport Si/Al vaut 1,31 avec les  $Q^3_{(3Al)}$  et 1,36 avec les  $Q^3_{(2Al)}$ . Cette fois les  $Q^3_{(3Al)}$  semblent privilégiés.

Finalement, la quantification et l'attribution de chaque composante issues des spectres MAS  $^{29}Si$  de ces trois échantillons étalons sont les suivantes :

			$Q^3_{(2Al)}$ ou $Q^3_{(3Al)}$		$Q^4_{(4Al)}$		$Q^4_{(3Al)}$		$Q^4_{(2Al)}$		$Q^4_{(1Al)}$	
	$\delta_{CG}$	$\Delta$	$\delta_{iso1}$	%	$\delta_{iso2}$	%	$\delta_{iso3}$	%	$\delta_{iso4}$	%	$\delta_{iso5}$	%
IV- $C_5A_{24,5}S_{60,5}LY$ (III)	-91,8	20,1	-80,8	5,5	-85,1	26,3	-91,5	40,3	-99,4	23,1	-	4,6
IV- $L_0Y_5C_{25}AS$ (I)	-85,5	15,4	-80,9	36,9	-85,6	39,1	-91,0	19,8	-98,8	4,1		
IV- $L_5Y_{20}C_5AS$ (II)	-82,4	13,0	-80,5	75,9	-85,1	16,8	-91,5	7,3				

Tableau V. 10. Quantification et paramètres RMN  $^{29}Si$  de la série IV des verres enrichis

### b. Al<sub>v</sub> formateur de réseau (HMQC) vers la description en $q^n_{(mSi)}$

Comme on l'a déjà évoqué dans le chapitre II, l'aluminium, dans des aluminosilicates, se substitue principalement au silicium dans le réseau sous forme d'aluminium tétra-coordonné  $AlO_4^-$ . Mais des espèces aluminium de coordination supérieure, cinq et six, ont déjà été clairement mises en évidence et quantifiées en utilisant la RMN  $^{27}Al$  MAS et MQMAS [14] dans de nombreux composés cristallins, comme vitreux. Dans ce cas, il est apparu que leur teneur (~5%), est bien souvent constante dans le système  $SiO_2-Al_2O_3-CaO$  et ne se confine pas à la ligne de compensation de charge ou à la zone per-alumineuse de ce diagramme ternaire. Si leur présence n'est plus à prouver, le rôle structural tenu par  $Al_V$  et la distribution des  $Al_{IV}$  en espèces de type  $Q^n$ , restent à éclaircir.

Le couplage  $J^2_{Al-O-Si}$  entre les noyaux  $^{27}Al$  et  $^{29}Si$  est peu connu et faible (~20Hz) [17]. Il n'en reste pas moins que celui-ci peu être utilisé pour générer des corrélations hétéronucléaires typiques de l'existence de liaisons chimiques fortes ou covalentes. Jusqu'alors seules les expériences  $^{17}O$  3Q-MAS obtenus sur de multiples aluminosilicates d'alcalin [18-19-20], ont pu montrer l'existence de liaisons Si-O- $Al_{IV}$ , en accord avec le rôle de formateur des entités  $AlO_4^-$ .

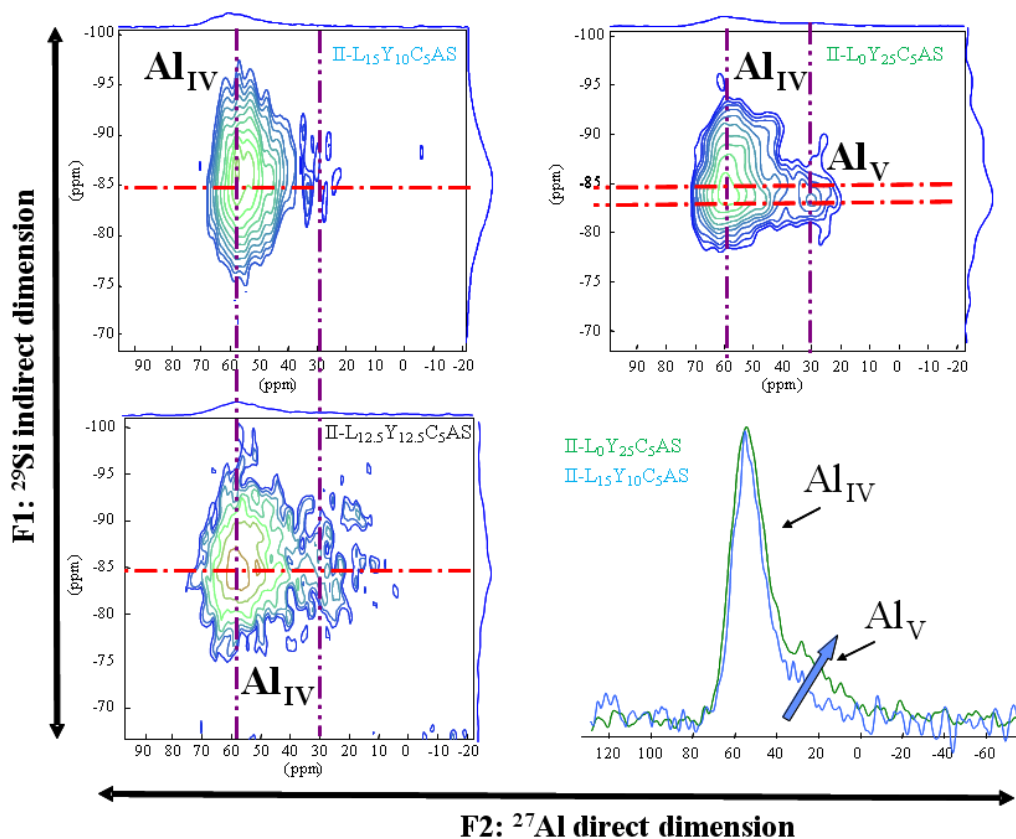


Figure V. 15. Spectres RMN  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC sur les échantillons II-L<sub>12,5</sub>Y<sub>12,5</sub>Ca<sub>5</sub>AS, II-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>Ca<sub>5</sub>AS et II-L<sub>15</sub>Y<sub>10</sub>C<sub>5</sub>AS non enrichis

Les spectres  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC, présentées Figure V. 15 et Figure V. 16, donnent un point de vue tout à fait original. En accord avec les résultats  $^{17}\text{O}$  3Q-MAS, ils présentent bien une première corrélation très intense, caractéristique de l'existence des liaisons Si-O-Al<sub>IV</sub> ( $\delta_{\text{iso}}^{27}\text{Al} = 63,5$  ppm,  $\delta_{\text{iso}}^{29}\text{Si} = 84,5$  ppm). Mais ils présentent également une seconde corrélation, jusque là non décelée. De part sa position ( $\delta_{\text{iso}}^{27}\text{Al} = 33$  ppm ( $\delta^{27}\text{Al} = 31$  ppm),  $\delta_{\text{iso}}^{29}\text{Si} = 83$  ppm), celle-ci révèle l'existence de liaisons Si-O-Al<sub>V</sub>. Ces entités AlO<sub>5</sub> sont alors liées chimiquement au silicium avec un degré de covalence significatif et proche de celui de la liaison Si-O-Al<sub>IV</sub>. Tout comme ces dernières, on peut sûrement considérer les espèces Al<sub>V</sub> comme des formateurs de réseau non tétraédriques, mais faudrait-il encore éclaircir un certain nombre de questions sur l'existence du J en fonction du degré de covalence et la force de liaisons des Si-O-Al<sub>IV</sub> ou Al<sub>V</sub>. Pour que les deux corrélations soient toutes les deux observables, les couplages  $J^2(\text{Al}_{\text{IV}}\text{-O-Si})$  et  $J^2(\text{Al}_{\text{V}}\text{-O-Si})$  présentent a priori un transfert similaire, une valeur de J proche et donc un type de liaisons Si-O-Al<sub>IV</sub> et Si-O-Al<sub>V</sub> identique, via un oxygène pontant. On pourrait donc supposer que Al<sub>V</sub> pourrait participer à la polymérisation du réseau tout comme les unités AlO<sub>4</sub>, lui conférant ses propres propriétés.

Suivant les travaux de Shaller et Stebbins [21], ce point pourrait cependant être précisé et discuté grâce à des expériences  $^{17}\text{O}/^{27}\text{Al}$  sur des échantillons enrichis en oxygène  $^{17}\text{O}$  dans lesquels la signature des BO et NBO est souvent séparée.

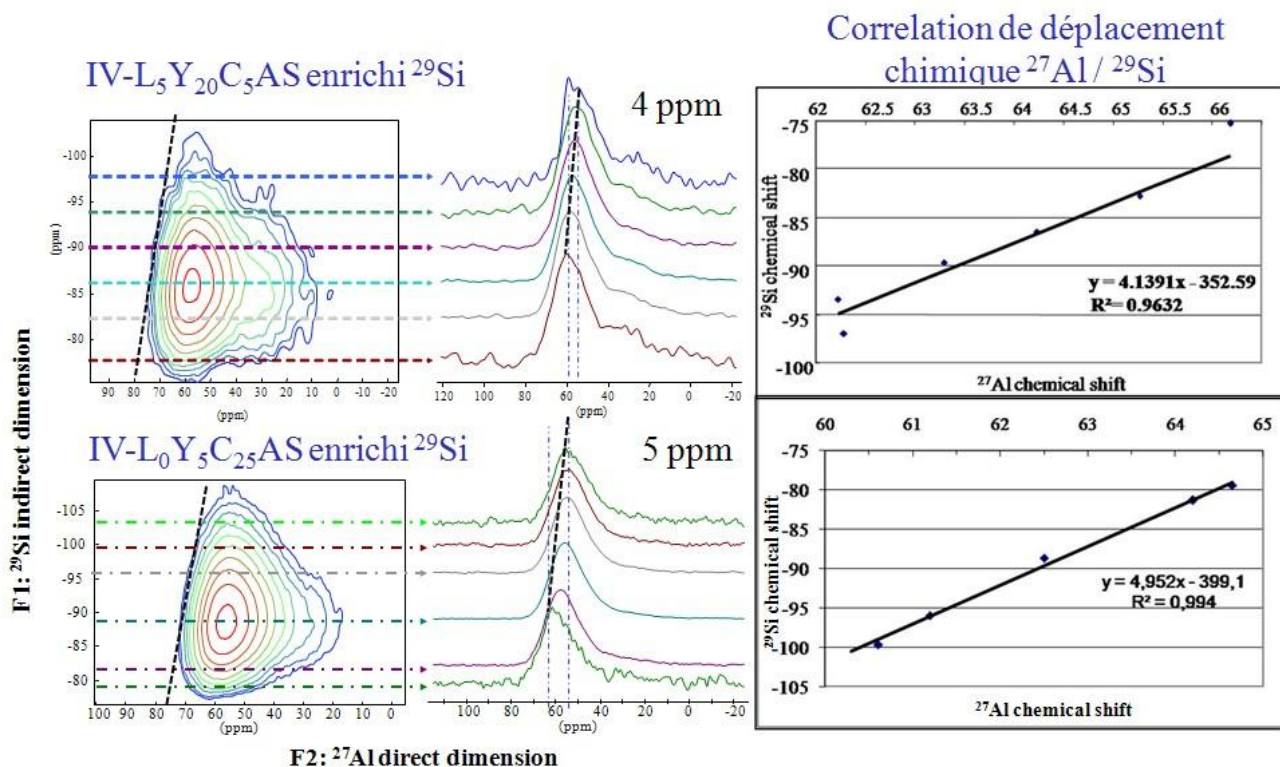


Figure V. 16. Vers une corrélation de déplacement chimique  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  établie par les spectres RMN  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC sur les échantillons enrichis.

Comme le montre la Figure V. 15, la gamme de déplacement chimique des atomes de silicium connectés aux espèces  $\text{AlO}_5$  est proche de celle des atomes de Si connectés aux  $\text{AlO}_4$ . Les siliciums ne semblent pas discriminer les deux entités. Par contre, il apparaît clairement que le taux d' $\text{Al}_V$  suit l'évolution que l'on observera ultérieurement sur les spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ , avec une augmentation corrélée au taux d'yttrium dans le verre. Si ajouter de l'yttrium du point de vue du silicium débouche sur une légère dépolymérisation de  $\text{Q}^4_{(\text{mAl})}$  en  $\text{Q}^3_{(\text{mAl})}$  comme le laissent supposer les échantillons IV- $\text{L}_0\text{Y}_5\text{C}_{25}\text{AS}$  (I) et IV- $\text{L}_5\text{Y}_{20}\text{C}_5\text{AS}$  (II), rien ne permet encore d'affirmer que l'effet de l'yttrium du point de vue de l'aluminium est identique. Pour y répondre plus précisément, il nous faudrait cependant éclaircir le nombre de liaisons entretenues entre  $\text{Al}_V$  et  $\text{Al}_V$  et leur proche environnement silicium.

Comme on l'a vu précédemment au Chapitre II, les spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  ne peuvent y parvenir seuls. Leur élargissement par la distribution de l'interaction quadripolaire du second ordre combiné à celui du à une distribution de déplacement chimique, ne peut



donner seulement qu’une image moyenne de la structure à travers les différents états de coordinence de l’aluminium ( $Al_{IV}$ ,  $Al_V$  et  $Al_{VI}$ ). Mais aucune résolution réaliste en terme de  $q^n_{(mSi)}$  n’a pu être sérieusement envisagée, exception faite du système binaire  $CaO-Al_2O_3$  vitreux pour lequel la combinaison de la RMN et du XANES a déjà montré la dépolymérisation d’un réseau  $Al_{IV}$  [22].

Pour étudier ce point, nous avons entrepris la même démarche que celle précédemment utilisée avec succès sur le silicium (couplage J-homonucléaire) pour sonder cette fois l’environnement de l’aluminium grâce au couplage J-hétéronucléaire. Nous avons donc tenté de compter les voisins siliciums non plus liés chimiquement à d’autres siliciums mais au contraire liés aux différents aluminiums ( $Al_{IV}$  et  $Al_V$  notamment) en utilisant la séquence de spin-counting présentée Chapitre III. Pour y parvenir, nous nous sommes tout d’abord assurés que les  $T_2'$  étaient suffisamment longs (Chapitre IV) et semblables pour les différentes compositions afin de pouvoir aisément les comparer. Les valeurs de  $T_2'$  pour  $^{27}Al$  sont de 50-65 ms comparables à celles présentées dans le chapitre III sur les aluminosilicates et aluminophosphates. Nous avons donc pu utiliser la séquence et déterminer le nombre moyen de Si entourant chaque aluminium et la commenter (Figure V. 17).

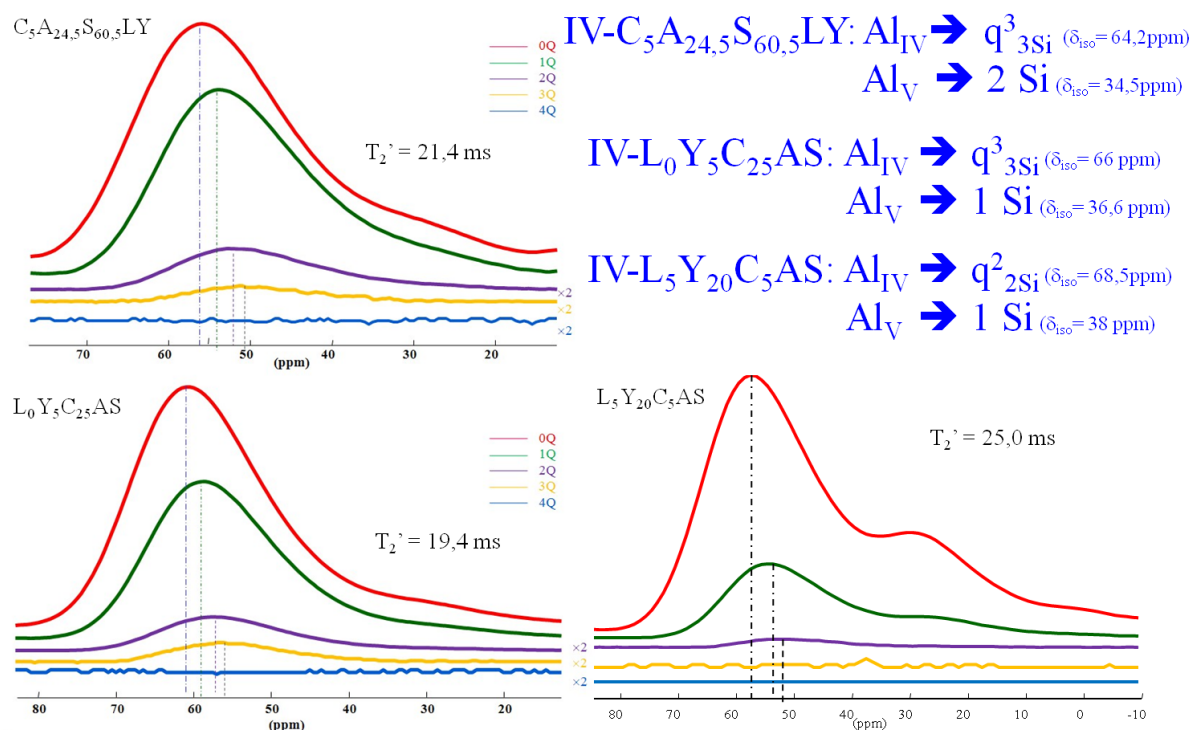


Figure V. 17. Description des échantillons en terme d’unité  $q^n_{(mSi)}$  via le couplage scalaire  $J^2_{Si-O-Al}$  et la séquence de Spin-counting pour les échantillons IV- $C_5A_{24,5}S_{60,5}LY$  (III), IV- $L_0Y_5C_{25}AS$  (I) et IV- $L_5Y_{20}C_5AS$  (II).

Une première observation de la Figure V. 17, nous permet de montrer que  $Al_{IV}$  est connecté à trois Si (correspondant à  $q^3_{(3Si)}$ ) pour l'échantillon IV- $C_5A_{24,5}S_{60,5}LY$  (III), trois Si ( $q^3_{(3Si)}$ ) pour l'échantillon IV- $L_0Y_5C_{25}AS$  (I) et uniquement deux Si ( $q^2_{(2Si)}$ ) pour l'échantillon IV- $L_5Y_{20}C_5AS$  (II).

Une observation tout à fait comparable est faite pour  $Al_V$ . Il s'avère connecté à deux Si pour l'échantillon IV- $C_5A_{24,5}S_{60,5}LY$  (III), un Si pour l'échantillon IV- $L_0Y_5C_{25}AS$  (I) et un Si pour l'échantillon IV- $L_5Y_{20}C_5AS$  (II). Même si il est évident que la polymérisation du réseau Al est différente en fonction des échantillons en accord avec le nombre de NBO/T, on peut cependant supposer que l'on minore légèrement le nombre de connexions Al-O-Si, comme on l'a déjà vu pour le verre d'anorthite dans le Chapitre III.

Malgré cette nette avancée dans la description du réseau aluminium, il subsiste quelques interrogations. On s'aperçoit notamment que les spectres 1Q, 2Q, 3Q et 4Q sont progressivement décalés vers la droite. Plusieurs hypothèses peuvent rendre compte de cette évolution. On peut envisager une diminution du  $T_2$  pour certains  $Al_{IV}$  avec un fort couplage quadripolaire, on peut évoquer l'existence, fort probable de liaisons Al-O-Al, aux vues des gammes de déplacements chimiques de l'aluminium [23], en contradiction avec le principe de Loewenstein [24]. Leur existence ne peut être ignorée et a été plusieurs fois démontrée pour des rapports  $R=Al/Si < 1$  [18]. Encore une fois, il apparaît indispensable de réaliser des expériences  $^{17}O$  3Q-MAS ou  $^{17}O/^{27}Al$  HMQC sur des échantillons enrichis en oxygène-17.

## Récapitulatif de la décomposition $^{29}\text{Si}$ et $^{27}\text{Al}$

### NBO/T = 0,2 - IV-C<sub>5</sub>A<sub>24,5</sub>S<sub>60,5</sub>LY (III)

$^{27}\text{Al}$	$\text{Al}_{\text{IV}} \approx 90,1 \%$	$\rightarrow q^3_{3\text{Si}} (64,2 \text{ ppm})$	$^{29}\text{Si}$	$Q^3_{(3\text{Al})} \approx 5,5\%$	$(-80,8 \text{ ppm})$	$Q^4(2\text{Al}) \approx 23,1\%$	$(-99,4 \text{ ppm})$
	$\text{Al}_{\text{V}} \approx 7,3 \%$	$\rightarrow 2 \text{ Si} (34,5 \text{ ppm})$		$Q^4_{(4\text{Al})} \approx 26,3\%$	$(-85,1 \text{ ppm})$	$Q^4(1\text{Al}) \approx 4,6\%$	$(-107,8 \text{ ppm})$
	$\text{Al}_{\text{VI}} \approx 2,4 \%$			$Q^4_{(3\text{Al})} \approx 40,4\%$	$(-91,5 \text{ ppm})$		

### NBO/T = 0,4 - IV-L<sub>0</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>25</sub>AS (I)

$^{27}\text{Al}$	$\text{Al}_{\text{IV}} \approx 92,2 \%$	$\rightarrow q^3_{3\text{Si}} (66,0 \text{ ppm})$	$^{29}\text{Si}$	$Q^3_{(2\text{Al})} \approx 36,9\%$	$(-80,9 \text{ ppm})$	$Q^4(2\text{Al}) \approx 4,2\%$	$(-98,8 \text{ ppm})$
	$\text{Al}_{\text{V}} \approx 7,5 \%$	$\rightarrow 1 \text{ Si} (36,6 \text{ ppm})$		$Q^4_{(4\text{Al})} \approx 39,1 \%$	$(-85,6 \text{ ppm})$		
	$\text{Al}_{\text{VI}} \approx 0,7 \%$			$Q^4_{(3\text{Al})} \approx 19,8 \%$	$(-91,0 \text{ ppm})$		

### NBO/T = 1,3 - IV-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>5</sub>AS (II)

$^{27}\text{Al}$	$\text{Al}_{\text{IV}} \approx 74,4 \%$	$\rightarrow q^2_{2\text{Si}} (68,5 \text{ ppm})$	$^{29}\text{Si}$	$Q^3_{(2\text{Al})} \approx 75,9 \%$	$(-80,5 \text{ ppm})$		
	$\text{Al}_{\text{V}} \approx 20,9 \%$	$\rightarrow 1 \text{ Si} (38 \text{ ppm})$		$Q^4_{(4\text{Al})} \approx 16,8 \%$	$(-85,1 \text{ ppm})$		
	$\text{Al}_{\text{VI}} \approx 4,7 \%$			$Q^4_{(3\text{Al})} \approx 7,3 \%$	$(-91,5 \text{ ppm})$		

En RMN  $^{29}\text{Si}$ , une augmentation du nombre de NBO/T se traduit indubitablement par une dépolymérisation du réseau, mais qui se veut bien inférieure à ce qui était prédit jusque là. Le décalage du déplacement chimique vers les hauts champs s'interprète alors surtout comme le remplacement de liaisons Si-O-Si par des liaisons Si-O-Al. En terme de décomposition, chaque espèce  $Q^n_{(m\text{Al})}$  est définie par un  $\delta_{\text{iso}}$  constant quelque soit la composition.

L'étude en RMN  $^{27}\text{Al}$ , montre que les NBO se répartissent également sur les entités aluminium quel qu'elles soient ( $\text{Al}_{\text{IV}}$  et  $\text{Al}_{\text{V}}$ ). On voit que l' $\text{Al}_{\text{V}}$  même si sa teneur augmente n'est pas uniquement signe de dépolymérisation puisqu'il est établi que la liaison Si-O- $\text{Al}_{\text{V}}$  est au moins du même degré de covalence que Si-O- $\text{Al}_{\text{IV}}$  et participerait donc au réseau avec une voir deux connexions de ce type (sûrement sous-estimé dû à la faiblesse de son  $T_2'$ ).

**Perspective : Identifier et quantifier les liaisons Al-O-Al**

## V.2.2 Etudes des séries non-enrichies

Au cours du chapitre II, nous sommes revenus sur les possibilités et les limitations de la spectroscopie RMN des noyaux  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ . Il s'en est dégagé une évidence : la nécessité d'enrichir nos échantillons pour utiliser de nouvelles méthodes de caractérisation RMN et avoir accès à des informations jusqu'ici inaccessibles. Les échantillons enrichis sont maintenant étudiés et ont apporté de multiples informations que l'on n'aurait pas pu obtenir en RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ : description quantitative des spectres  $^{29}\text{Si}$  en terme de  $Q^n_{(\text{mAl})}$ ,  $\text{Al}_V$  formateur de réseau, etc... autant d'informations que l'on va utiliser dans la suite de ce travail pour détailler chaque spectre d'échantillon non-enrichi et comprendre l'évolution structurale et macroscopique de ces derniers.

### V.2.2.7. Etude de la série I- $\text{L}_x\text{Y}_y\text{C}_z\text{AS}$

#### a. RMN $^{29}\text{Si}$ : Identification et Quantification des espèces $Q^n_{(\text{mAl})}$

Les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  des verres de la première série sont présentés sur les Figure V. 18 et 19. Quelque soit la composition, ils sont composés d'un massif unique large (~12 à 20 ppm à mi-hauteur, Tableau V. 11) ne présentant aucun épaulement, mais dont la position moyenne du centre de gravité semble évoluer avec la substitution de  $\text{CaO}$  par  $\text{Tr}_2\text{O}_3$  et le passage progressif d'un nombre de NBO par tétraèdre (T) de 0,4 à 0,9 puis 1,3.

Concernant la substitution  $\text{CaO}/\text{La}_2\text{O}_3$  Figure V. 18, l'augmentation du taux de  $\text{La}^{3+}$  dans le réseau tend à déplacer le signal vers des déplacements chimiques moins négatifs, passant de -85,2 ppm à -82,7 ppm. Cette modification s'accompagne également d'une diminution de la distribution des espèces  $\text{SiO}_4$ : la largeur des spectres passe de 13 ppm à 10 ppm. A ce stade cependant, rien ne peut laisser présager de l'évolution structurale présente : s'agit-il d'une dépolymérisation ou d'une réorganisation simple du verre en un nombre moins élevé d'unités différentes? Ou les deux ?

Une évolution similaire peut être observée dans le cas de la substitution  $\text{CaO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ , Figure V. 19 : les déplacements chimiques associés au centre de gravité et les largeurs des spectres  $^{29}\text{Si}$  diminuent avec l'augmentation de  $\text{Y}^{3+}$  dans le réseau. On notera cependant que l'évolution est plus marquée dans ce cas que dans celui du lanthane puisque la position du signal passe de -85,5 ppm à -82,4 ppm et leur largeur de 13,8 ppm à 10 ppm.

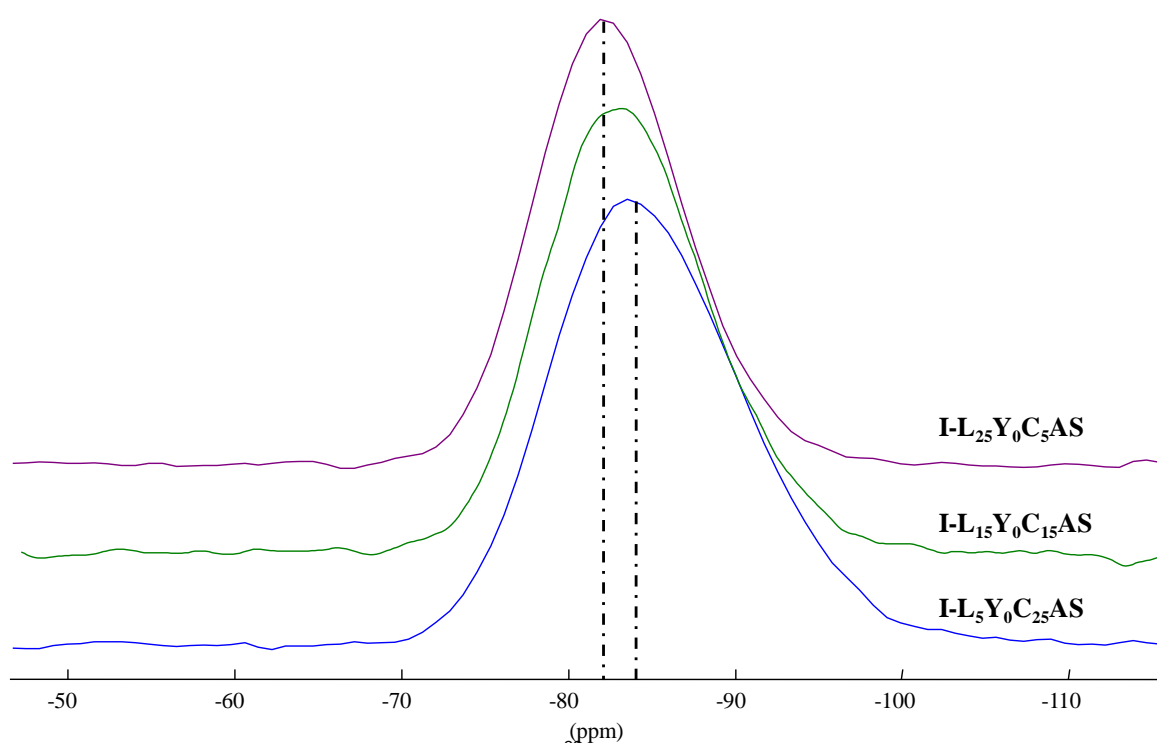


Figure V. 18. Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  des verres de la série I au Lanthane

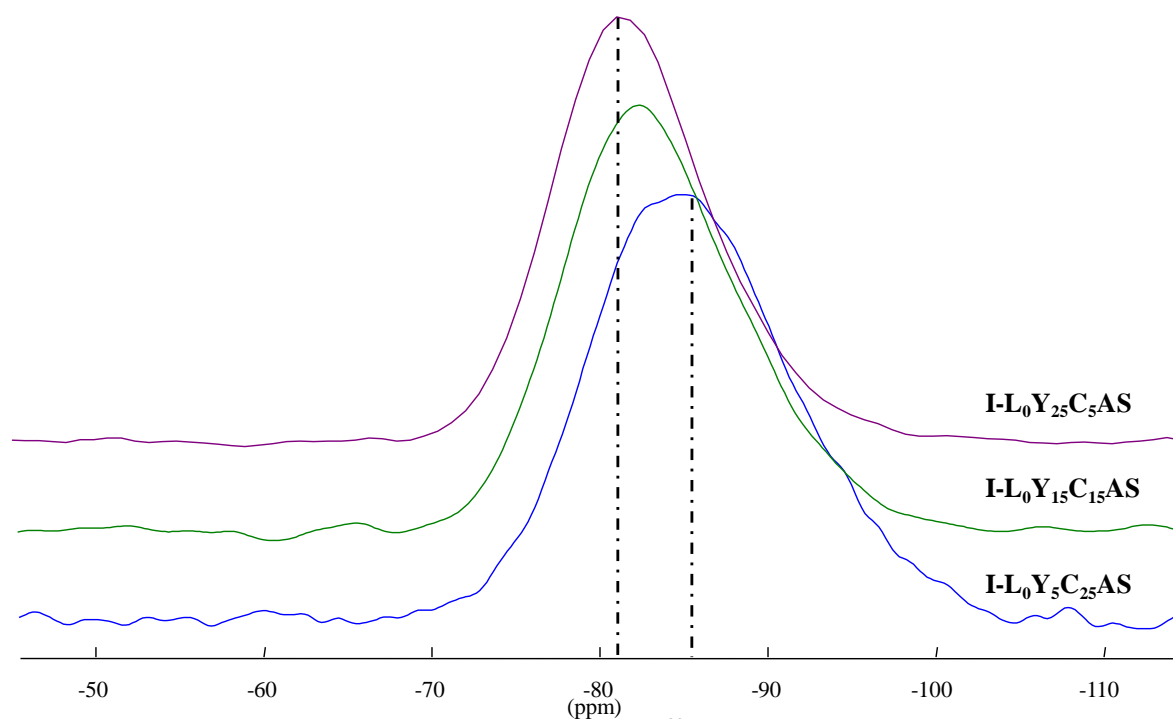


Figure V. 19. Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  série I à l'Yttrium

Les effets de l'yttrium ou du lanthane sur le réseau, même s'ils sont proches semblent tout de même dépendre de la nature de ces deux noyaux, dont la différence réside pour

l'essentiel dans leur taille et le nombre de charges qui les entourent. Qu'en est-il maintenant de la décomposition des spectres en terme d'unités  $Q^n$  ou  $Q^n_{(mAl)}$ ? Le seul moyen d'y répondre est alors d'utiliser les résultats obtenus sur les échantillons enrichis, notamment leur décomposition. D'après ces résultats, il est apparu que la décomposition des spectres RMN  $^{29}Si$  suivait un schéma identique quelque soit le NBO/T. Les spectres filtrés MQ dégagent effectivement des composantes dont le déplacement chimique et la distribution sont constants ( $\Delta \sim 10 \pm 0,5$  ppm) malgré des compositions différentes, quelque soient la composition et l'état de polymérisation du verre. Ainsi pour déconvoluer les spectres RMN  $^{29}Si$  des verres non-enrichis, de cette série mais aussi des suivantes, nous avons réutilisé ces mêmes composantes :

$$Q^3_{(2Al)} : \delta_{iso} = -80,5 \pm 0,5 \text{ ppm}; \Delta \sim 10 \pm 0,5 \text{ ppm}$$

$$Q^4_{(4Al)} : \delta_{iso} = -85,5 \pm 0,5 \text{ ppm}; \Delta \sim 10 \pm 0,5 \text{ ppm}$$

$$Q^4_{(3Al)} : \delta_{iso} = -91,5 \pm 0,5 \text{ ppm}; \Delta \sim 10 \pm 0,5 \text{ ppm}$$

$$Q^4_{(2Al)} : \delta_{iso} = -99,2 \pm 0,5 \text{ ppm}; \Delta \sim 10 \pm 0,5 \text{ ppm}$$

$$Q^4_{(1Al)} : \delta_{iso} = -108,0 \pm 0,5 \text{ ppm}; \Delta \sim 10 \pm 0,5 \text{ ppm}$$

Les résultats de ces déconvolutions sont alors donnés pour la série I dans le Tableau V. 11.

			$Q^3_{(2Al)}$		$Q^4_{(4Al)}$		$Q^4_{(3Al)}$		$Q^4_{(2Al)}$		$Q^4_{(1Al)}$	
	$\delta_{CG}$ (ppm)	$\Delta$ (ppm)	$\delta_{iso1}$ (ppm)	%	$\delta_{iso2}$ (ppm)	%	$\delta_{iso3}$ (ppm)	%	$\delta_{iso4}$ (ppm)	%	$\delta_{iso5}$ (ppm)	%
<b>I-L<sub>5</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>25</sub>AS</b>	-85,2	13,0	-81,0	34,5	-84,8	38,5	-90,2	24,2	-98,9	2,8		-
<b>I-L<sub>15</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>15</sub>AS</b>	-83,8	12,1	-81,3	48,9	-85,0	40,8	-91,0	10,3		-		-
<b>I-L<sub>25</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>5</sub>AS</b>	-82,7	10,1	-81,3	68,5	-85,6	30,4	-92,3	1,1		-		-
<b>I-L<sub>0</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>25</sub>AS</b>	-85,5	13,8	-80,9	33,2	-85,0	38,8	-90,2	22,9	-98,5	5,0		-
<b>I-L<sub>0</sub>Y<sub>15</sub>C<sub>15</sub>AS</b>	-83,4	12,3	-80,9	56,5	-85,5	32,0	-91,4	11,5		-		-
<b>I-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>C<sub>5</sub>AS</b>	-82,4	10,5	-80,8	75,9	-86,2	19,1	-91,6	5,0		-		-

Tableau V. 11. Déconvolution des spectres RMN  $^{29}Si$  et présentation des paramètres RMN  $^{29}Si$  de chaque composante.

Finalement, l'analyse du Tableau V. 11 montre que la substitution CaO/Tr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aboutit de manière générale à la disparition des unités de type  $Q^4_{(2Al)}$  à une distribution plus

homogène en terme d'espèce  $Q^n_{(mAl)}$  mais légèrement plus dépolymérisée avec l'apparition majoritaire d'unité  $Q^3_{(2Al)}$ , le tout suivant l'évolution du rapport NBO/T. On notera que l'on est cependant très éloigné d'une interprétation en termes de  $Q^2$  ou  $Q^1$  comme cela pouvait l'être auparavant.

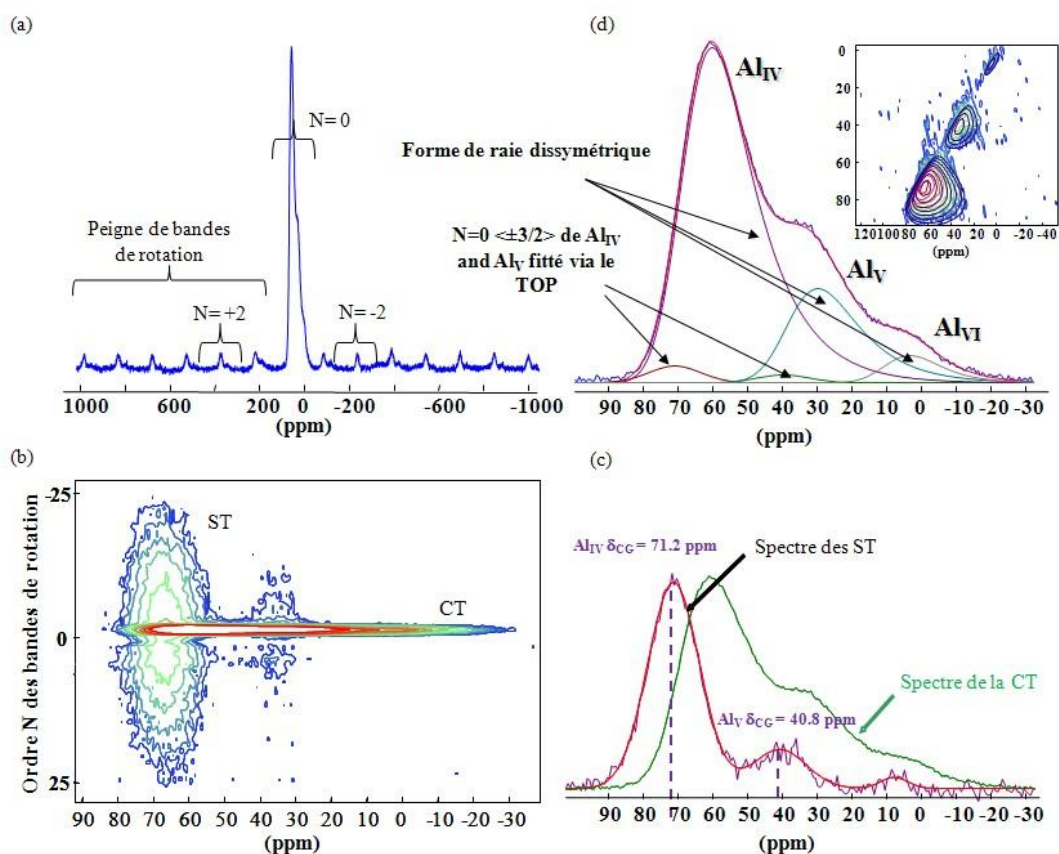
### **b. RMN $^{27}Al$ : Quantification des espèces $Al_{IV}$ , $Al_V$ et $Al_{VI}$**

Comme le montre la Figure V. 20. a., un spectre MAS  $^{27}Al$  typique comme celui du verre présenté, contient deux signatures : celle de la transition centrale et celle des transitions satellites, internes ( $\langle \pm 3/2, \pm 1/2 \rangle$  ST) que l'on retrouve sur le spectre comme un peigne de bandes de rotation, mais également externes ( $\langle \pm 5/2, \pm 3/2 \rangle$  ST) qui restent trop larges pour être observées [25]. L'expression de ces transitions comme on l'a vu dans le chapitre trois est conditionnée par le déplacement chimique et la distribution de déplacement chimique de chacune des espèces, mais également par l'élargissement et la distribution au second ordre quadripolaire, et donne une meilleure résolution pour les transitions satellites internes des spectres  $^{27}Al$  ou de noyaux de spin 5/2 en générale [26].

Grace à cette propriété, nous avons pu utiliser la méthode de traitement TOP (Two-dimensional One Pulse) [27] pour reconstruire une représentation 2D des bandes de rotation du spectres MAS, Figure V. 20.b. et c., pour retrouver les paramètres RMN des transitions satellites 3/2-ST, indispensable pour une quantification précise des spectres MAS qui contiennent sous l'enveloppe de leur CT, les bandes de rotation d'ordre  $N=0$  non négligeables, Figure V. 20.d.

L'utilisation des spectres RMN  $^{27}Al$  MQ-MAS [28-30] permet alors de confirmer la présence des trois contributions de l'aluminium  $Al_{IV}$ ,  $Al_V$  et  $Al_{VI}$ .

Finalement, l'affinement des spectres MQ-MAS et MAS  $^{27}Al$  à l'aide du modèle de Czjzek [31-34] dans le logiciel de traitement Dmfit [13] (distribution du déplacement chimique isotrope et du couplage quadripolaire) permet d'atteindre des incertitudes convenables sur les valeurs de constantes de couplage quadripolaire ( $C_Q \pm 0.2$  MHz), de déplacement chimique isotrope ( $\delta_{iso} \pm 1$  ppm) et de distribution de déplacement chimique ( $\Delta_{iso} \pm 2$  ppm). On a alors une description quantitative des spectres RMN  $^{27}Al$ .


 Figure V. 20. Décomposition et quantification des spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  via le TOP et le MQMAS

Les spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de cette première série, sont représentés sur les Figure V. 21 pour la substitution  $\text{CaO}/\text{Y}_2\text{O}_3$  et Figure V. 22 pour la substitution  $\text{CaO}/\text{La}_2\text{O}_3$ . Leurs paramètres RMN sont donnés dans le Tableau V. 12.

Tous ces spectres obtenus à haut champ présentent trois épaulements : un pour l'aluminium en coordinence quatre, un pour l'aluminium en coordinence cinq et un dernier pour l'aluminium en coordinence six. Quelque soit la substitution, les épaulements des  $\text{AlO}_5$  et  $\text{AlO}_6$  sont assez marqués, notamment plus, que dans les études afférant à ce sujet [6,21, 35] ou concernant les aluminosilicates dans leur généralité [14]. Ces épaulements sont de plus en plus marqués avec la teneur en  $\text{Tr}_2\text{O}_3$ . La quantité des espèces  $\text{Al}_{\text{V}}$  et  $\text{Al}_{\text{VI}}$  est donc de plus en plus importante quand les taux d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  ou  $\text{La}_2\text{O}_3$  augmentent. Pour la substitution  $\text{CaO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ , le taux d' $\text{Al}_{\text{IV}}$  diminue de 93,4 à  $74,0 \pm 2 \%$ , alors que le taux d' $\text{Al}_{\text{V}}$  augmente de 6,3 à  $21,3 \pm 2 \%$ . Le taux d' $\text{Al}_{\text{VI}}$  augmente mais son évolution est beaucoup moins marquée que les deux précédentes, de l'ordre de l'incertitude sur la quantification.



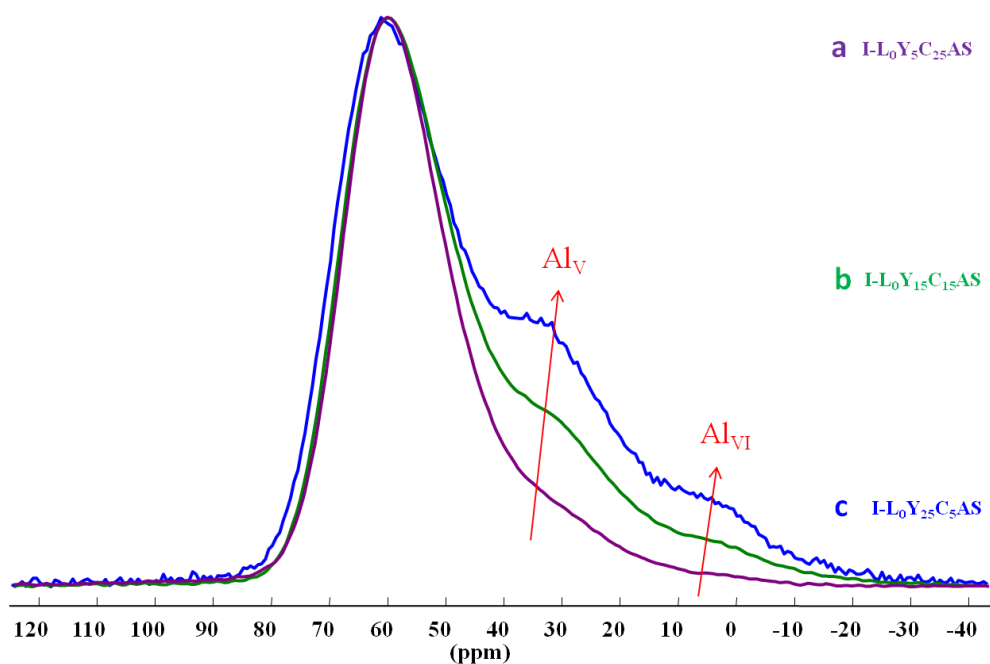


Figure V. 21. Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  des échantillons I-L<sub>0</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>25</sub>AS, I-L<sub>0</sub>Y<sub>15</sub>C<sub>15</sub>AS, I-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>C<sub>5</sub>AS, avec les épaulements marquant la présence des contributions en Al<sub>IV</sub>, Al<sub>V</sub> et Al<sub>VI</sub>.

Pour la substitution CaO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le taux d'Al<sub>IV</sub> diminue également. Elle décroît de 92,2 à 85,6 ± 2 %. Le taux d'Al<sub>V</sub> augmente de 7,5 à 11,9 ± 2 %. Le phénomène est donc beaucoup moins marqué que dans le cas de l'yttrium.

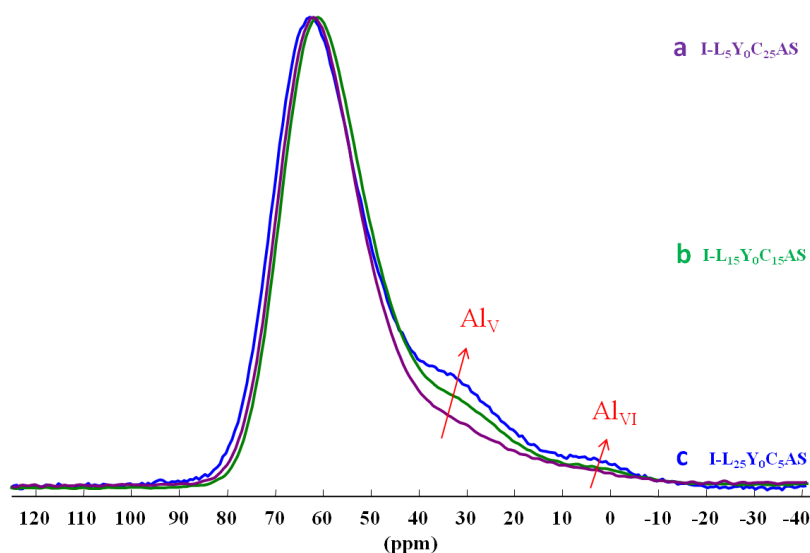


Figure V. 22. Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  des échantillons I-L<sub>5</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>25</sub>AS, I-L<sub>15</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>15</sub>AS, I-L<sub>25</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>5</sub>AS, avec les épaulements marquant la présence des contributions en Al<sub>IV</sub>, Al<sub>V</sub> et Al<sub>VI</sub>.

Glass	Paramètres <sup>27</sup> Al MAS NMR											
	% of Al			Al <sub>IV</sub>			Al <sub>V</sub>			Al <sub>VI</sub>		
	Al <sub>IV</sub>	Al <sub>V</sub>	Al <sub>VI</sub>	$\delta_{iso}$	C <sub>Q</sub>	$\Delta_{iso}$	$\delta_{iso}$	C <sub>Q</sub>	$\Delta_{iso}$	$\delta_{iso}$	C <sub>Q</sub>	$\Delta_{iso}$
<b>I-L<sub>5</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>25</sub>AS</b>	92,2	7,5	-	68,5	6560	13,2	35,0	7260	15,0	-	-	-
<b>I-L<sub>15</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>15</sub>AS</b>	91,1	7,8	1,1	68,8	7267	13,0	36,0	7645	13,5	7,6	5505	11,0
<b>I-L<sub>25</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>5</sub>AS</b>	85,6	11,9	2,5	70,0	7210	14,0	37,8	7207	15,5	9,9	6052	13,5
<b>I-L<sub>0</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>25</sub>AS</b>	93,4	6,3	0,3	67,0	6810	14,0	36,5	6820	13,5	4,2	3352	8,0
<b>I-L<sub>0</sub>Y<sub>15</sub>C<sub>15</sub>AS</b>	84,4	13,6	2,0	67,8	7637	13,6	37,3	7765	13,5	7,7	5502	11,0
<b>I-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>C<sub>5</sub>AS</b>	74,0	21,3	4,7	69,0	7760	15,0	38,8	7655	15,5	9,8	6288	14,0

Tableau V. 12. Paramètres RMN MAS <sup>27</sup>Al  $\delta_{iso}$  (ppm), C<sub>Q</sub> (kHz),  $\Delta_{iso}$  (ppm) et quantification des espèces Al<sub>IV</sub>, Al<sub>V</sub> et Al<sub>VI</sub> de la série I

Les paramètres RMN varient peu. Les constantes quadripolaires C<sub>Q</sub>(Al<sub>IV</sub>), C<sub>Q</sub>(Al<sub>V</sub>) augmentent légèrement avec l'ajout de Tr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Plus marquée pour les Al<sub>IV</sub>, cette augmentation traduit avant tout un changement de symétrie, signifiant une modification de compensateur de charge. Moins marquée pour les Al<sub>V</sub>, leur évolution en C<sub>Q</sub> laisse supposer que leur environnement n'est pas ou peu modifié. Les valeurs des C<sub>Q</sub>(Al<sub>IV</sub>) et des C<sub>Q</sub>(Al<sub>V</sub>) étant proches, on peut cependant penser que l'environnement de ces deux unités est sûrement similaire, constitué selon le cas des mêmes espèces (Ca<sup>2+</sup> ou Tr<sup>3+</sup>). Cependant, les  $\delta_{iso}$  des trois environnements (Al<sub>IV</sub>, Al<sub>V</sub>, Al<sub>VI</sub>) varient. Ils augmentent légèrement avec l'ajout d'yttrium. En se référant aux échantillons enrichis, ces modifications, aussi faibles soient elles, traduisent à priori une variation de la polymérisation voire de la géométrie des entités aluminium.

#### V.2.2.8. Etude de la série II- L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>0/5</sub>AS

##### a. RMN <sup>29</sup>Si : Identification et Quantification des espèces Q<sup>n</sup>(<sub>mAl</sub>)

Comme pour la série I, tous les spectres MAS <sup>29</sup>Si de la série II-L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>0/5</sub>AS présentent ici un signal de résonance large, mal résolu et asymétrique. Comme précédemment, avant toute déconvolution, ces spectres se caractérisent en premier lieu par leur largeur et par la position de leur centre de gravité (position moyenne des déplacements chimiques). Ces deux grandeurs sont donc les premiers indicateurs visibles et comparables traduisant l'évolution possible du système vitreux sous l'effet de la composition.

L'observation globale des neuf échantillons de cette série, Figure V. 23.a, montre avant tout que ces deux grandeurs sont constantes, aussi bien pour les échantillons avec

calcium (II-L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>5</sub>AS) que pour les échantillons sans calcium (II-L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>0</sub>AS). Pour les premiers (II-L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>5</sub>AS), soit sept des neuf compositions de cette série, la position du centre de gravité et la largeur des spectres sont effectivement constantes, quelque soit la composition. Leur position est localisée aux alentours de -82 ppm et leur largeur proche de 10 ppm. Pour les deux échantillons sans calcium (II-L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>0</sub>AS), il en va de même. Leur position se situe aux environs de -89 ppm et leur largeur à mi-hauteur est identique dans les deux cas ~16 ppm (Tableau V. 13). La substitution La/Y n'implique donc que très peu de variation sur le réseau de silicium.

On notera cependant que les échantillons (II-L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>5</sub>AS) présentent une distribution légèrement inférieure à leurs homologues sans calcium (II-L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>0</sub>AS) dont le signal à mi-hauteur est plus large. On remarquera également que ces derniers sont décalés vers les hauts champs, soit une gamme de déplacement chimique significative de la présence d'un plus grand nombre de Si-O-Si.

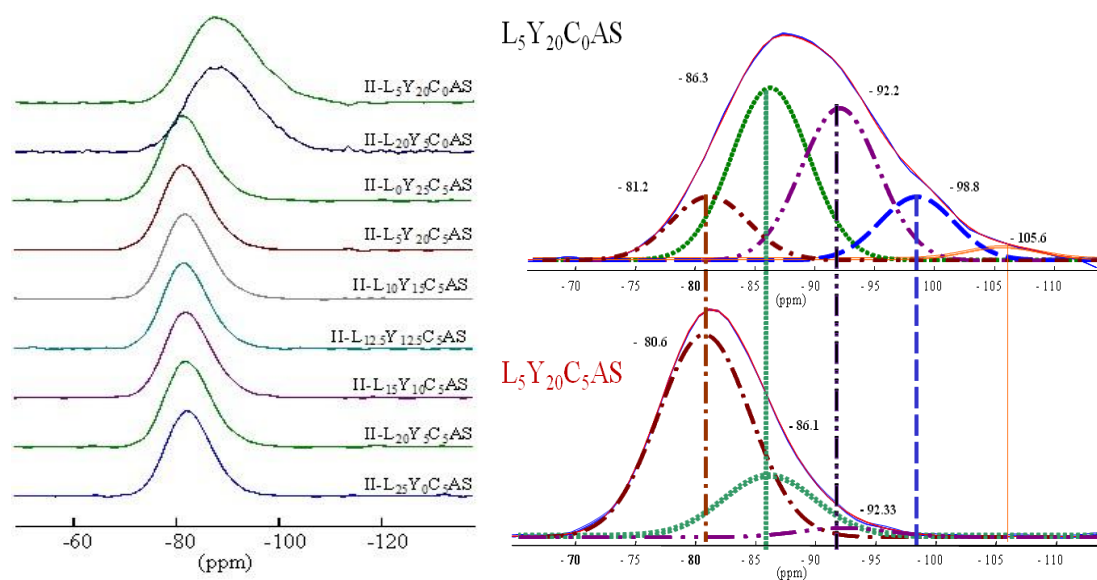


Figure V. 23. Spectres RMN MAS <sup>29</sup>Si série II et déconvolution

Une interprétation plus détaillée peut être obtenue, si nous modélisons les spectres MAS <sup>29</sup>Si avec un ensemble de Gaussiennes, selon la même démarche utilisée dans la série I (Tableau V. 13 & Figure V. 23). Les échantillons avec calcium, les moins larges, ne présentent que trois contributions : deux résonances principales (Q<sup>3</sup><sub>(2Al)</sub> et Q<sup>4</sup><sub>(4Al)</sub>) de même largeur (~8,5 ± 0.5 ppm) indispensables pour rendre compte de la forme de raie dissymétrique des spectres et une troisième composante Q<sup>4</sup><sub>(3Al)</sub> minoritaire (<5%) également nécessaire si

l'on veut rendre compte de la partie droite du spectre. L'acquisition de l'écho complet nous préservant des problèmes de ligne de base, elle ne doit pas être négligée.

			$Q^3_{(2Al)}$		$Q^4_{(4Al)}$		$Q^4_{(3Al)}$		$Q^4_{(2Al)}$		$Q^4_{(1Al)}$	
	$\delta_{CG}$ (ppm)	$\Delta$ (ppm)	$\delta_{iso1}$ (ppm)	%	$\delta_{iso2}$ (ppm)	%	$\delta_{iso3}$ (ppm)	%	$\delta_{iso4}$ (ppm)	%	$\delta_{iso5}$ (ppm)	%
<b>II-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>C<sub>5</sub>AS</b>	-82,4	10,5	-80,8	75,9	-86,2	19,1	-91,6	5,0				
<b>II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>Ca<sub>5</sub>AS</b>	-82,3	10,6	-80,6	74,1	-86,1	20,4	-92,3	5,5				
<b>II-L<sub>10</sub>Y<sub>15</sub>Ca<sub>5</sub>AS</b>	-82,6	10,3	-80,9	72,2	-86,0	24,1	-93,0	3,7				
<b>II-L<sub>12,5</sub>Y<sub>12,5</sub>Ca<sub>5</sub>AS</b>	-81,5	10,2	-80,2	78,7	-85,6	19,0	-92,6	2,3				
<b>II-L<sub>15</sub>Y<sub>10</sub>Ca<sub>5</sub>AS</b>	-82,7	10,3	-81,1	70,8	-85,5	24,8	-91,8	4,9				
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>5</sub>AS</b>	-82,7	10,3	-81,1	68,3	-85,2	27,2	-92,0	4,5				
<b>II-L<sub>25</sub>Y<sub>0</sub>Ca<sub>5</sub>AS</b>	-82,7	10,1	-81,3	68,5	-85,6	30,4	-92,3	1,1				
<b>II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>Ca<sub>0</sub>AS</b>	-89,6	15,8	-81,2	13,88	-86,3	37,41	-92,1	32,98	-98,55	13,10	-105,6	2,62
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>0</sub>AS</b>	-89,6	16,1	-81,1	13,96	-86,3	37,47	-92,2	33,45	-98,8	12,95	-105,7	2,17

Tableau V. 13. Paramètres RMN MAS  $^{29}Si$  et quantification des espèces  $Q^n_{(mAl)}$  de la série II

Les échantillons sans calcium se décomposent quant à eux avec cinq contributions ( $Q^3_{(3Al)}$ ,  $Q^4_{(4Al)}$ ,  $Q^4_{(3Al)}$ ,  $Q^4_{(2Al)}$ ,  $Q^4_{(1Al)}$ ), toutes de même largeur ( $\sim 8 \pm 0.5$  ppm) et référencées en fonction de leur déplacement chimique.

La décomposition des spectres des échantillons II- L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>5</sub>AS, montre que la substitution du Lanthane par l'yttrium n'a que très peu d'effet sur le réseau de tétraèdres et aucun effet sur les paramètres RMN ( $\delta_{CG}$ ,  $\delta_{iso}$ ,  $\Delta$ ). On note tout de même une légère augmentation ( $10 \pm 2\%$ ) des unités  $Q^3_{(2Al)}$  et une diminution du même ordre des unités  $Q^4_{(4Al)}$  dans le réseau, mais sans aucune modification des unités présentes. Le maximum d'unité  $Q^3_{(2Al)}$  n'est cependant pas obtenu pour le taux d'yttrium le plus élevé. Il est obtenu pour un rapport La/Y=1 (II- L<sub>12,5</sub>Y<sub>12,5</sub>Ca<sub>5</sub>AS). Pour les échantillons de la série II- L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>0</sub>AS, la substitution La/Y n'a absolument aucune influence: les paramètres RMN sont identiques et les unités présentes sont les mêmes et distribuées dans les mêmes proportions, quelle que soit la composition. Il subsiste tout de même une interrogation sur les échantillons sans calcium,

dont le spectre très large, malgré un rapport NBO/T élevé (~1,1), ce qui va à l'encontre des résultats de la série I.

### b. RMN $^{27}\text{Al}$ : Quantification des espèces $\text{Al}_{\text{IV}}$ , $\text{Al}_{\text{V}}$ et $\text{Al}_{\text{VI}}$

Prenant en compte la précision de nos mesures et la précision de notre modélisation, nous pouvons admettre que les paramètres RMN  $^{27}\text{Al}$  sont également constants pour chaque site ( $\text{Al}_{\text{IV}}$ ,  $\text{Al}_{\text{V}}$  et  $\text{Al}_{\text{VI}}$ ) et donc complètement indifférents à la substitution La/Y, mais sensibles au type de l'échantillon observé II-  $\text{L}_x\text{Y}_y\text{C}_5\text{AS}$  ou II-  $\text{L}_x\text{Y}_y\text{C}_0\text{AS}$ . Le déplacement chimique et la distribution sont respectivement de ~69.5 ppm et ~14.6 ppm pour le site  $\text{AlO}_4$ , ~37.5 ppm et ~15 ppm pour le site  $\text{AlO}_5$ , et ~9 ppm et ~14 ppm pour le site  $\text{AlO}_6$  sites dans les verres avec calcium II-  $\text{L}_x\text{Y}_y\text{C}_5\text{AS}$ . Dans les verres sans calcium II-  $\text{L}_x\text{Y}_y\text{C}_0\text{AS}$ , les déplacements chimiques des trois environnements sont légèrement déplacés de ~3.5 ppm, ~2 ppm et ~3 ppm. Les valeurs de la constante de couplage quadripolaire  $C_Q$ , valent  $7,5 \pm 0,5$  MHz pour  $\text{Al}_{\text{IV}}$ ,  $\text{Al}_{\text{V}}$  et  $6,5 \pm 0,5$  MHz pour  $\text{Al}_{\text{VI}}$ . Ce comportement est absolument similaire à celui observé sur les résultats RMN  $^{29}\text{Si}$ .

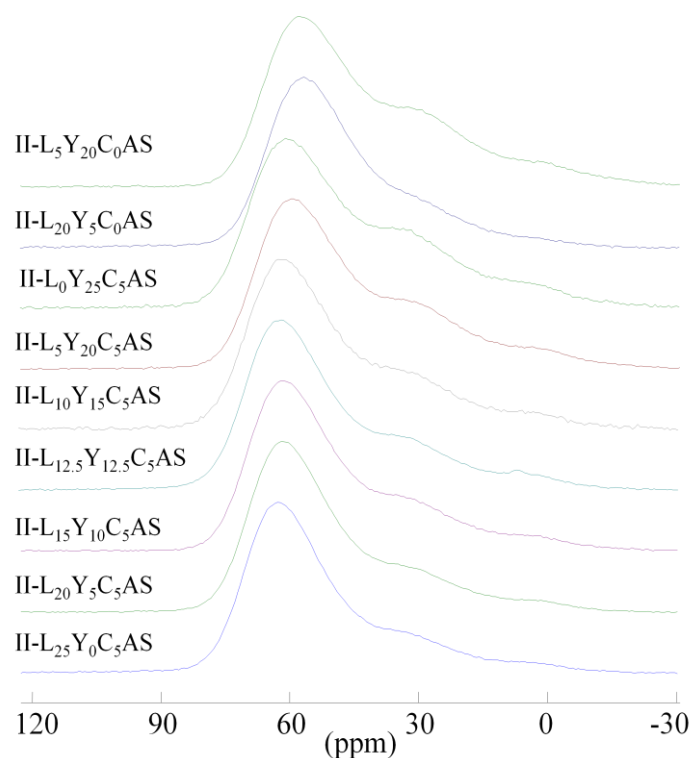


Figure V. 24. Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  des échantillons de la série II

Néanmoins, la répartition des environnements  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{AlO}_5$  et  $\text{AlO}_6$ , présente de fortes variations en fonction de la composition, de la substitution La/Y et donc des échantillons de cette série. Ainsi, la proportion d'aluminium tétracoordonné ( $\text{AlO}_4$ ) diminue avec

l'introduction d'yttrium dans le réseau : de 85.6 à 74% pour les verres II-  $L_xY_yC_5AS$  et de 89.6 à 74.2% pour les verres II-  $L_xY_yC_0AS$ . A l'inverse les taux d' $AlO_5$  et  $AlO_6$  augmentent. Cependant, l'augmentation d' $AlO_6$  évolue de manière limitée et reste faible devant l'augmentation des unités penta-coordonnées (le rapport  $AlO_5/AlO_6$  est de  $\sim 4.5$ ).

Verres	Paramètres <sup>27</sup> Al MAS NMR											
	% of Al			Al <sub>IV</sub>			Al <sub>V</sub>			Al <sub>VI</sub>		
	Al <sub>IV</sub>	Al <sub>V</sub>	Al <sub>VI</sub>	$\delta_{iso}$	$C_Q$	$\Delta_{iso}$	$\delta_{iso}$	$C_Q$	$\Delta_{iso}$	$\delta_{iso}$	$C_Q$	$\Delta_{iso}$
II- $L_0Y_{25}C_5AS$	74.0	21.3	4.7	69.0	7760	15.0	38.8	7655	15.5	9.8	6288	14.0
II- $L_5Y_{20}Ca_5AS$	75.8	19.7	4.5	67.6	7600	14.8	37.0	7482	15.8	8.8	6917	13.0
II- $L_{10}Y_{15}Ca_5AS$	79.0	17.1	3.9	69.4	7478	15.2	38.4	7455	16.0	9.0	6235	13.7
II- $L_{12.5}Y_{12.5}Ca_5AS$	79.5	16.7	3.8	69.9	7338	14.7	39.0	7539	15.4	9.8	6220	14.0
II- $L_{15}Y_{10}Ca_5AS$	80.1	16.4	3.5	68.9	7320	14.6	38.0	7529	15.0	9.0	6374	13.5
II- $L_{20}Y_5Ca_5AS$	83.3	13.8	2.9	69.0	7220	14.5	37.3	7257	14.5	9.0	6182	13.7
II- $L_{25}Y_0Ca_5AS$	85.6	11.9	2.5	70.0	7210	14.0	37.8	7207	15.5	9.9	6052	13.5
II- $L_5Y_{20}Ca_0AS$	74.2	21.0	4.8	65.6	7780	14.8	36.1	7883	15.5	6.3	6761	16.0
II- $L_{20}Y_5Ca_0AS$	89.6	9.2	1.2	65.0	7750	14.3	35.0	7475	12.0	6.0	4470	14.2

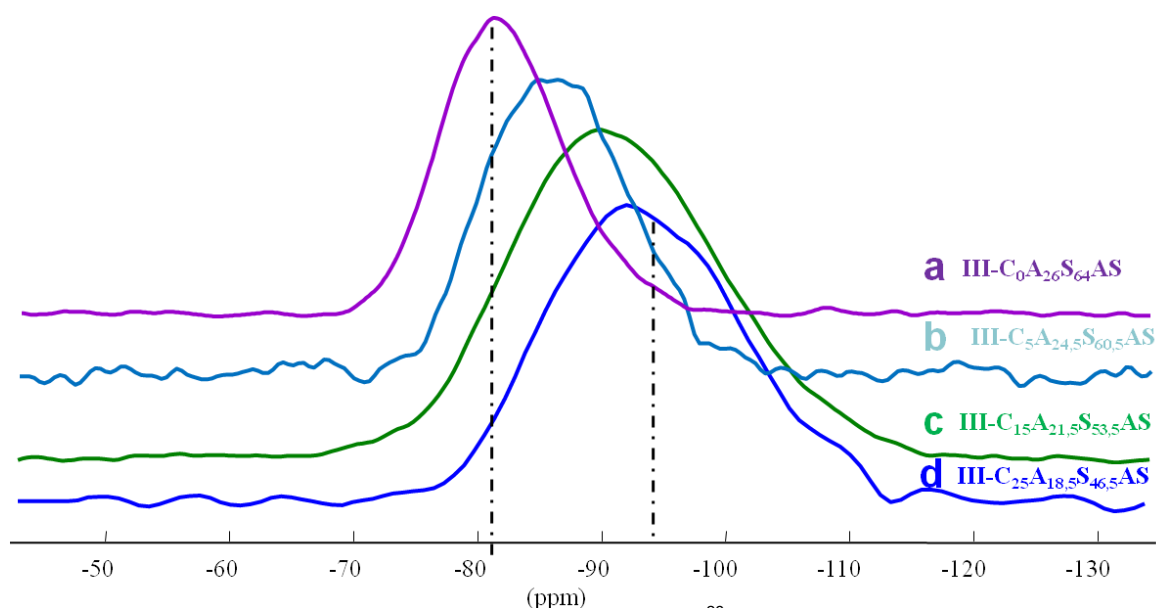
Tableau V. 14. Paramètres RMN MAS <sup>27</sup>Al  $\delta_{iso}$  (ppm),  $C_Q$  (kHz),  $\Delta_{iso}$  (ppm) et quantification des espèces Al<sub>IV</sub>, Al<sub>V</sub> et Al<sub>VI</sub> de la série II

### V.2.2.9. Etude de la série III- $Ca_xA_yS_zLaY$

#### a. RMN <sup>29</sup>Si : Identification et Quantification des espèces $Q^n_{(mAl)}$

Les spectres MAS <sup>29</sup>Si de cette dernière série III-  $C_xA_yS_zLY$  présentent de fortes modifications. Leur largeur et la position de leur centre de gravité évoluent fortement.

Comme on le voit sur la Figure V. 25, leur position localisée aux alentours de -94 ppm pour les plus polymérisés passe à -82 ppm au fur et à mesure que le rapport NBO/T augmente (de 0,1 à 0,9). Quant à leur largeur <sup>27</sup> à mi-hauteur, elle évolue également en suivant la logique établie dans la série I. Plus le rapport NBO/T augmente et plus la largeur des spectres diminue. Comme dans la série I, l'analyse quantitative, présentée Tableau V. 15, montre la disparition des unités  $Q^4_{(1Al)}$ ,  $Q^4_{(2Al)}$ , au profit d'unités  $Q^4_{(4Al)}$ , dans un premier temps, puis au profit d'unités  $Q^3_{(2Al)}$  ou  $Q^3_{(3Al)}$  dans un second temps. Leurs taux augmentent au fur et à mesure que le rapport NBO/T augmente (de 0,1 à 0,9).


 Figure V. 25. Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  série III

			$Q^3_{(2Al)}$ ou $Q^3_{(3Al)}$		$Q^4_{(4Al)}$		$Q^4_{(3Al)}$		$Q^4_{(2Al)}$		$Q^4_{(1Al)}$	
	$\delta_{CG}$ (ppm)	$\Delta$ (ppm)	$\delta_{iso1}$ (ppm)	%	$\delta_{iso2}$ (ppm)	%	$\delta_{iso3}$ (ppm)	%	$\delta_{iso4}$ (ppm)	%	$\delta_{iso5}$ (ppm)	%
III-C <sub>0</sub> A <sub>26</sub> S <sub>64</sub> LY	-93,7	18,6	-80,9	1,8	-86,4	23,9	-92,5	39,3	-99,9	31,9	-109	3,1
III-C <sub>5</sub> A <sub>24,5</sub> S <sub>60,5</sub> LY	-91,0	19,2	-80,7	3,2	-85,5	37,8	-92,4	40,1	-99,5	16,4	-106,5	2,5
III-C <sub>15</sub> A <sub>21,5</sub> S <sub>53,5</sub> LY	-86,5	14,1	-81,1	23,6	-85,5	49,5	-92,8	22,6	-99,2	4,3		
III-C <sub>25</sub> A <sub>18,5</sub> S <sub>46,5</sub> LY	-82,3	11,8	-80,2	62,8	-85,3	33,4	-92,0	3,8				

 Tableau V. 15. Paramètres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  et quantification des espèces  $Q^n_{(mAl)}$  de la série III

### b. RMN $^{27}\text{Al}$ : Quantification des espèces $Al_{IV}$ , $Al_V$ et $Al_{VI}$

Contrairement aux spectres de la série II et en moindre mesure, comparativement à ceux de la série I, les spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de cette troisième série, présentent de fortes modifications comme on le voit sur la Figure V. 26. Comme dans les deux autres séries, les épaulements caractéristiques des aluminiums en coordination quatre, cinq ou six sont présents. La variation des spectres est cependant plus accentuée. Il apparaît en effet que les espèces  $Al_V$  et  $Al_{VI}$  croissent avec la disparition du calcium dans le réseau et l'augmentation combinée de  $\text{SiO}_2$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Comme on le voit dans le Tableau V. 16, le taux d' $Al_{IV}$  diminue de 94,0 à  $85,0 \pm 2 \%$ , le taux d' $Al_V$  augmente de 5,5 à  $13,7 \pm 2 \%$  et le taux d' $Al_{VI}$  augmente de 0,5 à

$1,3 \pm 2 \%$  avec la diminution de calcium. Comme dans les composés au sodium [7], l'aluminium se montre à nouveau sensible à la nature des cations modificateurs qui l'environnent. Ainsi le calcium, comme le sodium dans des études antérieures, favorise la formation des entités tétraédriques au détriment des deux autres.

Les paramètres RMN le confirment. Ils varient également fortement. Les hausses d' $Al_V$  et d' $Al_{VI}$  s'accompagnent tout d'abord d'une augmentation des constantes quadripolaires  $C_Q(Al_{IV})$ ,  $C_Q(Al_V)$  et  $C_Q(Al_{VI})$ . Elles mettent en exergue de véritables modifications du proche environnement des espèces  $Al_{IV}$ ,  $Al_V$ ,  $Al_{VI}$  via une modification de la nature moyenne de leurs plus proches voisins. Le déplacement chimique d' $Al_{IV}$  diminue également fortement avec la disparition du calcium et la hausse des taux de  $SiO_2$  et d' $Al_2O_3$ . Il varie de 68,8 à 62,9 ppm en corrélation avec le rapport NBO/T et la polymérisation du réseau. Alors que les charges compensatrices diminuent, le taux d' $Al_V$  augmente, en lien direct avec l'augmentation du rapport Al/Si et celle du taux d' $Al_2O_3$ .

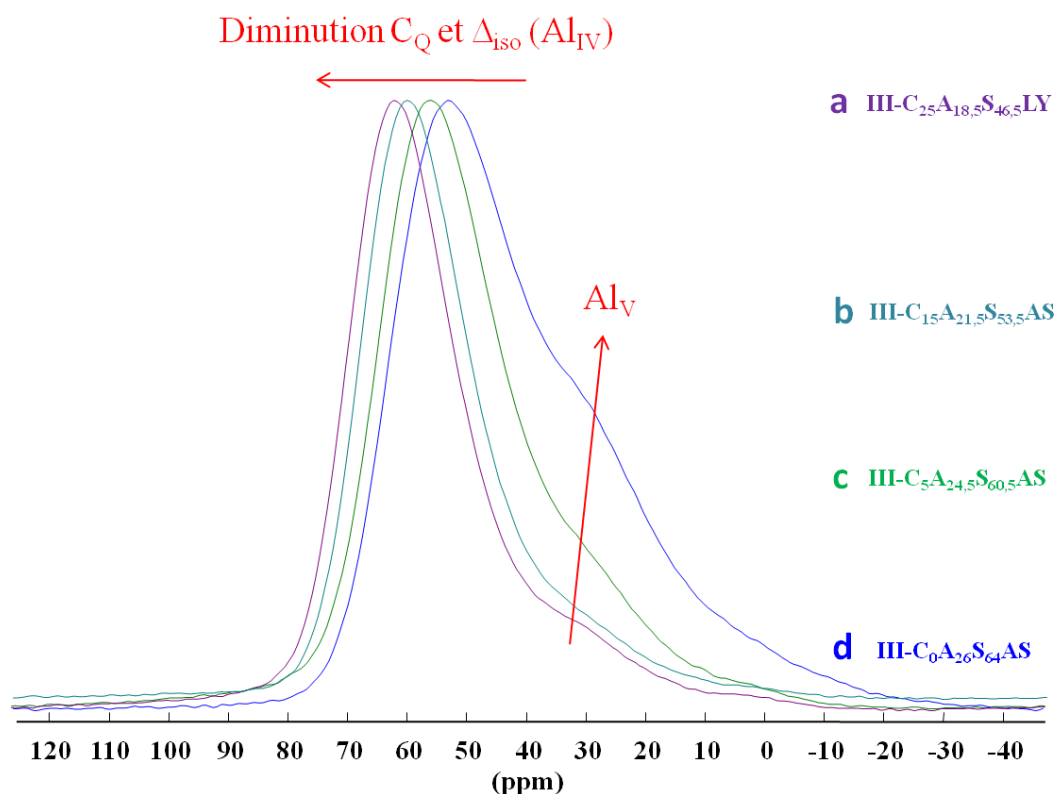


Figure V. 26. Spectres RMN MAS  $^{27}Al$  des échantillons de la série III.



Glass	Paramètres <sup>27</sup> Al MAS NMR											
	% of Al			Al <sub>IV</sub>			Al <sub>V</sub>			Al <sub>VI</sub>		
	Al <sub>IV</sub>	Al <sub>V</sub>	Al <sub>VI</sub>	$\delta_{iso}$	C <sub>Q</sub>	$\Delta_{iso}$	$\delta_{iso}$	C <sub>Q</sub>	$\Delta_{iso}$	$\delta_{iso}$	C <sub>Q</sub>	$\Delta_{iso}$
III-C <sub>0</sub> A <sub>26</sub> S <sub>64</sub> LY	85,0	13,7	1,3	62,9	8621	15,5	35,5	7929	14,5	5,1	5690	12,6
III-C <sub>5</sub> A <sub>24,5</sub> S <sub>60,5</sub> LY	91,5	7,9	0,6	64,4	7540	14,5	35,5	7137	13,8	5,5	5340	10
III-C <sub>15</sub> A <sub>21,5</sub> S <sub>53,5</sub> LY	93,5	6,0	0,5	67,2	7010	13,5	35,4	6854	13,6	5,3	4810	8,5
III-C <sub>25</sub> A <sub>18,5</sub> S <sub>46,5</sub> LY	94,0	5,5	0,5	68,8	6772	12,5	35,9	6445	12,0	5,1	4093	7,5

Tableau V. 16. Paramètres RMN MAS <sup>27</sup>Al  $\delta_{iso}$  (ppm), C<sub>Q</sub> (kHz),  $\Delta_{iso}$  (ppm) et quantification des espèces Al<sub>IV</sub>, Al<sub>V</sub> et Al<sub>VI</sub> de a série III.

## Bilan

### (1) Série I : substitution $\text{Tr}_2\text{O}_3/\text{CaO}$

$^{27}\text{Al}$ $\text{Al}_{\text{IV}}$ ↓ de 92,6 à 85,6 % (La)	$^{29}\text{Si}$ $\text{Q}^3_{(2\text{Al})}$ ↑ de 34,5 à 68,5 % (La) et 33,2 à 75,9 % (Y)
$\text{Al}_{\text{V}}$ ↑ de 7,5 à 11,9 % (La)	$\text{Q}^4_{(4\text{Al})}$ ↓ de 38,5 à 30,4 % (La) et 38,8 à 19,1 % (Y)
$\text{Al}_{\text{VI}}$ ↑ de 0 à 2,1 % (La)	$\text{Q}^4_{(3\text{Al})}$ ↓ de 24,2 à 1,1 % (La) et 22,9 à 5,0 % (Y)
$\text{Al}_{\text{IV}}$ ↓ de 93,4 à 74,0 % (Y)	$\text{Q}^4_{(2\text{Al})}$ ↓ de 2,8 à 0 % (La) et 5 à 0 % (Y)
$\text{Al}_{\text{V}}$ ↑ de 6,3 à 21,3% (Y)	$\text{Q}^4_{(1\text{Al})}$ 0 %
$\text{Al}_{\text{VI}}$ ↑ de 0,3 à 4,7 % (Y)	

Dépolymérisation du réseau silicium avec l'ajout de  $\text{Tr}_2\text{O}_3$  et augmentation de  $\text{Al}_{\text{V}}$  en accord avec l'augmentation du nombre théorique de NBO. Faible variation des paramètres RMN  $^{27}\text{Al}$ .

### (2) Série II : substitution $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$

$^{27}\text{Al}$ $\text{Al}_{\text{IV}}$ ↓ de ~ 85,6 % à 74,0 %	$^{29}\text{Si}$ $\text{Q}^3_{(2\text{Al})}$ ↑ de 68,5 à 75,9 % et 13% (éch. sans Ca)
$\text{Al}_{\text{V}}$ ↑ de ~ 11,9 % à 21,3%	$\text{Q}^4_{(4\text{Al})}$ ↓ de 30,4 à 19,1 % et 37% (éch. sans Ca)
$\text{Al}_{\text{VI}}$ ↑ de ~ 2,5% à 4,7 %	$\text{Q}^4_{(3\text{Al})}$ est ~ 4 % et ~ 33% (éch. sans Ca)
	$\text{Q}^4_{(2\text{Al})}$ ↑ de 0 à ~13 % (éch. sans Ca)
	$\text{Q}^4_{(1\text{Al})}$ ↑ de 0 à ~2 % (éch. sans Ca)

L'ajout d'yttrium augmente la teneur en  $\text{Al}_{\text{V}}$  et la polymérisation du réseau de silicium avec l'augmentation du nombre  $\text{Q}^3_{(2\text{Al})}$  (NBO constant). Aucune variation des paramètres RMN  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ .

### (3) Série III : substitution $\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)$

$^{27}\text{Al}$ $\text{Al}_{\text{IV}}$ ↓ de ~ 85% à 74,4 %	$^{29}\text{Si}$ $\text{Q}^3_{(2\text{Al})}$ ou $\text{Q}^3_{(3\text{Al})}$ ↑ de 1,8 à 62,8 %
$\text{Al}_{\text{V}}$ ↓ de ~ 13,7% à 5,5 %	$\text{Q}^4_{(4\text{Al})}$ ↑ de 23,9 à 49,5 puis ↓ 33,4 %
$\text{Al}_{\text{VI}}$ ↑ de ~ 1,3 à 4,7 %	$\text{Q}^4_{(3\text{Al})}$ ↑ de 39,3 à 40,1 puis ↓ 3,8 %
	$\text{Q}^4_{(2\text{Al})}$ ↓ de 31,9 à 0 %
	$\text{Q}^4_{(1\text{Al})}$ ↓ de 3,1 à 0 %

Le nombre d'entités  $\text{Q}^n_{(\text{mAl})}$  est réduit avec l'augmentation de calcium. Le calcium favorise également l'apparition d'entités tétraédriques par une forte modification des paramètres RMN  $^{27}\text{Al}$  ( $C_{\text{Q}}$  et  $\delta_{\text{iso}}$ ). Il accommode ainsi le réseau, diminuant le nombre d'entités présentes et diminuant les contraintes.

### V.3 Discussion

Les résultats RMN  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  de la série III étaient attendus. Aussi ils nous serviront à introduire cette discussion. Ces composés rendent effectivement compte d'un effet maintenant largement décrit dans les aluminosilicates d'alcalin ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ ) [36,37,38]: la compensation privilégiée de l'aluminium par les cations ayant le plus faible encombrement stérique, dans notre cas, le calcium, au détriment de l'yttrium et du lanthane. Ainsi le calcium favorise la présence de l'aluminium tétraédrique ( $\text{AlO}_4^-$ ). Plus le taux de  $\text{CaO}$  est élevé et plus le taux d' $\text{Al}_{\text{IV}}$  augmente (de 85 % à 94 %). On se retrouve dans le cas présenté au paragraphe II.4.1.2 où la polymérisation du réseau est avant tout régie par le rapport  $[\text{CaO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$  et le nombre croissant d'oxygène non-pontant (NBO) distribués sur les espèces tétraédriques. Dans ce cas là, le lanthane et l'yttrium jouent alors raisonnablement le rôle de modificateur de réseau, entretenant a priori des liaisons purement ioniques avec le réseau aluminosilicaté (du moins rien ne suggère l'inverse) et dépolymérisant alors le réseau tétraédrique, silicium comme aluminium.

Depuis les premiers travaux d'Engelhardt et al. [15,23], sur les verres ou les phases cristallines aluminosilicatés, il est admis que le déplacement chimique du silicium  $^{29}\text{Si}$  dépend fortement de son état de polymérisation ( $Q^n$ ,  $n = 0$  à 4), ainsi que de la nature et du nombre de tétraèdres d'aluminium qui lui sont rattachés. On parle alors d'unités de type ( $Q^n_{(m\text{Al})}$ ) et dont le déplacement chimique varie  $\sim 5$  ppm par aluminium liés. La compilation des résultats RMN  $^{29}\text{Si}$  acquis sur une large gamme d'échantillon de type CAS (Calcium Aluminium Silicium) par Engelhardt a permis de dégager les gammes de déplacement chimique des espèces  $Q^n_{(m\text{Al})}$ . Ainsi les unités  $Q^4_{(m\text{Al})}$  varient typiquement de -105 ppm  $Q^4_{(0\text{Al})}$  à -88 ppm  $Q^4_{(4\text{Al})}$ , les unités  $Q^3_{(m\text{Al})}$  de -90 ppm  $Q^3_{(0\text{Al})}$  à -77 ppm  $Q^3_{(3\text{Al})}$  et les unités  $Q^2_{(m\text{Al})}$  de -80 ppm  $Q^2_{(0\text{Al})}$  à -73 ppm  $Q^2_{(2\text{Al})}$ . Les spectres des verres aluminosilicatés sont donc d'autant plus difficiles à interpréter que les spectres sont larges et souvent la combinaison de plusieurs contributions recouvrantes. L'interprétation de ces spectres par Engelhardt se base sur deux hypothèses : (1) Seul deux ou trois unités coexistent dans le verre et diffèrent par seulement un oxygène non-pontant et (2) Al est préférentiellement connecté à des espèces  $Q^n_{(m\text{Al})}$  avec  $n$  le plus grand possible et n'entretient pas de liaisons chimiques Al-O-Al, en accord avec le principe de Loewenstein [24]. Dans notre cas, l'ensemble des spectres sont formés de 3, 4 ou 5 entités  $Q^4_{(1\text{Al})}$ ,  $Q^4_{(2\text{Al})}$ ,  $Q^4_{(3\text{Al})}$ ,  $Q^4_{(4\text{Al})}$  et  $Q^3_{(2\text{Al})}$  ou  $Q^3_{(3\text{Al})}$ , toujours les mêmes, pareillement distribuées mais dont la teneur varie en fonction de la composition et des contraintes chimiques du réseau. Ainsi si les spectres déconvolués avec trois entités  $Q^n_{(m\text{Al})}$  respectent la

première hypothèse d'Engelhardt “*only two or three units coexist in the glass and differ by only one bridging oxygen*”. Les autres ayant jusqu'à cinq composantes ne la satisfont plus, ce qui peut être signe de l'hétérogénéité des verres à une échelle nanométrique [39] ou de la présence de zones plus ou moins polymérisées en accord avec les travaux de Greaves [40]. La légère orientation des spectres  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  MAS-J-HMQC (Figure V. 16) enrichis tendrait à confirmer ce point puisque il semblerait que les espèces  $Q^4_{(3\text{Al})}$  ou  $Q^4_{(2\text{Al})}$  ( $\sim -95$  ppm) corrélaient préférentiellement avec les  $q^3_{(\text{mSi})}$  ayant le plus de silicium autour d'eux ou ayant du moins une configuration géométrique différentes des  $q^3_{(\text{mSi})}$  connectés aux  $Q^3_{(3\text{Al})}$  ( $\sim -80$  ppm). De plus il apparaît que les  $\text{Al}_V$  ne corrélaient pas à toutes les espèces silicium.

Les variations de déplacement chimique du silicium (de  $-93,7$  ppm à  $-82,3$  ppm) de cette série III témoignent indubitablement d'une dépolymérisation du réseau, passant d'un environnement majoritairement en  $Q^4_{(\text{mAl})}$  à un environnement en  $Q^3_{(2\text{Al})}$ . Les expériences MultiQuanta vont indiscutablement dans ce sens. Cependant, on ne peut pas omettre que l'influence de certains paramètres peut aussi s'exprimer via le déplacement chimique, aussi minime soit-elle. Ainsi, cette dépolymérisation s'accompagne indiscutablement d'une modification de la distribution moyenne des angles Al-O-Si, Si-O-Si, et O-T-O (T= Al ou Si), à l'échelle microscopique (variant avec la distribution des espèces). Phénomène qui reste cependant limité à l'échelle de chaque entité  $Q^n_{(\text{mAl})}$ , comme en témoigne la faible variation de déplacement chimique de ces dernières, suite aux expériences de filtrage Multi-Quanta et aux déconvolutions de spectres  $^{29}\text{Si}$  (telles quelles sont envisagées dans notre travail). Si l'on applique les relations entre déplacement chimique et angle, que l'on retrouve dans les travaux d'Engelhardt [41] Jacobsen [42], Ramdas & Klinowski [43] sur des zéolithes, il est alors possible de retrouver les valeurs moyennes des angles ( $\theta$ ) moyens Si-O-T pour chaque entité de type  $Q^4_{(\text{mAl})}$ . Les valeurs correspondantes sont données dans le Tableau V. 17. La distribution en déplacement chimique étant stable et équivalente pour chaque entité ( $\sim 9$  ppm), nous pouvons en déduire une distribution moyenne des angles ( $\theta$ ) moyens, qui serait approximativement de  $\sim 11^\circ$ . On notera pour les entités de types  $Q^3_{(\text{mAl})}$  qu'aucune correspondance déplacement chimique/angle n'a réellement encore été établie sur des composés de références. On peut tout de même se référer à une étude récente de P. Florian et al. [44] sur la wollastonite vitreuse pour avoir un ordre de grandeur des valeurs attendues et au mieux en tirer une valeur moyenne aux environs de  $137^\circ$ . Les valeurs les plus probables de l'angle ( $\theta$ ) moyen Si-O-Si, qu'ils ont su dégager pour une entité  $Q^3$ , seraient de  $132,5^\circ$ ,  $137,1^\circ$

et 144,3°, après modélisation des expériences 2D de corrélation  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  INADEQUATE par la distribution de trois  $J^2_{(\text{Si-O-Si})}$ .

	$Q^3_{(2Al)}$		$Q^4_{(4Al)}$		$Q^4_{(3Al)}$		$Q^4_{(2Al)}$		$Q^4_{(1Al)}$	
	$\delta_{iso1}$ (ppm)	$\theta$	$\delta_{iso2}$ (ppm)	$\theta$	$\delta_{iso3}$ (ppm)	$\theta$	$\delta_{iso4}$ (ppm)	$\theta$	$\delta_{iso5}$ (ppm)	$\theta$
III-C <sub>0</sub> A <sub>26</sub> S <sub>64</sub> LY	-80,9	137	-86,4	141	-92,5	143	-99,9	147	-109	157
III-C <sub>5</sub> A <sub>24,5</sub> S <sub>60,5</sub> LY	-80,7		-85,5		-92,4		-99,5		-106,5	
III-C <sub>15</sub> A <sub>21,5</sub> S <sub>53,5</sub> LY	-81,1		-85,5		-92,8		-99,2			
III-C <sub>25</sub> A <sub>18,5</sub> S <sub>46,5</sub> LY	-80,2		-85,3		-92,0					

Tableau V. 17. Valeurs d'angle moyen ( $\theta$ ) Si-O-T pour les entité  $Q^n(mAl)$  de a série III d'après la relation  $\delta = -223,9 \overline{\cos(\theta) / \cos(\theta - 1)} + 5m - 7.2$  [41-43] avec m le nombre d'aluminium dans l'entité considérée et  $\theta \pm 2^\circ$ .

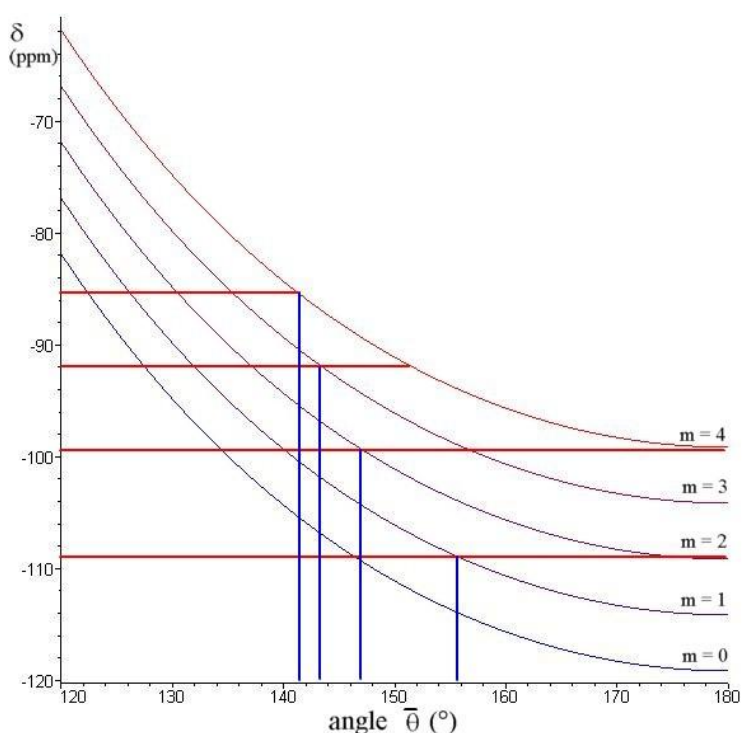


Figure V. 27. Valeurs du déplacement chimique du silicium ( $^{29}\text{Si}$ ) en fonction des valeurs de l'angle moyen ( $\theta$ ) Si-O-T pour les entité  $Q^n(mAl)$  de la série III d'après la relation  $\delta = -223,9 \overline{\cos(\theta) / \cos(\theta - 1)} + 5m - 7.2$  [41] [42] [43] avec m le nombre d'aluminium dans l'entité considérée.

Nous concernant, ces valeurs ne sont là qu'à titre indicatif. Pour rappel, la wollastonite est en effet composée exclusivement d'entités Si, dont la forme vitreuse est composée de trois types d'unités  $Q^1$ ,  $Q^2$  et  $Q^3$ . Hors d'après la relation utilisée par Engelhardt sur les entités  $Q^4_{(mAl)}$  représentée Figure V. 27 et les nombreux sujets traitant des aluminosilicates, il est raisonnable de penser que ces valeurs d'angles vont baisser progressivement avec la substitution Al/Si. Comme l'on a alors évoqué chapitre III, les valeurs de  $J^2(\text{Si-O-Al})$  vont baisser d'où la difficulté à enregistrer leur signal via les expériences que l'on a présentées dans le chapitre V.2.a. et en déduire une valeur fiable de l'angle ( $\theta$ ) moyen pour ces entités. De plus, il ne faut pas oublier que les cations tels que le calcium, qui sont a priori à proximité du silicium, vont aussi considérablement modifier, à la baisse, les valeurs de J, et donc leur détection via le filtrage Multi-Quanta. Cette tendance est d'ailleurs évoquée dans leur publication. Si maintenant nous pondérons nos valeurs par la représentativité de chaque espèce, on a une valeur d'angle qui varie de  $144,4^\circ$  (III-C<sub>0</sub>A<sub>26</sub>S<sub>64</sub>LY) à  $138,7^\circ$  (III-C<sub>25</sub>A<sub>18,5</sub>S<sub>46,5</sub>LY), valeur surévaluée par la présence de  $Q^3_{(2Al)}$  et supérieure à leur angle Si-O-T à  $137^\circ$ , supérieur à la réalité.

Maintenant, intéressons-nous aux résultats RMN  $^{27}\text{Al}$  de cette série III et à l'évolution de déplacement chimique des entités  $\text{AlO}_4$ . Comme nous l'avons vu, la variation des déplacements chimiques de l'aluminium s'étend de 62,9 ppm à 68,8 ppm dans la série III. Bien que significative, l'évolution du déplacement chimique de l'aluminium reste cependant difficile à interpréter. Elle peut être liée à la dépolymérisation moyenne du réseau, comme le silicium. Mais elle peut être également indirectement liée, tout comme dans le cas du silicium, à une modification des valeurs d'angle Si-O-Al, voir Al-O-Al, et à l'influence des cations à proximité. A l'heure actuelle, rien ne permet de véritablement trancher cette question. Les deux sont sûrement plus ou moins liés. Les expériences de Spin-counting  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  ne sont pas claires à ce sujet. Si l'on tient uniquement compte du déplacement chimique, nous pouvons en déduire que les aluminium tétra-coordonnés de cette série III passent progressivement d'entités  $q^3_{(mSi)}$  (III-C<sub>0</sub>A<sub>26</sub>S<sub>64</sub>LY : 62,9 ppm) vers des entités de type  $q^2_{(mSi)}$  (III-C<sub>25</sub>A<sub>18,5</sub>S<sub>46,5</sub>LY : 68,8 ppm), un nombre croissant de NBO venant alors s'amasser sur les entités aluminium. Il n'est cependant pas déraisonnable d'envisager plus simplement un changement de conformation au voisinage de l'aluminium comme le suggère très distinctement la constante de couplage quadripolaire  $C_Q$  (MHz) qui diminue fortement avec l'introduction du calcium de 8,6 MHz (III-C<sub>0</sub>A<sub>26</sub>S<sub>64</sub>LY) à 6,7 MHz (III-C<sub>25</sub>A<sub>18,5</sub>S<sub>46,5</sub>LY). Comme dans le cas du silicium, on peut alors envisager une modification géométrique des

sites tétracoordonnés et donc de l'angle Si-O-Al. Des relations existent d'ailleurs entre le déplacement chimique de l'aluminium et la valeur de ces angles. Ainsi, nous savons à ce sujet que la position isotrope des pics aluminiums croît avec la diminution de l'angle [45]. D'après la relation  $\delta_{iso} = -0,532 \alpha + 137$  ( $\alpha_{(Si-O-Al)}$ ) [36,46,47,48], il est alors possible de tirer une valeur de l'angle ( $\theta$ ) moyen Si-O-Al, comme nous l'avons fait pour le silicium. Les valeurs sont données dans le Tableau V. 18.

	Al <sub>IV</sub>	
	$\delta_{iso}$ (ppm)	$\theta$ (°)
III-C <sub>0</sub> A <sub>26</sub> S <sub>64</sub> LY	62,9	139,3
III-C <sub>5</sub> A <sub>24,5</sub> S <sub>60,5</sub> LY	64,4	136,5
III-C <sub>15</sub> A <sub>21,5</sub> S <sub>53,5</sub> LY	67,2	131,2
III-C <sub>25</sub> A <sub>18,5</sub> S <sub>46,5</sub> LY	68,8	128,2

Tableau V. 18. Valeurs de l'angle ( $\theta$ ) moyen Si-O-Al, à partir du déplacement chimique moyen de l'aluminium tétracoordonné (Al<sub>IV</sub>).

Comme on le voit ci-dessus, les valeurs d'angle ( $\theta$ ) moyen Si-O-Al qui ont été calculées sont légèrement supérieures à celles obtenues à partir du silicium. Elles varient sur une plage de 10°, qui accompagne le passage d'entités  $q^3_{(mSi)}$  (III-C<sub>0</sub>A<sub>26</sub>S<sub>64</sub>LY : 62,9 ppm) vers des entités de type  $q^2_{(mSi)}$  (III-C<sub>25</sub>A<sub>18,5</sub>S<sub>46,5</sub>LY : 68,8 ppm). La valeur de la distribution de déplacement chimique donnée par le TOP nous donne alors une distribution angulaire variant de 8° à 6° avec l'introduction du calcium ( $\pm 1,5^\circ$ ), accompagnant ainsi la baisse du C<sub>Q</sub>. Ce résultat est tout à fait raisonnable, mais, ne tient pas compte de la structure réelle de nos verres, bien plus complexe, comme nous le verrons ultérieurement. En effet, nous utilisons ici des formules qui n'ont jamais été utilisées dans un milieu contraint comme peut l'être celui-ci, de part la présence des terres rares (yttrium et/ou lanthane). Nous négligeons également l'impact de l'existence d'aluminium penta-coordonné, problème que nous aborderons par la suite et nous ne faisons pas non plus état de la présence éventuelle de liaisons Al-O-Al, dont il est impossible d'évaluer l'impact sans d'autres études complémentaires.

Comme nous l'avons indiqué au début de la discussion, cette série III rejoint la description classique des aluminosilicates d'alcalin ou alcalino-terreux : elle se dépolymérise.

Les conséquences macroscopiques sont sans surprise. Comme on pouvait l'attendre la dépolymérisation du réseau se traduit par une baisse des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ). La stabilité est également affectée. Au fur et à mesure que le calcium est introduit, elle diminue irrémédiablement. On remarque alors que cette baisse est ainsi effectivement d'autant plus marquée que le nombre d'entités  $Q^3_{(mAl)}$  devient prédominant et que le rapport NBO/T s'approche de 1. Comme cela a été démontré sur des compositions beaucoup plus simples (Si/Ba ; Si/Na), ce type de phénomène peut éventuellement s'interpréter comme une perte de rigidité du réseau [49]. On notera que l'augmentation en  $Al_V$  n'a pas d'influence apparente sur cette baisse. On verra dans les séries suivantes que l'ajout de  $Tr_2O_3$  dans de plus grandes quantités modifie substantiellement les interprétations précédentes.

Prenons d'ailleurs dès à présent, les résultats de la série I. Les taux de  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$  sont constants. Seuls les taux de  $CaO$  et  $Tr_2O_3$  varient. Les trois premiers échantillons font l'objet d'une substitution  $CaO/La_2O_3$  et les trois autres d'une substitution  $CaO/Y_2O_3$ . Pour rappel, les résultats RMN  $^{29}Si$  de cette série sont comparables à ceux de la série III. Comme les précédents, ils rendent compte de la dépolymérisation du réseau, vers une distribution progressive des espèces  $Q^n_{(mAl)}$  en unités  $Q^3_{(2Al)}$ , de façon concomitante avec l'accroissement de NBO dans le réseau. Comme précédemment la distribution angulaire n'a pas lieu de changer pour chacune des entités. Les déplacements chimiques et leur distribution sont sensiblement les mêmes que dans la série III. Les unités  $Q^3_{(2Al)}$  étant majoritaire, il est impossible avec nos données de conclure sur une valeur moyenne de l'angle  $\theta$  moyen. Il est fort probable qu'elle soit inférieure aux valeurs trouvées précédemment ( $< 138^\circ-140^\circ$ ).

L'aluminium est également sensible à cette substitution. Mais cette fois-ci, aucune variation, si ce n'est leur représentativité au sein du réseau, ne vient perturber significativement les paramètres RMN de l'aluminium tétracoordonné  $Al_{IV}$ . Le déplacement chimique isotrope de chaque entité est quasi stable ( $\delta_{iso}(Al_{IV}) \sim 69$  ppm,  $\delta_{iso}(Al_V) \sim 35,5$  ppm,  $\delta_{iso}(Al_{VI}) \sim 5$  ppm) et leurs  $C_Q$ , comparables à ceux de la série III, n'augmentent que très légèrement avec l'introduction des terres rares. Le déplacement chimique varie tout au plus de + 1,5 ppm avec l'ajout de lanthane et + 2 ppm avec l'yttrium. En terme, d'angle  $\theta$  moyen Si-O-Al, les valeurs trouvées s'échelonnent entre  $128^\circ/125^\circ$  pour le lanthane et  $131^\circ/128^\circ$  pour l'yttrium. La distribution angulaire est quant à elle constante ( $6^\circ \pm 1,5^\circ$ ),

Les expériences de filtrage Multi-Quanta ont pourtant clairement montré dans ce cas que ces entités se dépolymérisaient. Avec la substitution  $CaO/La_2O_3$  et plus particulièrement



avec la substitution  $\text{CaO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ , le réseau d'alumine tétracoordonné passe d'unités  $q^3_{(\text{mSi})}$  à des unités  $q^2_{(\text{mSi})}$ . On peut donc en déduire que plus que le phénomène de dépolymérisation, le déplacement chimique d' $\text{Al}_{\text{IV}}$  est fortement influencé par l'état de polymérisation du réseau de silice, dont la variation est moindre dans cette série que dans la série III. On peut également remarquer que le taux d' $\text{Al}_{\text{V}}$  augmente de manière non négligeable avec l'ajout de  $\text{Tr}_2\text{O}_3$ . Il passe de 7,1 % à 11,9 % en présence de lanthane et de 6,3 % à 21,3 % en présence d'yttrium. Comme précédemment ces modifications, et notamment la dernière, ont des répercussions sur la  $T_g$  et la stabilité du verre. Leur comportement est cependant différent de celui observé dans la série III. Si la  $T_g$  et la stabilité baissaient toutes les deux avec le nombre de NBO/T dans la série III, dans la série I, la stabilité tend à décroître tandis que la  $T_g$  augmente. La baisse de  $T_g$  avec la dépolymérisation est donc compensée par d'autres phénomènes. Ici, ces modifications sont étroitement liées à la présence de lanthane ou d'yttrium et indirectement, à la présence de l'aluminium en coordinance 5. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) augmente ainsi de 856°C à 895°C avec l'ajout d'yttrium ou de 839°C à 870°C avec l'ajout de lanthane, conjointement à une augmentation d' $\text{AlO}_5$  de 6,3 à 21,3 % avec l'ajout d'yttrium et de 7,5 à 11,9 % avec l'ajout de lanthane.

On retrouve plus clairement ce phénomène dans la série II dans lequel les deux éléments sont conjointement présents dans le verre et se substituent l'un l'autre. Dans cette série, il ne fait aucun doute que le taux et surtout la nature de  $\text{Tr}_2\text{O}_3$  joue sur les espèces aluminium de plus grande coordinance ( $\text{AlO}_5$  et  $\text{AlO}_6$ ). Quelque soit le type d'échantillon, avec (5% mol. ;  $\text{Al}/\text{Si} \sim 0,8$ ) ou sans calcium (0% mol. ;  $\text{Al}/\text{Si} \sim 0,78$ ), les spectres  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , bien que fondamentalement différents en fonction de leur teneur en calcium, restent similaires (position et élargissement du déplacement chimique en RMN  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$ ), eu égard de la substitution Y/La. Tout est identique. Seule la répartition des espèces aluminium varie, comme on l'avait déjà remarqué dans la série I.  $\text{Al}_{\text{V}}$  augmente ainsi fortement de 11,9 % à 21,4 % avec l'ajout de l'yttrium au sein du réseau, en remplacement du lanthane. Les unités  $\text{AlO}_5$  sont généralement considérées comme une solution pour accommoder la structure dans un système et qui plus est dans un système vitreux. C'est ainsi que l'on peut facilement les retrouver dans les systèmes présentant un déficit de compensateur de charge (communément les compositions per-alumineuses au-dessus de la compensation de charge) [50]. Pareillement, celles-ci se retrouvent également dans les systèmes obtenus à très haute pression [51] ou présentant des températures fictives élevées [53,54,55,56,57]. Ainsi leur présence permet d'accommoder les contraintes en minimisant le volume molaire voir accommoder les

contraintes chimiques dues à l'augmentation de la force de champ de ses proches voisins. C'est clairement le cas qui se présente ici, où l'on remarque une diminution du volume molaire et une forte augmentation en  $\text{AlO}_5$  en présence des terres rares (Tableau V.4 et Tableau V.15). Ce phénomène est majoré avec l'yttrium qui a la force de champ la plus forte. Comme on l'a vu précédemment dans nos résultats, les paramètres RMN  $^{29}\text{Si}$  sont constants. Rien ne varie au sein du réseau silicium. Cependant, si l'on considère l' $\text{Al}_{\text{IV}}$  comme étant le seul à participer au réseau, un changement d'état de l'aluminium (passant ici de d'une coordinence IV à V) devrait modifier la polymérisation du silicium. Ainsi, si nous considérons uniquement que seul l' $\text{Al}_{\text{IV}}$  est compensé et intervient dans le réseau du verre, le taux de polymérisation du silicium devrait être  $n \sim 2.5$  (dans le cas où nous avons 20% d' $\text{Al}_{\text{V}}$ ). Cette description est loin de la décomposition spectrale que l'on a pu en faire, laquelle donne un taux de polymérisation supérieur à 3. L' $\text{Al}_{\text{V}}$  participe donc a priori au réseau. Et comme nous l'avons maintenant maintes fois répété, les spectres HMQC et de filtrage Multi-Quanta vont dans ce sens, puisqu'ils montrent indubitablement une proximité entre le silicium et l'aluminium penta-coordonné.

Si la force de champ des terres rares est à l'origine de ce changement, il n'en reste pas moins que nous n'avons aucune donnée sur les mécanismes mis en jeu. Schaller et Stebbins ont suggéré que le changement de coordinence de l'aluminium s'accompagnait également d'un changement de coordinence de la terre rare, en particulier celle de l'yttrium, suivant l'équation suivante :



Hors si l'on regarde la Figure V. 28 et la Figure V. 29, on s'aperçoit que le déplacement chimique de l'yttrium n'est pas ou peu sensible à l'augmentation de coordinence de l'aluminium, alors que celui-ci devrait pourtant l'être fortement si l'on se réfère aux données sur des d'aluminate ou silicate d'yttrium cristallins [58] [59]. Sans pouvoir le quantifier, le  $C_Q$  du lanthane, quant à lui (via la forme de son enveloppe spectrale), semble évoluer en fonction de la composition et ainsi traduire la modification de son environnement : ici le changement de coordination de l'aluminium, justement.

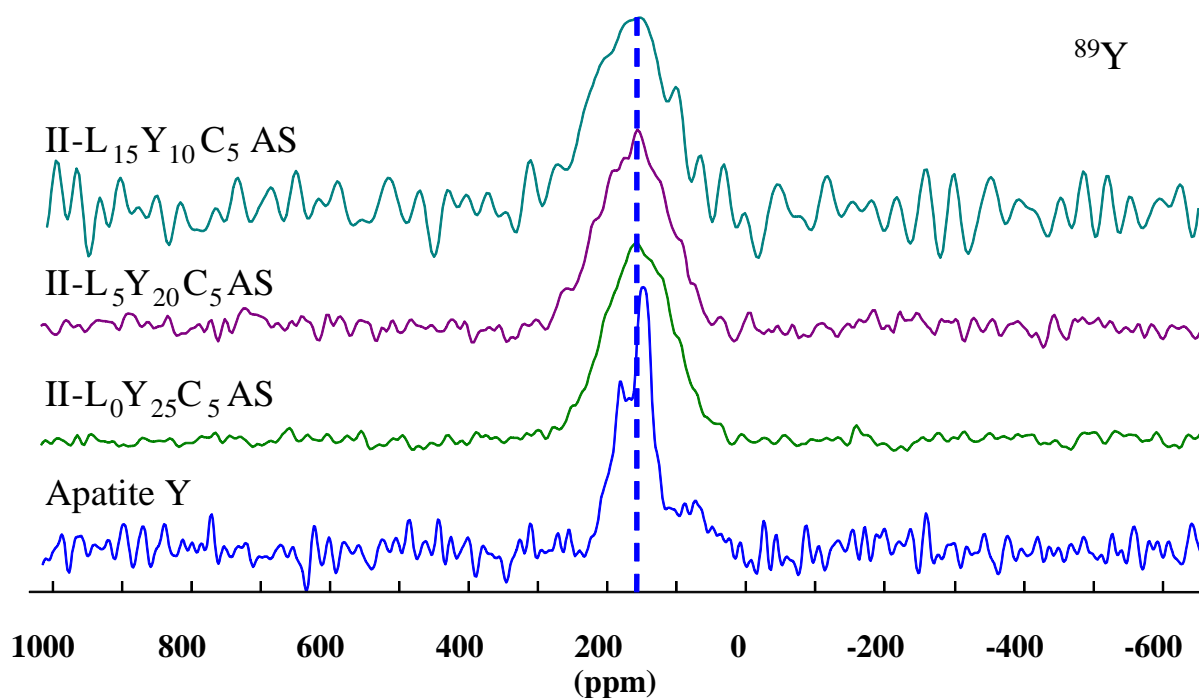


Figure V. 28 Spectres RMN MAS de  $^{89}\text{Y}$  de l'apatite d'yttrium, des verres II-L<sub>15</sub>Y<sub>10</sub>C<sub>5</sub>AS, II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>5</sub>AS et II-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>C<sub>5</sub>AS

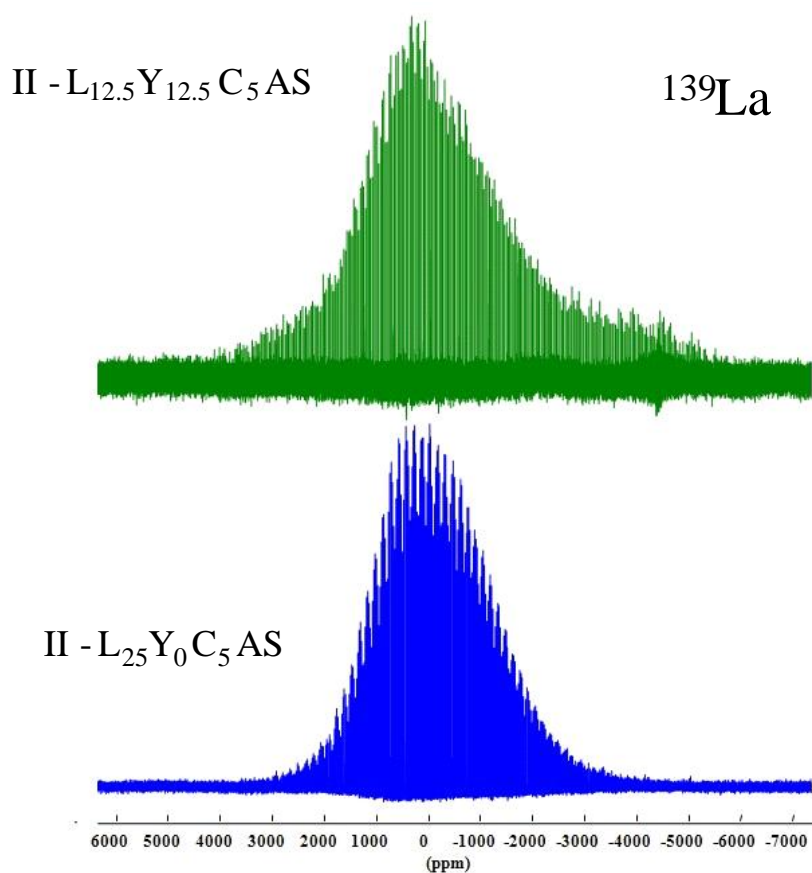


Figure V. 29 Spectres RMN statiques de  $^{139}\text{La}$  acquis par CPMG (Carr Purcell Meiboom Gill)

Jusque là, nous constatons donc que le réseau silicium et l'environnement des terres rares, ne sont que très faiblement perturbés par la transition  $\text{AlO}_4^-/\text{AlO}_5^{2-}$ . Comme on l'a vu précédemment, le silicium entretient certes des liaisons avec les aluminiums tétracoordonnés, mais également avec les aluminiums pentacoordonnés quand ceux-ci apparaissent. Sa polymérisation quasi-constante dans la série II l'atteste d'ailleurs. Et comme nous venons de le voir les environnements du lanthane et de l'yttrium semblent peu ou pas modifiés (du moins, compte-tenu de la résolution actuelle de nos expériences). Cependant, cette transition  $\text{AlO}_4^-/\text{AlO}_5^{2-}$  doit indubitablement modifier le réseau.

La seule question restant encore sans réponse et pouvant permettre de mieux décrire les systèmes est alors : quel est l'état de polymérisation des espèces  $\text{AlO}_4^-/\text{AlO}_5^{2-}$  ? Nous avons montré précédemment que ces deux entités entretenaient des liaisons  $\text{Si-O-Al}_{\text{IV/V}}$  via des BO. Mais qu'en est-il des liaisons  $\text{Al-O-Al}$  et ou du nombre de NBO sur chaque entité ? Comme le montre la Figure V. 30 [20] les NBO sont présents dans les aluminosilicates, sur les espèces siliciums comme aluminiums. Les aluminiums et silicium reliés au BO ou NBO ont alors un déplacement chimique distinct :  $\sim 115$  ppm pour Si-NBO,  $\sim 155$  ppm pour Al-NBO,  $\sim 70$  ppm pour les liaisons  $\text{Al-O-Al}$  et  $\sim 50-60$  ppm en présence de liaisons  $\text{Si-O-Al}$  et  $\text{Si-O-Si}$ .

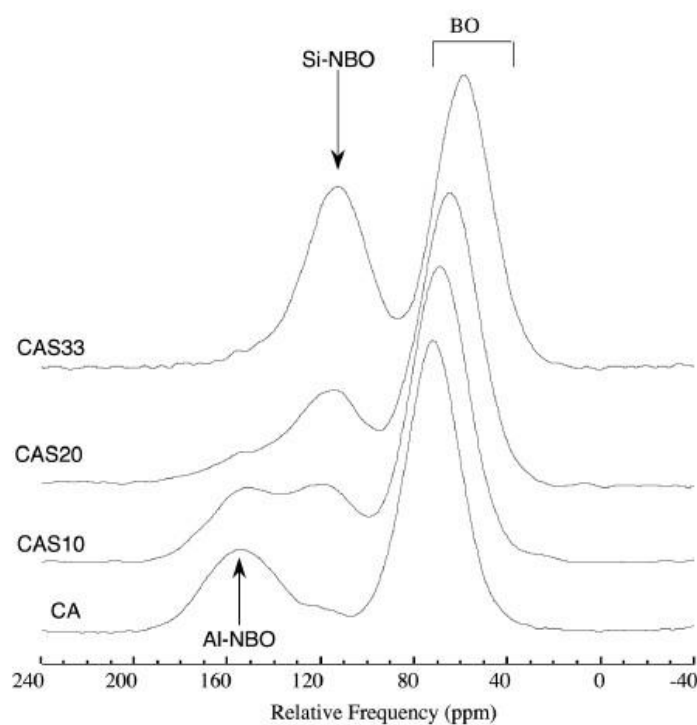


Figure V. 30 Spectres RMN  $^{17}\text{O}$  de l'étude de Stebbins sur les aluminosilicates de calcium [20]

Pour avoir accès à ce type d'information sur nos échantillons, il serait donc nécessaire d'effectuer une étude RMN  $^{17}\text{O}$ . En 1998, Schälller et Stebbins ont fait cette étude sur des composés au lanthane (LAS) ou à l'yttrium (YAS) proches des nôtres [21]. Ils ont ainsi mis en évidence un pic BO à  $\sim 55$  ppm, avec une majorité de liaisons Si-O-Al et un pic NBO dont la gamme de déplacements chimiques diffèrent en fonction de la terre rare. Comme le montre la Figure V. 31, son déplacement chimique est  $\sim 178$  ppm en présence de lanthane (LAS) à sa proximité et  $\sim 140$  ppm en présence d'yttrium (YAS). Malheureusement, dans ce dernier cas, les pics des BO et NBO sont fortement recouvrant et n'offrent pas la résolution nécessaire pour distinguer les contributions des liaisons  $\text{Al}_{\text{IV}}\text{-NBO}$ ,  $\text{Si-NBO}$ , des liaisons  $\text{Al-O-Al}$  ( $\sim 70$  ppm), des liaisons  $\text{Si-O-Al}_{\text{IV}}$ ,  $\text{Si-O-Si}$  ( $\sim 50\text{-}60$  ppm), voir des liaisons  $\text{Si-O-Al}_{\text{V}}$ , dont nous avons démontré l'existence précédemment.

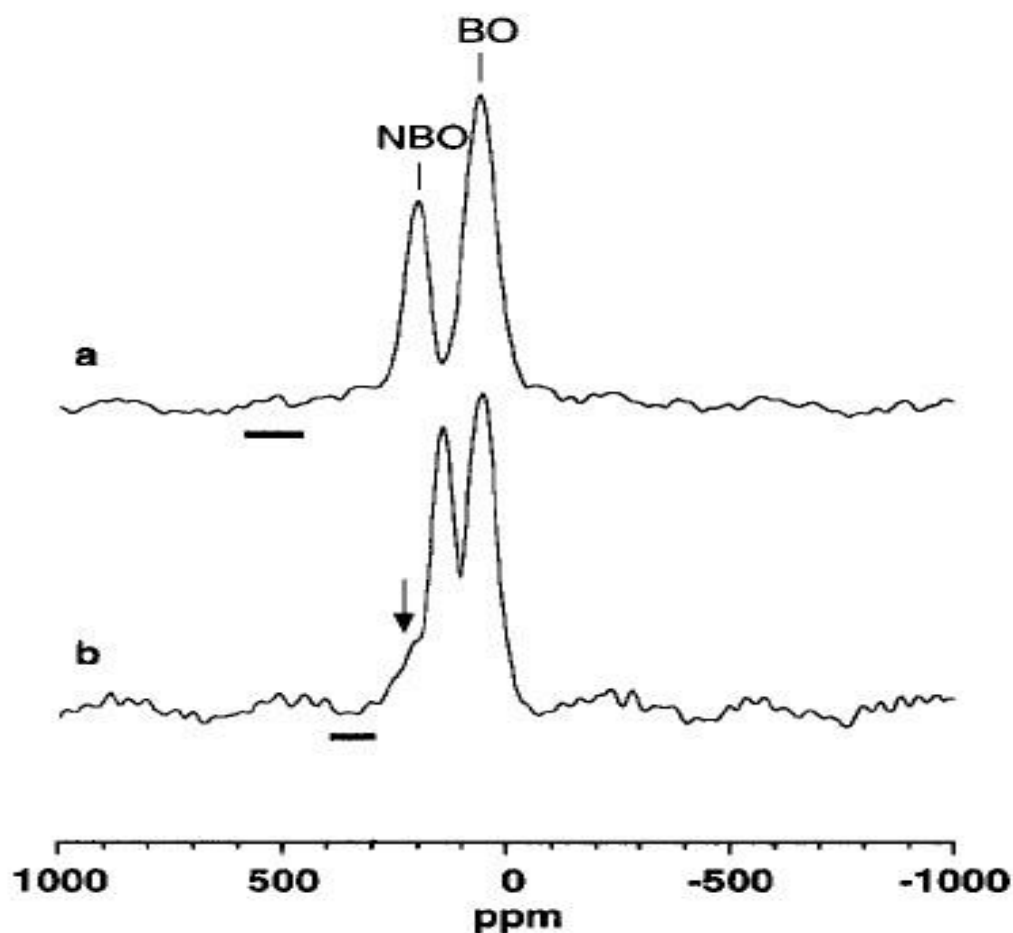


Figure V. 31. Spectres RMN  $^{17}\text{O}$  de l'étude de Schälller et Stebbins sur les aluminosilicates de terres rares : YAS (b) et LAS (a).

D'après la Figure V. 31, les auteurs font état d'un pic à  $\sim 210$  ppm sur les échantillons YAS (b) qui serait attribuable, selon eux, à l'existence d'entités  $\text{AlO}_5$  entourées de trois

cations  $Y^{3+}$  à proximité de  $Al_V$ -NBO. Cependant, leur environnement est sûrement plus complexe, entouré tour à tour de  $Y^{3+}$  à proximité de NBO, et de silicium auxquels ils sont couplés via des liaisons Si-O- $Al_V$  confirmant les hypothèses soulevées au chapitre V. IV.2.1.b et l'interprétation possible des spectres de la Figure V. 17. Ces résultats ayant été obtenus sur un spectromètre Varian 400S soit à 400MHz, il serait peut être intéressant de faire des études similaires à haut champ, possibilité qu'offre notre laboratoire.

Des travaux très récents menés par Lee et Deschamps [60] sur des aluminoborates de magnésium, via le couplage dipolaire homonucléaire  $^{27}Al/^{27}Al$ , pourraient sûrement consolider ces hypothèses, et ce même si cela n'est pas quantitatif. Comme le montre la Figure V. 32, ce type d'étude permettrait de mettre en évidence la proximité entre les espèces  $Al_V$  et  $Al_{IV}$  par exemple ou au contraire l'exclusion de certaines espèces comme les  $Al_{VI}$  dans cet exemple.

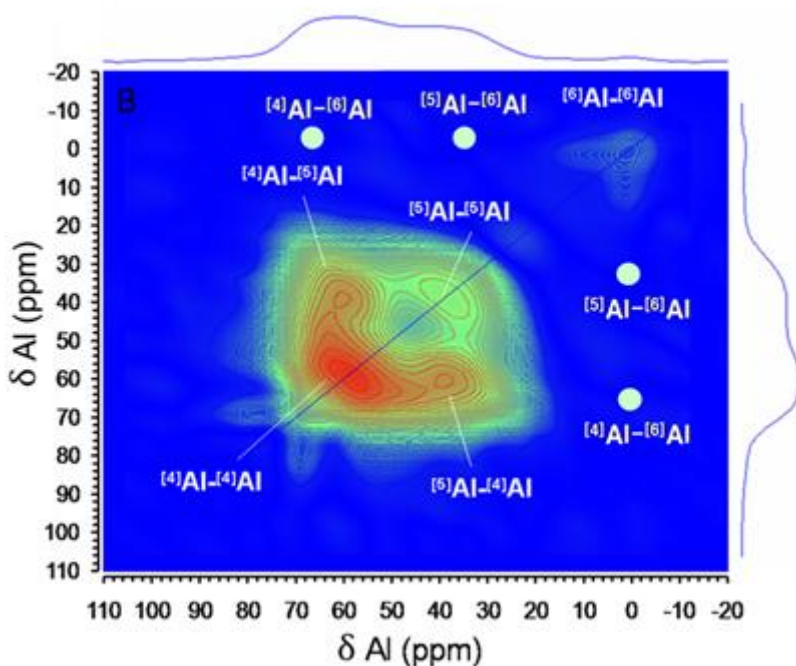


Figure V. 32. Spectres RMN $^{27}Al/^{27}Al$  d'aluminoborate de magnésium Lee et Deschamps.

Ce résultat peut aussi suggérer une organisation structurée des verres avec des zones plus ou moins polymérisées comme le suggèrent les spectres HMQC  $^{29}Si/^{27}Al$  de la Figure V. 16.

## V.4 Conclusion

L'observation des propriétés macroscopiques montre que la stabilité des verres dépend fortement du type de cations insérés dans le réseau vitreux, et en particulier de la teneur en  $\text{Tr}_2\text{O}_3$ . Ainsi il apparaît que l'ajout d'yttrium permet la stabilisation du réseau vitreux tant que son taux n'excède pas 20-25% molaire et que d'autres cations modificateurs  $\text{CaO}$  ou  $\text{La}_2\text{O}_3$  sont là pour accommoder le réseau, malgré le taux important de NBO supposés être créés et la dépolymérisation théorique qui en découle.

La Résonance Magnétique Nucléaire montre alors que ce phénomène s'accompagne de modifications structurales qui permettent de l'expliquer. La modification la plus importante dans ce cas, est alors l'augmentation de la teneur en aluminium penta coordonné, qui participerait au réseau via des liaisons  $\text{Si-O-Al}_V$ . Permettant d'accommoder le réseau, cette modification s'accompagnerait également par une réorganisation du verre via la diminution du nombre d'entités  $Q^n_{(\text{mAl})}$  et la modification des  $\text{Al}_{\text{IV}} q^n_{(\text{mSi})}$  en entités  $q^{n-1}_{(\text{mSi})}$  et l'apparition de zones plus ou moins polymérisées.

Bien entendu, les modifications sont plus complexes. Nous avons vu que cela s'accompagne forcément d'une redistribution géométrique des atomes et donc des valeurs moyennes des angles  $\text{Si-O-Si}$ ,  $\text{Si-O-Al}$ , etc... Des questions restent également en suspens quant à la distribution des NBO sur les entités aluminium. Si nous avons quelques pistes les concernant, la détermination exacte de ce nombre n'est pas disponible avec la résolution que nous avons actuellement avec les expériences de comptage et les difficultés à compter directement le nombre d'aluminium autour d'un silicium pour confirmer ou infirmer la mesure indirecte que nous faisons via l'INADEQUATE.

Comme on l'a répété plusieurs fois maintenant un effort particulier pourrait être mené sur les études à haut champ RMN  $^{17}\text{O}$  et les expériences multi quanta  $^{27}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  basées sur le couplage scalaire avec ou sans la réintroduction d'un couplage dipolaire via les séquences de R3, etc... Ainsi on peut espérer grâce à elles, mettre en évidence et/ou confirmer l'existence de zones plus ou moins polymérisées et l'agencement des aluminiums dans celles-ci.

## V.5 Bibliographie

- 1 Kohli J.T., Shelby J.E., *Phys. Chem. Glasses*, Vol.32 n°2, (1991), p.67-71
- 2 Shannon, R.D.; Prewitt, C.T, *Acta Crystallogr.*, 25(1969), p. 925
- 3 Shelby J.E., Rare Elements in Glasses, Key Eng. Mat. Vols 94-95, (1994) pp. 1-42
- 4 Shelby J.E., Rare Elements in Glasses, Key Eng. Mat. Vols 94-95, (1994) pp.43-80
- 5 Hyatt, M.J.; Day, D.E. *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987), C283-287
- 6 Clayden, N.J.; Esposito, S.; Aronne, A.; Pernice, P. *J. Non-Cryst. Solids* 258 (1999), pp. 11-19
- 7 Lassale-Herraud O., Thèse de doctorat de l'université de Perpignan, Dévitrification et étude structurale de verres riches en terre rare (Octobre 2007)
- 8 Uhlmann R., *J.Non-Cryst. Solids*, 7(1972), p.337
- 9 Ray C. S., Reis S. T., Brow R. K., Höland W., Theinberber V., *J. Non-Cryst. Solids*, 351 (2005), p.1350
- 10 Cabral A. A., Cardoso A. A., Zanotto E. D., *J. Non-Cryst. Solids*, 320 (2003)
- 11 Tanaka H., *J. Non-Cryst. Solids*, 351 (2005), pp.3371-3384
- 12 Hyatt M.J., Day D.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [10], (1987), C283-C287
- 13 Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson G. *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002), pp. 70-76
- 14 Neuville D.R., Cormier L., Massiot D., *Chem. Geol.*, 229 (2006), p. 173
- 15 Engelhardt G., Nofz M.; Forkel K., Wihsmann F.G., Magi M, Samoson A., Lippmaa E., *Phys. Chem. Glasses*, 26 (1985), p.157-165
- 16 Engelhart G., Michel D., High resolution solid-state NMR of silicate and zeolites, Wiley, New York, (1987)
- 17 Deschamps, M.; Fayon, F.; Hiet, J.; Ferru, G.; Derieppe, M.; Pellerin, N.; Massiot, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008), pp. 1298-1303
- 18 Stebbins J.F., Lee S.K., Oglesby J.V., *American mineralogist*, vol.84 (1999), pp.983-986
- 19 Lee S.K., Stebbins J.F., *J. Non-Cryst. Solids*, 270 (2000), pp.260-264
- 20 Allwardt J.R., Lee S.K., Stebbins J.F., *American Mineralogist*, 88 (2003), pp. 949-954
- 21 Schaller, T., Stebbins, J.F., *J. Phys. Chem B*, 102 (1998), pp.10690-10697
- 22 Neuville D., Cormier I., Flank A-M., Briois V., Massiot D., *Chemical Geology*, 213 (2004), pp.153-163
- 23 Mackenzie K. J. D., Smith M. E., *Multinuclear Solid-state NMR of Inorganic Materials*, Pergamon (2002)
- 24 Loewenstein W., *American Mineralogist*, 39 (1954), pp. 92-96
- 25 D. Massiot, C. Bessada, J.P. Coutures, F. Taulelle, *J. Magn. Reson.* 90 (1990), pp.231-242
- 26 Samoson A., *Chem. Phys. Let.* 119 (1985), pp.29-32
- 27 Massiot, D.; Hiet, J.; Pellerin, N.; Fayon, F.; Deschamps, M.; Steuernagel S.; Grandinetti P.J., *J. Magn. Reson.*, 181 (2006), pp. 310-315
- 28 Medek A., Harwood J. S., Frydman L., *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995), pp. 12779-12787
- 29 Massiot D., Touzo B., Trumeau D., Coutures J. P., Virlet J., Florian P., Grandinetti P.J., *Solid State NMR*, 6 (1996), pp. 73-83
- 30 Massiot D., *J. Magn. Res., Ser. A* 122 (1996), pp.240-244.
- 31 Czjzek, G.; Fink, J.; Gotz, F.; Schmidt H., *Phys. Rev. B*, 23(1981), p. 2513
- 32 Czjzek, G. *Phys. Rev. B*, 25 (1982), p. 4908
- 33 Le Caër, ; Brand, R.A. *J. Phys. Cond. Matter*, 10(1998), pp. 10715-10774
- 34 D'Espinose de Lacaillerie, J.B. ; Fretigny, C. ; Massiot, D., *J. Magn. Reson.*, 192 (2008), pp. 244-251



- 35 Kohli J.T., Shelby J.E., Frye, J.S., *Phys. Chem. Glasses*, 33 (1992), pp.75-78
- 36 Angeli F., Thèse de doctorat de l'Université Paris VII, Structure et réactivité aqueuse des verres silicatés. Apport de la résonance magnétique nucléaire haute-résolution (2000)
- 37 Roy B.N., Navrotsky A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (9) (1984), pp. 606-610
- 38 Neuville D., Mysen B.O., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (1996), pp.1727-1737
- 39 Massiot, D.; Fayon, F.; Montouillout, V.; Pellerin, N.; Hiet, J.; Roiland, C.; Florian, P.; Coutures, J.P.; Cormier, L.; Neuville, D.R. *J. Non Cryst. Solids*, 354 (2008), pp. 249-254
- 40 Greaves G. N., Ngai K. L., *J. Non Cryst Solids* 192&193 (1995), pp. 405-410
- 41 Radeaglia R., Engelhardt G., *Chemical Physics letters*, 114[1], (1985), pp. 28-30
- 42 Jacobsen H. S., Norby P., Bildsoe H., Jakobsen H. J., *Zeolithes*, 9 (1989), pp.491-495
- 43 Ramdas S., Klinowski, *Nature*, 308 (1984), p.521
- 44 Florian P., Fayon F., Massiot D., *J. Phys. Chem. C.*, 113 (2009), pp. 2562-2572
- 45 Lippmaa E., Samoson A., Mägi M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 108 (1986), p.1730
- 46 Phillips B.L., Kirkpatrick R.J., Putnis A., *Phys. Chem. Minerals*, 16 (1989), p.591
- 47 Phillips B.L., Kirkpatrick R.J., *Am. Mineral.*, 79 (1994), p.1025
- 48 Kohn S.C., Henderson C.M.B., Dupree R., *Am. Mineral.*, 82 (1997), p.1133
- 49 Bourgel C., Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, Mécanismes de conduction ionique dans les verres de silicates. Application au système BaO-SiO<sub>2</sub>, (2008).
- 50 Neuville, D.R.; Cormier, L.; Massiot, D. *Geochimica Cosmochimica. Acta* 68 (2004), pp. 5071-5079
- 51 Allwardt J.R., Poe B.T., Stebbins J.F. *Am. Mineral.* 90 (2005), pp.1453-1457
- 52 Allwardt J.R., Stebbins J.F., Schmidt B.C., Frost D.J., Withers A.C., Hirschmann M.M. *Am. Mineral.* 90 (2005), pp.1218-1222
- 53 Risbud, S.H.; Kirkpatrick, R.J.; Tagliavore, A.P.; Montez, B. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1987), C10-C12
- 54 Sato, R.K.; McMillan, P.F.; Dennison, P.; Dupree, R., *J. Phys. Chem.*, 95 (1991), pp. 4483-4489
- 55 Oestrike, R.; Kirkpatrick, R.J, *Am. Mineral.*, 73 (1988), pp. 534-546
- 56 Kanehashi K.; Stebbins, J.F. *J. Non Cryst. Solids* 353 (2007), pp. 4001-40010
- 57 Allwardt, J.R; Stebbins, J.F; Schimdt B.C.; Frost, D.J, *Advances in high-Pressure Techniques for Geophysical Applications*, (2005), pp.211-240
- 58 Florian, P.; Gervais, M.; Douy, A.; Massiot, D.; Coutures, J.P. *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001), pp. 379-391
- 59 Becerro, A.I.; Escudero, A.; Florian, P.; massiot, D.; Alba, M.D., *J. Solid State Chem.*, 177 (2004), pp. 2783-2789
- 60 Lee S.K., Deschamps M., Hiet J., Massiot D., Park S.Y., *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009), pp.5162-5167

## Liste des Figures

- Figure V. 1. Evolution de T<sub>g</sub>, T<sub>c</sub> et T<sub>f</sub> en fonction du nombre d'oxygènes non-pontants (NBO) et de  $R_1 = [\text{Tr}_2\text{O}_3]/\{[\text{Tr}_2\text{O}_3]+[\text{CaO}]\}$  (%). ..... 5
- Figure V. 2. Evolution du critère de Hruby Hr et de la vitesse de refroidissement critique R<sub>c</sub> en fonction du NBO et du rapport des concentration molaire  $R_1 = [\text{Tr}_2\text{O}_3]/\{[\text{Tr}_2\text{O}_3]+[\text{CaO}]\}$  (%) pour les verres au Lanthane (Série 1La) ou à l'yttrium (Série 1Y). ..... 7
- Figure V. 3 Evolution de T<sub>g</sub>, T<sub>c</sub> et T<sub>f</sub> en fonction du rapport  $R_2 = [\text{Y}_2\text{O}_3]/[\text{Tr}_2\text{O}_3]$  pour la série II- L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>5</sub>AS et II- L<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>C<sub>0</sub>AS (b). ..... 10

Figure V. 4. Evolution du critère de Hrubý Hr et de la vitesse de refroidissement critique Rc en fonction du NBO et du rapport des concentration molaire $R_2 = [Y_2O_3]/[Tr_2O_3]$ pour la série II- $L_xY_yC_5AS$ et II- $L_xY_yC_0AS$ (b). .....	11
Figure V. 5 Evolution de Tg, Tc et Tf en fonction du taux de Cao (%) pour la série III.....	13
Figure V. 6. Evolution du critère de Hrubý Hr et de la vitesse de refroidissement critique Rc en fonction de [CaO] (% mol) pour la série III. ....	14
Figure V. 7. Comparaison des spectres RMN $^{27}Al$ et $^{29}Si$ du spectre non enrichi (bleu) et enrichi (vert) de l'échantillon III- $C_5A_{24,5}S_{60,5}LY$ . ....	17
Figure V. 8. Décomposition des spectres $^{29}Si$ par l'utilisation de la séquence INADEQUATE filtré Multi-Quanta. ....	18
Figure V. 9. Spectre MAS $^{29}Si$ d'un aluminosilicate de calcium CA50_12 [14] et Spectre $^{29}Si$ filtré 2Q et 3Q présentant le même déplacement chimique et caractérisant de ce fait une seule et même unité $Q^n_{(mAl)}$ obtenu via la séquence INADEQUATE filtrée Multi-Quanta. ....	19
Figure V. 10. Comparaison du spectre MAS $^{29}Si$ et du spectre $^{29}Si$ de la dimension indirect du spectre $^{27}Al/^{29}Si$ MAS-J-HMQC sur l'échantillon IV- $C_5A_{24,5}S_{60,5}LY$ (III). ....	21
Figure V. 11. Comparaison du spectre MAS $^{29}Si$ et du spectre $^{29}Si$ de la dimension indirect du spectre $^{27}Al/^{29}Si$ MAS-J-HMQC sur l'échantillon IV- $L_0Y_5C_{25}AS$ (I). ....	22
Figure V. 12. Comparaison du spectre MAS $^{29}Si$ et du spectre $^{29}Si$ de la dimension indirect du spectre $^{27}Al/^{29}Si$ MAS-J-HMQC sur l'échantillon IV- $L_5Y_{20}C_5AS$ (II). ....	22
Figure V. 13. Comparaison des spectres CP-MAS $^{27}Al$ - $^{29}Si$ acquis pour des temps de contact de 5ms et 70 ms et le spectre MAS $^{29}Si$ de l'échantillon IV- $L_0Y_5C_{25}AS$ (I). ....	23
Figure V. 14. Explication de la distribution des trois compositions IV- $C_5A_{24,5}S_{60,5}LY$ (III), IV- $L_0Y_5C_{25}AS$ (I) et IV- $L_5Y_{20}C_5AS$ (II), par la représentation du rapport Al/Si en fonction du déplacement chimique des entités $Q^n_{(mAl)}$ . ....	24
Figure V. 15. Spectres RMN $^{27}Al/^{29}Si$ MAS-J-HMQC sur les échantillons.....	26
Figure V. 16. Vers une corrélation de déplacement chimique $^{27}Al/^{29}Si$ établie par les spectres RMN $^{27}Al/^{29}Si$ MAS-J-HMQC sur les échantillons enrichis. ....	27
Figure V. 17. Description des échantillons en terme d'unité $q^n_{(mSi)}$ via le couplage scalaire $J^2_{Si-O-Al}$ et la séquence de Spin-counting pour les échantillons IV- $C_5A_{24,5}S_{60,5}LY$ (III), IV- $L_0Y_5C_{25}AS$ (I) et IV- $L_5Y_{20}C_5AS$ (II). ....	28
Figure V. 18. Spectres RMN MAS $^{29}Si$ des verres de la série I- .....	32
Figure V. 19. Spectres RMN MAS $^{29}Si$ série I .....	32
Figure V. 20. Décomposition et quantification des spectres RMN MAS $^{27}Al$ via le TOP et le MQMAS.....	35
Figure V. 21. Spectres RMN MAS $^{27}Al$ des échantillons I- $L_0Y_5C_{25}AS$ , I- $L_0Y_{15}C_{15}AS$ , I- $L_0Y_{25}C_5AS$ , avec les épaulements marquant la présence des contributions en $Al_{IV}$ , $Al_V$ et $Al_{VI}$ . ....	36
Figure V. 22. Spectres RMN MAS $^{27}Al$ des échantillons I- $L_5Y_0C_{25}AS$ , I- $L_{15}Y_0C_{15}AS$ , I- $L_{25}Y_0C_5AS$ , avec les épaulements marquant la présence des contributions en $Al_{IV}$ , $Al_V$ et $Al_{VI}$ . ....	36
Figure V. 23. Spectres RMN MAS $^{29}Si$ série II et déconvolution .....	38
Figure V. 24. Spectres RMN MAS $^{27}Al$ des échantillons de la série II.....	40

Figure V. 25. Spectres RMN MAS $^{29}\text{Si}$ série III.....	42
Figure V. 26. Spectres RMN MAS $^{27}\text{Al}$ des échantillons de la série III.....	43
Figure V. 27. Valeurs du déplacement chimique en fonction des valeurs de l'angle moyen ( $\theta$ ) Si-O-T pour les entité $Q^n_{(mAl)}$ de a série III d'après la relation $\delta = -223,9\cos(\theta)/\cos(\theta-1) + 5m - 7.2$ avec m le nombre d'aluminium dans l'entité considérée.....	48
Figure V. 28 Spectres RMN MAS de $^{89}\text{Y}$ de l'apatite d'yttrium, des verres.....	54
Figure V. 29 Spectres RMN statiques de $^{139}\text{La}$ .....	54
Figure V. 30 Spectres RMN $^{17}\text{O}$ de l'étude de Stebbins sur les aluminosilicates de calcium .	55
Figure V. 31. Spectres RMN $^{17}\text{O}$ de l'étude de Schälller et Stebbins sur les aluminosilicates de terres rares : YAS (b) et LAS (a).....	56
Figure V. 32. Spectres RMN $^{27}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ d'aluminoborate de magnésium Lee et Deschamps.	57

### Liste des Tableaux

Tableau V. 1 Densités et volumes molaires des verres de la série I- $L_xY_yC_zAS$ en fonction de $R_1 = [\text{Tr}_2\text{O}_3]/\{[\text{Tr}_2\text{O}_3]+[\text{CaO}]\}$ (%). .....	3
Tableau V. 2 Valeurs de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), des températures de cristallisation ( $T_{c1}$ , $T_{c2}$ ) et de la température de fusion ( $T_f$ ) de la série I- $L_xY_yC_zAS$ par DSC en fonction du nombre théorique de NBO et du nombre de NBO par tétraèdre Al/Si. ....	4
Tableau V. 3. Critère de Hrubý (Hr) et vitesse de refroidissement critique ( $R_c$ ) calculés pour chaque échantillon de la série I (Seul le premier pic de cristallisation est considéré pour le calcul soit la valeur de $T_{c1}$ ). .....	6
Tableau V. 4 Densités et volumes molaires des verres de la série II- $L_xY_yC_{0,5}AS$ en fonction du rapport des concentrations molaires $R_2 = [\text{Y}_2\text{O}_3]/[\text{Tr}_2\text{O}_3]$ (%). .....	8
Tableau V. 5 Valeurs de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), des températures de cristallisation ( $T_{c1}$ , $T_{c2}$ , $T_{c3}$ ) et de la température de fusion ( $T_f$ ) de la série II- $L_xY_yC_{0,5}AS$ par DSC en fonction du rapport $R_2 = [\text{Y}_2\text{O}_3]/[\text{Tr}_2\text{O}_3]$ . Le nombre théorique de NBO est constant quelque soit la composition. ....	9
Tableau V. 6 Critère de Hrubý (Hr) et vitesse de refroidissement critique ( $R_c$ ) calculés pour chaque échantillon de la série II (Seul le premier pic de cristallisation est considéré pour le calcul soit la valeur de $T_{c1}$ ). .....	11
Tableau V. 7 Densités et volumes molaires des verres de la série III- $C_xA_yS_zLY$ en fonction du pourcentage d'oxyde de calcium (%). .....	12
Tableau V. 8 Valeurs de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), des températures de cristallisation ( $T_{c1}$ ) et de la température de fusion ( $T_f$ ) de la série III- $C_xA_yS_zLY$ par DSC en fonction du nombre théorique d'oxygène non-pontant NBO et du nombre de NBO par tétraèdre Al/Si. ....	13
Tableau V. 9 Critère de Hrubý (Hr) et vitesse de refroidissement critique ( $R_c$ ) calculés pour chaque échantillon de la série III.....	14
Tableau V. 10. Quantification et paramètres RMN $^{29}\text{Si}$ de la série IV des verres enrichis .....	25

Tableau V. 11. Attribution de la déconvolution des spectres RMN $^{29}\text{Si}$ et présentation des paramètres RMN $^{29}\text{Si}$ de chaque composante. ....	33
Tableau V. 12. Paramètres RMN MAS $^{27}\text{Al}$ ( $\delta_{\text{iso}}$ , $C_Q$ , $\Delta_{\text{iso}}$ ) et quantification des espèces $\text{Al}_{\text{IV}}$ , $\text{Al}_{\text{V}}$ et $\text{Al}_{\text{VI}}$ de a série I.....	37
Tableau V. 13. Paramètres RMN MAS $^{29}\text{Si}$ et quantification des espèces $Q^n_{(\text{mAl})}$ de la série II .....	39
Tableau V. 14. Paramètres RMN MAS $^{27}\text{Al}$ ( $\delta_{\text{iso}}$ , $C_Q$ , $\Delta_{\text{iso}}$ ) et quantification des espèces $\text{Al}_{\text{IV}}$ , $\text{Al}_{\text{V}}$ et $\text{Al}_{\text{VI}}$ de a série II.....	41
Tableau V. 15. Paramètres RMN MAS $^{29}\text{Si}$ et quantification des espèces $Q^n_{(\text{mAl})}$ de la série III .....	42
Tableau V. 16. Paramètres RMN MAS $^{27}\text{Al}$ ( $\delta_{\text{iso}}$ , $C_Q$ , $\Delta_{\text{iso}}$ ) et quantification des espèces $\text{Al}_{\text{IV}}$ , $\text{Al}_{\text{V}}$ et $\text{Al}_{\text{VI}}$ de a série III. ( $\delta_{\text{iso}}$ , en ppm , $C_Q$ en Hz et $\Delta_{\text{iso}}$ en ppm) .....	44
Tableau V. 17. Valeurs d'angle moyen ( $\theta$ ) Si-O-T pour les entité $Q^n_{(\text{mAl})}$ de a série III d'après la relation $\delta = -223,9\cos(\theta)/\cos(\theta - 1) + 5m - 7.2$ avec m le nombre d'aluminium dans l'entité considérée et $\theta \pm 2^\circ$ .....	48
Tableau V. 18. Valeurs de l'angle ( $\theta$ ) moyen Si-O-Al, à partir du déplacement chimique moyen de l'aluminium tétracoordonné ( $\text{Al}_{\text{IV}}$ ). .....	50



# Chapitre VI :

## Cristallisation, Lixiviation, Irradiation

### de la série II- $L_x Y_y C_{0/5} AS$

### et caractérisation des verres altérés

#### Table des matières

VI.1.	Altération des verres en solution : lixiviation.....	2
VI.1.1	Théorie .....	2
VI.1.1.1.	Mécanismes généraux de dissolution des verres.....	2
VI.1.1.2.	Cinétique de la dissolution des verres .....	4
VI.1.2	Expérience de lixiviation Statique .....	5
VI.1.2.1.	Conditions expérimentales .....	6
VI.1.3	Etude microstructurale des verres lixiviés .....	7
VI.1.3.1.	Poudres lixiviées en solution acide .....	7
VI.1.3.2.	Lames II-La <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> Ca <sub>5/0</sub> AS lixiviées dans l'eau ultra pure, 6 mois.....	9
VI.1.3.3.	Lame II-La <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> Ca <sub>5/0</sub> AS lixiviées en solution acide, 6 mois .....	12
VI.1.4	Etudes des lixiviats.....	14
VI.1.4.1.	Suivi pH des solutions lixiviantes .....	14
VI.1.4.2.	Relâchement des espèces ioniques en solution .....	17
VI.1.4.3.	Etude structurale : RMN MAS <sup>29</sup> Si et <sup>27</sup> Al.....	21
VI.2.	Altération des verres sous irradiations $\alpha$ .....	24
VI.2.1	Théorie et protocole expérimental .....	25
VI.2.1.1.	Interaction des ions lourds avec la matière : cas de la particule $\alpha$ .....	25
VI.2.1.2.	Protocole expérimental .....	27
VI.2.2	Etude microstructurale des verres irradiés .....	31
VI.2.3	Caractérisation structurale.....	38
VI.2.4	Bilan et perspectives .....	42
VI.3.	Bibliographie .....	45

Les matrices vitreuses de type  $\{\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{CaO}) - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3\}$  sont des matrices potentielles pour le conditionnement des déchets de moyenne et surtout haute activité, adaptées à l'insertion d'une grande variété d'éléments chimiques (Chapitre I & II). Pour mémoire, ces matrices sont caractérisées par un haut  $T_g$  (850 à 920°C) et des propriétés mécaniques attractives ( $E \sim 100$  GPa).

De précédents travaux ont montré la pertinence de la spectroscopie RMN pour mettre en évidence les dégradations d'irradiation : irradiation aux ions lourds des matrices de transmutation  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [1] – irradiation  $\beta$  et  $\alpha$  de verres boro silicatés [2-4]. Après avoir décrit très soigneusement nos verres du point de vue structural, via la RMN et les nouvelles séquences que nous avons sues développer, nous nous sommes donc attachés à explorer le comportement sous altération de ces verres, aborder la stabilité à long terme sous irradiation ou lixiviation (statique) et mieux comprendre ces mécanismes en combinant la RMN, à d'autres techniques telle que la spectroscopie RAMAN ou les méthodes d'analyses physico-chimiques (ICP-MS, MEB, DRX, GIXD, etc...). Aux vues de nos précédents résultats, le but serait ici de pouvoir décrire avec le même niveau de détail les matrices altérées (en terme de  $Q^n_{(\text{mAl})}$  ou  $q^n_{(\text{mSi})}$ ).

## VI.1. Altération des verres en solution : lixiviation

### VI.1.1 Théorie

#### VI.1.1.1. Mécanismes généraux de dissolution des verres

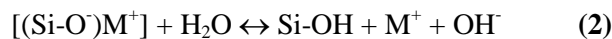
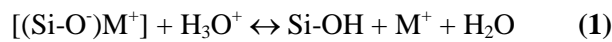
La réaction entre un verre et une solution conduit à la dissolution du verre qui peut être décrite par 5 étapes :

- 1- Transport par diffusion des réactifs de la solution vers l'interface réactionnelle
- 2- Adsorption des réactifs sur les sites réactionnels de la surface
- 3- Réaction de surface
- 4- Désorption des produits de la réaction de surface
- 5- Transport par diffusion des produits loin de la surface

Ces cinq étapes interviennent en série. L'étape la plus lente impose la cinétique de dissolution du verre. Lorsque tous les éléments du verre passent en solution à la même vitesse, la dissolution est dite congruente ou stoechiométrique.

Elle est incongruente lorsqu'au contraire, la dissolution est sélective, par extraction préférentielle d'éléments très mobiles, ou au contraire rétention préférentielle d'éléments peu mobiles.

De nombreux travaux sur l'altération des verres ont mis en évidence un échange ionique entre les cations modificateurs de réseau (alcalins, alcalino-terreux..) et les protons de la solution lixiviante. Des techniques d'analyse de surface telles la rétrodiffusion d'ions, la spectrométrie de masse des ions secondaires ont été utilisées [5-8]. L'échange ionique conduit à la formation de groupements silanols (Si-OH) et à une augmentation du pH. Plusieurs mécanismes sont proposés suivant l'espèce diffusante considérée :



Selon la réaction (1), le processus met en jeu les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  [9] [10]. D'autres auteurs proposent la réaction (2) où la diffusion est contrôlée par l'eau moléculaire (théorie des « espèces neutres ») [11]. Enfin certains proposent la coexistence des deux mécanismes de diffusion [12]. En milieu acide, la réaction (1) se produit, alors qu'en milieu basique, ou neutre, le phénomène d'échange est décrit par la réaction (2). Dans ce cas, la liaison siloxane Si-O peut être rompue suivant la réaction (3) et la dissolution est congruente tant que la saturation vis-à-vis d'une phase secondaire n'est pas atteinte [13, 14].

Les phénomènes de surface (dissolution du réseau silicaté, précipitation de phases secondaires amorphes ou cristallisées) conduisent à la formation d'une pellicule d'altération dont la morphologie dépend de nombreux paramètres (température, durée de l'expérience et surtout nature du verre et de la solution lixiviante). Il existe de nombreuses données sur la lixiviation du verre nucléaire français SON 68 et sur la morphologie de la couche d'altération. En lixiviation statique dans l'eau pure à 90°C, une partie amorphe appelée « gel » se développe en continuité du verre sain par des réactions d'hydrolyse et de condensation [15]. Elle est enrichie en silicium, aluminium, éléments de transition et terres rares [16, 17]. Une couche lamellaire constituée de phyllosilicates est présente à l'interface avec la solution et se développe par dissolution-précipitation. L'épaisseur altérée est appauvrie en alcalins. Les alcalino-terreux ont une mobilité plus faible que ces derniers.

L'hydrogène se présente sous différentes formes dans la zone altérée : groupements hydroxylys, eau d'hydratation. Le gel d'altération peut avoir un rôle protecteur en agissant



comme barrière de diffusion limitant les échanges [18], selon les conditions expérimentales. Lorsque le rapport S/V (surface de verre sur volume de solution) est faible ( $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ) les pellicules d'altération sont cependant peu protectrices [19]. Ainsi, les gels formés en mode dynamique sont en général moins protecteurs que ceux formés en mode statique, et plus le taux de renouvellement de la solution est grand, moins le gel est protecteur. Pour des expériences menées en mode statique à  $90^\circ\text{C}$ , l'évolution du coefficient de diffusion du silicium en fonction du rapport S/V compris entre 0,1 et  $200 \text{ cm}^{-1}$  est décrite par une relation empirique [20] :

$$D_{Si} = 1,910^{-16} \cdot (S/V)^{-1,55}$$

Où  $D_{Si}$  : coefficient de diffusion du silicium en  $\text{m}^2/\text{s}$  et S/V exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

La dissolution des verres décroît lorsque la solution lixivante se sature en silicium. L'activité en solution de l'acide orthosilicique ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) joue un rôle important dans la vitesse de dissolution des verres silicatés [21] [22].

### VI.1.1.2. Cinétique de la dissolution des verres

Deux types de cinétique sont à considérer : la cinétique liée à la diffusion et la cinétique liée à la réaction de surface.

#### *Cinétique de diffusion :*

Il s'agit d'un phénomène de migration d'espèces (molécules, atomes, ions) sous l'action d'un gradient de potentiel chimique. Des lois fondamentales décrivent ce phénomène, [appelées lois de Fick]. La première de ces lois exprime un flux de matière selon un axe x dans un système à température constante :

$$J_{x,i} = -D_i \left( \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_t \quad (1')$$

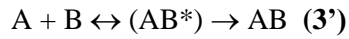
avec  $J_{x,i}$  : flux de l'espèce i en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $C_i$  : concentration de l'espèce i en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ , x : distance en m,  $D_i$  : coefficient de diffusion de l'espèce i en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dépendant de la température.

Dans la seconde loi de Fick, il est possible de déterminer la concentration en fonction du temps et de l'espace :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (2')$$

**Cinétique liée à la réaction de surface :**

Lors d'une réaction chimique élémentaire, avant que des réactifs A et B se transforment en produit (AB), il y a passage par une entité appelée complexe activé (AB\*) (Ce complexe activé correspond à un maximum du point de vue énergétique).



Cette réaction se caractérise par un équilibre chimique entre les réactifs et le complexe activé et une irréversibilité entre le complexe activé et le produit.

Le phénomène de désorption est moins rapide que celui de l'adsorption, la dissolution est donc contrôlée par la désorption. Cette théorie conduit à la loi suivante :

$$V = k \prod_{i,j} a_i^{n_{i,j}} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-A}{\sigma RT}\right) \right] \quad (4')$$

où V : vitesse de dissolution du solide en mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, k : constante cinétique de dissolution en mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, a<sub>i</sub> : activité de l'espèce i, n<sub>i,j</sub> : coefficient de réaction de la i<sup>ème</sup> espèce mise en jeu dans la j<sup>ème</sup> réaction réversible correspondant à la formation d'une mole du j<sup>ème</sup> complexe activé à la surface du solide, R : constante des gaz parfaits en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, T : température en K, A : affinité chimique de la réaction en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, σ : nombre stœchiométrique moyen ; rapport entre la vitesse de décomposition du complexe activé et la vitesse de réaction globale

**VI.1.2 Expérience de lixiviation Statique**

Deux types de lixiviation sont couramment pratiquées en laboratoire pour caractériser le relâchement des matrices vitreuses en conditions d'altération : lixiviation statique (vitesse de dissolution aux conditions de saturation) et lixiviation dynamique (vitesse initiale de dissolution). En ce qui nous concerne, nous avons mis en œuvre des expériences de lixiviation en condition statique sur deux types de verre : II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS. En effet, ces expériences sont suffisantes pour avoir une bonne simulation de la lixiviation dans un contexte de stockage où les débits de solutions seront faibles. On sait par ailleurs que l'eau naturelle interstitielle, présente dans la roche géologique hôte (argile ou granite) devant accueillir les colis de déchets radioactifs, est légèrement basique (pH 8-9). Cependant, il a été montré que les irradiations internes de type α ou γ abaissent le pH de la solution lixiviante [23]. Le mécanisme souvent évoqué est la transformation des gaz N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> respectivement en acide nitrique et carboxylique par radiolyse des gaz dissous dans la solution [24]. C'est

pourquoi nous avons choisi deux types de solution altérante : l'eau ultra pure (pH initial de 6,8) et une solution acide (HCl  $10^{-3}$  mol/l, pH initial de 4,0).

### VI.1.2.1. Conditions expérimentales

Les expériences de lixiviation [23] menées sur 6 mois, ont été réalisées sur des poudres tamisées à 40  $\mu\text{m}$  (S/V élevé) et sur des disques de verre polis (S/V faible) (Tableau VI. 1). Des solutions altérantes sans échantillon de verre ont alors servi de témoins.

Ces expériences ont été menées dans des flacons bouchés en téflon pour limiter les échanges de la solution altérante avec le container et une étuve a permis de maintenir ces échantillons à 90°C. Les lixiviats, comme les matrices de verre ont été étudiés.

Concernant les solutions, des prélèvements de 2 à 3 ml ont été effectués tout au long de l'expérience, puis filtrés à travers une membrane de porosité à 0,22  $\mu\text{m}$  pour s'affranchir des colloïdes de diamètres supérieurs. Le pH a été mesuré à température ambiante, puis les prélèvements de solution ont été acidifiés et stockés à 5°C dans un flacon bouché en polyéthylène, jusqu'à leurs analyses par Induced Coupled Plasma- Mass Spectroscopy (ICP-MS) au laboratoire SUBATECH de Nantes. Ces analyses ICP-MS ont porté sur la mesure de la concentration en solution du silicium, de l'aluminium, du calcium et du lanthane au cours de l'expérience de lixiviation. Par conséquent, ces valeurs permettent de calculer les pertes de masse normalisées de chaque cation « i »,  $NL_i$ , que l'on associera finalement à la durée de lixiviation.

	<b>H<sub>2</sub>O + lame</b>	<b>Solution HCl + lame</b>	<b>Solution HCl + poudre</b>
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS</b>	S = $1,34 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ V <sub>max</sub> = 60 ml S/V = $2,23 \text{ m}^{-1}$	S = $1,52 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ V <sub>max</sub> = 60 ml S/V = $2,54 \text{ m}^{-1}$	S = $4,5 \text{ m}^2$ V <sub>max</sub> = 30 ml S/V = $1,5 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS</b>	S = $1,20 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ V <sub>max</sub> = 60 ml S/V = $2,00 \text{ m}^{-1}$	S = $1,33 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ V <sub>max</sub> = 60 ml S/V = $2,22 \text{ m}^{-1}$	S = $4,5 \text{ m}^2$ V <sub>max</sub> = 30 ml S/V = $1,5 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$

Tableau VI. 1 Expériences de lixiviation sur les verres II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS et gamme des valeurs de S/V (S : surface du verre, V : volume de la solution altérante).

On exprime la perte de masse normalisée comme suit :

$$NL_i = \frac{C_{is}}{f_{iv} \cdot \frac{S}{V}} \quad (\text{g} / \text{m}^2) \qquad f_{iv} = \frac{\%mas_{oxydei} \cdot j \cdot M_{Ei}}{100 \cdot M_{oxydei}}$$

Oxyde :  $(E_i)_j O_k$  -  $C_{is}$  : concentration massique de l'élément i dosé en solution, en mg/l -  $f_{iv}$  : fraction massique de l'élément i dans le verre -  $S$  : surface de l'échantillon ( $\text{m}^2$ ),  $V$  : volume de la solution altérante ( $\text{m}^3$ ),  $M$  : masse molaire ( $\text{g} / \text{mol}$ )

A la fin des expériences de lixiviation, le verre (lames ou poudres), est séché à l'étuve. Les disques recueillis ont tous subi une lixiviation d'une durée de 6 mois. Les poudres, quant à elles, sont réparties en 3 lots : lot a – poudre lixiviée 3 heures, lot b – poudre lixiviée 3 jours, lot c – poudre lixiviée 6 mois. Les uns comme les autres ont ensuite fait l'objet d'une étude microstructurale (MEB environnemental), d'une analyse chimique des surfaces par EDS, et d'une étude par spectrométrie RMN  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$ .

Finalement, les vitesses d'altération en mode statique seront déterminées sur les lames car leur rapport  $S/V$  est très faible, ce qui permet d'atteindre plus lentement les conditions de saturation et donc d'être plus précis dans les calculs.

### VI.1.3 Etude microstructurale des verres lixiviés

#### VI.1.3.1. Poudres lixiviées en solution acide

Les poudres lixiviées ont été caractérisées au MEB en mode environnemental, pour éviter leur métallisation pour les études ultérieures, comme indiqué dans le Chapitre IV. Lors de la caractérisation des verres sains, 10 mesures ont été réalisées. Nous présentons ici les valeurs moyennes (Tableau VI. 2). La caractérisation morphologique (Figure VI. 1) n'a mis en évidence ni développement de gel en surface des grains, ni arêtes émoussées au bout des trois premières heures d'expérience, pour les deux compositions étudiées II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS.

Au bout de 3 jours, nous constatons que les 2 échantillons commencent à se différencier : une légère dégradation de la surface des grains apparaît pour la composition sans calcium, alors que la poudre au calcium semble conserver son intégrité. Ces observations sont confirmées avec l'expérience de 6 mois : l'échantillon au calcium semble toujours avoir peu évolué microstructuralement. La poudre sans calcium semble montrer des arêtes émoussées (caractéristique de l'altération et la présence d'un gel de surface riche en éléments légers (O, H, C)).

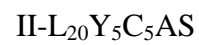
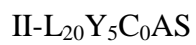
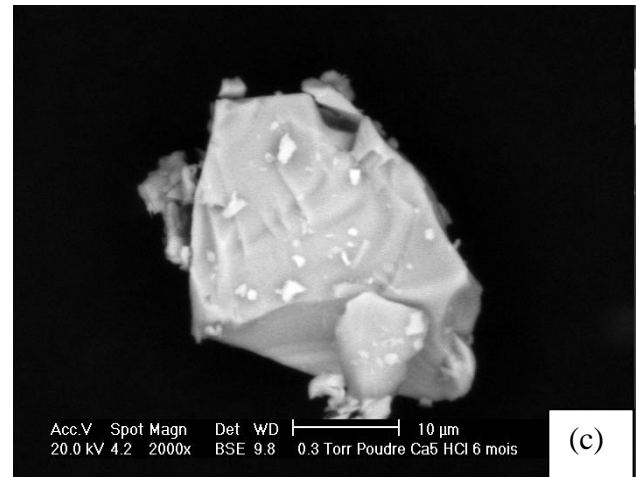
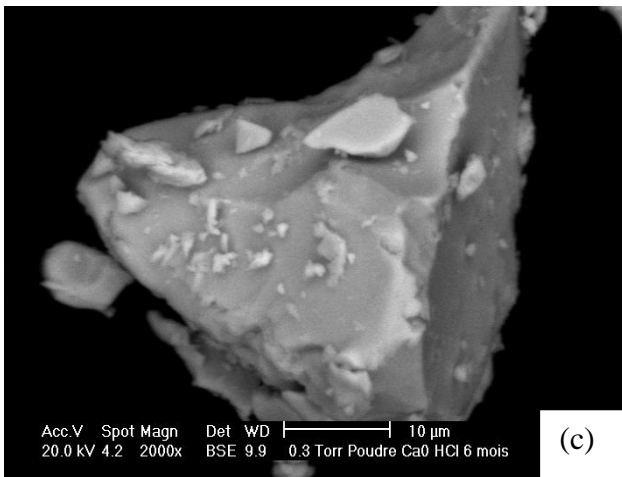
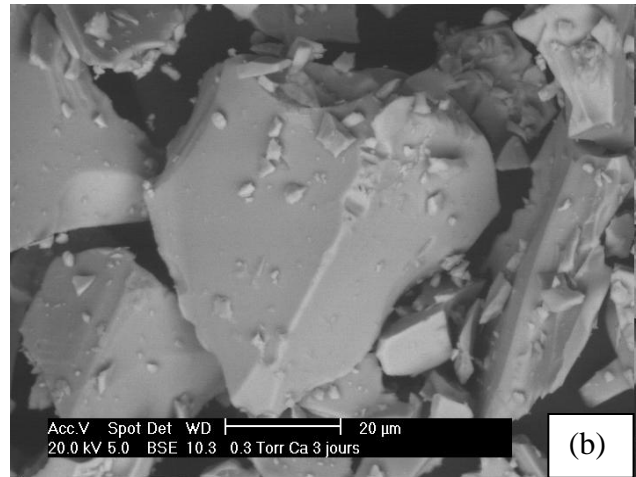
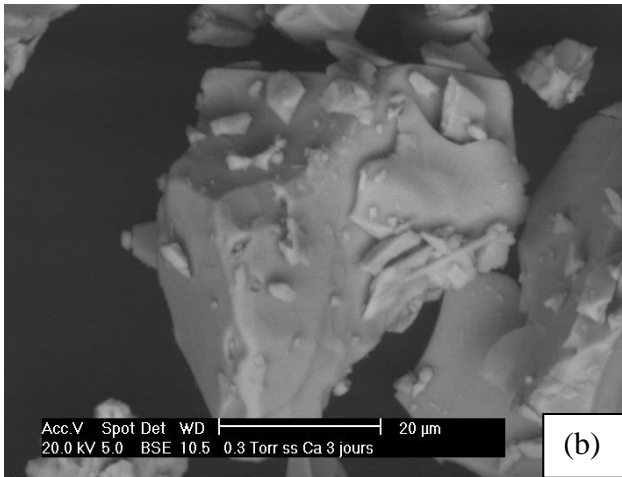
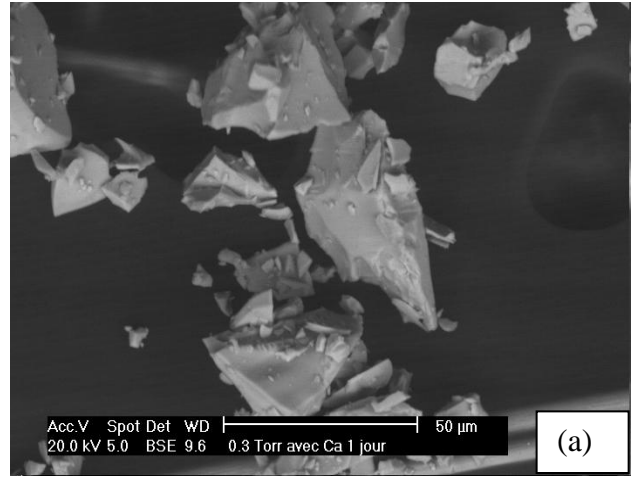
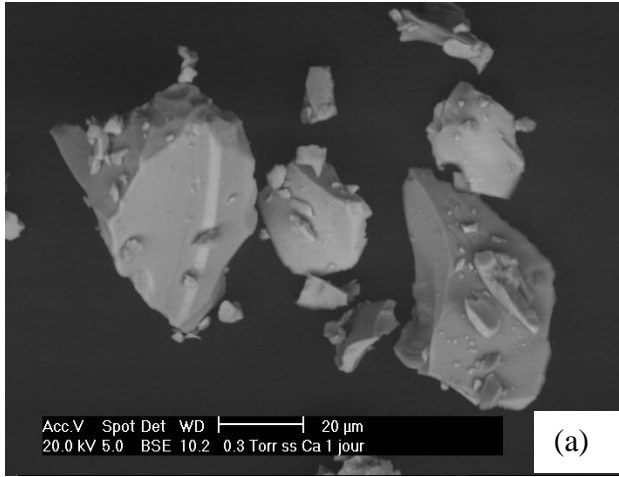


Figure VI. 1 Micrographies MEB, colonne de gauche : poudre  $\text{II-L}_{20}\text{Y}_5\text{C}_0\text{AS}$ , colonne de droite : poudre  $\text{II-L}_{20}\text{Y}_5\text{C}_5\text{AS}$ , pour des durées de lixiviation de (a) 3 heures, (b) 3 jours, et (c) 6 mois.

Si l'on s'attarde maintenant sur l'analyse chimique des surfaces faites par EDS, on constate un fort déséquilibre à l'interface au bout des 3 premières heures de lixiviation avec un enrichissement en lanthane de la poudre lixiviée pour les deux compositions. Cet enrichissement est plus important pour la composition au calcium II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS. Au bout de 3 jours, on constate un rééquilibrage : la surface des poudres présente une composition très proche de la composition initiale, en particulier pour le verre au calcium. Au bout de 6 mois, la composition en surface a nettement évolué dans les deux cas. Notons l'absence de calcium à la surface du verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS. Pour la composition II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS, on observe également un léger appauvrissement en silicium (- 5%). Pour les 2 compositions, il y a un enrichissement notable en lanthane, et un léger appauvrissement (1 à 2%) en aluminium.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS sain</b>	50	20	5	5	20
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS (a) 3 h</b>	43,6	16,5	6,1	3,9	29,9
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS (b) 3 j</b>	51,1	18,9	4,9	5,1	20,0
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS (c) 6 mois</b>	50,2	17,4	0,1	4,5	27,8
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS sain</b>	55	20	0	5	20
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS (a) 3 h</b>	53,9	17,9	0,0	4,8	23,4
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS (b) 3j</b>	55,2	18,6	0,0	4,9	21,3
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS (c) 6 mois</b>	50,1	18,5	0,0	4,2	27,1

Tableau VI. 2 Evolution de la composition chimique de la surface des poudres lixiviées II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS en solution acide, a : 3 heures, b : 3 jours, c : 6 mois.

### VI.1.3.2. Lames II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5/0</sub>AS lixiviées dans l'eau ultra pure, 6 mois

Etudions tout d'abord les lames II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS. Comme on le voit sur la Figure VI. 2, la surface du verre semble peu altérée par rapport au verre sain. On observe cependant encore quelques rayures de polissage. A fort grossissement, on constate effectivement une altération de la surface en comparaison avec la lame saine. D'autre part, on note également la présence de cristaux à la surface. Deux tailles de cristaux apparaissent clairement : l'une de l'ordre de 20\*20 μm<sup>2</sup>, et l'autre de l'ordre de 0,5\*0,5 μm<sup>2</sup>.

Bien que leur morphologie soit similaire (lamelles quadratiques), le contraste chimique suggère quant à lui que les cristaux sont de natures différentes.

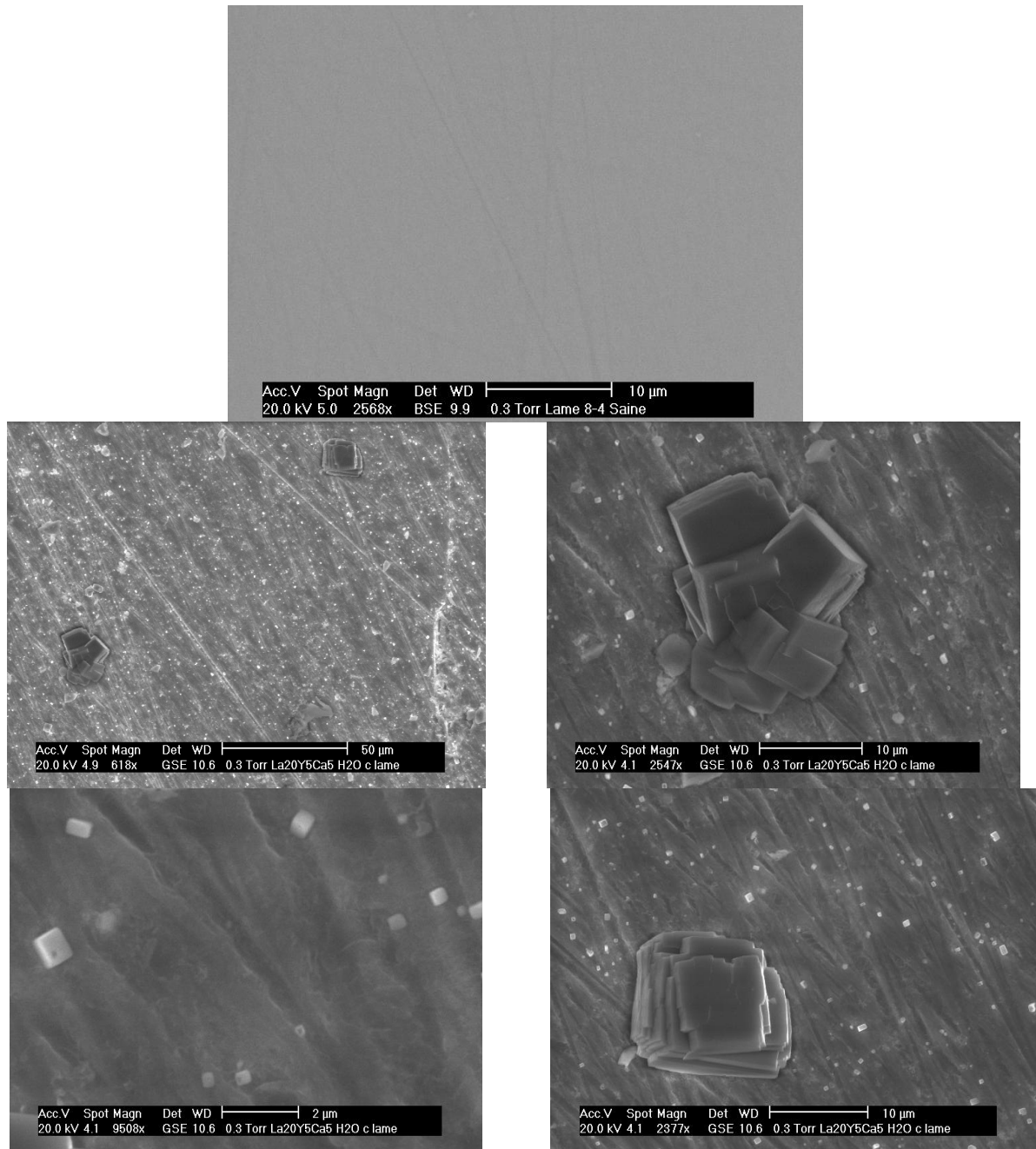


Figure VI. 2 Micrographie de la surface d'une lame de verre  $\text{II-L}_{20}\text{Y}_5\text{C}_5\text{AS}$  saine puis lixiviée dans une eau ultra pure pendant 6 mois, à  $90^\circ\text{C}$  (conditions statiques).

L'analyse EDS, Tableau VI. 1 à la fin de ce paragraphe, indique pareillement que la surface du verre est peu altérée. On reste très proche des valeurs théoriques. L'analyse des cristaux grandes tailles, localisés à la surface, montre quant à elle, que le taux de lanthane, augmente considérablement par rapport au taux présent dans la matrice altérée. Un taux de carbone anormalement élevé est également mesuré dans ces derniers, sans en connaître la provenance. (%at. C : 19,9 ; O : 64,7 ; Al : 1,8 ; Si : 2,2 ; Ca : 0,2 ; Y : 0,8 ; La : 10,6)

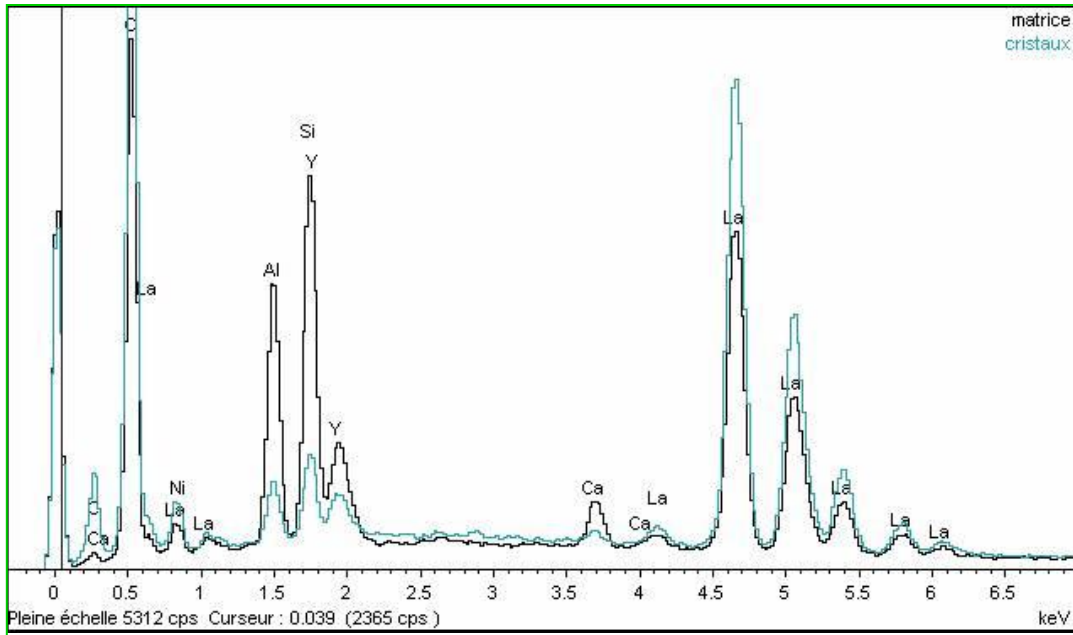


Figure VI. 3 Analyse EDS au MEB environnemental de la lame de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS lixiviée dans une eau ultra pure pendant 6 mois, à 60°C (conditions statiques) et des cristaux de grande taille (20\*20 μm<sup>2</sup>).

Aucune référence cristallographique consultée dans nos bibliothèques RX ou RAMAN ne recense ce type de cristaux. Les études sur le verre nucléaire français montrent en général un enrichissement en silicium et en terre rare des verres lixiviés dans ces conditions [16] [17]. Nous retrouvons donc cette tendance à l’enrichissement en terre rare mais sous forme de précipités cristallisés.

Dans le cas de la lame II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS, la surface est très altérée, comme rongée par la solution, mais nous n’observons pas de cristaux comme dans le cas de la lame au calcium, ni de gel et la composition globale reste très proche de la composition initiale (Tableau VI. 3)

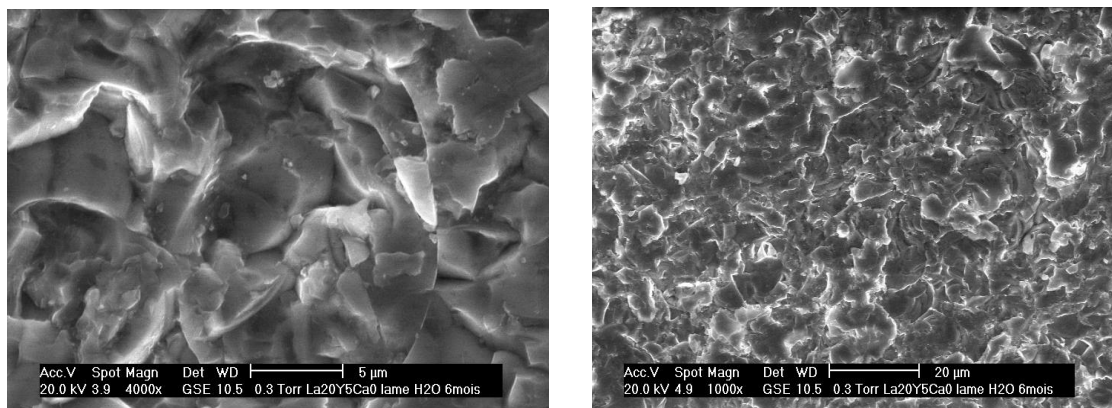


Figure VI. 4: Micrographies de la surface d’une lame de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS lixiviée dans une eau ultra pure pendant 6 mois, à 60°C (conditions statiques).



%mol. D'après EDS	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
II-L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>5</sub> AS sain	50	20	5	5	20
II-L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>5</sub> AS lame c - H <sub>2</sub> O	50,7	18,8	5,0	5,3	20,3
II-L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>0</sub> AS sain	55	20	0	5	20
II-L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>0</sub> AS lame c - H <sub>2</sub> O	55	19	0	5	21

Tableau VI. 3 Evolution de la composition chimique de la surface des lames lixiviées II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS lame c pendant 6 mois dans l'eau ultra pure.

### VI.1.3.3. Lame II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5/0</sub>AS lixiviées en solution acide, 6 mois

En milieu acide, les surfaces des lames II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS sont considérablement altérées en comparaison des altérations obtenues sous eau. Concernant les premières, II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>5</sub>AS, les lames sont recouvertes d'une couche amorphe de gel. Des grains de verre de quelques dizaines de microns apparaissent et leur composition moyenne est nettement enrichie en lanthane.

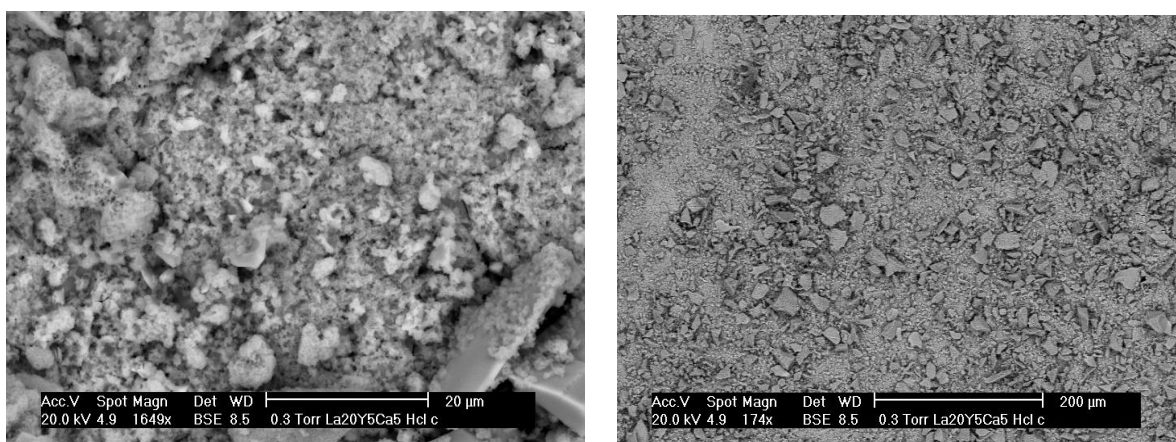


Figure VI. 5 Analyse EDS au MEB environnemental, lame de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS lixiviée dans une solution HCl (10<sup>-3</sup> M) pendant 6 mois, à 60°C (conditions statiques).

Concernant les secondes, II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>0</sub>AS, les surfaces présentent de nombreuses fissures et un aspect amorphe et filamenteux. On observe un contraste chimique, avec des zones sombres riches en éléments légers (O, C, Cl) et appauvries en lanthane et silicium. La composition globale est enrichie en aluminium (Tableau VI. 4).

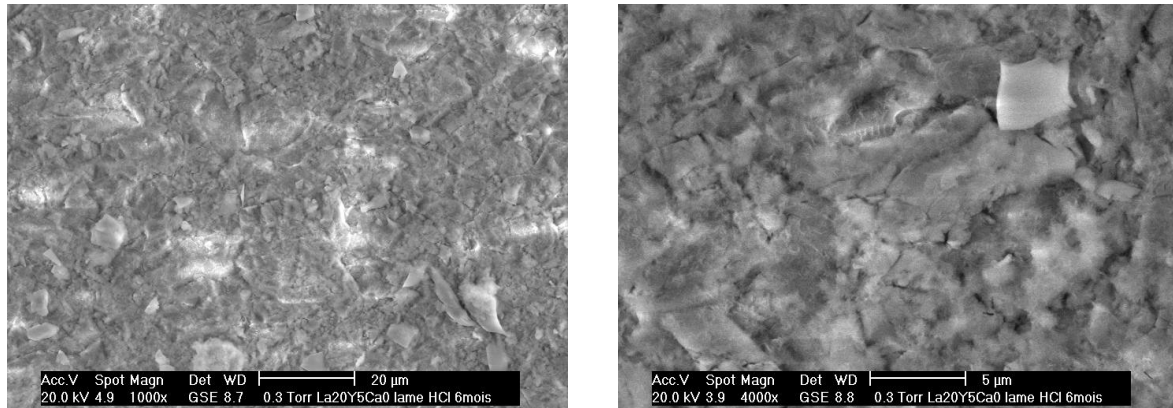


Figure VI. 6 Micrographies de la surface d'une lame de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS lixiviée dans HCl (10<sup>-3</sup> M) pendant 6 mois, à 60°C (conditions statiques).

Notons que le taux de lanthane est en excès à la surface de la lame contenant du calcium, et en défaut sur la lame sans calcium. Au contraire, l'aluminium est en excès sur la lame sans calcium. Le taux d'yttrium est peu modifié. L'altération en milieu acide conduit à une modification importante de la microstructure et de la composition chimique, et la présence ou non de calcium affecte considérablement le processus d'altération. Les particularités structurales de ces deux verres se répercutent donc sur leur mode d'altération.

%mol. D'après EDS	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS sain</b>	50	20	5	5	20
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS lame c - HCl</b>	43	19	7	5	26
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS sain</b>	55	20	0	5	20
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS lame c - HCl</b>	52,5	25,0	0	4,8	17,7

Tableau VI. 4 Evolution de la composition chimique de la surface des lames lixiviées II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>5</sub>AS lame c pendant 6 mois en solution acide.

## Bilan sur la morphologie et la composition des lixiviats

Quelques soient les conditions altérantes utilisées, l'état de surface des lames lixiviées apparaît comme fortement dépendante de la présence ou non de calcium dans la composition du verre, aussi bien d'un point de vue microstructurale que chimique.

En milieu acide tout d'abord, une couche d'altération épaisse se développe nettement sur la lame II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS. La couche est riche en lanthane. On peut supposer l'existence d'un gel plutôt protecteur suivant le pH et la solubilité des espèces chimiques. Les expériences sur poudre en milieu acide conduisent à la même conclusion : la couche d'altération est enrichie en lanthane, la pellicule d'altération concentre les terres rares et limite leur relâchement en solution. La lame II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS présente en milieu acide une couche d'altération dense déficitaire en lanthane mais enrichie en aluminium.

Dans l'eau ultra pure, les expériences sur lame conduisent à des états de surface tout aussi dépendants de la composition du verre, avec cette fois-ci une attaque très marquée du verre sans calcium. Le verre moins stable thermiquement ( $H_r = 0,39$ ) II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS, par rapport à ( $H_r = \infty$ ) II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS, a donc ici aussi une plus grande aptitude à favoriser la cristallisation à l'interface d'échange. Comme en milieu acide, le lanthane se retrouve encore une fois, en excès à la surface.

### VI.1.4 Etudes des lixiviats

#### VI.1.4.1. Suivi pH des solutions lixiviantes

Les Tableau VI. 5 et Tableau VI. 6 présentent l'évolution des valeurs du pH des solutions lixiviantes pour les tests d'altération des lames II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS et des poudres correspondantes, réalisés dans de l'eau ultra pure ou en milieu acide (HCl 10<sup>-3</sup> M) à 90°C. Le pH des solutions témoins est également indiqué.

Temps (h)	0	0,5	1	2	5	24	168	336	2856
II-L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>5</sub> AS poudre - HCl	3,1	4,8	4,8	5,1	5,3	5,4	5,2	4,7	5,1
II-L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>0</sub> AS poudre - HCl	3,1	4,4	4,5	4,6	5,0	5,2	5,4	4,4	4,9
Témoin	3,1	3,0	3,1	3,2	3,1	3,1	3,2	3,2	3,3

Tableau VI. 5 Evolution du pH mesuré à 25°C lors des expériences de lixiviation sur poudres en solution acide.

Temps (h)	0	0.5	1	2	5	24	72	1224	2856
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS lame - HCl</b>	3,1	3,1	3,4	3,4	3,5	3,7	4,4	4,8	5,0
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS lame - HCl</b>	3,1	3,1	3,3	3,0	3,3	3,5	4,4	4,9	5,0
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS lame - eau</b>	5,6	5,7	5,7	5,8	5,9	5,9	5,8	5,9	6,0
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS lame - eau</b>	5,6	6,1	6,4	6,4	6,4	6,5	5,4	6,3	6,7
<b>Témoin eau</b>	5,6	6,0	6,5	6,8	7,1	7,3	7,0	7,5	6,8

Tableau VI. 6 Evolution du pH mesuré à 25°C lors des expériences de lixiviation sur lame dans la solution acide et dans l'eau déionisée.

Analysons tout d'abord l'évolution des pH des solutions lixiviantes dans l'eau ultra pure. Comme on l'observe sur la Figure VI. 7, le pH augmente rapidement dès les premières heures de lixiviation puis se stabilise. L'évolution globale, elle, peut tout de même être jugée assez faible : le pH évolue en effet d'une unité pour le verre sans calcium (stabilisation vers 6,5), et d'une demi-unité pour le verre avec calcium (stabilisation vers 6,0). L'interdiffusion  $H^+/M^{x+}$  avec les cations modificateurs  $M^{x+}$  les plus mobiles du verre (création de silanols et formation d'ions  $OH^-$  suivant les réactions chimiques 1, 2 et 3) explique cette évolution.

En effet, suite à ce phénomène un film d'altération se forme accompagné de réactions de condensation - précipitation des phases non solubles associées aux cations de la matrice hydrolysée (consommation d' $OH^-$ ), ce qui abaisse alors l'augmentation du pH des lixiviats des lames. D'autre part, l'hydrolyse du verre doit conduire à la libération d'acide orthosilicique  $H_4SiO_4$  dans la solution ce qui peut également entraîner une diminution de la croissance du pH. D'autre part, un troisième phénomène de carbonatation de la solution par réaction entre l'eau et le  $CO_2$  de l'air, cette fois, amplifie sûrement le phénomène, dans certains cas, notamment pour les lames II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS au calcium. Les observations microscopiques de la surface des lames ont effectivement montré la présence de très nombreux cristaux riches en lanthane et en carbone sur ces lames.

Mais dans tous les cas, l'étude des pH lors de la lixiviation dans l'eau déionisée indique une altération assez modeste des lames quelque soit leur composition.

Notons que le pH de la solution témoin, quant à lui, augmente, mais vers des valeurs plus élevées que les valeurs de pH obtenues pour les lixiviats. Les échanges entre l'eau et le container en téflon en sont sûrement à l'origine.

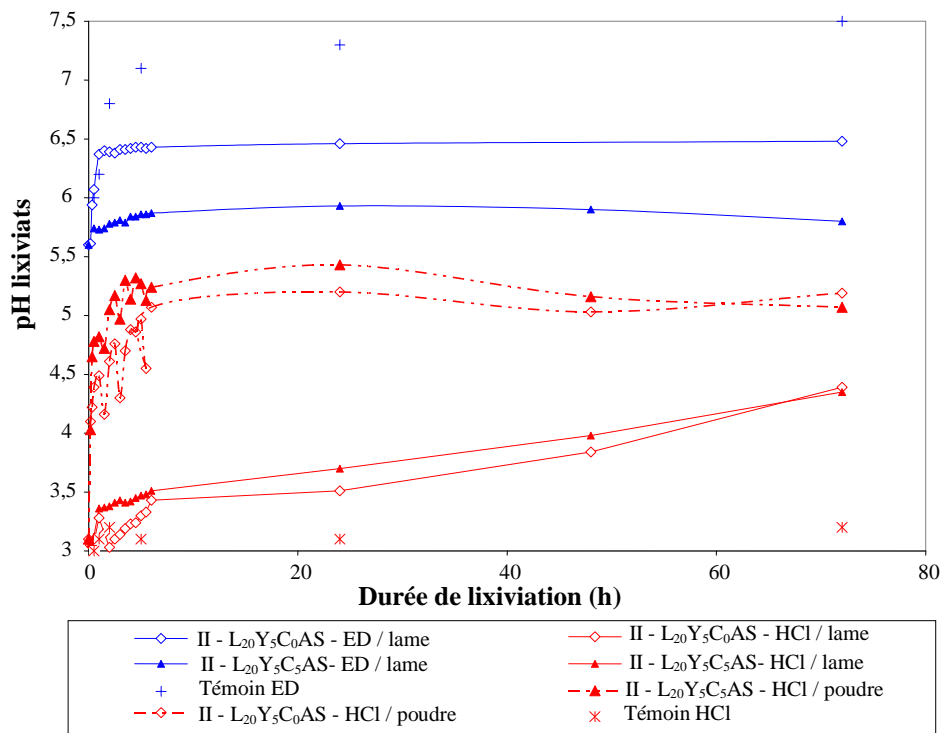


Figure VI. 7 Evolution du pH (mesuré à 25°C) des lixiviats pour les lames et les poudres de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS: lixiviation dans l'eau pure (ED) et en milieu acide (HCl 10<sup>-3</sup> M) à 90°C.

Analysons maintenant l'évolution des pH des solutions lixiviantes lors des essais de lixiviation en milieu acide, réalisée à la fois pour les lames et les poudres (Tableau VI. 5 et Tableau VI. 6). Le pH de la solution témoin est également présenté. Il conserve cette fois-ci, une valeur plutôt constante de l'ordre de 3,1. Dans le cas des lames, le pH croît d'abord rapidement sur les premières heures, puis plus lentement mais régulièrement au cours de l'expérience, sans atteindre de palier. Les valeurs de pH sont très proches pour les deux lames (avec et sans calcium), avec un écart constant de quelques dixièmes d'unités de pH, les lixiviats de la lame au calcium étant un peu plus acides. On peut conclure à une interdiffusion ionique d'abord importante les premières heures, puis plus modérée, mais toujours présente même au bout de plusieurs mois. Comparés aux expériences dans l'eau déionisée, les mécanismes de condensation-précipitation sont donc ici plus limités car les espèces susceptibles de se former sont solubles à ce niveau de pH.

On peut s'attendre à des concentrations ioniques beaucoup plus importantes en espèces relâchées pour ces expériences en milieu acide par rapport aux expériences sur lames dans l'eau déionisée.

L'évolution du pH pour la lixiviation des poudres montre une augmentation rapide dès les premières heures pour les 2 compositions de verre, mais un palier est rapidement atteint

vers une valeur de 5, après une légère décroissance à partir d'une vingtaine d'heures. Comme dans le cas des lames, les pH des lixiviats de la poudre au calcium sont légèrement plus élevés (quelques dixièmes). Ces mesures sont cohérentes avec les analyses chimiques des poudres par EDS qui ont montré un fort déséquilibre de la composition de la surface au bout des 3 premières heures. La légère décroissance de pH observée au bout de 20 heures peut être associée à la condensation des espèces chimiques.

En comparant l'évolution des pH pour les expériences sur poudres et sur lames, on constate une augmentation beaucoup plus rapide dans les essais sur poudres (1 à 2 unités). Compte-tenu de la valeur S/V très élevée pour les poudres, les mécanismes d'interdiffusion ioniques sont exacerbés mais le lixiviat atteint rapidement la saturation. Les conditions de saturation ne semblent donc pas atteintes pour les lames lixiviées à pH 3 au bout de 6 mois.

#### VI.1.4.2. Relâchement des espèces ioniques en solution

##### a. Cas des lames

		Log c/c <sub>0</sub>			NL en g/m <sup>2</sup>			
		Al	La	Si	Ca	Al	La	Si
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS lame dans ED</b>	7 j				3,85	0,05	0,54	1,09
	2 m				6,61	0,15	0,51	1,07
	4 m	-6,2	-6,9	<-4,7	7,22	0,03	0,01	0,84
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS lame dans ED</b>	7 j					0,18	0,13	0,74
	2 m				/	0,41	0,08	1,31
	6 m	-6,4	-6,7	-4,6		0,02	0,01	0,70
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS lame dans HCl</b>	7 j				24,0	0,43	20,1	16,5
	3 m				18,2	0,32	7,5	7,55
	6 m	-4,3	-3,4	-4,1	23,0	1,99	16,5	3,00
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS lame dans HCl</b>	<b>7j</b>					0,24	23,4	17,6
	<b>2 m</b>				/	0,47	11,2	17,4
	<b>6 m</b>	-5,5	-3,3	-3,8		0,15	21,8	5,02

Tableau VI. 7 Pertes de masse normalisées et log c/c<sub>0</sub> (c : concentration en mol/l, c<sub>0</sub> = 1 mol/l) se rapportant aux lixiviats des lames II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS dans la solution HCl et dans l'eau déionisée (ED) pour trois durées de lixiviation 7 jours, 2 ou 3 mois et 4 ou 6 mois (j : jour - m : mois).

Le Tableau VI. 7 rassemble l'ensemble des mesures de pertes de masse obtenues par ICP-MS sur les lames II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS, pour le calcium, l'aluminium, le lanthane et le silicium qui les composent. On y a répertorié les données obtenues pour trois durées de lixiviation différentes échelonnées de 7 jours à 6 mois, et effectuée dans de l'eau ultra pure ou en milieu acide (HCl 10<sup>-3</sup> M) à 90°C. La Figure VI. 8 présente sous forme d'histogramme les résultats de pertes de masse pour une lixiviation de 2 mois.

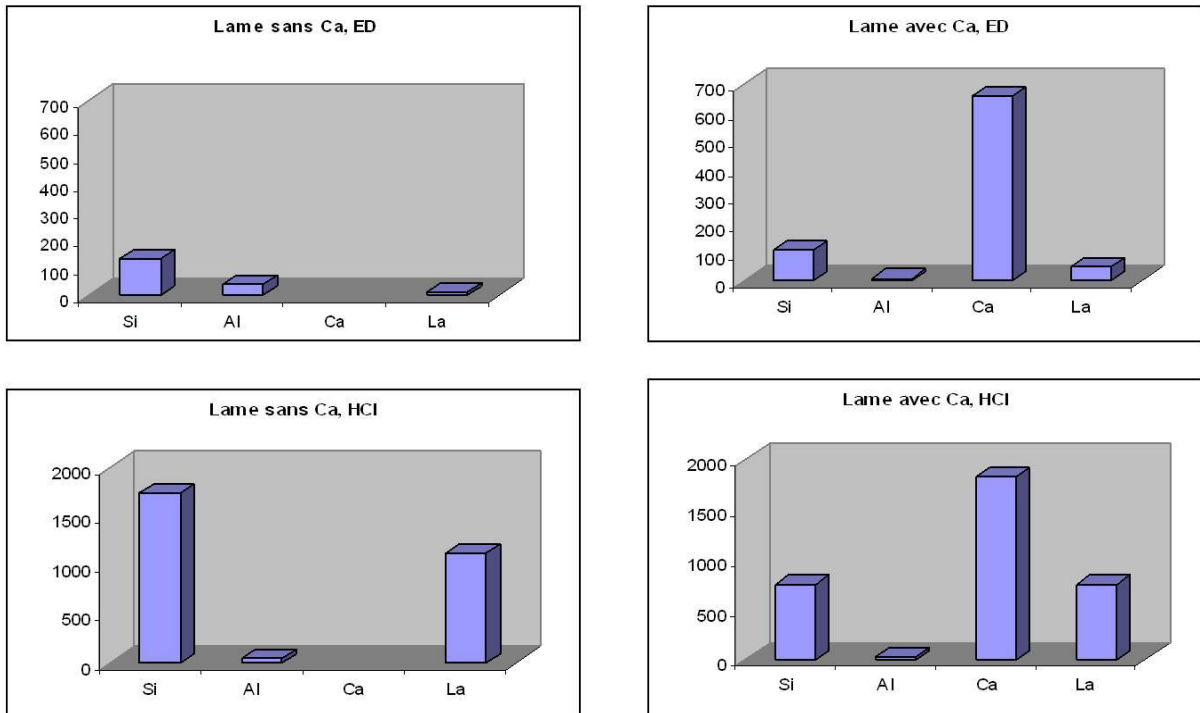


Figure VI. 8 Pertes de masse normalisées au bout de 2 mois de lixiviation, pour les deux compositions de lame dans l'eau déionisée et dans le milieu acide.

Analysons tout d'abord l'évolution des pertes de masse des solutions lixiviantes dans l'eau déionisée (Figure VI. 9, Tableau VI. 7). On constate une augmentation puis une stabilisation dans le temps des pertes de masse associées au calcium (Figure VI. 9), et au contraire une augmentation puis une réduction des pertes de masses pour l'aluminium, le lanthane et le silicium (Tableau VI. 7). Même si les pertes de masse du lanthane sont identiques à long terme, on peut noter que sa dissolution est plus importante pour les lixiviats de la lame au calcium comparés à celle sans calcium. L'aluminium, lui, sera plus concentré dans les lixiviats de la lame sans calcium. Le calcium est l'élément le plus mobile ici. Le développement de la couche d'altération ne modifie alors pas ou peu sa diffusion. On pourra donc l'utiliser comme un traceur de l'altération pour le verre II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>5</sub>AS. Les autres éléments testés, quant à eux, semblent s'accumuler peu à peu dans la couche d'altération par condensation et précipitation d'espèces chimiques (carbonates, hydroxydes).

Comparons maintenant les résultats précédents avec l'évolution des pertes de masse en milieu acide (Figure VI. 8, Tableau VI. 7). Comme on le voit, les valeurs obtenues sont très différentes selon les conditions d'altération : l'eau déionisée (pH ~6) et le milieu acide (pH ~4). On constate en effet une croissance très forte de l'altération en milieu acide: les pertes de masse normalisées augmentent d'un facteur 3 pour le calcium jusqu'à un facteur 20 pour le

lanthane. Ce résultat est cohérent : plus le milieu devient acide, et plus les espèces chimiques associées au silicium, au lanthane et à l'aluminium sont solubles [25].

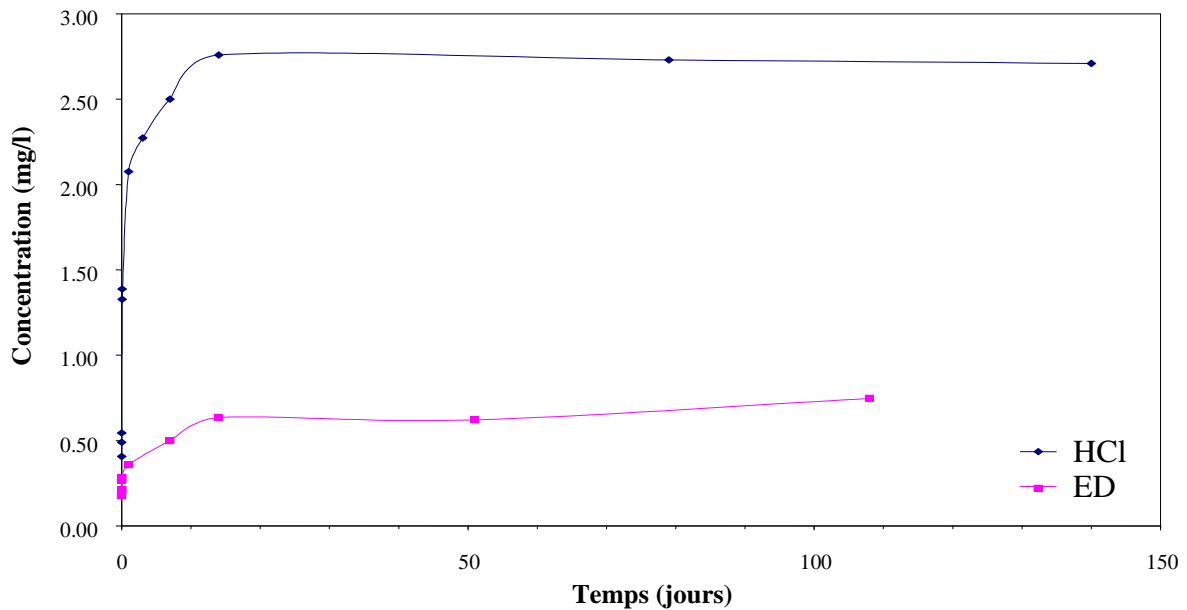


Figure VI. 9 Evolution de la concentration du calcium dans les lixiviats au cours des tests de lixiviation sur la lame II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS en fonction du temps.

Les concentrations mesurées au bout de 6 mois de lixiviation sont extrêmement faibles, et très comparables pour les 2 lames testées, en accord avec les résultats d'analyse chimique par EDX présentés précédemment. Les ordres de grandeurs sont de  $5 \cdot 10^{-7}$  mol/l pour Al et  $1 \cdot 10^{-7}$  mol/l pour La. Le lanthane est donc assez peu soluble et se recombine à la surface du verre au fur et à mesure de sa dissolution. Nos résultats pour le verre sans calcium sont en très bon accord avec ceux de L. Bois et collaborateurs réalisés sur des verres 60 SiO<sub>2</sub> – 20 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% mol.) (Pertes de masse normalisées (NL) en La de 0,003 g.m<sup>-2</sup>, concentration  $\sim 10^{-7}$  mol/L et en Al de 0,15 g.m<sup>-2</sup>, C :  $10^{-5}$  mol/L - à pH = 7,2) [26]. De même, nos résultats sont très cohérents avec les pertes de masses normalisées présentées par S. Gavarini dans des verres SiAlLaYO [25]. A pH 6,6, il obtient une valeur NL de 0,14 g/m<sup>2</sup> pour le lanthane et de 0,09 g/m<sup>2</sup> pour l'yttrium au bout de 1 mois d'altération (S/V = 6 m<sup>-1</sup>). Ces auteurs ont constaté un enrichissement en yttrium dans la couche d'altération, alors que la concentration en silicium et aluminium y sont réduites [25].

La valeur de perte de masse normalisée associée à l'yttrium par ces auteurs est proche de celle de l'aluminium dans nos verres et bien plus faible que celle du lanthane. Cela peut s'expliquer à la fois par une solubilité faible des composés à l'yttrium, et une mobilité réduite de ce cation, compte-tenu de sa force de champ élevée.



En milieu acide, le silicium est plus concentré dans les lixiviats correspondant à l'expérience avec la lame sans calcium, au contraire de l'aluminium plus concentré dans les lixiviats de la lame avec calcium, et les résultats en lanthane sont comparables. Ces résultats sont difficiles à relier aux mesures EDX faites en surface des lames lixiviées 6 mois.

Nous vérifions ainsi que plus le pH est acide et plus l'échange ionique est important et favorise la diffusion de l'eau via la formation de groupements silanols, créant ainsi une structure plus ouverte à l'interface d'échange [23]. Ces constatations sont expliquées par des coefficients de diffusion des molécules d'eau d'autant plus élevés que le pH est acide [27]. Ces considérations sont importantes compte-tenu de l'abaissement du pH en présence de phénomènes de radiolyse.

	<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS dans ED</b>	<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS dans HCl</b>
<b>V<sub>0</sub> (g/m<sup>2</sup>.j)</b>	5,6	28

Tableau VI. 8 Vitesse d'altération initiale (g/m<sup>2</sup>.j) des lames II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>5</sub>AS dans la solution de HCl et dans l'eau déionisée (ED). Rapport S/V= 2 m<sup>-1</sup>, T = 90°C.

Les mesures de pertes de masse normalisées nous ont permis d'estimer la vitesse initiale d'altération du verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS dans le milieu acide (HCl 10<sup>-3</sup> M, pH ~ 3,1) et dans l'eau déionisée (pH ~ 5,6). A titre de comparaison, la vitesse initiale de dissolution des verres type R7T7 est de l'ordre de 1 g/m<sup>2</sup>.j en mode statique à 90°C et à pH 7, pour S/V = 50 m<sup>-1</sup> [22]. La différence observée ici est à associer au rapport S/V très faible dans notre cas et au pH plus acide.

### ***b. Cas des poudres***

Comme précédemment, le relâchement a été mesuré par ICP-MS. Cependant, les mesures ont uniquement été recueillies en milieu acide (solution HCl 10<sup>-3</sup> M) de pH initial 3,1. En comparaison des mesures précédentes, qui permettaient d'évaluer la vitesse initiale d'altération, ces mesures nous permettent d'accéder aux concentrations en condition de saturation, et donc de simuler les conditions de lixiviation à long terme des verres de confinement. Le Tableau VI. 9 donne les concentrations des lixiviats mesurées au bout de 6 mois.

Dans les conditions de saturation, les relâchements atteignent des concentrations comprises entre 10<sup>-6</sup> et 8. 10<sup>-4</sup> mol/l selon le cation considéré. A ce stade de la lixiviation, la composition du verre entraîne une différence notable sur le relâchement des cations. La mesure sur le lanthane conduit à une différence de deux ordres de grandeurs entre le verre au

calcium et le verre sans calcium. Nous retrouvons des différences également pour l'aluminium et le silicium mais dans une moindre mesure. Pour comparaison, les travaux sur les verres SON 86 indiquent une concentration en silicium dissout en condition de saturation comprise entre  $2.10^{-3}$  à  $5.10^{-3}$  mol/L à un pH de 8,5 [28].

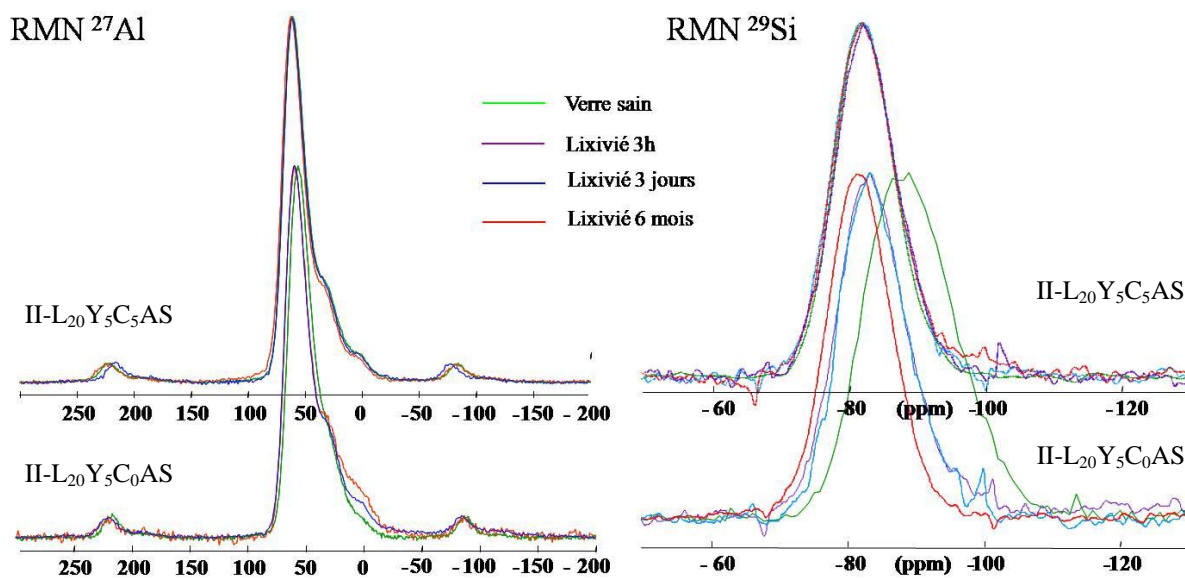
Concentration mol/l	Ca	Al	La	Si
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS</b>	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS</b>	/	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$

Tableau VI. 9 Composition des lixiviats dans les conditions de saturation en milieu acide (HCl  $10^{-3}$  mol/l) pour les poudres de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>5</sub>AS et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>0</sub>AS.

Finalement, pour le verre au calcium, le lanthane est relâché dans des proportions importantes et comparables au calcium. Dans le verre sans calcium, ce sont les cations du réseau alumino-silicaté qui sont relâchés en plus grande quantité (facteur 4 pour l'aluminium, et 2 pour le silicium). Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus sur les lames (Figure VI. 8) où ces tendances ont été observées, que ce soit en milieu acide ou lors de la lixiviation dans l'eau déionisée. Nous avons donc la preuve d'une mobilité plus importante du lanthane dans les verres au calcium par rapport aux verres sans calcium.

#### VI.1.4.3. Etude structurale : RMN MAS <sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al

Les spectres RMN <sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al ci-dessous (Figure VI. 10), ont été effectués sur des échantillons de poudre prélevés respectivement au bout de 3 jours et 6 mois. Le choix de la poudre s'est imposé pour visualiser plus distinctement les modifications essentiellement de surface qui seront d'autant plus intense que le rapport S/V diminue. Comme on peut le voir, les spectres confirment en partie les résultats précédents, Figure VI. 8, dans le sens où le réseau de silice est beaucoup plus fortement altéré que le réseau d'aluminium que ce soit pour l'échantillon II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS ou l'échantillon II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS.

Figure VI. 10 Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  des échantillons de poudres lixiviés II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS

La comparaison des spectres  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  des deux échantillons et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS confirme également que le verre sans calcium est beaucoup plus sensible à la lixiviation que le verre avec calcium.

Le constat que l'on peut faire est que le signal du silicium comme le signal de l'aluminium, dans l'échantillon sain comme dans les échantillons lixiviés, est quasi constant dans le verre avec calcium, et au contraire très perturbé dans le verre sans calcium.

Pour ce dernier, le signal  $^{29}\text{Si}$  est en effet décalé vers les bas champs, signe d'une redistribution des espèces vers des entités plus dépolymérisées. Cette évolution s'accompagne également d'une décroissance notable de la largeur de la raie de résonance, et ce, dès les premières heures de lixiviation (dès 3h) en accord avec la Figure VI. 9. Sur base des travaux présentés dans le Chapitre V, le nombre d'entités  $Q^n(\text{mAl})$  diminue certainement, pour se rapprocher d'une distribution similaire à l'échantillon avec calcium. Leur quantification est présentée dans le Tableau VI. 10. Si la distribution des entités  $Q^n(\text{mAl})$  des spectres  $^{29}\text{Si}$  de l'échantillon avec calcium eux ne varient pas, celle des échantillons sans calcium passe d'une distribution de 5 entités à une distribution de 3 entités identique à celle des échantillons avec calcium. Le verre sans calcium se dépolymérise alors légèrement avec l'augmentation des  $Q^3(3\text{Al})$ , voire  $Q^3(2\text{Al})$ , ce qui coïncide avec la perte du réseau en silicium des zones les plus polymérisées, renforçant l'idée émise sur les verres sains de zone Al/Si plus ou moins polymérisées. Un réseau fortement polymérisé en Si ne serait donc pas un gage de stabilité.

			Q <sup>3</sup> (3Al)		Q <sup>4</sup> (4Al)		Q <sup>4</sup> (3Al)		Q <sup>4</sup> (2Al)		Q <sup>4</sup> (1Al)	
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS</b>	$\delta_{CG}$	$\Delta$	$\delta_{iso1}$	%	$\delta_{iso2}$	%	$\delta_{iso3}$	%	$\delta_{iso4}$	%	$\delta_{iso5}$	%
Sain	-82,7	10,3	-81.1	68,3	-85,2	27,2	-92,0	4,5				
3 h	-82,7	10,3	-81.1	68,4	-85,3	27,1	-92,0	4,5				
3 j	-82,6	10,3	-81.2	71,4	-85,1	23,8	-92,0	4,8				
6 mois	-82,6	10,4	-81.0	60,3	-85,2	30,8	-92,1	5,4	-98,8	3,5		
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS</b>	$\delta_{CG}$	$\Delta$	$\delta_{iso1}$	%	$\delta_{iso2}$	%	$\delta_{iso3}$	%	$\delta_{iso4}$	%	$\delta_{iso5}$	%
Sain	-89,6	16,1	-81,1	13,96	-86,3	37,47	-92,2	33,45	-98,8	12,95	-	2,17
3 h	-84,6	10,3	-81.1	40,9	-85,2	45,9	-92,0	10,2	-98,8	3,0		
3 j	-84,7	10,2	-81.2	38,8	-85,2	45,9	-92,0	15,3				
6 mois	-84,2	10,0	-81.4	42,9	-85,2	48,8	-92,2	8,4				

Tableau VI. 10 Quantification des spectres RMN MAS <sup>29</sup>Si des échantillons sains et lixiviés 3h, 3 jours et 6 mois.

(%)	Al <sub>IV</sub>	Al <sub>V</sub>	Al <sub>VI</sub>
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS sain</b>	89.6	9.2	1.2
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS a</b>	85.0	13.0	2.0
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS b</b>	84.4	13.0	2.6
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS c</b>	81.7	13.8	4.5

Tableau VI. 11 Quantification des spectres RMN MAS <sup>27</sup>Al des échantillons II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS sains et lixiviés 3h (a), 3 jours (b) et 6 mois (c).

(%)	Al <sub>IV</sub>	Al <sub>V</sub>	Al <sub>VI</sub>
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS sain</b>	86.8	11.6	1.6
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS a</b>	87.3	11.3	1.4
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS b</b>	86.0	11.2	2.8
<b>II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS c</b>	85.7	12.9	1.5

Tableau VI. 12 Quantification des spectres RMN MAS <sup>27</sup>Al des échantillons II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS sains et lixiviés 3h (a), 3 jours (b) et 6 mois (c).

Les spectres en <sup>27</sup>Al témoignent du même constat. La répartition des unités Al<sub>IV</sub>, Al<sub>V</sub> et Al<sub>VI</sub> dans les échantillons avec calcium reste inchangé ou varie très peu. Au contraire, la répartition de ces mêmes entités dans les échantillons sans calcium évolue au cours du temps. Peu à peu, on voit augmenter le taux d'Al<sub>V</sub> et Al<sub>VI</sub> au détriment des Al<sub>IV</sub> (Tableau VI. 11, Tableau VI. 12). Encore une fois, ce sont les unités de plus haute coordinance qui croissent pour satisfaire le réseau et accommoder les contraintes. En aucun cas, nous ne pouvons et ne devons conclure à une dépolymérisation du réseau.

Aux vues de nos expériences  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  HMQC, il est fort probable que les entités  $\text{Al}_V$  entretiennent des liaisons Al-O-Si et participent au réseau.

## Bilan Etudes des lixiviats

Les résultats RMN  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  rendent tout à fait compte des observations microstructurales réalisées sur les poudres lixiviées : soit une altération nette de la surface de la poudre pour la composition sans calcium accompagnée d'un déficit en silicium important, et une composition au calcium moins altérée même au terme des 6 mois en milieu acide mais présentant cependant un fort déficit en calcium (qui ne se traduit que très peu sur les spectres). Les analyses ICP-MS des lixiviats l'ont confirmé puisqu'un relâchement plus important en Al et Si pour le verre sans calcium a été enregistré.

Le réseau aluminosilicaté du verre au calcium présente donc une grande stabilité en milieu acide. Le relâchement en calcium et lanthane observé par ICP est très modeste et se voit immédiatement compensé par une légère augmentation d' $\text{Al}_V$  qui va accommoder le réseau, comme on l'a déjà constaté sur les verres sains de la série II lors de la substitution  $\text{La}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ . Dans le verre sans calcium, les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  confirment la mise en place d'une couche d'altération qui bloque toute évolution une fois que l'on a atteint une configuration structurale proche de celle des échantillons au calcium. On a vu par ailleurs que cette interface était efficace pour limiter d'un facteur 100 le relâchement du lanthane en solution. Ainsi, les modifications structurales qui ont lieu dans le verre sans calcium soulignent l'aptitude de ce réseau à former un gel protecteur efficace contre le relâchement du lanthane.

## VI.2. Altération des verres sous irradiations $\alpha$

Dans l'option d'un stockage réversible du combustible usé, il est envisageable que les barrières de confinement enfermant le combustible dans sa gangue de verre, puissent céder. Dans ce cas, le mélange actif, combustible/verre, va être en contact avec son environnement extérieur, le plus probable étant l'eau souterraine.

Débutent alors le processus d'altération de la matrice soumise, à l'action de l'eau, à l'action des rayonnements  $\alpha$  issus des actinides mineurs notamment (prédominant au bout de

quelques milliers d'années- Chapitre I. figure 5), combinées à l'action des espèces produites par la radiolyse de l'eau sous l'effet du rayonnement. Dans ce cas, il est admis que le rayonnement  $\alpha$  est prépondérant dans le processus d'altération, puisque son rôle est non négligeable sur la vitesse de relâchement des radionucléides et la dissolution du verre comme l'ont montré Turcotte 1981, Burns (1982) et Weber et Roberts (1983) [29] [30] [31].

Dans le cadre du GDR MATINEX, le projet dans lequel s'inscrit ce travail a ainsi pour finalité l'étude spécifique de ce que l'on vient de décrire : l'altération de matrices sous l'effet combiné de la lixiviation et des irradiations  $\alpha$ . A l'heure actuelle, notre travail se limitera à l'étude de l'interface Matrice/air. Il ne constitue dès lors qu'un travail de prospection et d'analyse, mais dont le rôle est primordial pour guider les travaux sous radiolyse à leur finalité. Ainsi notre travail a un double objectif :

- Établir les conditions expérimentales les plus appropriées pour les études de radiolyse ultérieures (Quelle épaisseur de lame va-t-on utiliser ? Quelle fluence doit-on appliquer ? etc...)
- Identifier tant que possible les premiers phénomènes d'altération visibles et identifier les modifications structurales qui y sont rattachés.

Pour débiter, nous avons choisi de poursuivre l'étude des échantillons II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>0</sub>AS et II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>5</sub>AS, avant de l'étendre à de nouveaux échantillons. Le but de cette démarche est avant tout de garder les mêmes référentiels pour aboutir à des constats clairs pouvant compléter le travail effectué dans le début de ce chapitre VI sur la lixiviation. Dans ce cas précis, cela permet d'avoir une vision globale du comportement des matrices sous l'effet de l'alcalino-terreux. Bien entendu, d'autres voies d'études sont à investiguer aux vues de nos résultats. Il est notamment impensable de ne pas traiter l'influence de l'yttrium ou du lanthane lors du comportement sous irradiation. C'est pourquoi nous avons également étudié le verre II-La<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>Ca<sub>5</sub>AS, plus dense et à priori plus stable que les verres précédents (Chapitre V). Ce point sera alors à vérifier.

## VI.2.1 Théorie et protocole expérimental

### VI.2.1.1. Interaction des ions lourds avec la matière : cas de la particule $\alpha$

Dans la nature, il est possible de distinguer trois sources de rayonnement ionisant : les protons, les électrons et les ions lourds. Pour les raisons que l'on vient d'évoquer, seul le cas des particules  $\alpha$  nous intéressera. Au cours du processus de décroissance radioactive, les actinides

( ${}^A_ZX$ ), noyaux lourds et instables, vont décroître en émettant des particules  $\alpha$  ( ${}^4_2He^{2+}$ ). Ces particules  $\alpha$  vont alors interagir avec le milieu qu'elles traversent. Les interactions coulombiennes inélastiques constituent dans ce cas, le principal mode d'interaction. 99% de l'énergie est dissipée par ce biais. Les particules incidentes  $\alpha$  vont alors céder une partie de leur énergie cinétique au cortège électronique des atomes environnants et provoquer des excitations ou des ionisations pour donner naissance à un nouveau noyau, noyau de recul ou résiduel ( ${}^{A-4}_{Z-2}X$ ).

Compte tenu de la différence de masse entre la particule incidente ( $6,647 \cdot 10^{-27}$  kg) et l'électron ( $9,109 \cdot 10^{-31}$  Kg), la trajectoire de la particule  $\alpha$  n'est peu modifiée. Elle va donc perdre l'essentiel de son énergie cinétique le long d'une trajectoire rectiligne, où auront lieu les processus d'excitation et de ionisation responsables entre autres de l'émission d'électrons secondaires et de l'initiation d'une cascade de collisions.

Cette perte d'énergie est progressive. Le dépôt d'énergie par unité de longueur augmente en effet progressivement et les particules ralentissent, jusqu'à atteindre un maximum, le « pic de Bragg », au-delà duquel les particules n'ont généralement plus assez d'énergie cinétique pour poursuivre leur chemin (Figure VI. 11). D'où la chute brutale du dépôt d'énergie par unité de longueur. Finalement elles stopperont leur course quand leur énergie cinétique deviendra nulle. La formule de Bethe [32] en donne l'expression :

$$\frac{dE}{dx} = -NZ \frac{Z_p^2 e^4}{8\pi \epsilon_0^2 m_e V_i^2} \ln \left( \frac{2 m_e V_i^2}{I} \right)$$

$dE/dx$  : perte d'énergie par unité de longueur,  $N$  : le nombre d'atomes par unités de volume,  $Z$  : numéro atomique de l'atome cible,  $Z_p$  : numéro atomique de la particule incidente,  $e$  : charge élémentaire  $1,602 \cdot 10^{-19}$  C,  $m_e$  : masse de l'électron  $9,109 \cdot 10^{-31}$  Kg,  $V_i$  : vitesse de la particule incidente,  $I$  : potentiel moyen d'ionisation.

Selon les matériaux ciblés, leur volume molaire, la densité électronique des noyaux qui les composent, cette progression sera bien entendu différente. Tout dépend de ce que l'on appelle le pouvoir d'arrêt (électronique ou nucléaire) du matériau. Dans le cas du confinement du combustible usé, les particules  $\alpha$  sont émises à l'interface avec une énergie typique de 5,3 MeV, avant de pénétrer dans l'eau ou l'air. On devra donc prendre soin en fonction des caractéristiques de notre verre, ou de son pouvoir d'arrêt, de satisfaire cette exigence.

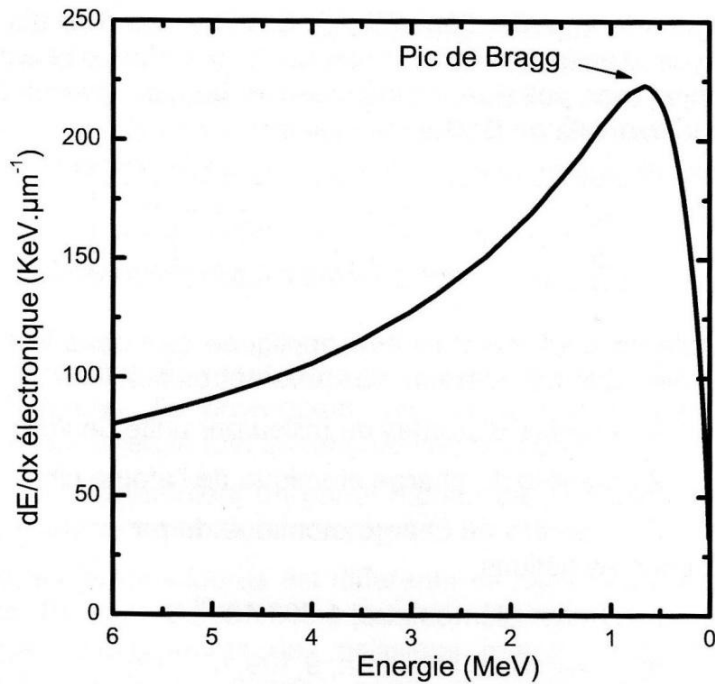


Figure VI. 11 Pouvoir d'arrêt électronique des particules dans l'eau [33]

Mais l'essentiel des dégâts ne provient pas de la particule  $\alpha$ , elle-même. En effet, la principale source des dégâts provient des noyaux de recul créés. Leur énergie cinétique est faible (100keV), mais la masse élevée de ces noyaux leur permet de créer de 1000 à 2000 déplacements atomiques sur un parcours pouvant aller de 20 à 30 nm. On peut alors s'attendre à de fortes modifications du réseau.

### VI.2.1.2. Protocole expérimental

Deux approches sont conventionnellement adoptées pour simuler l'effet des irradiations sur la matière : soit l'on utilise un faisceau externe de particules (Ex : sur  $\text{UO}_2$  [34] ou sur R7T7 simplifié [35,36,37]), soit on implante des ions au sein de la matrice pour le soumettre à de l'auto-irradiation (Ex : sur R7T7 [38-41] ou sur  $\text{UO}_2$  [42, 43]).

Dans notre cas, la simulation du comportement à long terme de nos matrices sous irradiation sera effectuée à l'aide d'une source externe d'ions  $\text{He}^{2+}$  accélérés par le cyclotron isochrone à énergie variable de notre laboratoire (de 5 à 50 MeV). Pour produire des dépôts d'énergie élevés, comparables aux conditions d'irradiation par des émetteurs alpha, nous avons choisi de travailler avec un faisceau de haute énergie (45 MeV) capable de traverser à une énergie comprise entre 2 et 5 MeV les pastilles de verres positionnées en fin de voie dans une cellule en téflon spécialement créée pour ce type d'étude (Figure VI. 12). Actuellement, les flux utilisés sont de l'ordre de  $10^{10}$  à  $10^{12}$   $\text{He}^{2+}/\text{cm}^2/\text{s}$ , ce qui correspond à



un faisceau dont l'intensité est comprise entre 1 nA et 100 nA. Les durées d'irradiation varient de quelques minutes à 1 heure, pour fournir une fluence<sup>1</sup> de l'ordre de  $4 \cdot 10^{13}$  à  $4 \cdot 10^{15}$   $\text{He}^{2+}/\text{cm}^2$ . Dans le futur, on prévoit d'utiliser des intensités de courant et des fluences supérieures pour des durées d'irradiation de 2 à 4 heures. A terme, les doses<sup>2</sup> ainsi engagées (actuellement de  $10^6$  à  $10^8$  Gray sur l'ensemble du volume irradié soit  $0,01 \text{ cm}^3$ ) seront certes, supérieures à celles subies par la matrice en condition de stockage réel, mais à contrario, elles présenteront l'avantage de simuler très rapidement ce que subirait le verre sur plusieurs dizaines voir plusieurs centaines d'années.

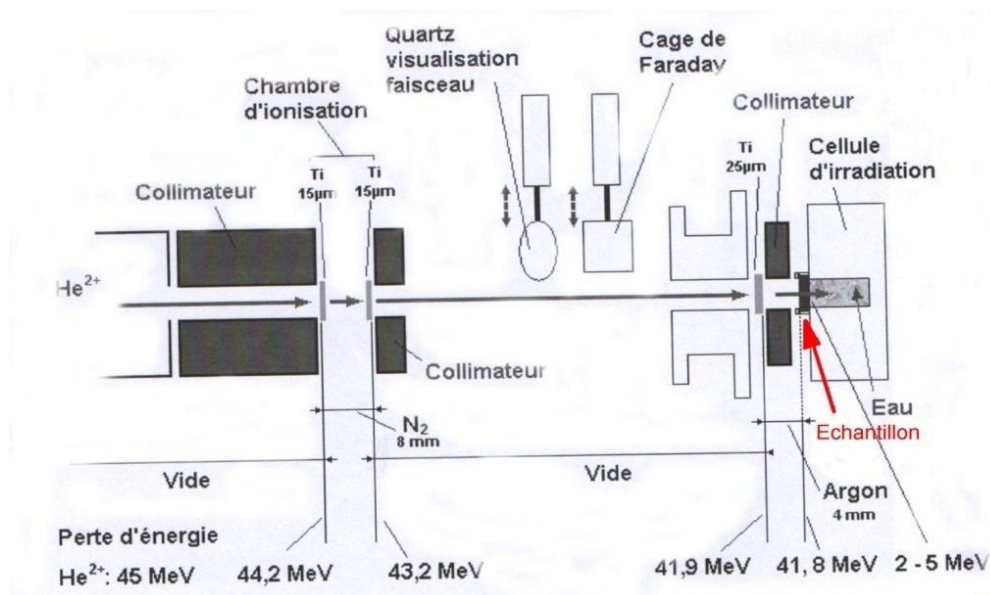


Figure VI. 12 Schéma du montage de l'expérience d'irradiation en fin de voie à l'issue de l'accélération dans le cyclotron. Les Energies données ont été évaluées grâce au code SRIM2003 en tenant compte des matériaux ou des couches de gaz traversées [34].

Le protocole que l'on a utilisé, a été mis au point par Lucchini [44] et Sattonay [45], et éprouvé récemment par E. Mendes [34] lors de l'étude « du comportement des interfaces  $\text{UO}_2/\text{H}_2\text{O}$  de haute pureté sous faisceau d'ion  $\text{He}^{2+}$  en milieu désaéré ». Cette méthode est très intéressante car même si la source d'irradiation est externe, les particules arrivent à l'interface comme si elles provenaient de l'intérieur de l'échantillon et permettent ainsi d'avoir des

<sup>1</sup> La relation entre la flux ( $\text{He}^{2+}/\text{cm}^2/\text{s}$ ) et l'intensité du faisceau est donnée par la relation  $\phi = I/(q.S)$ , avec I l'intensité choisie après étalonnage (1 nA, 10 nA ou 100 nA), q la charge de l'ion en coulomb ( $3,2 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) et S la surface de la pastille exposée au faisceau ( $0,283 \text{ cm}^2$  sur  $0,5 \text{ cm}^2$  surface totale de la pastille).

La fluence ( $\text{He}^{2+}/\text{cm}^2$ )  $F = \sum \phi . dt = Q/(2e S)$ , avec Q la charge totale reçue par la cible en coulomb, e la charge élémentaire ( $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) et S la surface de la pastille exposée au faisceau ( $0,283 \text{ cm}^2$ ).

<sup>2</sup> La Dose (Gy) D est donnée par la relation suivante :  $D = (E_p.F.S)/(\rho.10^{-3}.V)$ , avec  $E_p$  l'énergie moyenne des ions  $\text{He}^{2+}$  en Joule (J), F la fluence ( $\text{He}^{2+}/\text{cm}^2$ ), S la surface irradiée ( $\text{cm}^2$ ),  $\rho$  la densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) et V le volume irradié ( $\text{cm}^3$ ).

conditions d'altérations similaires à celles des expériences de dopage interne ou d'auto-irradiation [42, 43].

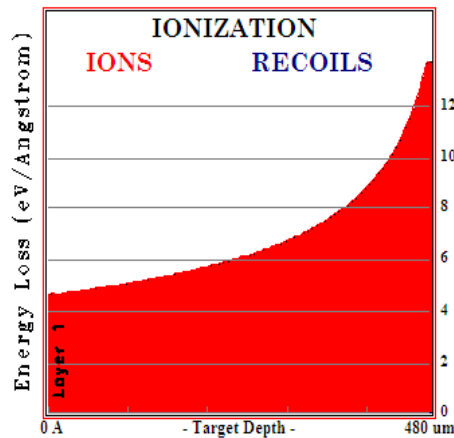


Figure VI. 13 Courbe de pertes d'énergie des ions  $\text{He}^{2+}$  (à 99,94% freinage des alphas par ionisation) – d'après TRIM pour un échantillon  $\text{II-L}_{20}\text{Y}_5\text{C}_0\text{AS}$  de densité 3,84 et de composition théorique (%at.) 13,8 Si, 10,7 Al, 2,55 Y, 10,20 La et 62,75 O, soumis à des alpha de 45 MeV, sous air.

Mais pour créer ces conditions, il est avant tout nécessaire de s'assurer que le faisceau ressorte de notre échantillon en bout de ligne. Pour cela, il a fallu adapter l'épaisseur de la lame de verre en vertu des notions que l'on a introduit dans le paragraphe précédent (a). Il faut en effet que les particules soient capables de ressortir avant qu'elles n'aient passé le pic de Bragg et perdu la quasi-totalité de leur énergie (Figure VI. 13). Nous avons alors utilisé le code SRIM 2003, conventionnellement utilisé pour ce type de calcul et pour lequel il est nécessaire de tenir compte de l'énergie d'entrée qui dépend de la perte d'énergie du faisceau sur la voie, de la densité et de la composition théorique du verre (Figure VI. 14)

Finalement, l'épaisseur de lame, que l'on a utilisée, avoisine les 460 à 520  $\mu\text{m}$  en fonction des échantillons et de leur densité. Cette valeur est très sensible comme on le voit ci-dessus. Les lames ont donc fait l'objet d'une découpe minutieuse au Pole de Ressources Industriel Matériaux et VERRE (PRIMEVERRE) et l'épaisseur a été soigneusement vérifiée avant chaque irradiation.

Hormis l'échantillon lui-même, il est également nécessaire de s'assurer qu'un certain nombre de paramètres liés au faisceau sont réunis pour mener à bien chaque expérience. Ainsi il faut tout d'abord s'assurer que le faisceau est bien un faisceau d'ion  $\text{He}^{2+}$ . Pour cela, on utilise une cible de cuivre. Placée sur le trajet du faisceau, un de ses isotopes, le  $^{61}\text{Cu}$  doit s'activer sous l'impact des  $\text{He}^{2+}$ , pour générer l'isotope  $^{65}\text{Ga}$  du gallium facilement reconnaissable en détection  $\gamma$  avec un pic caractéristique à 115 KeV.

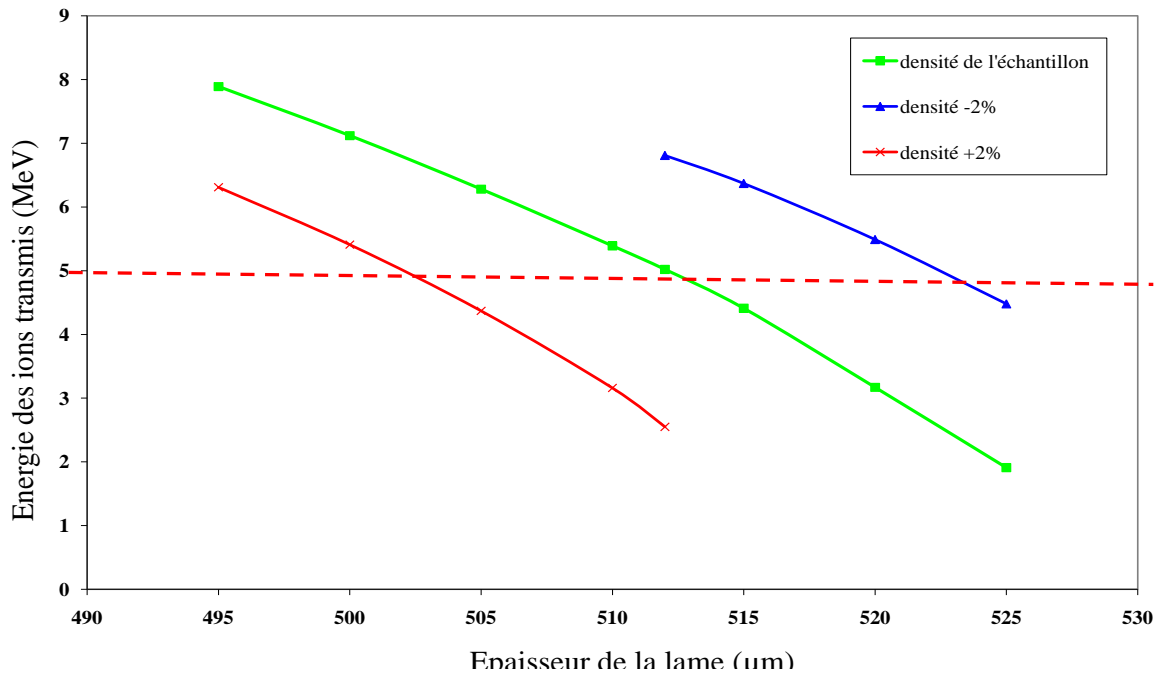


Figure VI. 14 Energie des ions transmis en fonction de l'épaisseur de la lame de verre – Influence de la densité. Exemple du verre II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>Ca<sub>5</sub>AS

On doit ensuite s'assurer que le faisceau est homogène et centré comme le montre la Figure VI. 15 après acquisition par une caméra et traitement de l'image par le logiciel VIF développé au CEMHTI. Ensuite seulement on étalonne le faisceau ou plus précisément la chambre d'ionisation qui permettra le suivi de l'intensité du faisceau durant le temps de l'expérience. Pour cela, on utilise deux cages de Faraday.

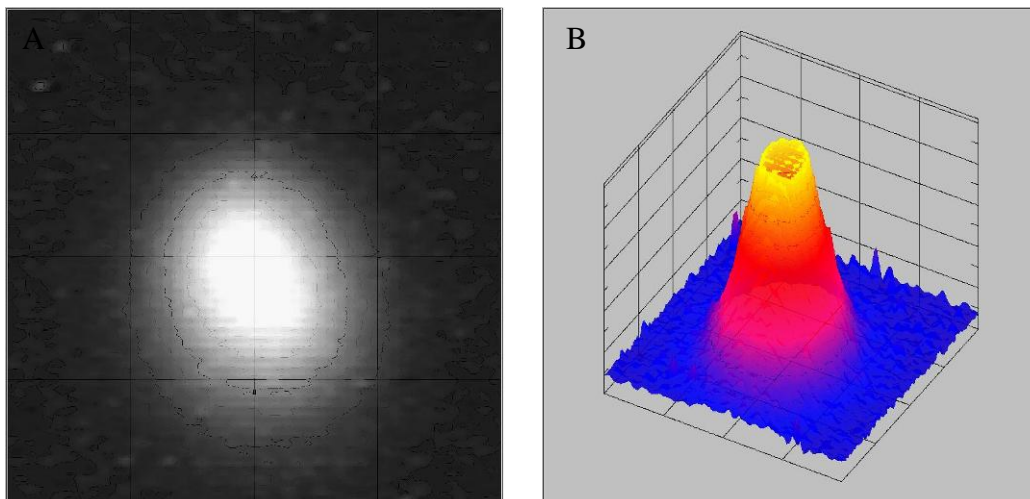


Figure VI. 15 Visualisation 2D d'un faisceau homogène, rond, capté par une alumine placée sur son trajet (A) lors de l'irradiation du verre II-La<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>Ca<sub>5</sub>AS, puis reprocessé en 3D pour présenter le front du faisceau, de forme gaussienne quand le faisceau est homogène (B).

La première est positionnée exactement en lieu et place de la cellule contenant l'échantillon. Grâce à elle, on peut régler très précisément la valeur de l'intensité du faisceau

sur l'échantillon et alors étalonner la seconde cage placée sur le trajet du faisceau puis le courant dans la chambre d'ionisation en fonction de celui perçu dans la cage interne. Une fois l'étalonnage effectué, on place l'échantillon dans sa cellule en fin de voie.



Figure VI. 16 Cellule contenant la pastille de verre.

### VI.2.2 Etude microstructurale des verres irradiés

Partons à nouveau d'un échantillon sain, dont la face de sortie est polie miroir (Figure VI. 17 A). Soumettons-le au faisceau de particules  $\text{He}^{2+}$ . Celui-ci ressort alors légèrement coloré sur la majorité de sa surface. Son contour, pris dans le joint en téflon qui permet de le maintenir dans la cellule, y fait exception. Il n'est pas soumis au faisceau.

Toutes les lames, issues de nos séances d'irradiation, quelque soit la fluence, ont cet aspect : translucide en lieu et place du joint en téflon et une légère irisation au centre de la pastille.

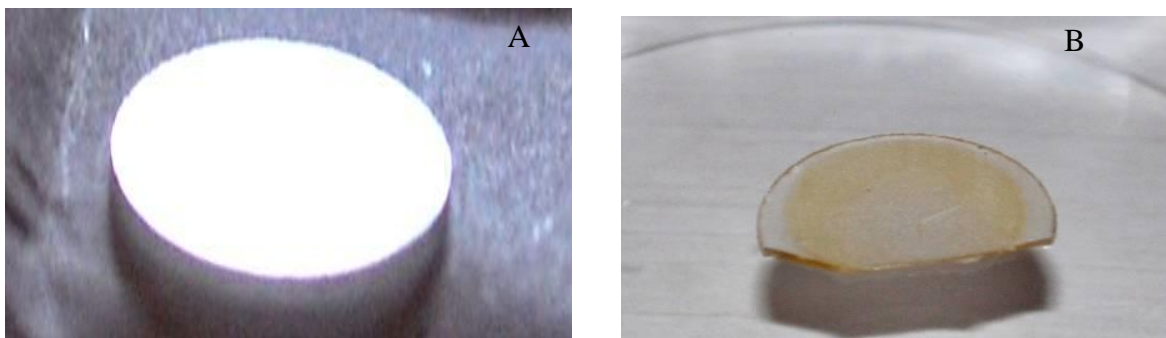


Figure VI. 17 Photographie de la lame de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS avant et après irradiation.

Regardons maintenant en microscopie optique<sup>3</sup> l'aspect de nos lames (Figure VI. 18 & Figure VI. 19 & Figure VI. 20 & Figure VI. 21). La face d'entrée a toujours le même aspect.

---

<sup>3</sup> Deux modes d'observation sont possibles sur le matériel utilisé :

Elle semble rugueuse et constituée de deux motifs de réflexion différente (gris ou blanc) comme on le voit sur la Figure VI. 18 (B). Regardons maintenant les faces de sorties des échantillons II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>5</sub>AS soumis à une fluence de  $3,96 \cdot 10^{13} \text{ He}^{2+}/\text{cm}^2$  ou  $3,96 \cdot 10^{15} \text{ He}^{2+}/\text{cm}^2$ . Dès le premier cas, la face de sortie est altérée dans sa partie centrale. Cependant on voit clairement que l'augmentation de la fluence entraîne l'apparition de tâches sombres ( $\sim 8\text{-}10\mu\text{m}$ ) dont le nombre tend à s'accroître également avec la substitution  $\text{Y}^{3+}/\text{La}^{3+}$ , comme le montre la comparaison des Figure VI. 19 et Figure VI. 20 (B, C & D). Sur cette dernière figure, il apparaît clairement des motifs très rapprochés qui se retrouvent quelque soit le mode d'observation (BF-DF). A l'inverse, la substitution du  $\text{Ca}^{2+}$  par  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ , semble renforcer le verre ou du moins le prémunir face aux irradiations.

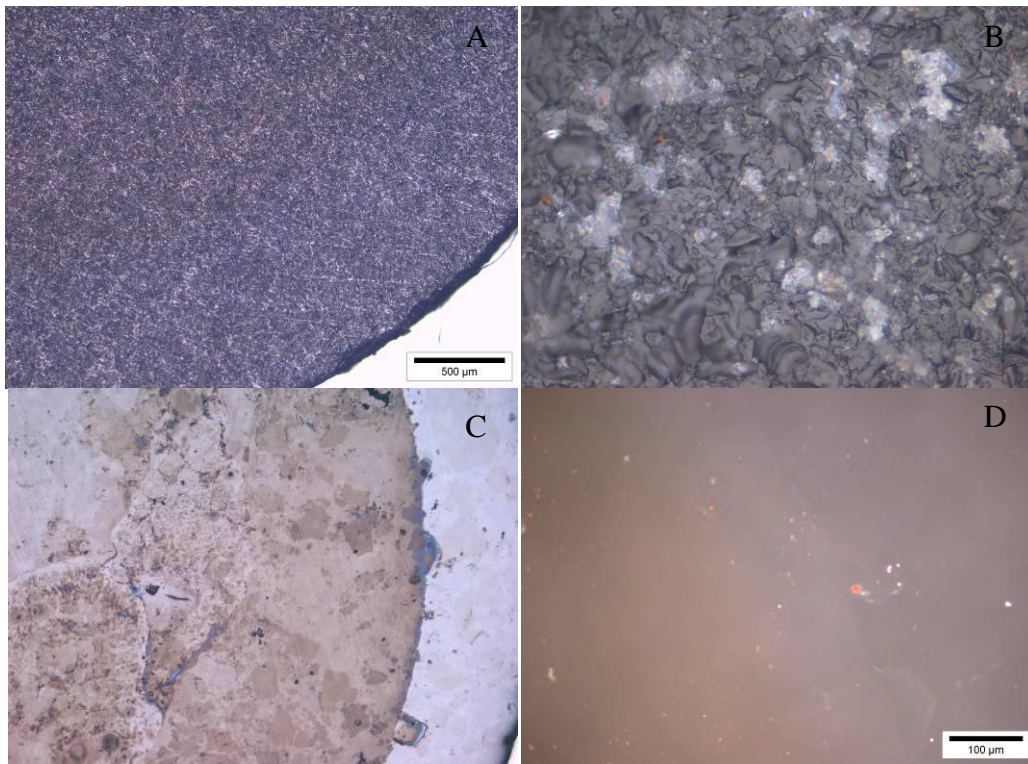


Figure VI. 18 Photographie en microscopie optique de la face d'entrée (A, échelle : 500  $\mu\text{m}$ , BF ; B échelle : 20  $\mu\text{m}$  BF) et de la face de sortie (C, échelle : 500  $\mu\text{m}$ , BF ; D, échelle : 100  $\mu\text{m}$ , DF) de lame de verre II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>5</sub>AS irradiée par un faisceau de 1 nA pendant 1 heure soit une fluence de  $3,96 \cdot 10^{13} \text{ He}^{2+}/\text{cm}^2$ .

---

La microscopie en fond clair (**B.F.** Bright Field) qui utilise la différence de réflexion des motifs pour l'observation des formes et des couleurs naturelles.

La microscopie en fond noir ou en lumière rasante (**D.F.** Dark Field) qui permet de détecter les imperfections en surface tels les grains, impuretés et défauts non visibles en fond clair.

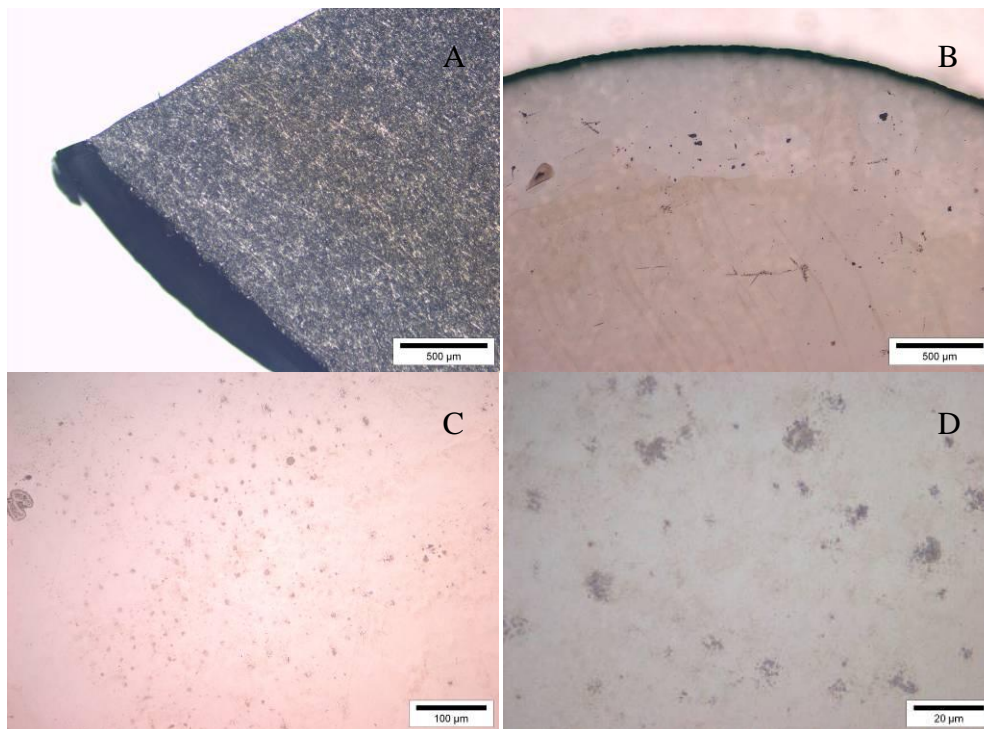


Figure VI. 19 Photo en microscopie optique de la face de sortie (B, échelle : 500  $\mu\text{m}$ , BF ; C, échelle : 100  $\mu\text{m}$ , BF ; D, échelle : 20  $\mu\text{m}$ , BF) de lame de verre  $\text{II-L}_5\text{Y}_{20}\text{C}_5\text{AS}$  irradié par un faisceau de 100 nA pendant 1 heure soit des fluences de  $3,96 \cdot 10^{15} \text{ He}^{2+}/\text{cm}^2$ .

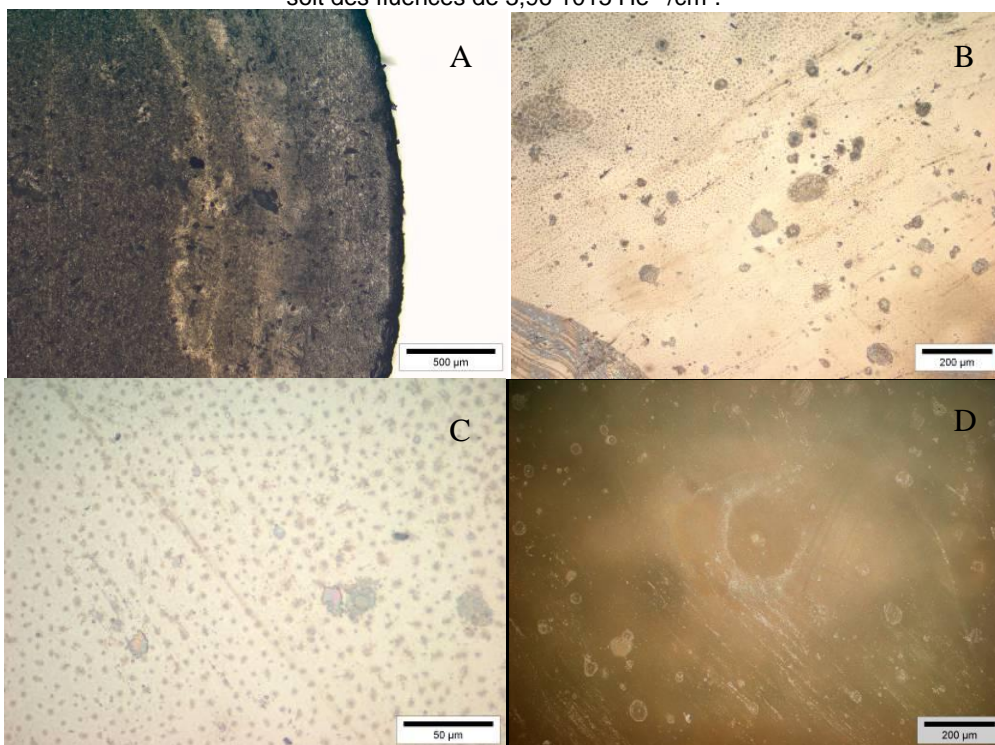


Figure VI. 20 Photographie en microscopie optique de la face d'entrée (A, échelle : 500  $\mu\text{m}$  BF) et de la face de sortie (B, échelle : 50  $\mu\text{m}$ , DF) (C, échelle : 200  $\mu\text{m}$ , BF ; D, échelle : 200  $\mu\text{m}$ , DF) de lame de verre  $\text{II-L}_{20}\text{Y}_5\text{C}_0\text{AS}$  irradié par un faisceau de 100 nA pendant 1 heure soit une fluence de  $3,96 \cdot 10^{15} \text{ He}^{2+}/\text{cm}^2$ .

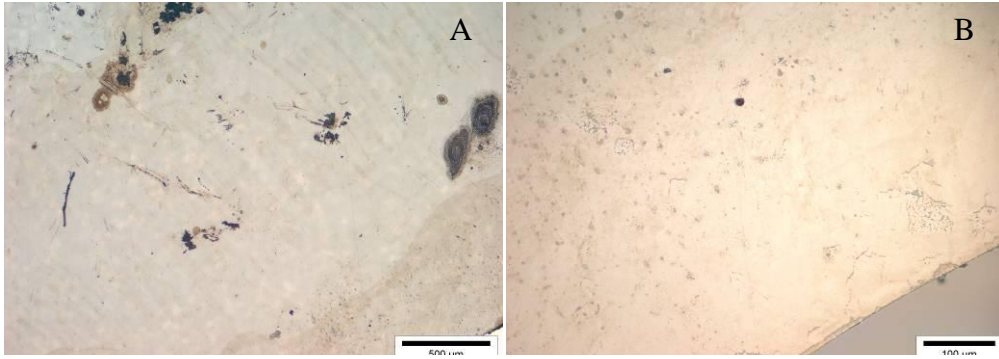


Figure VI. 21 Photo en microscopie optique de la face de sortie (A, échelle : 500 µm BF ; B, échelle : 100 µm BF) de lame de verre II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>0</sub>AS irradié par un faisceau de 100 nA pendant 1 heure soit une fluence 3,96 10<sup>15</sup> He<sup>2+</sup>/cm<sup>2</sup>.

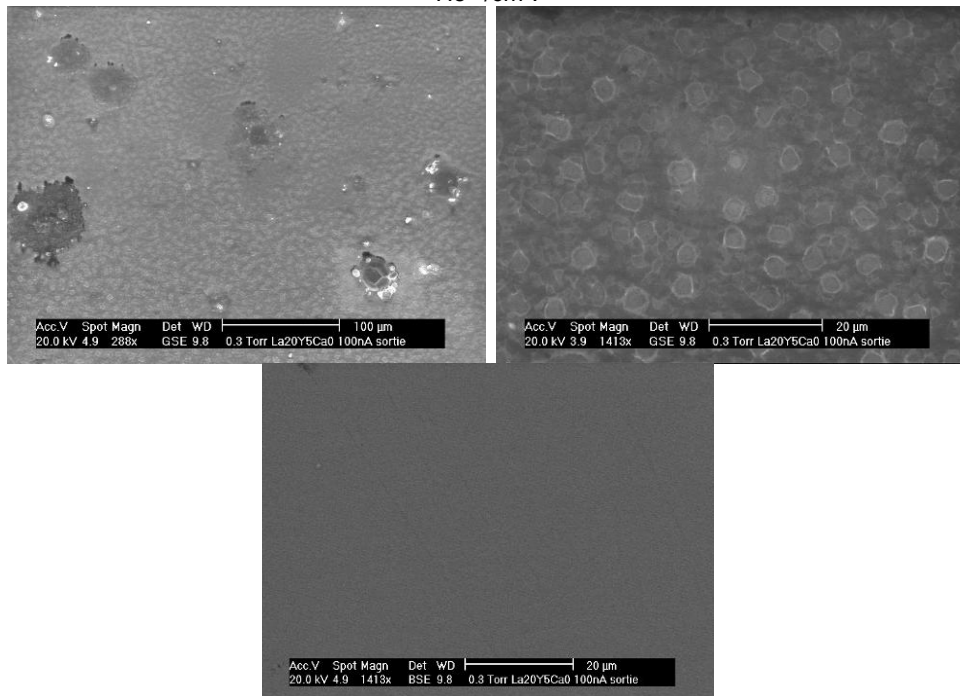


Figure VI. 22 Photo de microscopie électronique à balayage de la face de sortie de la lame de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS irradié par un faisceau de 100 nA pendant 1 heure soit une fluence de 3,96 10<sup>15</sup> He<sup>2+</sup>/cm<sup>2</sup>.

Pour plus de détails, on a ensuite passé les faces de sortie des échantillons II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS et II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>0</sub>AS en microscopie électronique à balayage, Figure VI. 22 & Figure VI. 23. On voit à chaque fois deux images en électrons secondaires pour caractériser la topologie, et une troisième en électrons rétrodiffusés mettant en évidence les contrastes chimiques.

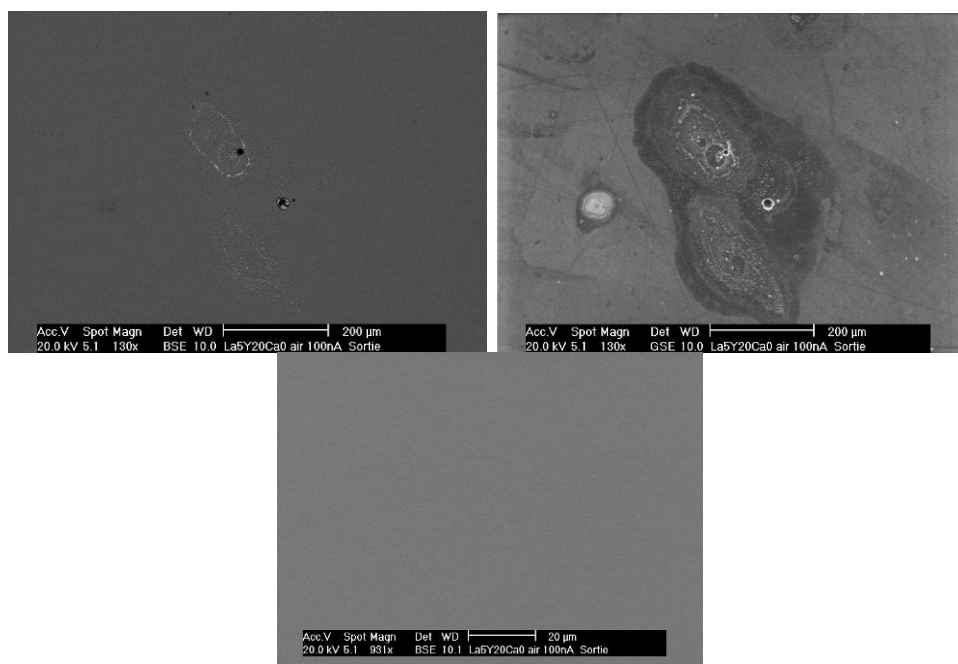


Figure VI. 23 Photo de microscopie électronique à balayage de la face de sortie de la lame de verre II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>0</sub>AS irradié par un faisceau de 100 nA pendant 1 heure soit une fluence de 3,96 10<sup>15</sup> He<sup>2+</sup>/cm<sup>2</sup>.

Dans les deux cas, aucune modification locale de la composition n'est significativement mesurée aux vues des images MEB-EDS. La topologie de surface, elle, présente des changements. Si elle est peu altérée dans l'échantillon II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>0</sub>AS, où juste quelques cavités (~7µm) apparaissent (probablement du à l'expulsion de bulle d'hydrogène), elle l'est beaucoup plus dans l'échantillon II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS, où l'on voit apparaître des objets de formes géométriques (~5µm) sur l'ensemble de la surface.

Le passage en diffraction X sous incidence rasante Figure VI. 24 et Figure VI. 25, nous renseigne un peu plus sur la surface de nos échantillons qui semblent se recristalliser. Si ces motifs cristallins sont essentiellement visibles à la surface des pastilles, elles semblent déjà prendre naissance dans le verre, puisque nous les retrouvons sur une épaisseur de 100 nm à l'entrée mais également en sortie. On retrouve également la tendance que l'on a mise à jour avec les clichés MEB selon laquelle, l'échantillon II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS est plus propice à la formation des motifs que celui avec une forte quantité d'yttrium II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>0</sub>AS. Malheureusement rien ne nous permet à l'heure actuelle de conclure sur le type de motif cristallin trouvé ici. Aucune structure présente dans les banques de données à notre disposition ne correspond aux spectres effectués avec une direction principale ~21°.



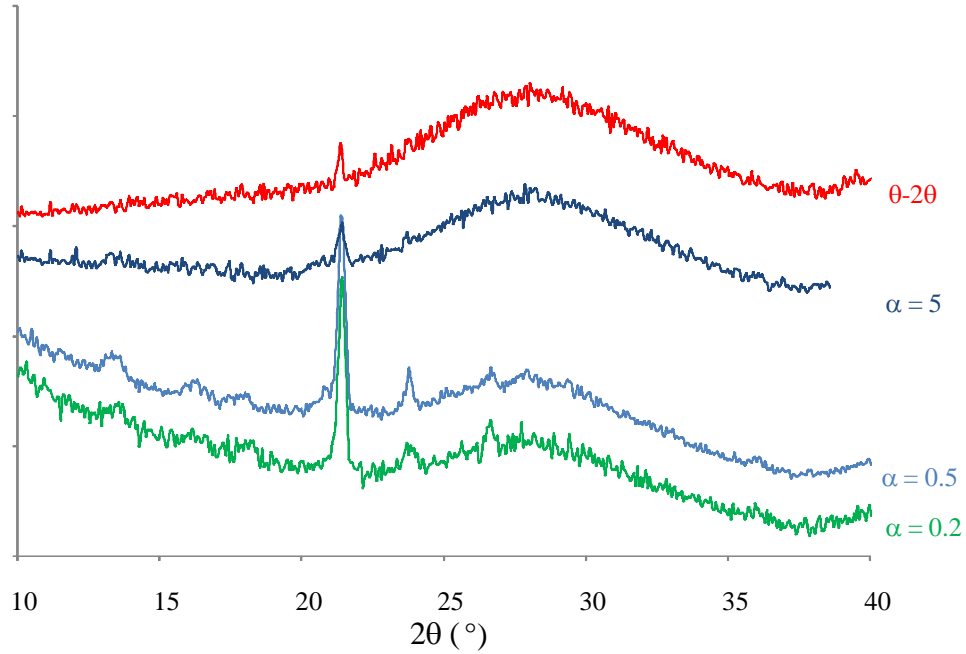


Figure VI. 24 Diffractogrammes de la face d'entrée de la lame de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS irradié par un faisceau de 100 nA soit  $10^{12}$   $\alpha/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$  pour différente valeur de l'angle  $\alpha$  incident.

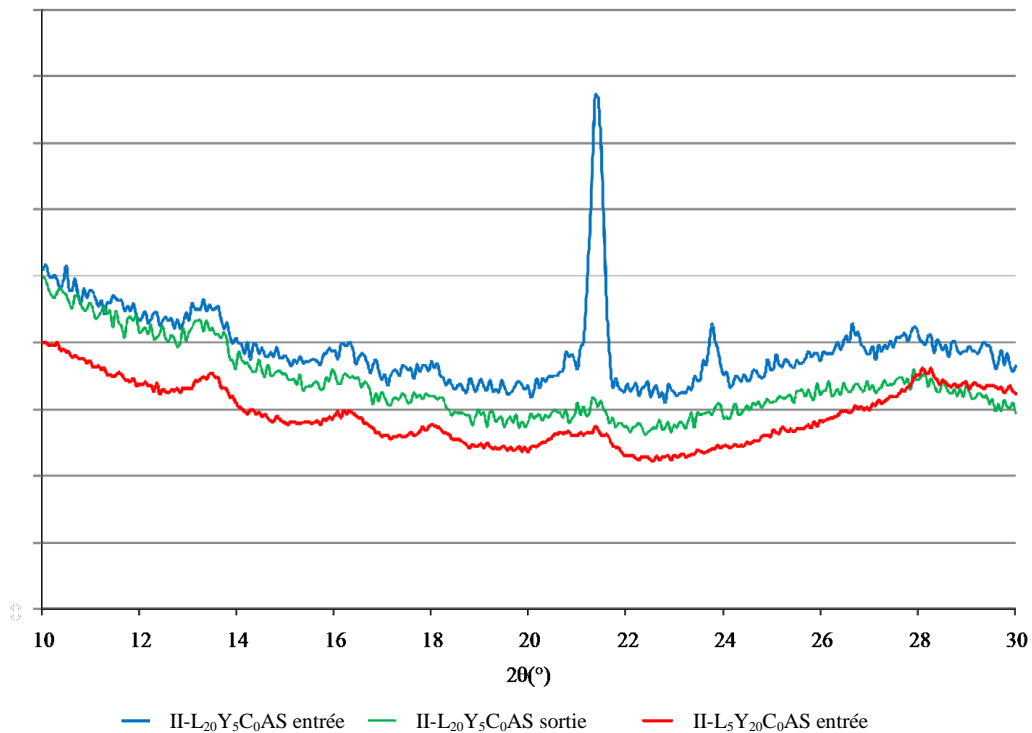


Figure VI. 25 Diffractogrammes de la face d'entrée et de sortie de la lame de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS et la face d'entrée de la lame II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>0</sub>AS irradié par un faisceau de 100 nA pour un angle  $\alpha$  incident de 0,5° soit une profondeur sondée de 100 nm.

Ce phénomène était toutefois fort probable aux vues de l'énergie que l'on dépose à la surface de la pastille. Calculons cette énergie pour une irradiation d'une heure à 10 nA sur II-

$L_5Y_{20}C_5AS$  avec un faisceau incident de  $He^{2+}$  à 45MeV ressortant à 5 MeV d'une lame d'environ 50 mg et d'une surface d'environ  $0,282\text{ cm}^2$ . Le débit de fluence appliqué est de  $1,1 \cdot 10^{11}\text{ He}^{2+}/\text{cm}^2.\text{s}$ . Le nombre de  $He^{2+}$  reçu par la surface sera donc de  $1,12 \cdot 10^{14}$  et l'énergie déposée dans la lame de l'ordre de 0,7 kJ. Ramenée au nombre de mole, cette énergie peut être évaluée à 1 800 kJ/mol. Or cette valeur est du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation apparente nécessaire pour la recristallisation (Figure VI. 26 :  $E_a \sim 929,4\text{ KJ/mol}$  si l'on tient compte du 1<sup>er</sup> pic de cristallisation en DSC, pour le verre II- $L_{25}Y_0C_5AS$ , le moins stable d'après le Chapitre V) comme on peut l'évaluer en utilisant la méthode de Kissinger [46] [47] présentée dans le chapitre IV et utilisée récemment dans les travaux de Lassale [48]. Localement en tenant compte d'une énergie perdue de  $5\text{ eV}/\text{\AA}$ , on peut évaluer l'énergie déposée localement aux alentours de 1100 KJ/mol, soit toujours du même ordre de grandeur que ce qu'il faudrait pour que l'échantillon cristallise. Pour avoir plus d'informations sur la phase formée, on a ensuite passé l'échantillon en spectroscopie RAMAN sur la surface de sortie, mais surtout la surface d'entrée de nos échantillons, où les motifs sont les plus nombreux.

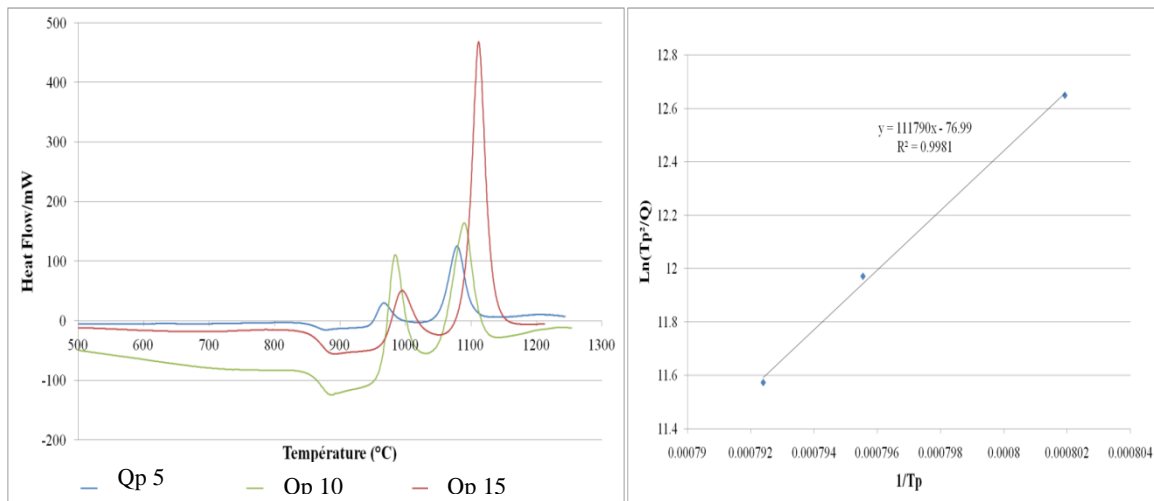


Figure VI. 26 Diagramme DSC sur l'échantillon II- $L_{25}Y_0C_5AS$  pour différente valeur de vitesse de chauffe Qp 5, 10 et 15 K/min.

### VI.2.3 Caractérisation structurale

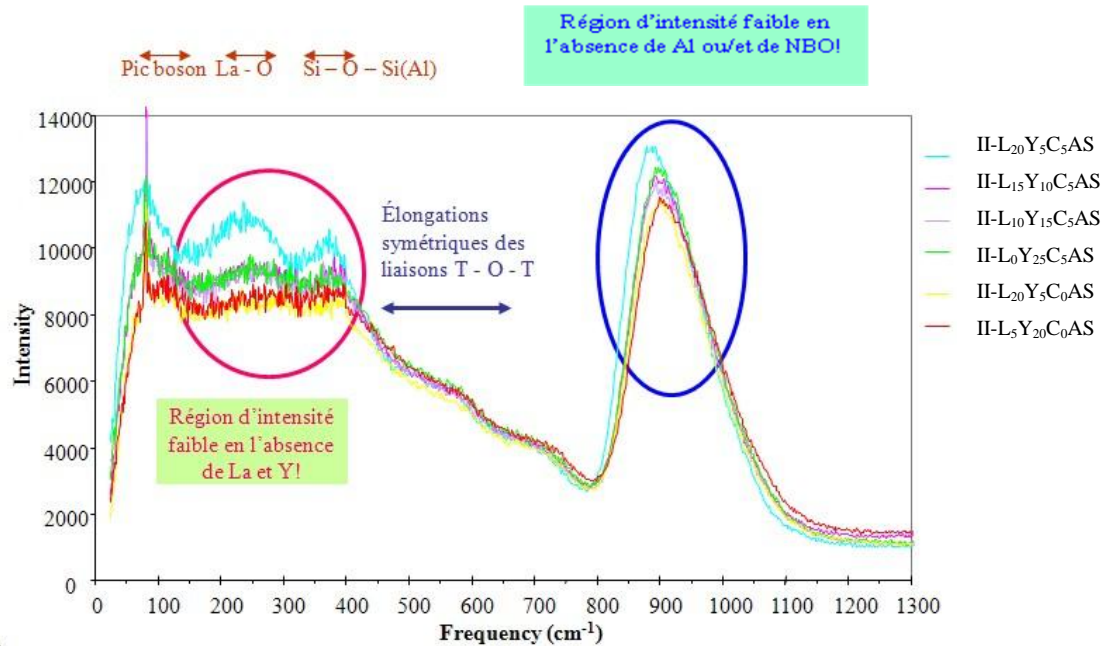


Figure VI. 27 Spectres RAMAN de la série de verre II-L<sub>(25-x)</sub>Y<sub>x</sub>C<sub>5/0</sub>AS (0 < x < 25) sain.

Avant d'étudier l'effet des irradiations proprement dit, nous avons tout d'abord caractérisé la surface des matrices II-L<sub>(25-x)</sub>Y<sub>x</sub>C<sub>5</sub>AS que l'on a utilisé aux cours des séances d'irradiation. On souhaite ainsi identifier les modifications propres au changement de composition et les modifications propres aux effets du faisceau de particule He<sup>2+</sup>. La comparaison des spectres de la série II que l'on a déjà étudié en RMN, nous montre ici deux modifications notables en fonction de la substitution La<sup>3+</sup>/Y<sup>3+</sup> (Figure VI. 27).

Dans la région aux environs des 200 à 300 cm<sup>-1</sup> (entourée de rouge sur la figure), les épaulements fortement marqués en présence de lanthane disparaissent peu à peu avec l'introduction de l'yttrium dans le réseau. Dans la région des 800 à 1150 cm<sup>-1</sup>, où sortent les modes de vibrations antisymétriques Si-O-Si et Si-O-Al, on voit également un glissement progressif de la raie vers les hauts nombres d'onde accompagné d'un léger élargissement, comme le confirme la déconvolution des spectres Figure VI. 28. On voit en effet que la raie à 874 cm<sup>-1</sup> se déplace progressivement vers des valeurs supérieures aux alentours de 911 cm<sup>-1</sup> et le nombre de raies passe de trois à quatre avec l'émergence d'une nouvelle raie à 1000 cm<sup>-1</sup>. D'après les résultats RMN <sup>27</sup>Al, les atomes d'aluminium changent significativement d'environnement avec le passage de 85,6 à 74,0 % d'Al<sub>IV</sub> et inversement le passage de 11,9 à 21,3 % d'Al<sub>V</sub>. Or en RMN <sup>29</sup>Si, on a vu que la distribution des espèces Q<sup>n</sup><sub>(mAl)</sub> varie effectivement de 68 à 75 % de Q<sup>3</sup><sub>(2Al)</sub>, de 30 à 19% de Q<sup>4</sup><sub>(4Al)</sub> et de 1 à 5% de Q<sup>4</sup><sub>(3Al)</sub> pour les

échantillons II-L<sub>25</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>5</sub>AS et II-L<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>C<sub>5</sub>AS respectivement, mais reste toujours constituée des mêmes unités. En théorie, ces modifications peuvent tout autant être dues à la modification des modes de vibrations Si-O-Si ou Si-O-Al. Cependant il est fort improbable de trouver ici les espèces Q<sub>1</sub> ou Q<sub>2</sub> et supérieures qui devraient être présentes ou apparaître aux environs de 1000 cm<sup>-1</sup>. Il est alors tout à fait vraisemblable d'associer cette évolution à une modification des modes Si-O-Al, sous l'influence non négligeable des terres rares qui, comme nous l'avons établi, est fortement liée au changement de coordinance de l'aluminium, de quatre à cinq. Malgré ce constat, il est difficile de distinguer l'influence propre des Al<sub>V</sub> dont la configuration sera très proche des Al<sub>IV</sub>, d'autant que nous avons montré en RMN <sup>27</sup>Al, que ceux-ci participaient aux liaisons Si-O-Al.

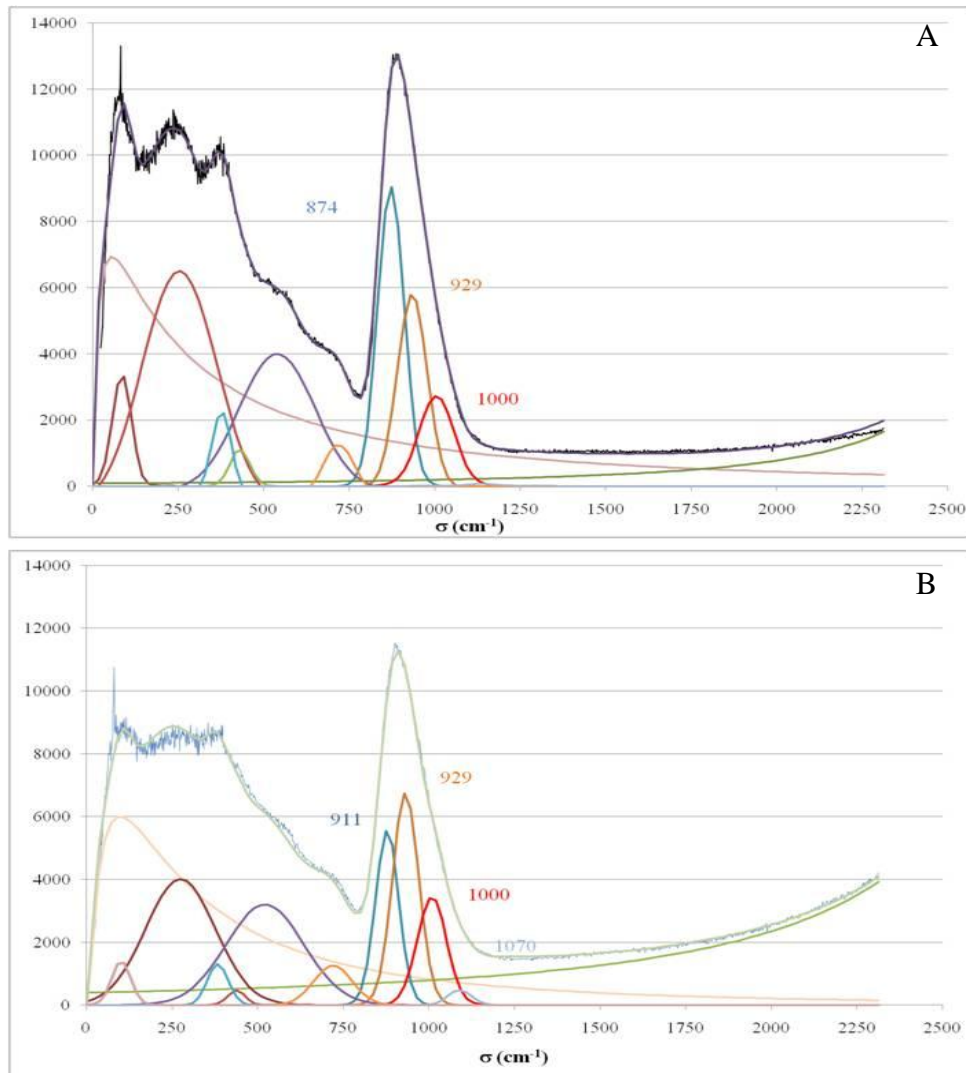


Figure VI. 28 Spectres RAMAN du verre II-L<sub>25</sub>Y<sub>0</sub>C<sub>5</sub>AS (A) et du verre II-La<sub>0</sub>Y<sub>25</sub>Ca<sub>5</sub>AS (B).

Les terres rares sont également à l'origine de la seconde modification. Leur mode de vibration La-O et Y-O signent en effet entre 200 et 350 cm<sup>-1</sup>. Comme on le voit ici, les

épaulements sont fortement marqués en présence de lanthane. A l'inverse, ils disparaissent peu à peu avec l'introduction de l'yttrium, qui s'insère à proximité de l'aluminium, favorisant alors son changement de coordinance et l'élargissement des raies des modes de vibration concernées Y-O. Les interactions moins fortes du lanthane avec son proche environnement favorisent au contraire l'émergence des épaulements qui traduisent des vibrations La-O beaucoup plus localisées (notamment à  $270\text{ cm}^{-1}$ ). On voit également apparaître sur ces spectres deux épaulements, correspondant aux modes de flexion des vibrations symétriques Si-O-Si ou Si-O-Al à  $528\text{ cm}^{-1}$  [49] et aux modes d'élongation Al-O des  $\text{AlO}_4^-$  à  $694\text{ cm}^{-1}$  [50] [51] voir Al-O-Al, mais dont le profil n'évolue pas ou peu.

Une fois irradié, le spectre RAMAN est modifié. Dans la zone  $800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ , on peut s'apercevoir que l'intensité du signal diminue et la largeur de raie s'élargie. Mais le principal phénomène que l'on peut enregistrer, est l'apparition à l'entrée de la pastille, de deux pics ( $220$  et  $1040\text{ cm}^{-1}$ ) caractéristiques de la présence de cristaux. De part sa position, le pic à  $220\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuable à un mode de vibration de la liaison La-O et la présence d'une phase cristalline contenant du lanthane. Le second pic à  $1130\text{ cm}^{-1}$  tend à confirmer ce résultat. Une étude récente de la recristallisation d'aluminosilicate de terres rares, de composition proches de nos nôtres [48], a en effet montré que celui-ci était probablement lié à l'émergence d'une phase cristalline de disilicate de lanthane ou de britholite. Une nouvelle fois, les modes de vibrations symétriques Si-O-Si ou Si-O-Al ( $480\text{-}550\text{ cm}^{-1}$  [49]) n'évoluent pas ou peu. Il est alors plausible de conclure que les angles et la distribution des Si-O-Si ou Si-O-Al ne change pas significativement, contrairement à ce que l'on observe dans des verres d'alcalins où ces derniers qui ont une grande aptitude à migrer [2] modifient le profil de ces épaulements. En tout état de cause, il est tout à fait compréhensible que l'on n'observe pas ces changements, vue la taille et la charge des noyaux « modificateurs » que ce soient le calcium, l'yttrium ou le lanthane.

D'autres phases peuvent se cristalliser en surface, notamment du quartz comme on le voit sur la Figure VI. 30. Mais ce n'est pas la seule. D'autres phases que l'on n'a pas encore attribuer peuvent également apparaître (Nous traitons les données en ce moment). La luminescence est également très forte dans certaines zones, le plus souvent proche du joint, comme on le voit sur la cartographie précédente Figure VI. 30.

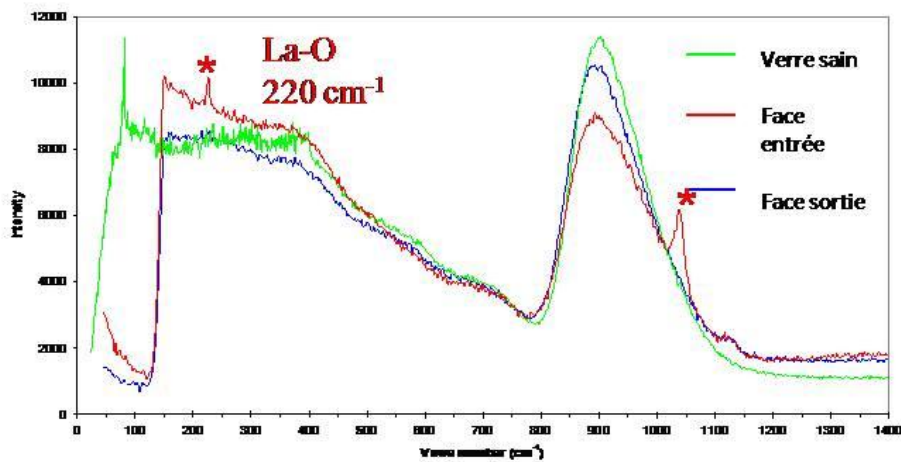


Figure VI. 29 Spectre RAMAN de II-L<sub>5</sub>Y<sub>20</sub>C<sub>5</sub>AS Expérience sous air avec des particules alpha de fluence  $3,69 \cdot 10^{13} \text{He}^{2+}/\text{cm}^2$  (soit un courant de 1 nA) pendant 60 mn. Les « \* » indiquent la présence de phases cristallines.

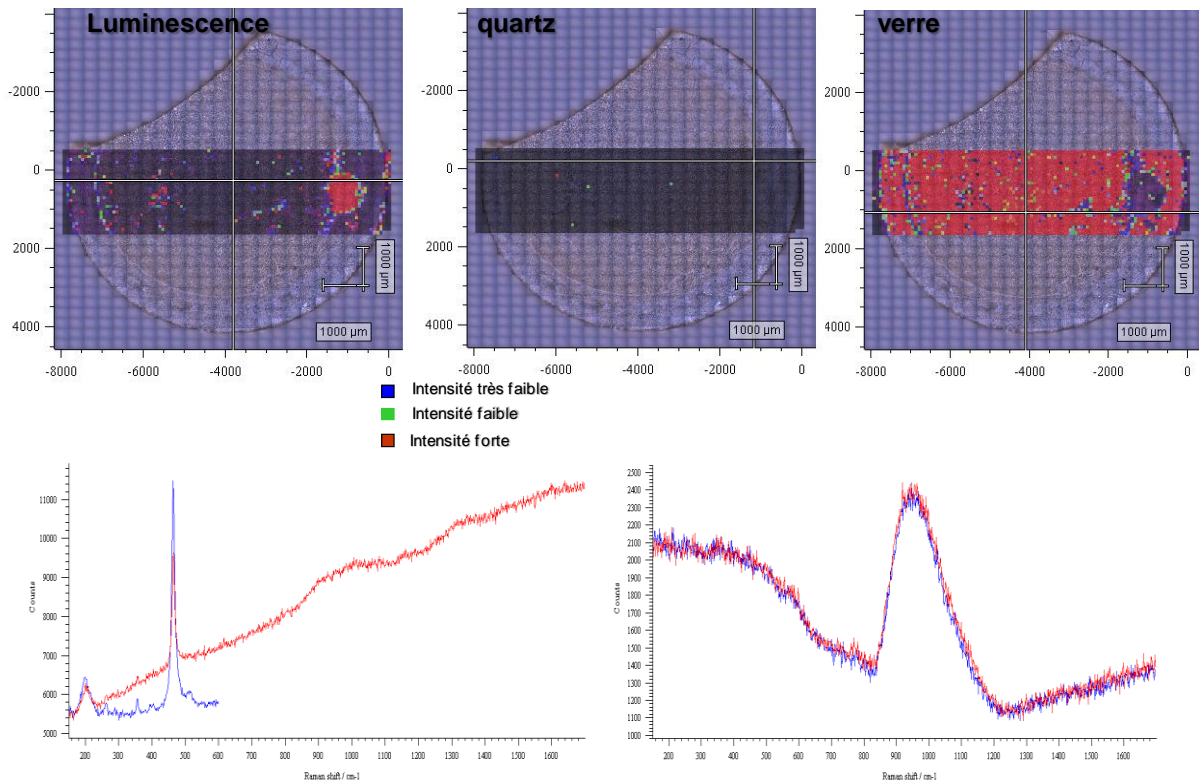


Figure VI. 30 Cartographie et spectres RAMAN effectués sur une lame de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS irradié par un faisceau de 100 nA soit une fluence de  $3,96 \cdot 10^{15} \text{He}^{2+}/\text{cm}^2$ .

Pour des fluences ( $3,96 \cdot 10^{14} \text{He}^{2+}/\text{cm}^2$ ), les dégâts restent localisés en surface. Les spectres RMN <sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al restent identiques à ceux des verres sains (Figure VI. 31). Pour des fluences plus fortes ( $3,96 \cdot 10^{15} \text{He}^{2+}/\text{cm}^2$ ), la structure du réseau tétraédrique est toujours peu modifiée. On peut tout au plus enregistrer une légère augmentation du taux d'Al<sub>IV</sub>, tendance qui devra cependant être confirmée pour d'autres échantillons et des fluences supérieures. On

notera cependant que cette tendance, si elle était avérée, rejoint les observations de S. Gavarini [52] sur des matrices équivalentes.

De plus, remonter à la cause exacte d'éventuelles modifications d'un point de vue purement structurel, est difficile car la composition chimique du verre est vraisemblablement modifiée. Les rapports d'irradiation effectués en spectroscopie gamma, suite à nos séances d'irradiation, montrent effectivement qu'un certain nombre de noyaux, notamment le lanthane et l'yttrium, s'est activé pour donner des noyaux tels que le Nobium ( $^{92}\text{Nb}$ ), le Cérium ( $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{139}\text{Ce}$ ), etc... De plus, les irradiations sont directionnelles, et ne reflètent sûrement pas totalement la réalité, en favorisant notamment la création de puits propices pour la migration des défauts.

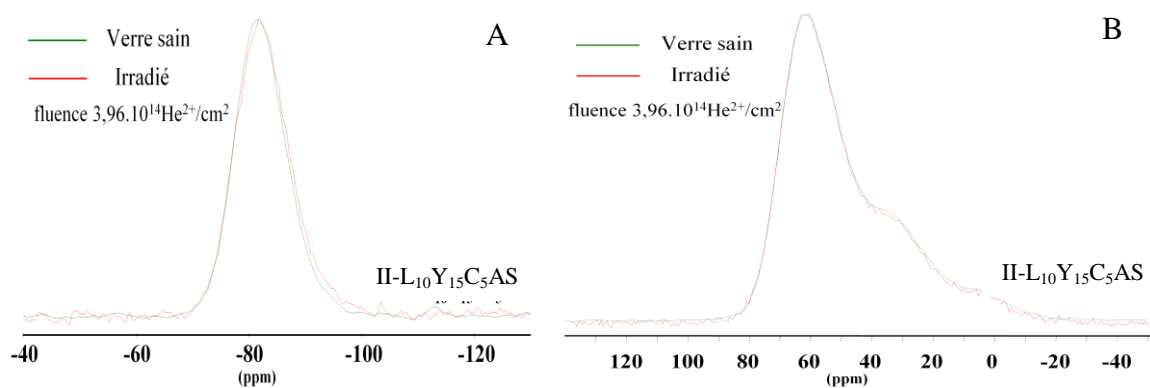


Figure VI. 31 RMN  $^{29}\text{Si}$  (A) et  $^{27}\text{Al}$  (B) de l'échantillon II-L<sub>10</sub>Y<sub>15</sub>C<sub>5</sub>AS après irradiation sous air avec des particules alpha de fluence  $3,96 \cdot 10^{14} \text{He}^{2+}/\text{cm}^2$ .

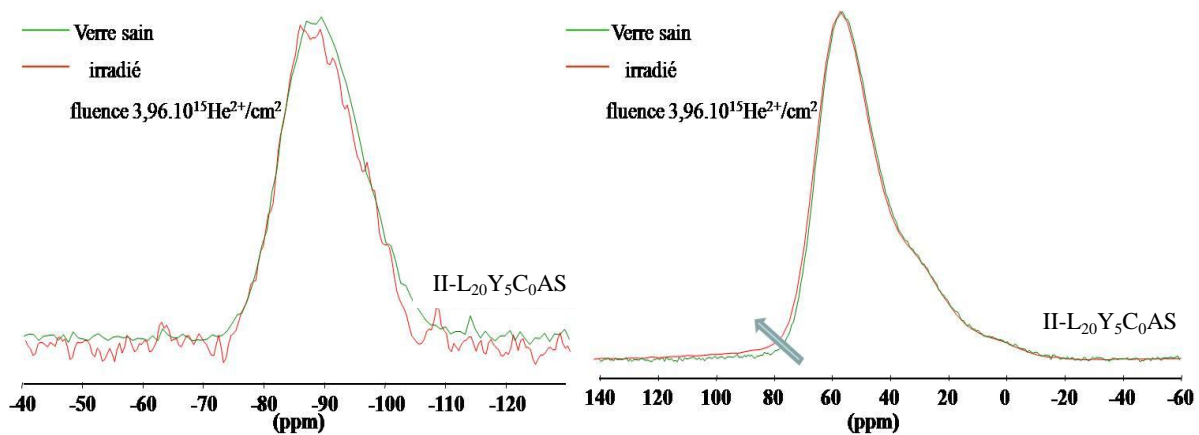


Figure VI. 32 RMN  $^{29}\text{Si}$  (A) et  $^{27}\text{Al}$  (B) de l'échantillon II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS après irradiation sous air avec des particules alpha de fluence  $3,96 \cdot 10^{15} \text{He}^{2+}/\text{cm}^2$ .

## VI.2.4 Bilan et perspectives

Relativement peu d'études ont été réalisées en irradiation externe par des particules alpha sur des matrices vitreuses d'intérêt nucléaires, qui plus est sur des matrices aluminosilicatés. En effet, jusqu'à lors la majorité des travaux ont eu pour objet l'étude du

verre de stockage de référence en France, le verre R7T7 ou des compositions proches simplifiées constituées de 3 ou 5 oxydes, que l'on soumet à des doses de  $10^9$  à  $10^{10}$  Gy ce qui correspond à l'énergie déposée par des particules  $\alpha$  dans un colis durant  $10^4$  à  $10^5$  ans. On peut citer à ce sujet les travaux de A. Abbas [37] qui a émis l'hypothèse que certaines zones, appauvries de part la migration du sodium dans la matrice sous l'effet des irradiations, se repolymérisaient alors sous l'effet de collisions balistiques induites par les ions lourds [53]. On peut noter que le même phénomène avait été observé auparavant lors de l'utilisation d'un faisceau de particules  $\beta$  à des doses d'environ  $10^9$  Gy [2,3,4] et des dégâts essentiellement dus alors, aux excitations électroniques au sein de la matrice. Dans le détail, il apparaît que cette migration pourrait trouver sa source dans la participation puis le départ des ions alcalins de la liaison ionique qu'ils entretiennent avec les NBO [54], pour finalement migrer dans le réseau à travers des chemins de percolation [55].

Appliqués cette fois-ci sur une matrice beaucoup plus proche de la notre, puisqu'il s'agissait d'un aluminosilicate d'alcalin, il apparaît que ce phénomène est moins marqué [56], malgré des doses tout à fait comparables de l'ordre de  $4.10^9$  Gy. D'après eux, les compensations de charges des  $Al^{3+}$  apportés par  $Al_2O_3$  semblent en partie limiter ces changements, notamment par l'apparition des défauts paramagnétiques centrés sur des  $Al^{3+}$  (Al-OHC). Une seconde raison qui explique ces faibles changements semble également résider dans la faible mobilité des ions tels que le calcium, par exemple. Aussi, pour des doses de  $1,4 \cdot 10^8$  Gy, comme nous l'avons fait, il paraît plausible de ne pas observer de modifications structurales importantes dans nos échantillons, ce qui corrèle en partie avec nos résultats si l'on ne considère strictement que la polymérisation/dépolymérisation. Comme on l'a évoqué en introduction de ce chapitre, les expériences en cours et à venir avec des courants de 200 nA et 300 nA pendant 1, 2 puis 4 h devraient étoffer notre série de résultats et permettre de conclure sur l'existence ou non de tels phénomènes dans nos matrices. Comme ce que nous avons déjà fait nous utiliserons la spectroscopie RAMAN et la RMN pour les étudier. Un passage d'une tranche d'un échantillon en spectroscopie RAMAN pourrait être intéressant pour sonder en profondeur les modifications qui peuvent avoir lieu.

Un autre phénomène attendu est le gonflement ou plutôt l'expansion du volume de l'échantillon, par la création de bulles de gaz d'hélium ou d'oxygène moléculaire [31,58], qui s'accumulent près de la surface, dans les 10 à 50 premiers  $\mu m$  [59], favorisé par le déplacement des cations alcalins [60]. En ce qui concerne le gonflement de nos propres échantillons, la fragilité de nos pastilles après irradiation ne nous a pas réellement permis



d'évaluer cette valeur. Les quelques mesures d'épaisseurs que l'on a effectuées nous laisse cependant penser que celui-ci est très faible, du même ordre de grandeur ou inférieur à ce que pouvait trouver Abbas dans les borosilicates (0.6 % en volume) [35]. Si l'on se réfère aux travaux de N. Ollier sur des aluminoborates [59], il apparait en tout cas que l'oxygène moléculaire ne serait en tout cas pas l'origine de ce gonflement. En effet, le pic caractéristique du mode de vibration d'élongation de l'oxygène moléculaire O-O à  $1550\text{ cm}^{-1}$ , n'apparait sur aucun spectre RAMAN de la surface du verre, contrairement à ce qu'avait observé S. Gavarini [52] dans des aluminosilicates de terres rares comparables aux nôtres soumis aux irradiations  $\beta$ . Encore une fois, il serait intéressant de le confirmer en répétant le spectre à différente profondeur.

L'irradiation influe également sur les propriétés mécaniques des verres. Il a été ainsi montré que la tendance des matrices à se fracturer au cours d'expériences d'irradiations alpha augmentait [61,62]. Nous pouvons effectuer le même constat sur nos pastilles. Le cœur irisé ressort souvent marqué par des fractures. Le dégagement d'hélium les fragilise indubitablement. Ce facteur est prépondérant pour la suite de notre étude car il peut grandement influencer sur le comportement à la lixiviation de nos échantillons [52,63,64], ne serait-ce que par une augmentation du rapport S/V. La recristallisation de la matrice que l'on a pu observer peut également jouer sur ce paramètre.

Enfin, les irradiations peuvent aussi changer les vitesses de relâchement des radionucléides comme l'on montré Weber et Roberts (1983) [23,31] qui ont évalué l'effet des irradiations  $\alpha$  sur des borosilicates. Aussi, pour évaluer ce même paramètre sur nos matrices aluminosilicatés et pour avoir une représentation aussi proche que possible des conditions auxquelles pourraient être soumis ce type de colis, l'effet de la radiolyse constitue la prochaine étape majeure de notre travail. Par rapport à ce que nous avons effectué, nous changerons donc le milieu qui se trouve en sortie de la pastille et remplacerons l'air par l'eau dans la cellule en téflon. Finalement, nous pourrons également comparer et compléter une des seules études qui a été faite par S. Gavarini [52,65,66] sur le même type de matrice que les nôtres à l'aide d'irradiations  $\beta$  et aux ions lourds, notamment aux vues de l'avancée de nos travaux dans la description du réseau de tétraèdres en termes de  $Q^n(\text{mAl})$  ou  $q^n(\text{mSi})$ , chose qui n'a pas encore été éclaircie.

### VI.3. Bibliographie

- 1 Pellerin N., Dodane-Thiriet C., Montouillout V., Beauvy M., Massiot M., *J. Phys. Chem. B.*, 111 (2007), pp.12707-12714
- 2 Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Reynard B., Calas G., *J. Non-Cryst. Solids*, 243 (1999) pp.268-272
- 3 Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Reynard B., Calas G., *Nucl. Instr. And Method B.*, 141 (1998) p.580
- 4 Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Pellerin N., Fayon F., Reynard B., Calas G., *Nucl. Instr. And Method B.*, 166 (2000), p.502
- 5 Bunker B.C., Arnold G.W., Beauchamp E.K., Day D.E., *J. Non-Cryst. Solids*, 58 (1983), pp.295 – 322
- 6 Petit J.C., Della Mea G., Dran J.C., Schott J., Berner R.A., *Nature*, 325 (1987), pp.705-707
- 7 Petit J.C., Dran J.C., Paccagnella A., Della Mea G., *Earth and Planetary Science Letters*, 93 (1989), pp.292-298
- 8 Petit J.C., Della Mea G., Dran J.C., Magonhtier M.C., Mando P.A., Paccagnella A., *Geochimica Cosmochimica Acta*, 54 (1990), pp.1941-1955,
- 9 Doremus R.H., *J. Non-Cryst. Solids*, 19 (1975), pp.137-144
- 10 Tsong I.S.T., Houser C.A., White W.B., Wintenberg A.L., Miller P.D., Moak C.D., *Appl. Phys. Lett.*, 39 [8] (1981), pp.669-670
- 11 Smets B.M.J., Lommen T.P.A., *J. Phys. Chem.* 9/43(1981), p. 649
- 12 Ernsberger F.M., Current theories of glass durability, collected papers, 14e Intl. Congr. On (1986), p.319-326
- 13 Atassi H., Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, Evaluation de la résistance à la corrosion de quelques verres silicatés, (1989)
- 14 Crovisier J.L., Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg, Dissolution des verres basaltiques dans l'eau et dans l'eau douce, Essai de modélisation, (1989)
- 15 Dran J.C., Petit J.C., Brousse C., *Nature*, 319 (1986), pp.485-487
- 16 Noguès J.L., Thèse de l'université de Montpellier, les mécanismes de corrosion des verres de confinement ds produits de fission, (1984)
- 17 Fillet S., Thèse de l'université de Montpellier, mécanismes de corrosion et comportement des actinides dans le verre nucléaire R7T7, (1987)
- 18 Jégou C., Gin S., Larché F., *Journal of nuclear Material*, 280 (2000), pp. 216-229
- 19 Chick L.A., Pederson L.R., *Scientific Basis for Nuclear Management*, 26 (1984), pp. 635-642
- 20 Jollivet P., Intégration dans les codes LIXIVER et PREDIVER de l'adsorption et de la diffusion du silicium dans l'argile, document interne CEA, (1997)
- 21 Grambow B., Strachan D.M., *Scientific Basis for Nuclear Management*, (1988), pp. 713-724
- 22 Advocat T., Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg, Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7, approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique, (1991)
- 23 Ferrand K., Thèse de doctorat de l'Université de Nantes, Effet de la diffusion d'eau et de la radiolyse alpha et gamma sur la corrosion des verres type SON 68 en solutions aqueuses riches en silicium, (2004), N°ED 366-138
- 24 Ewing , Weber W.J. and Clinard F.W., *Progress in nuclear Energy*, 29[2] (1995), pp. 63-127
- 25 Gavarini S., Carrot F., Matzen G., Trocellier P., *J. Non-Cryst. Solids*, 332 (2003), pp.115-127
- 26 Bois L., Barré N., Guittet M.J., Guillopé S., Trocellier P., Gautier-Soyer M. and Verdier P., Laurent Y., *J. of Nuclear Mater.* 300 (2002), pp.141-150
- 27 Grambow B. and Müller R., *J. of Nuclear Material*, 298 (2001), pp.112-124
- 28 Vernaz J., *Nuclear Mat* (2001), p. 27

- 29 Turcotte R. P., *Radioactive Waste Management*, 2(1981), pp. 169-177
- 30 Burns W. G., Hughes A.E., Marples J.A.C., Nelson R.S., Stoneham A.M., *J. Nuc.Mater.*, 107(1982), pp. 339-348,
- 31 Weber W.J., Roberts F.P., *Nucl. Technol.*, 60(1983), pp. 178-198
- 32 Bethe H.A., Zur theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie, *annalen der physik*, 397 (1930), pp. 325-400
- 33 Ziegler J.F, Biersack J.P, Littmark U., The stopping and range of ions in solids, edited by Ziegler J.F., Pergamon Press, New York, (1985)
- 34 Mendes E., Thèse de doctorat de l'Université Paris XI Orsay, Comportement des interfaces UO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O de haute pureté sous faisceau d'ions He<sup>+</sup> en milieu désaéré.
- 35 Abbas A., Thèse de doctorat, Université Paris 7 (2000)
- 36 Abbas A., Y. Serruys, D. Ghaleb, JM. Delaye, B. Boizot, B. Reynard and G. Calas, Nuclear-Instruments-&-Methods-in-Physics-Research,-Section-B-(Beam-Interactions-with-Materials-and-Atoms). vol.166-167; p.445-450 (2000)
- 37 Abbas A., Delaye J.M., Ghaleb D., Serruys Y. and Calas G., Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIII. Symposium (Materials Research Society Symposium Proceedings Vol.608), Mater. Res. Soc, Warrendale PA USA (2000), pp.481-486
- 38 Bonniaud R., BIST CEA N°217, septembre 1976
- 39 Rabot G. et Laude F., RT DGR N°97, septembre 1976
- 40 Jacquet-Francillon N. et Vernaz E., RT DGR N°235, juin 1982.
- 41 Jacquet-Francillon N., Vernaz E., Berthomieu R. et Magnier A., RT DGR N°233, Avril 1982.
- 42 Gray W.J., Effect of surface oxidation, alpha radiolysis, and salt brine composition on spent fuel and UO<sub>2</sub> leaching performance. Report PNL/SRP-6689 (1988)
- 43 Rondinella V.V, Matzke HJ., Cobos J., Wiss T., Radiolysis and radiation damage effects on UO<sub>2</sub> dissolution under spent fuel storage conditions Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 556 (1999), p.447
- 44 Lucchini J.F., Thèse Université Paris XI Orsay, Influence de la radiolyse  $\alpha$  de l'eau sur l'altération de la matrice UO<sub>2</sub> du combustible nucléaire usé (2001)
- 45 Sattonay G., et al., *Journal of nuclear materials*, 288 (2001), pp. 11-19
- 46 Kessinger H.E, *Anal. Chem.*, 29 (1957), p.1702
- 47 Matecki M., Noiret-Chiaruttini I., Lucas J., *J. Non-Cryst. Solids*, 127 (1991), pp.136-142
- 48 Lassale-Herraud O., Thèse de doctorat de l'université de Perpignan, Dévitrification et étude structurale de verres riches en terre rare (Octobre 2007)
- 49 Mc Millan P., *Am. Miner.* 69 (1984), p.622
- 50 Mc Millan P., Piriou B., Navrotsky A., *Geochimica Cosmochimica Acta* 46 (1982) p.2021
- 51 Merzbacher C.I., White W.B., *Am. Mineral.* 73 (1998) p.1089
- 52 Gavarini S., Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, Durabilité chimique et comportement à l'irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO (Ln = La ou Ce), matrice potentielle d'immobilisation d'actinides mineurs trivalents,( 2002)
- 53 Battaglin et al, *Radiot. Eff.* (1986) p.101
- 54 Boizot B., Ollier N., Olivier F., Petite G., Ghaleb D., Malchukova E., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240 (2005) pp.146-151
- 55 Gedeon O., Zimova M., Jurek K., *J. Non-Cryst. Solids*, 279 (2001), p.14
- 56 Chah K., Boizot B., Reynard B., Ghaleb D., Petite G., *Nuc. Instr. Meth.*, 191, pp. 337-341
- 57 Weber W.J., Roberts F.P., *Nucl., technol*, 60 (1983) pp.178-198

- 58 Inagaki Y., Furuya H., Idemitsu K., Banba T., Matsumoto S., Muraoka S., *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV*, p.199-206
- 59 Ollier N., Boizot B., Reynard B., Ghaleb D., Petite G., *Journal of Nuclear Materials*, 340 (2005) pp.209-213
- 60 DeNatale J.F., Howitt D.G., *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, B1 (1984), pp.489-497
- 61 Weber W.J., Matzke H., *Europ. Appl. res. Rep.*, 7 (1987), pp.1221-1234
- 62 Routbort J.L., Matzke H., *Mat. Sci. Eng.*, 58 (1983), pp.229-237
- 63 Jacquet Francillon N., Les verres dans les stockages, DCC, Rapport CEA-R-5656, (1994)
- 64 Adda Y., Barbu A., Brebec G., Doan N.V., Gupta R., Limoge Y., Perrailon B., Régnier P. et Serruys Y., *Annales de Chimie – Sciences des Matériaux Paris, France, Chim. Fr.*, V.10(5) (1985), pp. 499-513
- 65 Gavarini S., Carrot F., Trocellier P., Matzen G., *J. Non-Cryst. Solids*, 332 (2003), pp.128-140
- 66 Gavarini S., Boizot B., Carrot F., Trocellier P., Matzen G., *J. Non-Cryst. Solids*, 332 (2003), pp.141-152

## Liste des Figures

- Figure VI. 1 Micrographies MEB, colonne de gauche : poudre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS, colonne de droite : poudre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS, pour des durées de lixiviation de (a) 3 heures, (b) 3 jours, et (c) 6 mois. .... 8
- Figure VI. 2 Micrographie de la surface d'une lame de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS saine puis lixiviée dans une eau ultra pure pendant 6 mois, à 90°C (conditions statiques). .... 10
- Figure VI. 3 Analyse EDS au MEB environnemental de la lame de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS lixiviée dans une eau ultra pure pendant 6 mois, à 60°C (conditions statiques) et des cristaux de grande taille (20\*20 µm<sup>2</sup>). .... 11
- Figure VI. 4: Micrographies de la surface d'une lame de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS lixiviée dans une eau ultra pure pendant 6 mois, à 60°C (conditions statiques). .... 11
- Figure VI. 5 Analyse EDS au MEB environnemental, lame de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS lixiviée dans une solution HCl (10<sup>-3</sup> M) pendant 6 mois, à 60°C (conditions statiques). .... 12
- Figure VI. 6 Micrographies de la surface d'une lame de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS lixiviée dans HCl (10<sup>-3</sup> M) pendant 6 mois, à 60°C (conditions statiques). .... 13
- Figure VI. 7 Evolution du pH (mesuré à 25°C) des lixiviats pour les lames et les poudres de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS: lixiviation dans l'eau pure (ED) et en milieu acide (HCl 10<sup>-3</sup> M) à 90°C. .... 16
- Figure VI. 8 Pertes de masse normalisées au bout de 2 mois de lixiviation, pour les deux compositions de lame dans l'eau désionisée et dans le milieu acide. .... 18
- Figure VI. 9 Evolution de la concentration du calcium dans les lixiviats au cours des tests de lixiviation sur la lame II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS en fonction du temps. .... 19
- Figure VI. 10 Spectres RMN <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si des échantillons de poudres lixiviés II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS et II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AS ..... 22
- Figure VI. 11 Pouvoir d'arrêt électronique des particules dans l'eau [33] ..... 27
- Figure VI. 12 Schéma du montage de l'expérience d'irradiation en fin de voie à l'issu de l'accélération dans le cyclotron. Les Energies données ont été évaluées grâce au code SRIM2003 en tenant compte des matériaux ou des couches de gaz traversées [34]. .... 28

Figure VI. 13 Courbe de pertes d'énergie des ions $\text{He}^{2+}$ (à 99,94% freinage des alphas par ionisation) – d'après TRIM pour un échantillon $\text{II-L}_{20}\text{Y}_5\text{C}_0\text{AS}$ de densité 3,84 et de composition théorique (%at.) 13,8 Si, 10,7 Al, 2,55 Y, 10,20 La et 62,75 O, soumis à des alpha de 45 MeV, sous air.....	29
Figure VI. 14 Energie des ions transmis en fonction de l'épaisseur de la lame de verre – Influence de la densité. Exemple du verre $\text{II-L}_5\text{Y}_{20}\text{C}_0\text{AS}$ .....	30
Figure VI. 15 Visualisation 2D d'un faisceau homogène, rond, capté par une alumine placé sur son trajet (A) lors de l'irradiation du verre $\text{II-L}_{a5}\text{Y}_{20}\text{Ca}_5\text{AS}$ , puis reprocessé en 3D pour présenter le front du faisceau, de forme gaussienne quand le faisceau est homogène (B). ....	30
Figure VI. 16 Cellule contenant la pastille de verre.....	31
Figure VI. 17 Photographie de la lame de verre $\text{II-L}_{20}\text{Y}_5\text{C}_0\text{AS}$ avant et après irradiation. ....	31
Figure VI. 18 Photographie en microscopie optique de la face d'entrée (A, échelle : 500 $\mu\text{m}$ , BF ; B échelle : 20 $\mu\text{m}$ BF) et de la face de sortie (C, échelle : 500 $\mu\text{m}$ , BF ; D, échelle : 100 $\mu\text{m}$ , DF) de lame de verre $\text{II-L}_5\text{Y}_{20}\text{C}_5\text{AS}$ irradiée par un faisceau de 1 nA pendant 1 heure soit une fluence de $3,96 \cdot 10^{13} \text{He}^{2+}/\text{cm}^2$ . ....	32
Figure VI. 19 Photo en microscopie optique de la face de sortie (B, échelle : 500 $\mu\text{m}$ , BF ; C, échelle : 100 $\mu\text{m}$ , BF ; D, échelle : 20 $\mu\text{m}$ , BF) de lame de verre $\text{II-L}_5\text{Y}_{20}\text{C}_5\text{AS}$ irradié par un faisceau de 100 nA pendant 1 heure soit des fluences de $3,96 \cdot 10^{15} \text{He}^{2+}/\text{cm}^2$ .....	33
Figure VI. 20 Photographie en microscopie optique de la face d'entrée (A, échelle : 500 $\mu\text{m}$ BF) et de la face de sortie (B, échelle : 50 $\mu\text{m}$ , DF) (C, échelle : 200 $\mu\text{m}$ , BF ; D, échelle : 200 $\mu\text{m}$ , DF) de lame de verre $\text{II-L}_{20}\text{Y}_5\text{C}_0\text{AS}$ irradié par un faisceau de 100 nA pendant 1 heure soit une fluence de $3,96 \cdot 10^{15} \text{He}^{2+}/\text{cm}^2$ . ....	33
Figure VI. 21 Photo en microscopie optique de la face de sortie (A, échelle : 500 $\mu\text{m}$ BF ; B, échelle : 100 $\mu\text{m}$ BF) de lame de verre $\text{II-L}_5\text{Y}_{20}\text{C}_0\text{AS}$ irradié par un faisceau de 100 nA pendant 1 heure soit une fluence $3,96 \cdot 10^{15} \text{He}^{2+}/\text{cm}^2$ . ....	34
Figure VI. 22 Photo de microscopie électronique à balayage de la face de sortie de la lame de verre $\text{II-L}_{20}\text{Y}_5\text{C}_0\text{AS}$ irradié par un faisceau de 100 nA pendant 1 heure soit une fluence de $3,96 \cdot 10^{15} \text{He}^{2+}/\text{cm}^2$ . ....	34
Figure VI. 23 Photo de microscopie électronique à balayage de la face de sortie de la lame de verre $\text{II-L}_5\text{Y}_{20}\text{C}_0\text{AS}$ irradié par un faisceau de 100 nA pendant 1 heure soit une fluence de $3,96 \cdot 10^{15} \text{He}^{2+}/\text{cm}^2$ . ....	35
Figure VI. 24 Diffractogrammes de la face d'entrée de la lame de verre $\text{II-L}_{20}\text{Y}_5\text{C}_0\text{AS}$ irradié par un faisceau de 100 nA soit $10^{12} \alpha/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ pour différente valeur de l'angle $\alpha$ incident. ....	36
Figure VI. 25 Diffractogrammes de la face d'entrée et de sortie de la lame de verre $\text{II-L}_{20}\text{Y}_5\text{C}_0\text{AS}$ et la face d'entrée de la lame $\text{II-L}_5\text{Y}_{20}\text{C}_0\text{AS}$ irradié par un faisceau de 100 nA pour un angle $\alpha$ incident de $0,5^\circ$ soit une profondeur sondée de 100 nm.....	36
Figure VI. 26 Diagramme DSC sur l'échantillon $\text{II-L}_{25}\text{Y}_0\text{C}_5\text{AS}$ pour différente valeur de vitesse de chauffe $Q_p$ 5, 10 et 15 K/min. ....	37
Figure VI. 27 Spectres RAMAN de la série de verre $\text{II-L}_{(25-x)}\text{Y}_x\text{C}_{5/0}\text{AS}$ ( $0 < x < 25$ ) sain. ....	38
Figure VI. 28 Spectres RAMAN du verre $\text{II-L}_{25}\text{Y}_0\text{C}_5\text{AS}$ (A) et du verre $\text{II-L}_0\text{Y}_{25}\text{C}_5\text{AS}$ (B)..	39
Figure VI. 29 Spectre RAMAN de $\text{II-L}_5\text{Y}_{20}\text{C}_5\text{AS}$ Expérience sous air avec des particules alpha de fluence $3,69 \cdot 10^{13} \text{He}^{2+}/\text{cm}^2$ (soit un courant de 1 nA) pendant 60 mn. Les « * » indiquent la présence de phases cristallines. ....	41

Figure VI. 30 Cartographie et spectres RAMAN effectués sur une lame de verre II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS irradié par un faisceau de 100 nA soit une fluence de 3,96 10<sup>15</sup> He<sup>2+</sup>/cm<sup>2</sup>. ..... 41

Figure VI. 31 RMN <sup>29</sup>Si (A) et <sup>27</sup>Al (B) de l'échantillon II-L<sub>10</sub>Y<sub>15</sub>C<sub>5</sub>AS après irradiation sous air avec des particules alpha de fluence 3,96.10<sup>14</sup>He<sup>2+</sup>/cm<sup>2</sup>. ..... 42

Figure VI. 32 RMN <sup>29</sup>Si (A) et <sup>27</sup>Al (B) de l'échantillon II-L<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>C<sub>0</sub>AS après irradiation sous air avec des particules alpha de fluence 3,96.10<sup>15</sup>He<sup>2+</sup>/cm<sup>2</sup>. ..... 42

### Liste des Tableaux

Tableau VI. 1 Expériences de lixiviation sur les verres II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>5</sub>AS et II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>0</sub>AS et gamme des valeurs de S/V (S : surface du verre, V : volume de la solution altérante). ..... 6

Tableau VI. 2 Evolution de la composition chimique de la surface des poudres lixiviées II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>5</sub>AS et II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>0</sub>AS en solution acide, a : 3 heures, b : 3 jours, c : 6 mois. .... 9

Tableau VI. 3 Evolution de la composition chimique de la surface des lames lixiviées II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>5</sub>AS lame c pendant 6 mois dans l'eau ultra pure. .... 12

Tableau VI. 4 Evolution de la composition chimique de la surface des lames lixiviées II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>5</sub>AS lame c pendant 6 mois en solution acide. .... 13

Tableau VI. 5 Evolution du pH mesuré à 25°C lors des expériences de lixiviation sur poudres en solution acide. .... 14

Tableau VI. 6 Evolution du pH mesuré à 25°C lors des expériences de lixiviation sur lame dans la solution acide et dans l'eau déionisée. .... 15

Tableau VI. 7 Pertes de masse normalisées et log c/c<sub>0</sub> (c : concentration en mol/l, c<sub>0</sub> = 1 mol/l) se rapportant aux lixiviats des lames II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>0</sub>AS et II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>5</sub>AS dans la solution HCl et dans l'eau déionisée (ED) pour trois durée de lixiviation 7 jours, 2 ou 3 mois et 4 ou 6 mois (j : jour - m : mois). .... 17

Tableau VI. 8 Vitesse d'altération initiale (g/m<sup>2</sup>.j) des lames II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>5</sub>AS dans la solution de HCl et dans l'eau déionisée (ED). Rapport S/V= 2 m<sup>-1</sup>, T = 90°C. .... 20

Tableau VI. 9 Composition des lixiviats dans les conditions de saturation en milieu acide (HCl 10<sup>-3</sup> mol/l) pour les poudres de verre II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>5</sub>AS et II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>0</sub>AS. .... 21

Tableau VI. 10 Quantification des spectres RMN MAS <sup>29</sup>Si des échantillons sain et lixiviés 3h, 3 jours et 6 mois. .... 23

Tableau VI. 11 Quantification des spectres RMN MAS <sup>27</sup>Al des échantillons II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>0</sub>AS sain et lixiviés 3h (a), 3 jours (b) et 6 mois (c). .... 23

Tableau VI. 12 Quantification des spectres RMN MAS <sup>27</sup>Al des échantillons II-La<sub>20</sub>Y<sub>5</sub>Ca<sub>5</sub>AS sain et lixiviés 3h (a), 3 jours (b) et 6 mois (c). .... 23



## Conclusions & Perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons abordé une large gamme de sujets de recherche de la description de nouvelles séquences RMN et leur utilisation pour la caractérisation structurale de fontes verrières à l'échelle du motif moléculaire, jusqu'à l'approche multi-spectroscopique d'échantillons altérés. Dans l'ensemble des champs investigués, et dans l'espoir de commencer à répondre aux questions posées à propos du stockage spécifique des actinides dans des verres aluminosilicatés, nous pouvons retenir dans l'ordre les points suivants :

- Utilisation du couplage indirect (J) pour l'obtention d'expériences de corrélations et description des méthodes correspondantes : HMQC  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ , INADEQUATE  $^{29}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ .
- Utilisation de filtres Multi-Quanta et adaptation sur les séquences précédentes pour le développement de nouvelles séquences via le couplage scalaire (J) dans le but de compter les noyaux voisins et identifier les motifs structuraux: MQ-HMQC  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  et MQ-INADEQUATE  $^{29}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ .
- Identification expérimentale des différents environnements du silicium et justification des décompositions complexes de spectres conventionnels MAS  $^{29}\text{Si}$  de réseau vitreux, en terme d'unités  $Q^n$ , mais aussi  $Q^n(\text{mAl})$ .
- Description du traitement bidimensionnel (TOP) des spectres de noyaux quadripolaires permettant une interprétation quantitative en terme d' $\text{Al}_{\text{IV}}$ ,  $\text{Al}_{\text{V}}$  et  $\text{Al}_{\text{VI}}$ .
- Discussion et hypothèses concernant en particulier les hautes coordinences de l'aluminium et leur rôle structural qui pourraient être considérées comme des '*Locally Favoured Structures*'.
- Finalement, mise en place d'un référentiel structural ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ) aidant à la décomposition de tout spectres de verre aluminosilicatés, dont les verres non enrichi ( $^{29}\text{Si}$ ) de nos séries I, II et III, ainsi que des verres altérées.
- Première approche de la RMN de  $^{89}\text{Y}$  et de  $^{139}\text{La}$  dans des milieux désordonnés.



- Description structurale  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  complète de trois séries de verres (série I : substitution  $\text{Tr}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ , série II : substitution Y/La, série III :  $[\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3]/\text{CaO}$ ).
- Mise en évidence des différences structurales liées à la substitution Y/La et mise en avant de l'importance de la force de champ de ces 2 atomes (notamment l'yttrium) et de l'aluminium pentacoordonnée sur les propriétés des verres aluminosilicatés riches en lanthane, simulant des actinides (de 14 à 60 %Mass. contre 19%Mass. attendu), indépendamment des  $\text{NBO}_{\text{théorique}}$  (notion qui reste à approfondir expérimentalement :).
- A un taux constant de silicium et d'aluminium, un rapport  $[\text{Y}_{2\text{O}_3}]/[\text{La}_{2\text{O}_3}] \sim 1$  favorise la stabilité thermique du verre. Ainsi un taux limité à 5-6 % mol. (ou 20%Mass.) de  $\text{La}_{2\text{O}_3}$  associé à un taux similaire d' $\text{Y}_{2\text{O}_3}$  devrait améliorer son aptitude à ne pas recristalliser.
- L'étude préliminaire de lixiviation montre que les verres sans calcium ont tendance à créer une couche de passivation (dense et déficitaire en lanthane mais enrichie en aluminium) pour se rapprocher peu à peu puis rester dans la configuration structurale des verres avec calcium (avec une couche de passivation riche en lanthane). Chimiquement, les lames avec calcium, avec le rapport NBO/T les plus grands et des taux d'AlV légèrement plus élevés, sont donc les plus stables. L'explication se trouve dans leur structure mais de nombreuses questions sur les Al-O-Al, les NBO sont à éclaircir pour y répondre très clairement.
- Sous irradiation  $\alpha$ , l'étude préliminaire présentée ici, montre que des phases cristallines de lanthane se forment en surface sous l'effet du faisceau de particules, sans pour autant entraîner des modifications structurales notables dans le volume de la matrice.

A l'issue de ce travail, j'espère que l'on a pu montrer qu'il était possible de rejoindre la description théorique des verres aluminosilicatés en tant que réseau d'unité  $Q^n(\text{mAl})$  et non en tant qu'unité  $Q^n$  uniquement. Nous souhaitons offrir ainsi une vision différente de la structure des verres et donc des phénomènes d'altération qui pourraient la modifier. Même si nous nous sommes intéressés à des systèmes bien spécifiques, il est possible d'entrevoir la portée des méthodes que nous avons développées lors de l'étude de milieu vitreux ou désordonnés dont on a du mal à identifier la structure.

Du point de vue RMN, les questions qui peuvent subsister sur ces systèmes concernent essentiellement l'aluminium : sa polymérisation, l'existence ou non d'Al-O-Al dans la matrice, répartition des NBO sur les Al<sub>IV</sub>, Al<sub>V</sub> et Al<sub>VI</sub>, etc... Y répondre, permettrait de connaître plus clairement le rôle exact des aluminiums de hautes coordinences, sur lequel subsistent des questions, même si l'on a montré dans notre travail que l'Al<sub>V</sub> accommodait souvent la structure, améliorant ainsi les propriétés du verre. Mais comme on l'a évoqué, la manipulation des noyaux quadripolaires est encore complexe et difficile à exploiter dans les expériences que l'on a utilisées. Cependant, les études et la manipulation des bandes de rotation des transitions satellites à l'aide de pulse adiabatique effectuées par M.Deschamps, P.Grandinetti laissent entrevoir des perspectives encourageantes, permettant l'extension des expériences de comptage ou d'édition multi-quanta aux noyaux quadripolaires...

Concernant l'étude des verres aluminosilicatés de terres rares, proprement dit, la suite de ce travail en spectroscopie RAMAN et RMN, devrait mener à l'étude des effets de la radiolyse afin de donner plus distinctement des pistes quant aux choix des compositions les plus favorables au stockage.

Plus généralement, il reste encore beaucoup à faire pour valoriser des approches multi-spectroscopiques qui pourraient faire appel de façon plus systématiques aux complémentarités des spectroscopies sélectives (RMN, EXAFS), optiques (RAMAN, IR, Brillouin) ou plus globales (Diffraction/Diffusion)... En effet, même si l'on a pu réaliser les premiers spectres RMN <sup>139</sup>La et <sup>89</sup>Y sur ce type de verre, l'utilisation du rayonnement synchrotron et de l'EXAFS sur ces noyaux serait sûrement beaucoup plus utile pour identifier leur coordinence et investiguer les distances moyennes les séparant de leur proche environnement, aux vues de nos premiers résultats.



# ANNEXE 1

---

JORF n°149 du 29 juin 2006 page 9721  
texte n° 1

LOI  
**LOI n° 2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des  
matières et déchets radioactifs (1)**

NOR: ECOX0600036L

L'Assemblée nationale et le Sénat ont adopté,

Le Président de la République promulgue la loi dont la teneur suit :

## TITRE Ier : POLITIQUE NATIONALE POUR LA GESTION DURABLE DES MATIÈRES ET DES DÉCHETS RADIOACTIFS

### Article 1

L'intitulé du chapitre II du titre IV du livre V du code de l'environnement est ainsi rédigé : « Dispositions particulières à la gestion durable des matières et des déchets radioactifs ».

### Article 2

L'article L. 542-1 du code de l'environnement est ainsi rédigé :

« Art. L. 542-1. - La gestion durable des matières et des déchets radioactifs de toute nature, résultant notamment de l'exploitation ou du démantèlement d'installations utilisant des sources ou des matières radioactives, est assurée dans le respect de la protection de la santé des personnes, de la sécurité et de l'environnement.

« La recherche et la mise en oeuvre des moyens nécessaires à la mise en sécurité définitive des déchets radioactifs sont entreprises afin de prévenir ou de limiter les charges qui seront supportées par les générations futures.

« Les producteurs de combustibles usés et de déchets radioactifs sont responsables de ces substances, sans préjudice de la responsabilité de leurs détenteurs en tant que responsables d'activités nucléaires. »

### Article 3

Pour assurer, dans le respect des principes énoncés à l'article L. 542-1 du code de l'environnement, la gestion des déchets radioactifs à vie longue de haute ou de moyenne activité, les recherches et études relatives à ces déchets sont poursuivies selon les trois axes complémentaires suivants:

1. La séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue. Les études et recherches correspondantes sont conduites en relation avec celles menées sur les nouvelles générations de réacteurs nucléaires mentionnés à l'article 5 de la loi n° 2005-781 du 13 juillet 2005 de programme fixant les orientations de la politique énergétique ainsi que sur les réacteurs pilotés par accélérateur dédiés à la transmutation des déchets, afin de disposer, en 2012, d'une évaluation des perspectives industrielles de ces filières et de mettre en exploitation un prototype d'installation avant le 31 décembre 2020 ;
2. Le stockage réversible en couche géologique profonde. Les études et recherches correspondantes sont conduites en vue de choisir un site et de concevoir un centre de stockage de sorte que, au vu des résultats des études conduites, la demande de son autorisation prévue à l'article L. 542-10-1 du code de l'environnement puisse être instruite en 2015 et, sous réserve de cette autorisation, le centre mis en exploitation en 2025 ;
3. L'entreposage. Les études et les recherches correspondantes sont conduites en vue, au plus tard en 2015, de créer de nouvelles installations d'entreposage ou de modifier des installations existantes, pour répondre aux besoins, notamment en termes de capacité

et de durée, recensés par le plan prévu à l'article L. 542-1-2 du code de l'environnement.

#### Article 4

Pour assurer, dans le respect des principes énoncés à l'article L. 542-1 du code de l'environnement, la gestion des matières et des déchets radioactifs autres que ceux mentionnés à l'article 3 de la présente loi, il est institué un programme de recherche et d'études dont les objectifs sont les suivants :

1. La mise au point de solutions de stockage pour les déchets graphites et les déchets radifères, de sorte que le centre de stockage correspondant puisse être mis en service en 2013 ;
2. La mise au point pour 2008 de solutions d'entreposage des déchets contenant du tritium permettant la réduction de leur radioactivité avant leur stockage en surface ou à faible profondeur ;
3. La finalisation pour 2008 de procédés permettant le stockage des sources scellées usagées dans des centres existants ou à construire ;
4. Un bilan en 2009 des solutions de gestion à court et à long terme des déchets à radioactivité naturelle renforcée, proposant, s'il y a lieu, de nouvelles solutions ;
5. Un bilan en 2008 de l'impact à long terme des sites de stockage de résidus miniers d'uranium et la mise en oeuvre d'un plan de surveillance radiologique renforcée de ces sites.

#### Article 5

Après l'article L. 542-1 du code de l'environnement, il est inséré un article L. 542-1-1 ainsi rédigé :

« Art. L. 542-1-1. - Le présent chapitre s'applique aux substances radioactives issues d'une activité nucléaire visée à l'article L. 1333-1 du code de la santé publique ou d'une activité comparable exercée à l'étranger ainsi que d'une entreprise mentionnée à l'article L. 1333-10 du même code ou d'une entreprise comparable située à l'étranger.

« Une substance radioactive est une substance qui contient des radionucléides, naturels ou artificiels, dont l'activité ou la concentration justifie un contrôle de radioprotection.

« Une matière radioactive est une substance radioactive pour laquelle une utilisation ultérieure est prévue ou envisagée, le cas échéant après traitement.

« Un combustible nucléaire est regardé comme un combustible utilisé lorsque, après avoir été irradié dans le coeur d'un réacteur, il en est définitivement retiré.

« Les déchets radioactifs sont des substances radioactives pour lesquelles aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée.

« Les déchets radioactifs ultimes sont des déchets radioactifs qui ne peuvent plus être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de leur part valorisable ou par réduction de leur caractère polluant ou dangereux.

« L'entreposage de matières ou de déchets radioactifs est l'opération consistant à placer ces substances à titre temporaire dans une installation spécialement aménagée en surface ou en faible profondeur à cet effet, dans l'attente de les récupérer.

« Le stockage de déchets radioactifs est l'opération consistant à placer ces substances dans une installation spécialement aménagée pour les conserver de façon potentiellement définitive dans le respect des principes énoncés à l'article L. 542-1.

« Le stockage en couche géologique profonde de déchets radioactifs est le stockage de ces substances dans une installation souterraine spécialement aménagée à cet effet, dans le respect du principe de réversibilité. »

## Article 6

I. - Après l'article L. 542-1 du code de l'environnement, il est inséré un article L. 542-1-2 ainsi rédigé :

« Art. L. 542-1-2. - I. - Un plan national de gestion des matières et des déchets radioactifs dresse le bilan des modes de gestion existants des matières et des déchets radioactifs, recense les besoins prévisibles d'installations d'entreposage ou de stockage, précise les capacités nécessaires pour ces installations et les durées d'entreposage et, pour les déchets radioactifs qui ne font pas encore l'objet d'un mode de gestion définitif, détermine les objectifs à atteindre.

« Conformément aux orientations définies aux articles 3 et 4 de la loi n° 2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et des déchets radioactifs, le plan national organise la mise en oeuvre des recherches et études sur la gestion des matières et des déchets radioactifs en fixant des échéances pour la mise en oeuvre de nouveaux modes de gestion, la création d'installations ou la modification des installations existantes de nature à répondre aux besoins et aux objectifs définis au premier alinéa.

« Il comporte, en annexe, une synthèse des réalisations et des recherches conduites dans les pays étrangers.

« II. - Le plan national et le décret qui en établit les prescriptions respectent les orientations suivantes :

« 1° La réduction de la quantité et de la nocivité des déchets radioactifs est recherchée notamment par le traitement des combustibles usés et le traitement et le conditionnement des déchets radioactifs ;

« 2° Les matières radioactives en attente de traitement et les déchets radioactifs ultimes en attente d'un stockage sont entreposés dans des installations spécialement aménagées à cet usage ;

« 3° Après entreposage, les déchets radioactifs ultimes ne pouvant pour des raisons de sûreté nucléaire ou de radioprotection être stockés en surface ou en faible profondeur font l'objet d'un stockage en couche géologique profonde.

« III. - Le plan national est établi et mis à jour tous les trois ans par le Gouvernement. Il est transmis au Parlement, qui en saisit pour évaluation l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, et rendu public.

« IV. - Les décisions prises par les autorités administratives, notamment les autorisations mentionnées à l'article L. 1333-4 du code de la santé publique, doivent être compatibles avec les prescriptions du décret prévu au II du présent article. »

Le plan national prévu à l'article L. 542-1-2 du code de l'environnement est établi pour la première fois avant le 31 décembre 2006.

## Article 7

Les propriétaires de déchets de moyenne activité à vie longue produits avant 2015 les conditionnent au plus tard en 2030.

## Article 8

I. - L'article L. 542-2 du code de l'environnement est ainsi rédigé :

« Art. L. 542-2. - Est interdit le stockage en France de déchets radioactifs en provenance de l'étranger ainsi que celui des déchets radioactifs issus du traitement de combustibles usés et de déchets radioactifs provenant de l'étranger. »

II. - Après l'article L. 542-2 du même code, sont insérés deux articles L. 542-2-1 et L. 542-2-2 ainsi rédigés :

« Art. L. 542-2-1. - I. - Des combustibles usés ou des déchets radioactifs ne peuvent être introduits sur le territoire national qu'à des fins de traitement, de recherche ou de transfert entre Etats étrangers.

« L'introduction à des fins de traitement ne peut être autorisée que dans le cadre d'accords intergouvernementaux et qu'à la condition que les déchets radioactifs issus après traitement de ces substances ne soient pas entreposés en France au-delà d'une date fixée par ces accords. L'accord indique les périodes prévisionnelles de réception et de traitement de ces substances et, s'il y a lieu, les perspectives d'utilisation ultérieure des matières radioactives séparées lors du traitement.

« Le texte de ces accords intergouvernementaux est publié au Journal officiel.

« II. - Les exploitants d'installations de traitement et de recherche établissent, tiennent à jour et mettent à la disposition des autorités de contrôle les informations relatives aux opérations portant sur des combustibles usés ou des déchets radioactifs en provenance de l'étranger. Ils remettent chaque année au ministre chargé de l'énergie un rapport comportant l'inventaire des combustibles usés et des déchets radioactifs en provenance de l'étranger ainsi que des matières et des déchets radioactifs qui en sont issus après traitement qu'ils détiennent, et leurs prévisions relatives aux opérations de cette nature. Ce rapport est rendu public.

« Art. L. 542-2-2. - I. - La méconnaissance des prescriptions des articles L. 542-2 et L. 542-2-1 est constatée, dans les conditions prévues à l'article L. 541-45, par les fonctionnaires et agents mentionnés aux 1°, 3°, 6° et 8° de l'article L. 541-44 ainsi que par les inspecteurs de la sûreté nucléaire et par des fonctionnaires et agents habilités à cet effet par le ministre chargé de l'énergie et assermentés.

« II. - La méconnaissance des prescriptions de l'article L. 542-2 et du I de l'article L. 542-2-1 est punie des peines prévues à l'article L. 541-46. En outre, sans préjudice de l'application des sanctions prévues au 8° de cet article, l'autorité administrative peut prononcer une sanction pécuniaire au plus égale, dans la limite de dix millions d'euros, au cinquième du revenu tiré des opérations réalisées irrégulièrement. La décision prononçant la sanction est publiée au Journal officiel.

« En cas de manquement aux obligations définies au II de l'article L. 542-2-1, l'autorité administrative peut prononcer une sanction pécuniaire au plus égale à 150 000 EUR.

« Les sommes sont recouvrées comme les créances de l'Etat étrangères à l'impôt et au domaine.

« Ces sanctions peuvent faire l'objet d'un recours de pleine juridiction. »

## Article 9

I. - L'article L. 542-3 du code de l'environnement est ainsi modifié :

1° Les I à V sont abrogés ;

2° Le premier alinéa du VI est remplacé par deux alinéas ainsi rédigés :

« Une commission nationale est chargée d'évaluer annuellement l'état d'avancement des recherches et études relatives à la gestion des matières et des déchets radioactifs par référence aux orientations fixées par le plan national prévu à l'article L. 542-1-2. Cette évaluation donne lieu à un rapport annuel qui fait également état des recherches effectuées à l'étranger. Il est



transmis au Parlement, qui en saisit l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, et il est rendu public.

« La commission est composée des membres suivants, nommés pour six ans : » ;

3° Dans le 2° du même VI, les mots : « sur proposition de Conseil supérieur de la sûreté et de l'information nucléaires » sont remplacés par les mots : « sur proposition de l'Académie des sciences morales et politiques » ;

4° Dans le dernier alinéa du même VI, après les mots : « experts scientifiques », sont insérés les mots : « , dont au moins un expert international » ;

5° Le même VI est complété par cinq alinéas ainsi rédigés :

« Le mandat des membres de la commission est renouvelable une fois.

« La commission est renouvelée par moitié tous les trois ans. Pour la constitution initiale de la commission, le mandat de six de ses membres, désignés par tirage au sort, est fixé à trois ans.

« Le président de la commission est élu par les membres de celle-ci lors de chaque renouvellement triennal.

« Les membres de la commission exercent leurs fonctions en toute impartialité. Ils ne peuvent, directement ou indirectement, exercer de fonctions ni recevoir d'honoraires au sein ou en provenance des organismes évalués et des entreprises ou établissements producteurs ou détenteurs de déchets.

« Les organismes de recherche fournissent à la commission tout document nécessaire à sa mission. »

II. - La commission nationale mentionnée à l'article L. 542-3 du code de l'environnement établit son premier rapport avant le 30 juin 2007.

#### Article 10

Le Haut Comité pour la transparence et l'information sur la sécurité nucléaire, créé par l'article 23 de la loi n° 2006-686 du 13 juin 2006 relative à la transparence et à la sécurité en matière nucléaire, organise périodiquement des concertations et des débats concernant la gestion durable des matières et des déchets nucléaires radioactifs.

## TITRE II : ORGANISATION ET FINANCEMENTS DE LA GESTION DURABLE DES MATIÈRES ET DES DÉCHETS RADIOACTIFS

#### Article 11

Dans l'article L. 542-6 du code de l'environnement, les mots : « des laboratoires » sont remplacés par les mots : « d'un laboratoire souterrain ou d'un centre de stockage en couche géologique profonde ».

#### Article 12

Après l'article L. 542-10 du code de l'environnement, il est inséré un article L. 542-10-1 ainsi rédigé :

« Art. L. 542-10-1. - Un centre de stockage en couche géologique profonde de déchets radioactifs est une installation nucléaire de base.

« Par dérogation aux règles applicables aux autres installations nucléaires de base :

« - la demande d'autorisation de création doit concerner une couche géologique ayant fait l'objet d'études au moyen d'un laboratoire souterrain ;

« - le dépôt de la demande d'autorisation de création du centre est précédé d'un débat public au sens de l'article L. 121-1 sur la base d'un dossier réalisé par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs créée à l'article L. 542-12 ;

« - la demande d'autorisation de création du centre donne lieu à un rapport de la commission nationale mentionnée à l'article L. 542-3, à un avis de l'Autorité de sûreté nucléaire et au recueil de l'avis des collectivités territoriales situées en tout ou partie dans une zone de consultation définie par décret ;

« - la demande est transmise, accompagnée du compte rendu du débat public, du rapport de la commission nationale mentionnée à l'article L. 542-3 et de l'avis de l'Autorité de sûreté nucléaire, à l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, qui l'évalue et rend compte de ses travaux aux commissions compétentes de l'Assemblée nationale et du Sénat ;

« - le Gouvernement présente ensuite un projet de loi fixant les conditions de réversibilité. Après promulgation de cette loi, l'autorisation de création du centre peut être délivrée par décret en Conseil d'Etat, pris après enquête publique ;

« - l'autorisation de création d'un centre de stockage en couche géologique profonde de déchets radioactifs ne garantissant pas la réversibilité de ce centre dans les conditions prévues par cette loi ne peut être délivrée.

« Lors de l'examen de la demande d'autorisation de création, la sûreté du centre est appréciée au regard des différentes étapes de sa gestion, y compris sa fermeture définitive. Seule une loi peut autoriser celle-ci. L'autorisation fixe la durée minimale pendant laquelle, à titre de précaution, la réversibilité du stockage doit être assurée. Cette durée ne peut être inférieure à cent ans.

« Les dispositions des articles L. 542-8 et L. 542-9 sont applicables à l'autorisation. »

## Article 13

L'article L. 542-11 du code de l'environnement est ainsi rédigé :

« Art. L. 542-11. - Dans tout département sur le territoire duquel est situé tout ou partie du périmètre d'un laboratoire souterrain ou d'un centre de stockage en couche géologique profonde défini à l'article L. 542-9, un groupement d'intérêt public est constitué en vue :

« 1° De gérer des équipements de nature à favoriser et à faciliter l'installation et l'exploitation du laboratoire ou du centre de stockage ;

« 2° De mener, dans les limites de son département, des actions d'aménagement du territoire et de développement économique, particulièrement dans la zone de proximité du laboratoire souterrain ou du centre de stockage dont le périmètre est défini par décret pris après consultation des conseils généraux concernés ;

« 3° De soutenir des actions de formation ainsi que des actions en faveur du développement, de la valorisation et de la diffusion de connaissances scientifiques et technologiques, notamment dans les domaines étudiés au sein du laboratoire souterrain et dans ceux des nouvelles technologies de l'énergie.

« Outre l'Etat et le titulaire des autorisations prévues aux articles L. 542-7 ou L. 542-10-1, peuvent adhérer de plein droit au groupement d'intérêt public la région, le département, les communes ou leurs groupements en tout ou partie situés dans la zone de proximité mentionnée au 2°.

« Les membres de droit du groupement d'intérêt public peuvent décider l'adhésion en son sein de communes ou de leurs groupements situés dans le même département et hors de la zone de proximité définie au 2°, dans la mesure où lesdites communes ou groupements justifient d'être effectivement concernés par la vie quotidienne du laboratoire ou du centre de stockage.

« Les dispositions des articles L. 341-2 à L. 341-4 du code de la recherche sont applicables au groupement.

« Pour financer les actions visées aux 1° et 2° du présent article, le groupement bénéficie d'une partie du produit de la taxe additionnelle dite "d'accompagnement à la taxe sur les

installations nucléaires de base prévue au V de l'article 43 de la loi de finances pour 2000 (n° 99-1172 du 30 décembre 1999), à laquelle il peut, pour les exercices budgétaires des années 2007 à 2016, ajouter une fraction, dans la limite de 80 %, de la partie du produit de la taxe additionnelle dite de "diffusion technologique à ladite taxe sur les installations nucléaires de base dont il bénéficie. Pour financer les actions visées au 3° du présent article, le groupement bénéficie d'une partie du produit de la taxe additionnelle dite de "diffusion technologique, à laquelle il peut, pour les exercices budgétaires des années 2007 à 2016, ajouter une fraction, dans la limite de 80 %, de la partie du produit de la taxe additionnelle dite "d'accompagnement.

« Les personnes redevables de ces taxes additionnelles publient un rapport annuel sur les activités économiques qu'elles conduisent dans les départements visés au premier alinéa. »

#### Article 14

Les 1° à 5° de l'article L. 542-12 du code de l'environnement sont remplacés par onze alinéas ainsi rédigés :

« 1° D'établir, de mettre à jour tous les trois ans et de publier l'inventaire des matières et déchets radioactifs présents en France ainsi que leur localisation sur le territoire national, les déchets visés à l'article L. 542-2-1 étant listés par pays ;

« 2° De réaliser ou faire réaliser, conformément au plan national prévu à l'article L. 542-1-2, des recherches et études sur l'entreposage et le stockage en couche géologique profonde et d'assurer leur coordination ;

« 3° De contribuer, dans les conditions définies à l'avant-dernier alinéa du présent article, à l'évaluation des coûts afférents à la mise en oeuvre des solutions de gestion à long terme des déchets radioactifs de haute et de moyenne activité à vie longue, selon leur nature ;

« 4° De prévoir, dans le respect des règles de sûreté nucléaire, les spécifications pour le stockage des déchets radioactifs et de donner aux autorités administratives compétentes un avis sur les spécifications pour le conditionnement des déchets ;

« 5° De concevoir, d'implanter, de réaliser et d'assurer la gestion de centres d'entreposage ou des centres de stockage de déchets radioactifs compte tenu des perspectives à long terme de production et de gestion de ces déchets ainsi que d'effectuer à ces fins toutes les études nécessaires ;

« 6° D'assurer la collecte, le transport et la prise en charge de déchets radioactifs et la remise en état de sites de pollution radioactive sur demande et aux frais de leurs responsables ou sur réquisition publique lorsque les responsables de ces déchets ou de ces sites sont défaillants ;

« 7° De mettre à la disposition du public des informations relatives à la gestion des déchets radioactifs et de participer à la diffusion de la culture scientifique et technologique dans ce domaine ;

« 8° De diffuser à l'étranger son savoir-faire.

« L'agence peut obtenir le remboursement des frais exposés pour la gestion des déchets radioactifs pris en charge sur réquisition publique des responsables de ces déchets qui viendraient à être identifiés ou qui reviendraient à meilleure fortune.

« L'agence propose au ministre chargé de l'énergie une évaluation des coûts afférents à la mise en oeuvre des solutions de gestion à long terme des déchets radioactifs de haute et de moyenne activité à vie longue selon leur nature. Après avoir recueilli les observations des redevables des taxes additionnelles mentionnées au V de l'article 43 de la loi de finances pour 2000 (n° 99-1172 du 30 décembre 1999) et l'avis de l'Autorité de sûreté nucléaire, le ministre chargé de l'énergie arrête l'évaluation de ces coûts et la rend publique.

« L'agence peut conduire, avec toute personne intéressée, des actions communes d'information du public et de diffusion de la culture scientifique et technologique. »

## Article 15

Après l'article L. 542-12 du code de l'environnement, il est inséré un article L. 542-12-1 ainsi rédigé :

« Art. L. 542-12-1. - Il est institué, au sein de l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, un fonds destiné au financement des recherches et études sur l'entreposage et le stockage en couche géologique profonde des déchets radioactifs. Les opérations de ce fonds font l'objet d'une comptabilisation distincte permettant d'individualiser les ressources et les emplois du fonds au sein du budget de l'agence. Le fonds a pour ressources le produit de la taxe dite de "recherche additionnelle à la taxe sur les installations nucléaires de base prévue au V de l'article 43 de la loi de finances pour 2000 (n° 99-1172 du 30 décembre 1999).

« L'agence dispose d'une subvention de l'Etat qui contribue au financement des missions d'intérêt général qui lui sont confiées en application des dispositions des 1° et 6° de l'article L. 542-12. »

## Article 16

Après l'article L. 542-12 du code de l'environnement, il est inséré un article L. 542-12-2 ainsi rédigé :

« Art. L. 542-12-2. - Il est institué, au sein de l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, un fonds destiné au financement de la construction, de l'exploitation, de l'arrêt définitif, de l'entretien et de la surveillance des installations d'entreposage ou de stockage des déchets de haute ou de moyenne activité à vie longue construites ou exploitées par l'agence. Les opérations de ce fonds font l'objet d'une comptabilisation distincte permettant d'individualiser les ressources et les emplois du fonds au sein du budget de l'agence. Le fonds a pour ressources les contributions des exploitants d'installations nucléaires de base définies par des conventions.

« Si l'autorité administrative constate que l'application des dispositions de l'article 20 de la loi n° 2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et des déchets radioactifs est susceptible d'être entravée, elle peut imposer, le cas échéant sous astreinte, à l'exploitant d'une installation nucléaire de base de verser au fonds les sommes nécessaires à la couverture des charges mentionnées au I du même article 20. »

## Article 17

Les subventions de l'Etat aux organismes participant aux recherches mentionnées au 1° de l'article 3 sont complétées par des contributions des exploitants d'installations nucléaires de base définies par convention entre ces organismes et eux.

## Article 18

L'article L. 542-13 du code de l'environnement est ainsi modifié :

1° Le premier alinéa est ainsi rédigé :

« Il est créé, auprès de tout laboratoire souterrain, un comité local d'information et de suivi chargé d'une mission générale de suivi, d'information et de concertation en matière de recherche sur la gestion des déchets radioactifs et, en particulier, sur le stockage de ces déchets en couche géologique profonde. » ;

2° Les deuxième et troisième alinéas sont ainsi rédigés :

« Ce comité comprend des représentants de l'Etat, deux députés et deux sénateurs désignés par leur assemblée respective, des élus des collectivités territoriales consultées à l'occasion de

l'enquête publique ou concernées par les travaux de recherche préliminaires prévus à l'article L. 542-6, des représentants d'associations de protection de l'environnement, de syndicats agricoles, d'organisations professionnelles, d'organisations syndicales de salariés représentatives et de professions médicales, des personnalités qualifiées ainsi que le titulaire de l'autorisation prévue à l'article L. 542-10-1.

« Il peut être doté de la personnalité juridique avec un statut d'association. Il est présidé par un de ses membres, élu national ou local, nommé par décision conjointe des présidents des conseils généraux des départements sur lesquels s'étend le périmètre du laboratoire. » ;

3° Dans la dernière phrase du quatrième alinéa, les mots : « d'évaluation » sont supprimés ;

4° La dernière phrase du quatrième alinéa est complétée par les mots : « et le Haut Comité pour la transparence et l'information sur la sécurité nucléaire créé par l'article 23 de la loi n° 2006-686 du 13 juin 2006 relative à la transparence et à la sécurité en matière nucléaire » ;

5° Le quatrième alinéa est complété par une phrase ainsi rédigée : « La commission nationale présente chaque année, devant le comité local d'information et de suivi, son rapport d'évaluation sur l'état d'avancement des recherches dans les trois axes de recherche définis par l'article 3 de la loi n° 2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et des déchets radioactifs. » ;

6° Après le quatrième alinéa, il est inséré un alinéa ainsi rédigé :

« La commission locale d'information et de suivi et le Haut Comité pour la transparence et l'information sur la sécurité nucléaire créé par l'article 23 de la loi n° 2006-686 du 13 juin 2006 précitée se communiquent tous les renseignements utiles à l'exercice de leurs missions et concourent à des actions communes d'information. » ;

7° Après le mot : « sont », la fin du dernier alinéa est ainsi rédigée : « financés à parité d'une part par des subventions de l'Etat, d'autre part par des subventions des entreprises concernées par l'activité de stockage des déchets radioactifs en couche géologique profonde. »

## Article 19

Le dernier alinéa de l'article L. 515-7 du code de l'environnement est ainsi rédigé :

« Les dispositions du présent article ne s'appliquent pas au stockage des déchets radioactifs. »

## Article 20

I. - Les exploitants d'installations nucléaires de base évaluent, de manière prudente, les charges de démantèlement de leurs installations ou, pour leurs installations de stockage de déchets radioactifs, leurs charges d'arrêt définitif, d'entretien et de surveillance. Ils évaluent de la même manière, en prenant notamment en compte l'évaluation fixée en application de l'article L. 542-12 du code de l'environnement, les charges de gestion de leurs combustibles usés et déchets radioactifs.

II. - Les exploitants d'installations nucléaires de base constituent les provisions afférentes aux charges mentionnées au I et affectent à titre exclusif à la couverture de ces provisions les actifs nécessaires.

Ils comptabilisent de façon distincte ces actifs qui doivent présenter un degré de sécurité et de liquidité suffisant pour répondre à leur objet. Leur valeur de réalisation est au moins égale au montant des provisions mentionnées au premier alinéa du présent II, à l'exclusion de celles liées au cycle d'exploitation.

A l'exception de l'Etat dans l'exercice des pouvoirs dont il dispose pour faire respecter par les exploitants leurs obligations de démantèlement de leurs installations et de gestion de leurs combustibles usés et déchets radioactifs, nul ne peut se prévaloir d'un droit sur les actifs

mentionnés au premier alinéa du présent II, y compris sur le fondement du livre VI du code de commerce.

III. - Les exploitants transmettent tous les trois ans à l'autorité administrative un rapport décrivant l'évaluation des charges mentionnées au I, les méthodes appliquées pour le calcul des provisions afférentes à ces charges et les choix retenus en ce qui concerne la composition et la gestion des actifs affectés à la couverture des provisions. Ils transmettent tous les ans à l'autorité administrative une note d'actualisation de ce rapport et l'informent sans délai de tout événement de nature à en modifier le contenu. Ils communiquent à sa demande à l'autorité administrative copie de tous documents comptables ou pièces justificatives.

Si l'autorité administrative relève une insuffisance ou une inadéquation dans l'évaluation des charges, le calcul des provisions ou le montant, la composition ou la gestion des actifs affectés à ces provisions, elle peut, après avoir recueilli les observations de l'exploitant, prescrire les mesures nécessaires à la régularisation de sa situation en fixant les délais dans lesquels celui-ci doit les mettre en oeuvre.

En cas d'inexécution de ces prescriptions dans le délai imparti, l'autorité administrative peut ordonner, sous astreinte, la constitution des actifs nécessaires ainsi que toute mesure relative à leur gestion.

Les exploitants transmettent, au plus tard dans un délai d'un an à compter de la publication de la présente loi, leur premier rapport triennal mentionné au premier alinéa du présent III. Ce premier rapport comprend, outre les éléments prévus au premier alinéa du présent III, un plan de constitution des actifs définis au II du présent article.

Les exploitants mettent en oeuvre le plan de constitution d'actifs au plus tard dans un délai de cinq ans à compter de la publication de la présente loi.

IV. - Il est créé une Commission nationale d'évaluation du financement des charges de démantèlement des installations nucléaires de base et de gestion des combustibles usés et des déchets radioactifs.

La commission évalue le contrôle de l'adéquation des provisions prévues au II aux charges mentionnées au I et de la gestion des actifs visés au II ainsi que la gestion des fonds mentionnés aux articles L. 542-12-1 et L. 542-12-2 du code de l'environnement.

Elle peut, à tout moment, adresser au Parlement et au Gouvernement des avis sur les questions relevant de sa compétence. Ses avis peuvent être rendus publics. Elle remet au Parlement et au Haut Comité pour la transparence et l'information sur la sécurité nucléaire créé par l'article 23 de la loi n° 2006-686 du 13 juin 2006 relative à la transparence et à la sécurité en matière nucléaire, tous les trois ans, un rapport présentant l'évaluation mentionnée à l'alinéa précédent. Ce rapport est rendu public.

La commission est composée :

1° Des présidents des commissions de l'Assemblée nationale et du Sénat compétentes en matière d'énergie ou chargées des finances, ou de leur représentant ;

2° De quatre personnalités qualifiées désignées à parité par l'Assemblée nationale et par le Sénat ;

3° De quatre personnalités qualifiées désignées par le Gouvernement.

Les personnalités qualifiées sont désignées pour six ans.

La commission reçoit communication des rapports mentionnés au III. Elle peut demander aux exploitants communication de tous documents nécessaires à l'accomplissement de ses missions. Elle peut entendre l'autorité administrative mentionnée au III.

La commission remet son premier rapport au plus tard dans un délai de deux ans à compter de la publication de la présente loi.

Pendant la durée de leurs fonctions, les personnalités qualifiées membres de la commission ne prennent aucune position publique sur des sujets relevant de la compétence de celle-ci. Pendant la durée de leurs fonctions et après celle-ci, les membres de la commission sont tenus

au secret professionnel pour les faits, actes et renseignements dont ils ont pu avoir connaissance en raison de leurs fonctions.

Les membres de la commission ne peuvent, directement ou indirectement, exercer de fonctions ni recevoir d'honoraires au sein ou en provenance des exploitants d'installations nucléaires de base ou d'autres entreprises du secteur de l'énergie.

V. - Un décret détermine, en tant que de besoin, les conditions et modalités d'application du présent article, notamment dans le respect des normes comptables applicables, les modalités d'évaluation des charges mentionnées au I et de calcul des provisions prévues au II, ainsi que les informations que les exploitants sont tenus de rendre publiques et les règles de publicité y afférentes.

Le présent article, à l'exception des dispositions du I, n'est pas applicable aux installations nucléaires de base exploitées directement par l'Etat. Les personnes n'exploitant plus d'installation nucléaire de base sont assimilées, pour l'application des dispositions du présent article relatives à la gestion de leurs combustibles usés et déchets radioactifs, aux exploitants de telles installations.

## Article 21

I. - L'article 43 de la loi de finances pour 2000 (n° 99-1172 du 30 décembre 1999) est complété par un V ainsi rédigé :

« V. - Il est créé trois taxes additionnelles à la taxe sur les installations nucléaires de base. Le montant de ces taxes additionnelles, dites respectivement de "recherche", "d'accompagnement" et de "diffusion technologique", est déterminé, selon chaque catégorie d'installations, par application d'un coefficient multiplicateur à une somme forfaitaire. Les coefficients sont fixés par décret en Conseil d'Etat après avis des conseils généraux concernés et des groupements d'intérêt public définis à l'article L. 542-11 du code de l'environnement pour ce qui concerne les taxes dites "d'accompagnement" et de "diffusion technologique", dans les limites indiquées dans le tableau ci-dessous et des besoins de financement, en fonction des quantités et de la toxicité des colis de déchets radioactifs produits et à produire ne pouvant pas être stockés en surface ou en faible profondeur que peut produire chaque catégorie d'installations.

Vous pouvez consulter le tableau dans le JO  
n° 149 du 29/06/2006 texte numéro 1

« Les taxes additionnelles sont recouvrées dans les mêmes conditions et sous les mêmes sanctions que la taxe sur les installations nucléaires de base.

« Sous déduction des frais de collecte fixés à 1 % des sommes recouvrées, le produit de la taxe additionnelle dite de "recherche" est reversé à l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs.

« Sous déduction des frais de collecte fixés à 1 % des sommes recouvrées, le produit de la taxe additionnelle dite "d'accompagnement" est réparti, à égalité, en un nombre de parts égal au nombre de départements mentionnés à l'article L. 542-11 du code de l'environnement. Une fraction de chacune de ces parts, déterminée par décret en Conseil d'Etat dans la limite de 20 %, est reversée par les groupements d'intérêt public mentionnés au même article L. 542-11, au prorata de leur population, aux communes du département dont une partie du territoire est distante de moins de 10 kilomètres de l'accès principal aux installations souterraines d'un laboratoire souterrain mentionné à l'article L. 542-4 du même code ou d'un centre de stockage en couche géologique profonde mentionné à l'article L. 542-10-1 du même code. Le solde de chacune de ces parts est reversé au groupement d'intérêt public mentionné à l'article L. 542-11 du même code.

« Sous déduction des frais de collecte fixés à 1 % des sommes recouvrées, le produit de la taxe additionnelle dite de "diffusion technologique est reversé aux groupements d'intérêt public mentionnés à l'article L. 542-11 du même code à égalité entre eux. »

II. - Les dispositions du I sont applicables à compter du 1er janvier 2007.

### TITRE III : CONTRÔLES ET SANCTIONS

#### Article 22

Tout responsable d'activités nucléaires et toute entreprise mentionnée à l'article L. 1333-10 du code de la santé publique est tenu d'établir, de tenir à jour et de mettre à la disposition de l'autorité administrative et, pour ce qui relève de sa compétence, de l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, les informations nécessaires à l'application et au contrôle des dispositions de la présente loi.

Sans préjudice des dispositions du III de l'article 20, un décret en Conseil d'Etat précise celles de ces informations qui font l'objet d'une transmission périodique à l'autorité administrative ou à l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs.

#### Article 23

En cas de manquement de l'exploitant d'une installation nucléaire de base aux obligations définies aux I et II de l'article 20, l'autorité administrative peut, sans préjudice des mesures prévues au III du même article, prononcer une sanction pécuniaire dont le montant n'excède pas 5 % de la différence entre le montant des actifs constitués par l'exploitant d'une installation nucléaire de base et celui prescrit par l'autorité administrative. La décision prononçant la sanction est publiée au Journal officiel.

En cas de manquement aux obligations d'information prévues au III de l'article 20 et à l'article 22, l'autorité administrative peut prononcer une sanction pécuniaire au plus égale à 150000.

Les sommes sont recouvrées comme les créances de l'Etat étrangères à l'impôt et au domaine. Les sanctions prévues au présent article peuvent faire l'objet d'un recours de pleine juridiction.

#### Article 24

Un décret en Conseil d'Etat fixe, en tant que de besoin, les modalités d'application de la présente loi.

La présente loi sera exécutée comme loi de l'Etat.

Fait à Paris, le 28 juin 2006.

Jacques Chirac

Par le Président de la République :

Le Premier ministre,

Dominique de Villepin



Le ministre d'Etat,  
ministre de l'intérieur  
et de l'aménagement du territoire,

Nicolas Sarkozy

La ministre de la défense,

Michèle Alliot-Marie

Le ministre des affaires étrangères,

Philippe Douste-Blazy

Le ministre de l'économie,  
des finances et de l'industrie,

Thierry Breton

Le ministre de l'éducation nationale,

de l'enseignement supérieur

et de la recherche,

Gilles de Robien

Le ministre de la santé et des solidarités,

Xavier Bertrand

La ministre de l'écologie  
et du développement durable,

Nelly Olin

Le ministre délégué  
à l'enseignement supérieur

et à la recherche,

François Goulard

Le ministre délégué à l'industrie,

François Loos

(1) Travaux préparatoires : loi n° 2006-739.

Assemblée nationale :

Projet de loi n° 2977 ;

Rapport de M. Claude Birraux, au nom de la commission des affaires économiques, n° 3003 ;

Discussion les 6, 11 et 12 avril 2006 et adoption, après déclaration d'urgence, le 12 avril 2006.

Sénat :

Projet de loi, adopté par l'Assemblée nationale, n° 315 (2005-2006) ;

Rapport de M. Henri Revol, au nom de la commission des affaires économiques, n° 358 (2005-2006) ;

Discussion le 30 mai 2006 et adoption le 31 mai 2006.

Assemblée nationale :

Projet de loi, modifié par le Sénat, n° 3121 ;

Rapport de M. Claude Birraux, au nom de la commission des affaires économiques, n° 3154 ;

Discussion et adoption le 15 juin 2006.

---



# ANNEXE 2

## Série I: Substitution terre rare/alcalino-terreux

Verres	Composition (% Mass.)				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
I-L <sub>5</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>25</sub> AS	37,2	25,2	17,4	20,2	0,0
I-L <sub>15</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>15</sub> AS	27,9	18,9	7,8	45,4	0,0
I-L <sub>25</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>5</sub> AS	22,3	15,1	2,1	60,5	0,0
I-L <sub>0</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>25</sub> AS	39,7	26,9	18,5	0,0	14,9
I-L <sub>0</sub> Y <sub>15</sub> C <sub>15</sub> AS	32,4	22,0	9,1	0,0	36,5
I-L <sub>0</sub> Y <sub>25</sub> C <sub>5</sub> AS	27,4	18,6	2,5	0,0	51,5

Tableau IV.1. Composition des verres de la série I en pourcentage massique (% Mass.)

## Série II : Substitution Lanthane/Yttrium

Verres	Composition (% Mass.)				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
II-L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>0</sub> AS	24,9	16,4	0,0	50,0	8,7
II-L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>0</sub> AS	28,1	18,6	0,0	14,1	39,2
II-L <sub>0</sub> Y <sub>25</sub> C <sub>5</sub> AS	27,4	18,6	2,5	0,0	51,5
II-L <sub>5</sub> Y <sub>20</sub> C <sub>5</sub> AS	26,2	17,8	2,4	14,2	39,4
II-L <sub>10</sub> Y <sub>15</sub> C <sub>5</sub> AS	25,1	17,1	2,3	27,2	28,3
II-L <sub>12</sub> Y <sub>12</sub> C <sub>5</sub> AS	24,6	16,7	2,3	33,3	23,1
II-L <sub>15</sub> Y <sub>10</sub> C <sub>5</sub> AS	24,1	16,4	2,2	39,2	18,1
II-L <sub>20</sub> Y <sub>5</sub> C <sub>5</sub> AS	23,2	15,7	2,2	50,2	8,7
II-L <sub>25</sub> Y <sub>0</sub> C <sub>5</sub> AS	22,3	15,1	2,1	60,5	0,0

Tableau IV.5. Composition des verres de la série II en pourcentage massique (% Mass.)

## Série III: Substitution formateurs/alcalino-terreux

Verres	Composition (% Mass.)				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
III-C <sub>0</sub> A <sub>26</sub> S <sub>64</sub> LY	41,6	28,6	0,0	17,6	12,2
III-C <sub>5</sub> A <sub>24,5</sub> S <sub>60,5</sub> LY	39,6	27,2	3,1	17,8	12,3
III-C <sub>15</sub> A <sub>21,5</sub> S <sub>53,5</sub> LY	35,7	24,3	9,3	18,1	12,5
III-C <sub>25</sub> A <sub>18,5</sub> S <sub>46,5</sub> LY	31,6	21,3	15,9	18,4	12,8

Tableau IV.3. Composition des verres de la série II en pourcentage massique (% Mass.)



# ANNEXE 3

## Généralité et Synthèse des Apatites

Les apatites constituent une vaste famille de composés de formule générale  $M_{10}(XO_4)_6Y_2$  où M est généralement un cation bivalent ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ...),  $XO_4$  un anion trivalent ( $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ...) et Y un anion monovalent (F-, Cl-, Br-, I-, OH-...). Mais par abus de langage le terme d'apatite, usité couramment pour parler des composés minéraux naturels phosphatés [1], peut également l'être pour décrire tout autre composé de « structure apatite », notamment certaines solutions solides silicatées, de type  $M_2(TR)_8(SiO_4)_6O_2$ , comme celles susceptibles de cristalliser dans nos verres (Chapitre IV). Dans ce cas, on parle d'apatite à cation mixte contenant un alcalinoterreux  $M^{2+}$  et une terre rare trivalente  $TR^{3+}$ . En ce qui nous concerne, les structures concernées sont  $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$  (fichier JCPDS 27-0093),  $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$  (fichier JCPDS 71-1368).

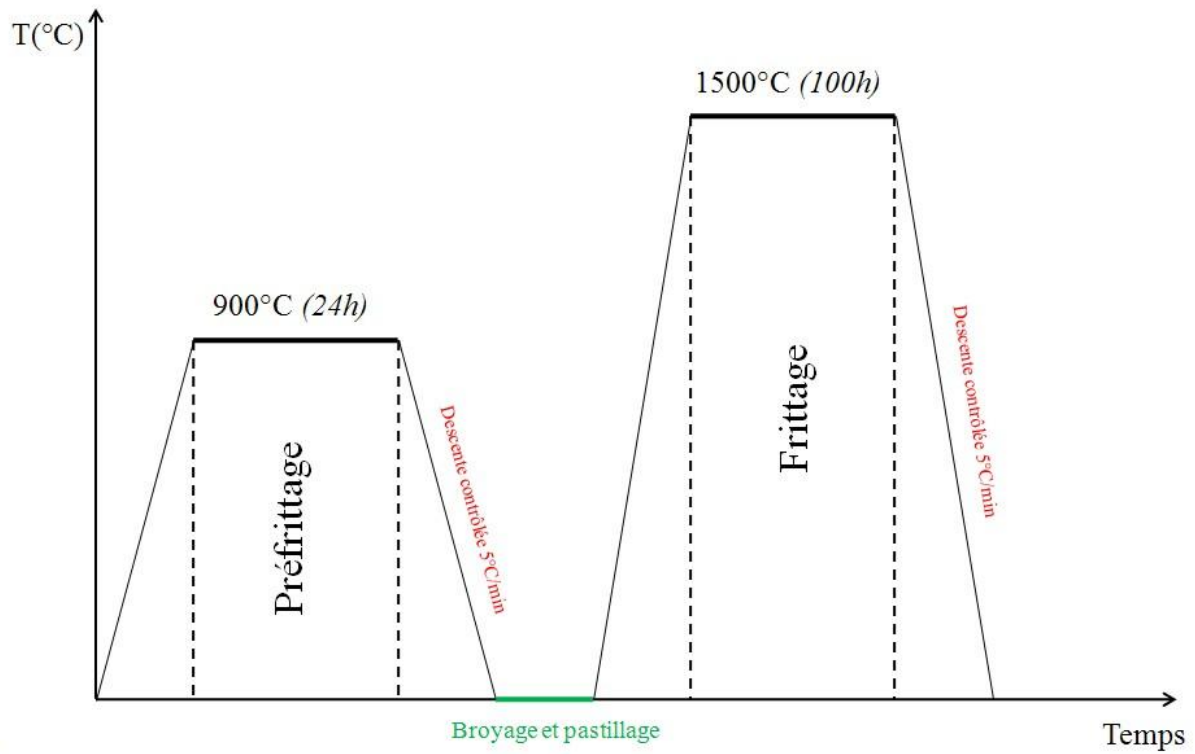
Ces deux composés cristallisent dans le système hexagonal et appartiennent au groupe d'espace  $P6_3/m$ , pouvant être décrits comme un empilement quasi compact de groupement  $XO_4$ , présentant deux types de canaux dans lesquels viennent s'insérer les cations  $M^{2+}$  ou  $TR^{3+}$ . Ceux-ci occupant indifféremment deux types de sites :

- Les sites 4f de coordinence 9, localisés sur des axes ternaires. Ces sites peuvent accueillir des lacunes cationiques.
- Les sites 6h de coordinence 7 proches d'anions  $O^{2-}$ , dits libres.

Les anions  $O^{2-}$  se trouvent sur les sites 2a positionnés en  $z = 1/4$  et  $z = 3/4$  sur l'axe c (axe 6<sub>3</sub>), entourés de trois sites 6h. On parle d'oxygènes libres car ils n'entretiennent aucune liaison avec le silicium. Ce sont ces sites qui vont permettre d'accueillir d'éventuelles lacunes anioniques.

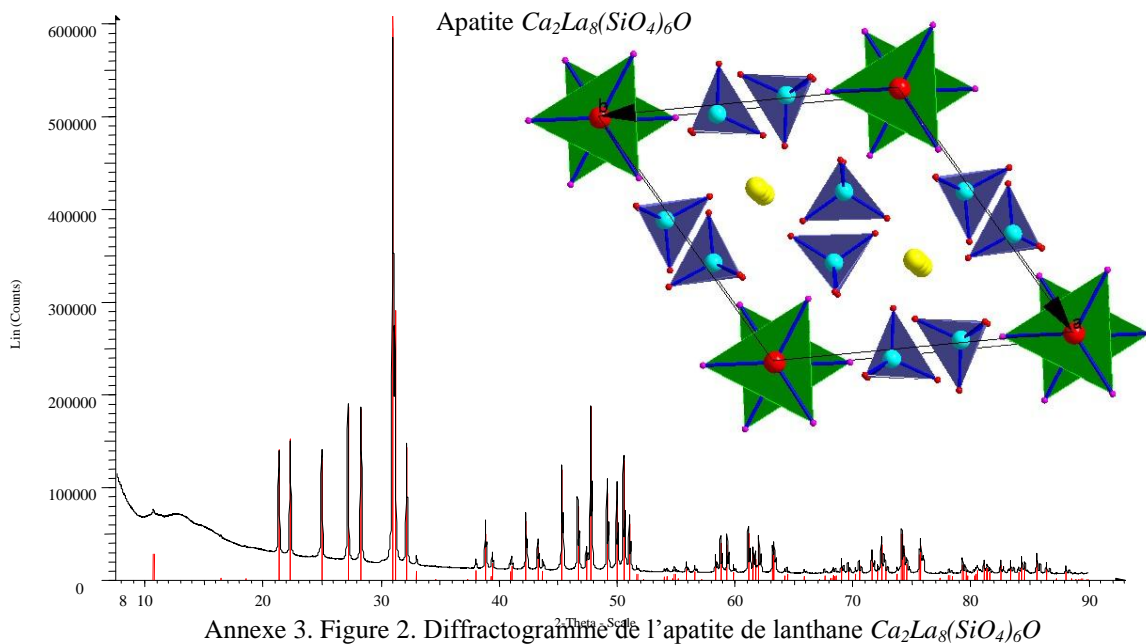
Ce type de composés peut être obtenu par frittage sous forme céramique. Des travaux ont été effectués à ce sujet pour tous les ions alcalinoterreux ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) ainsi que pour l'ensemble des ions lanthanides [2][3][4][5]. Nous avons vu que l'identification des entités structurales présentes dans le verre par RMN, se fait avant tout par comparaison avec les phases cristallines les plus proches et formées des ions que l'on souhaite observer. Aussi, nous avons donc synthétisé les deux apatites rencontrées dans notre étude  $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$  et  $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$ , utile pour l'étude RMN  $^{89}Y$  et  $^{139}La$ .

L'élaboration s'est déroulée dans des conditions similaires à l'élaboration des verres. Le même matériel et les mêmes oxydes ont été utilisés. Le protocole lui est légèrement différent. Une fois les poudres mélangées, elles sont compactées sous presse pour former des pastilles et ainsi améliorer le frittage. Le préfrittage et le frittage sont ensuite effectués sous air à pression ambiante comme présenté sur la figure suivante :

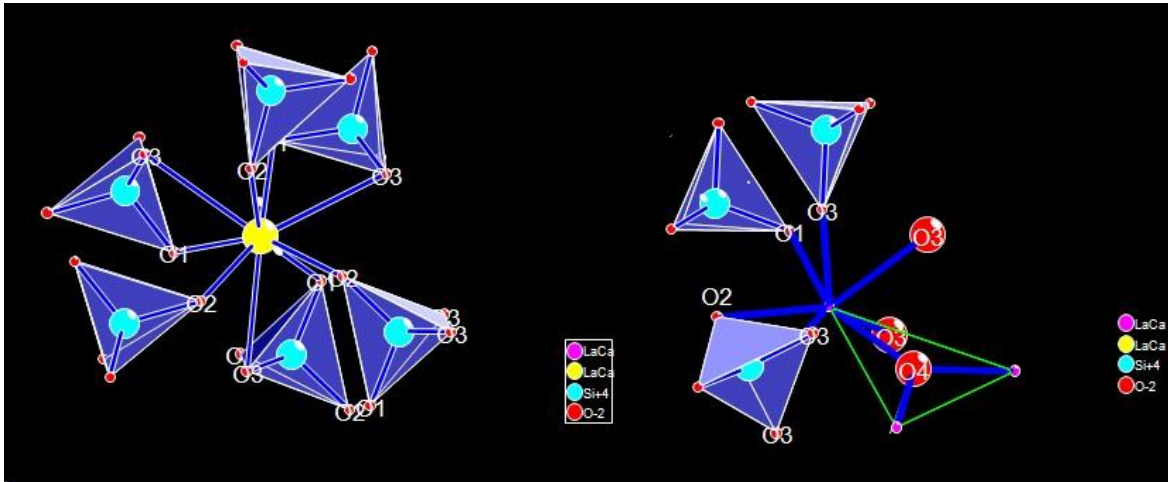


Annexe 3. Figure 1. Profil thermique utilisé pour le frittage et cristallisation des phases apatites  $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$  et  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

### Apatite de Lanthane ( $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ )



Annexe 3. Figure 2. Diffractogramme de l'apatite de lanthane  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}$



Annexe 3. Figure 3. Représentation des principaux motifs que l'on trouve dans l'apatite de lanthane  $Ca_2La_8(SiO_4)_6O$

D'après la structure, le silicium occupe un seul site, de type  $Q_0$ . Les tétraèdres correspondant sont représentés en bleu sur la Annexe 3. Figure 2. La longueur des liaisons et des angles (centrés en Si), le constituant sont données ci-dessous. Concernant le lanthane, on le retrouve bien en coordinance 9 sur les sites 4f (jaune) et en coordinance 7 sur les sites 6h (violet).

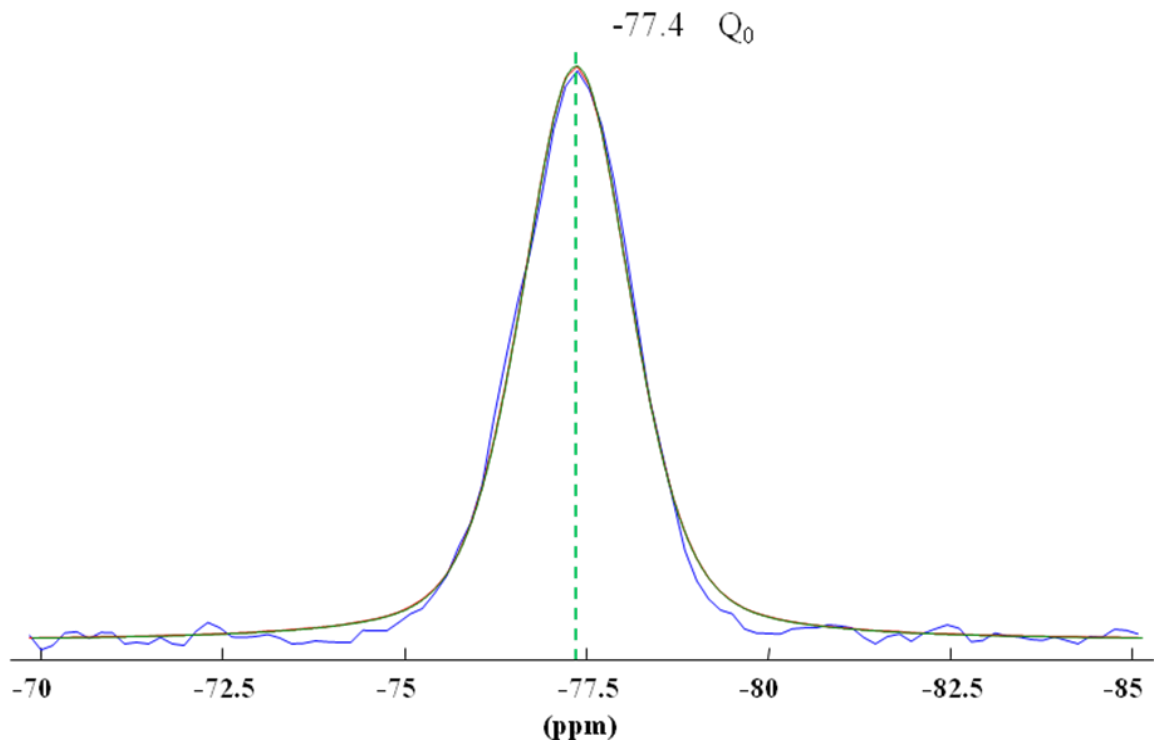
Liaisons	Distance (Å)	Liaisons	Angles (°)	Liaisons	Distance (Å)
Si <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1,616	O <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	112,8	La <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> (×3)	2,485
Si <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	1,625	O <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> (×2)	108,3	La <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> (×3)	2,468
Si <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	1,622	O <sub>2</sub> -Si <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> (×2)	110,9	La <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> (×3)	2,820
Si <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	1,622	O <sub>3</sub> -Si <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	105,3	La <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> (×1)	2,506
				La <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> (×1)	2,754
				La <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> (×2)	2,436
				La <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> (×2)	2,610
				La <sub>2</sub> -O <sub>4</sub> (×1)	2,305

Annexe 3. Tableau 1. eurs des liaisons et angles dans l'apatite de lanthane  $Ca_2La_8(SiO_4)_6O$

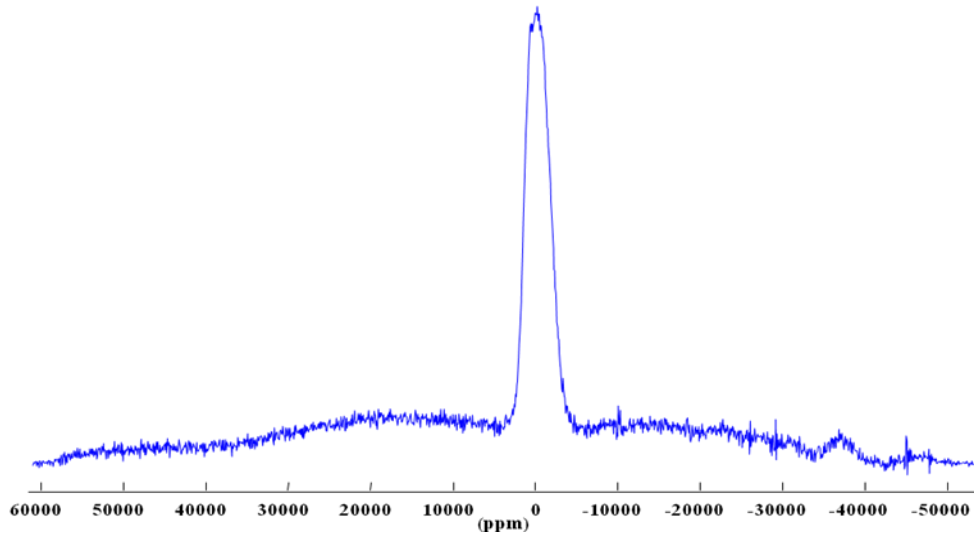
Le spectre RMN MAS  $^{29}Si$  de l'Apatite de lanthane a été effectué sur le spectromètre Bruker Avance WB 300MHz - 7,4 T permettant ainsi de référencer le déplacement chimique de cette dernière par rapport aux autres composés cristallins de la littérature.

Le spectre  $^{139}La$  de l'apatite a été effectué sur le spectromètre Bruker 750 MHz. Comme on le voit figure 5, la transition centrale comme les transitions satellites sont visibles. Sa transition centrale est très large (500 000 Hz à mi-hauteur). Les deux sites inéquivalents de type La<sub>1</sub> et La<sub>2</sub>, ont donc très probablement un  $C_Q$  très grand de l'ordre de 40 à 50 MHz, comparable aux valeurs trouvées pour La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6] ou LaGaO<sub>3</sub> [7], ce qui devient non-négligeable devant l'effet Zeeman. Le paramètre d'asymétrie est petit mais sûrement différent de 0.

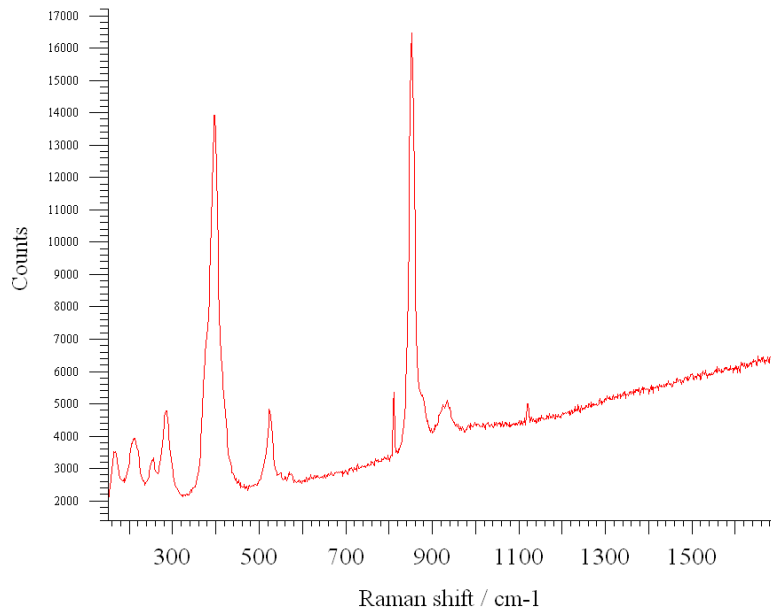




Annexe 3. Figure 4. Spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}$

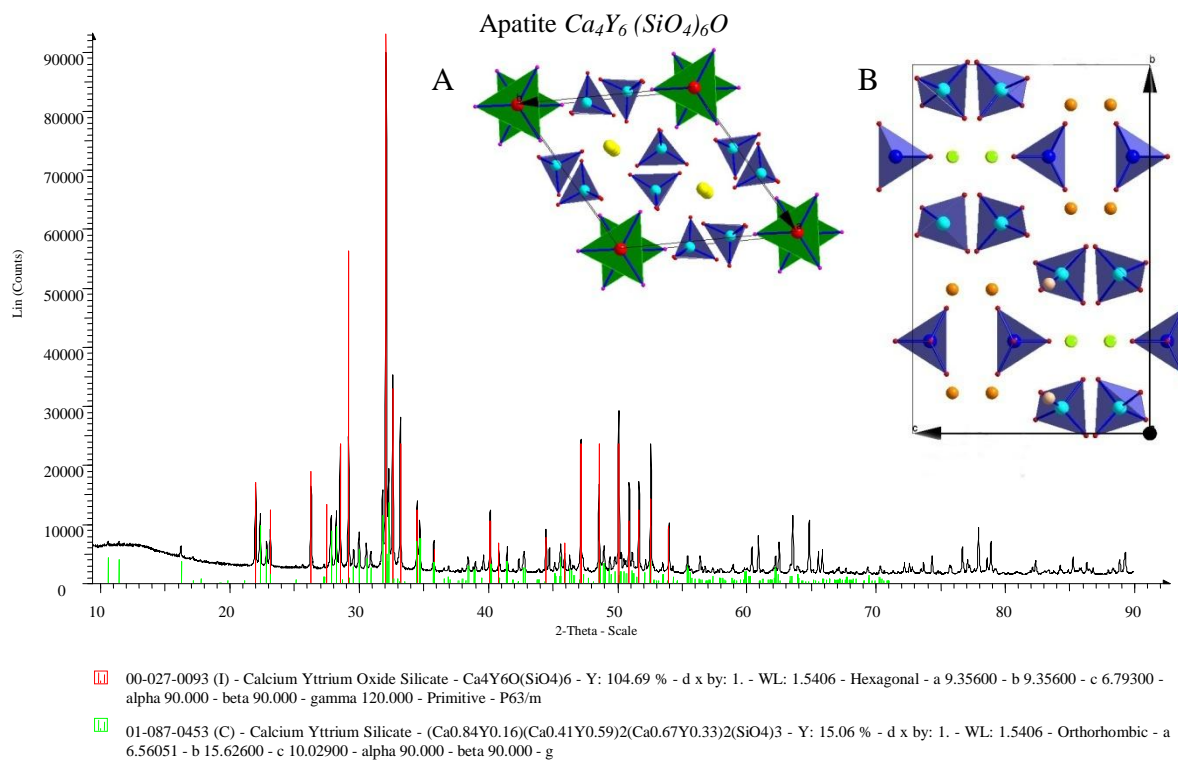


Annexe 3. Figure 5. Spectre statique RMN  $^{139}\text{La}$  de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}$

Annexe 3. Figure 6. Spectre Raman de la phase apatite  $Ca_2La_8(SiO_4)_6O$ .

Les modes Raman du Lanthane, élément lourd sont à priori en deçà des 300  $cm^{-1}$ . On retrouve à 850  $cm^{-1}$  la raie spécifique des modes de vibration asymétrique Si des  $Q_0$ .

### Apatite d'yttrium ( $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$ )

Annexe 3. Figure 7. Diffractogramme de l'apatite d'yttrium Apatite  $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$

Dans ce cas, la phase que l'on a synthétisée n'est pas pure. Elle est constituée de deux phases très proches :

- Une phase majoritaire d'apatite  $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$  (fichier JCPDS 27-0093, hexagonale, P63m) ayant une structure équivalente à la phase lanthane, mais un taux d'occupation différent (La stœchiométrie est différente).
- Une phase secondaire très proche  $(Ca_{0,84}Y_{0,16})(Ca_{0,41}Y_{0,59})_2(Ca_{0,67}Y_{0,33})_2(SiO_4)_3$  (fichier JCPDS 59287, orthorhombique, Pnma), ayant trois sites interstitiels inéquivalents partagés par l'yttrium et le calcium, avec des taux d'occupation différents pour chaque. Cette phase est également présente dans certains verres cristallisés.

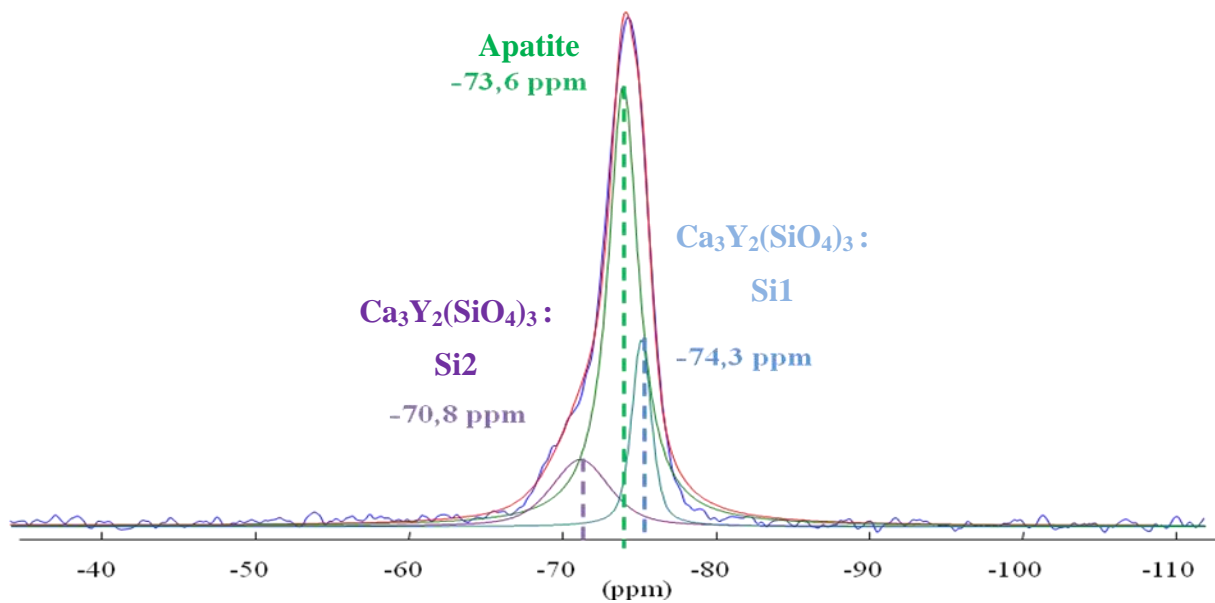
Finalement, le silicium occupe trois sites, tous de type  $Q_0$ . Les tétraèdres correspondant sont représentés en bleu sur la Annexe 3. Figure 7. La longueur des liaisons et des angles (centrés en Si) sont données. L'yttrium peut occuper 5 sites possibles. Les deux premiers sont ceux de la phase apatite, où il se retrouve en coordinance 9 sur les sites 4f (jaune) et en coordinance 7 sur les sites 6h (violet). Pour les trois derniers, présents dans la seconde phase, l'yttrium peut se retrouver en coordinance 7 sur les sites 8d (orange), en coordinance 8 sur les sites 8d (rose) et en coordinance 9 sur les sites 4c (vert). Le mélange de ces deux phases et de la diversité des sites rend bien entendu difficile leur attribution via les spectres RMN 1D MAS  $^{29}Si$  et  $^{89}Y$ .

Liaisons	Distance (Å)	Liaisons	Angles (°)	Liaisons	Distance (Å)
Si <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1,630	O <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	104,0	Y <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> (×1)	2,260
Si <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	1,622	O <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	106,5	Y <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> (×1)	2,455
Si <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	1,634	O <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	116,9	Y <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> (×2)	2,302
Si <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	1,620	O <sub>3</sub> -Si <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	110,3	Y <sub>1</sub> -O <sub>4</sub> (×1)	2,369
		O <sub>3</sub> -Si <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	112,7	Y <sub>1</sub> -O <sub>4</sub> (×1)	2,987
		O <sub>4</sub> -Si <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	106,4	Y <sub>1</sub> -O <sub>5</sub> (×1)	2,532
				Y <sub>1</sub> -O <sub>7</sub> (×1)	2,434
Si <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1,621	O <sub>2</sub> -Si <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	118,6	Y <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> (×1)	2,487
Si <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1,621	O <sub>2</sub> -Si <sub>2</sub> -O <sub>6</sub>	105,7	Y <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> (×1)	2,255
Si <sub>2</sub> -O <sub>6</sub>	1,625	O <sub>2</sub> -Si <sub>2</sub> -O <sub>6</sub>	105,7	Y <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> (×1)	2,541
Si <sub>2</sub> -O <sub>7</sub>	1,647	O <sub>2</sub> -Si <sub>2</sub> -O <sub>7</sub>	105,1	Y <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> (×1)	2,342
		O <sub>2</sub> -Si <sub>2</sub> -O <sub>7</sub>	105,1	Y <sub>2</sub> -O <sub>5</sub> (×2)	2,484
		O <sub>6</sub> -Si <sub>2</sub> -O <sub>7</sub>	117,4	Y <sub>2</sub> -O <sub>6</sub> (×1)	2,421
				Y <sub>3</sub> -O <sub>1</sub> (×2)	2,520
				Y <sub>3</sub> -O <sub>4</sub> (×2)	2,436
				Y <sub>3</sub> -O <sub>4</sub> (×2)	2,502
				Y <sub>3</sub> -O <sub>6</sub> (×1)	2,925
				Y <sub>3</sub> -O <sub>7</sub> (×2)	2,692

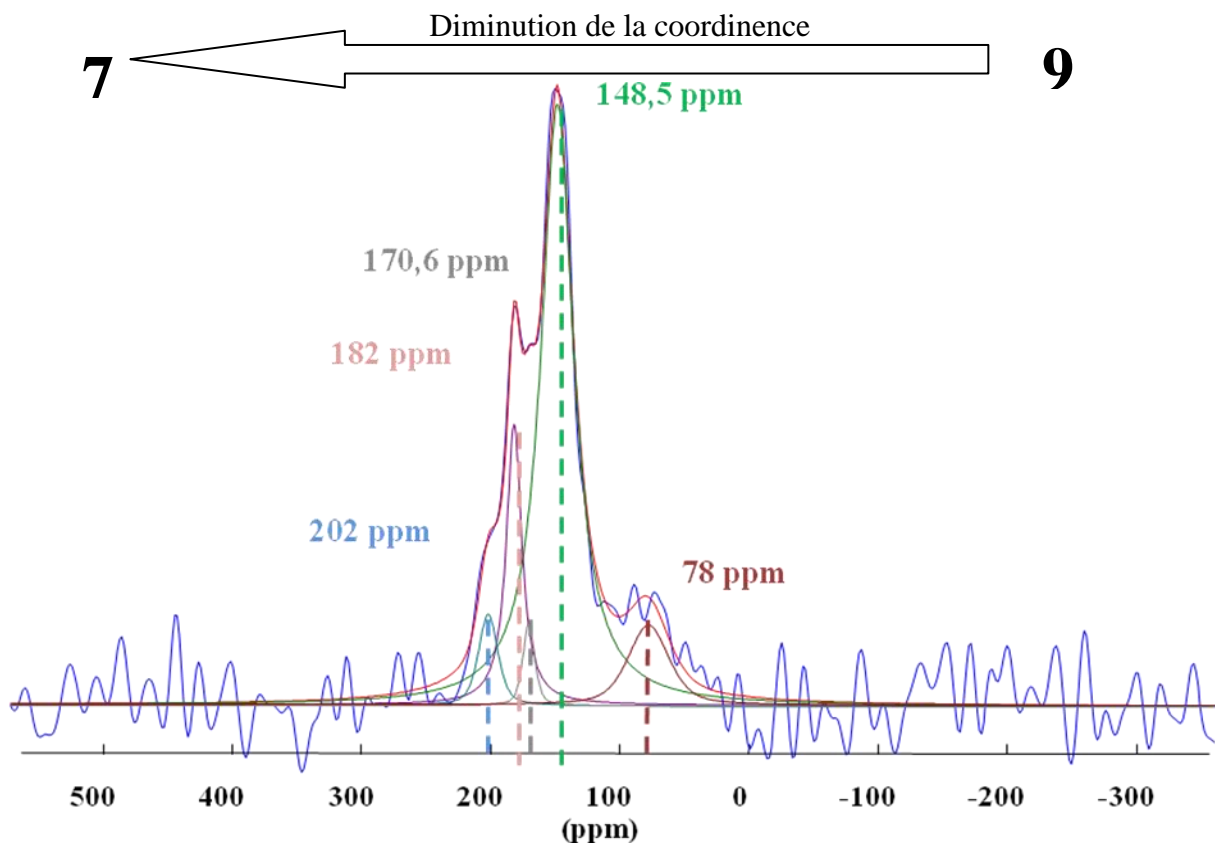
Annexe 3. Tableau 2 Valeurs des liaisons et angles dans l'apatite d'yttrium Apatite  $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$

On donnera ci-dessous les valeurs d'angle et de longueur de liaison pour la seconde phase. Les valeurs de la phase apatite ne se trouvant pas dans la littérature, nous supposons

que les valeurs sont très proches de celles trouvées pour l'apatite de Lanthane, même si la force de champ de l'yttrium supérieur au lanthane laisse supposer des différences.



Annexe 3. Figure 8. Déconvolution du spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  de l'Apatite d'Yttrium

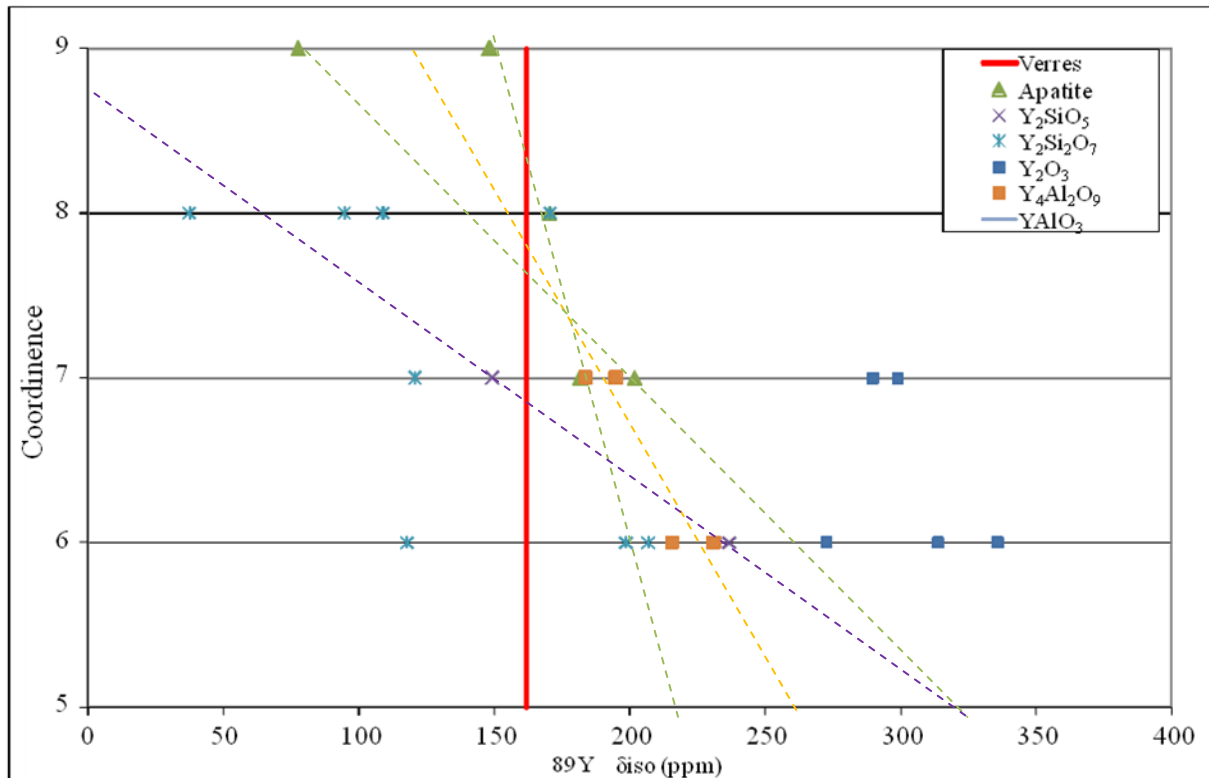


Annexe 3. Figure 9. Déconvolution du spectre RMN  $^{89}\text{Y}$  de l'Apatite d'Yttrium

Le pic dominant le spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  est le pic de l'apatite ( $\delta_{\text{iso}} = -73,6 \text{ ppm}$ ). D'après les travaux de Smith et al [8], de Grimmer [9][10], ou de Weiden [11], il est acquis qu'il existe

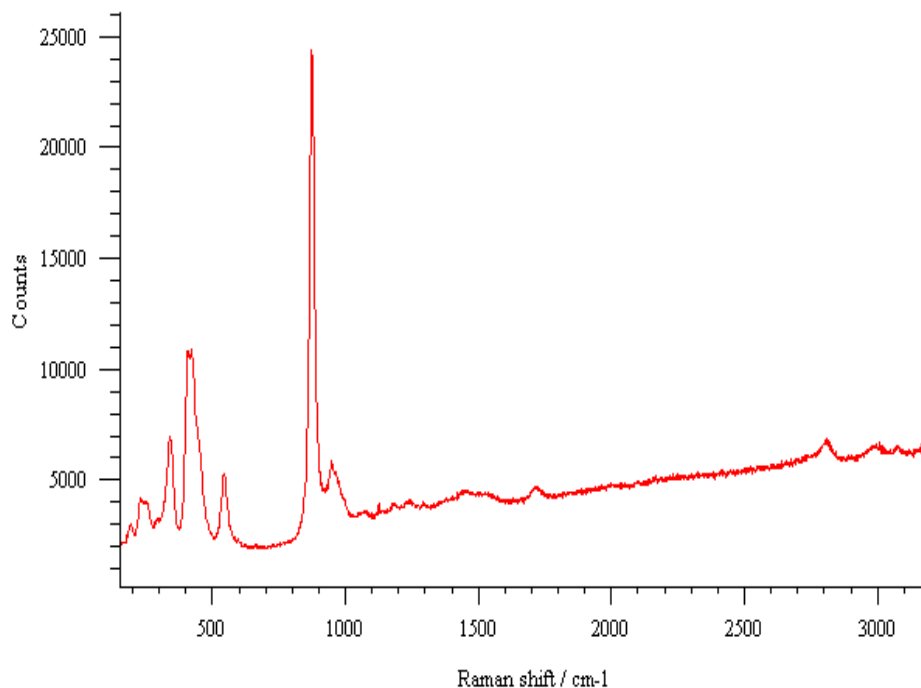
une relation entre la valeur du déplacement chimique et la distance Si-O. D'après leur travaux, il apparaît que plus la distance Si-O augmente et plus le  $\delta_{\text{iso}}$  du silicium ( $^{29}\text{Si}$ ) augmente de pair. D'après cette remarque, nous pouvons alors dire que les sites Si1 ( $d_{\text{Si-O}}=1,6265$ ) et Si2 ( $d_{\text{Si-O}}=1,6285$ ) de la phase  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_2$  auront respectivement un  $\delta_{\text{iso}}$  de  $-74,3$  ppm et de  $-70,8$  ppm. On peut aboutir à la relation  $\delta_{\text{iso}}=1750d_{\text{Si-O}}-2920$ .

L'attribution des sites yttrium est beaucoup plus complexe. Cependant il ressort de la comparaison des différents composés [8], que plus la coordinence de l'yttrium diminue, plus le déplacement chimique de ce dernier augmente. On notera cependant que les gammes de déplacement chimique sont très vastes.



Annexe 3. Figure 10. Résumé des coordinences de l'yttrium pour l'Apatite,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  et  $\text{YAlO}_3$  en fonction des déplacements chimiques de l'yttrium dans chacun de ces composés (RMN  $^{89}\text{Y}$ )

D'après la figure 10 et en tenant compte que la phase apatite est majoritaire, l'attribution des pics sur le spectre pourrait être la suivante : Apatite  $\delta_{\text{iso}}(^{89}\text{Y}) \Rightarrow \text{Y1} : 148,5$  ppm -  $\text{Y2} : 182$  ppm ;  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_2$   $\delta_{\text{iso}}(^{89}\text{Y}) \Rightarrow \text{Y3} : 78$  ppm -  $\text{Y1} : 170,6$  ppm -  $\text{Y2} : 202$  ppm.



Annexe 3. Figure 11. Spectre Raman de l'apatite d'yttrium Apatite  $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$

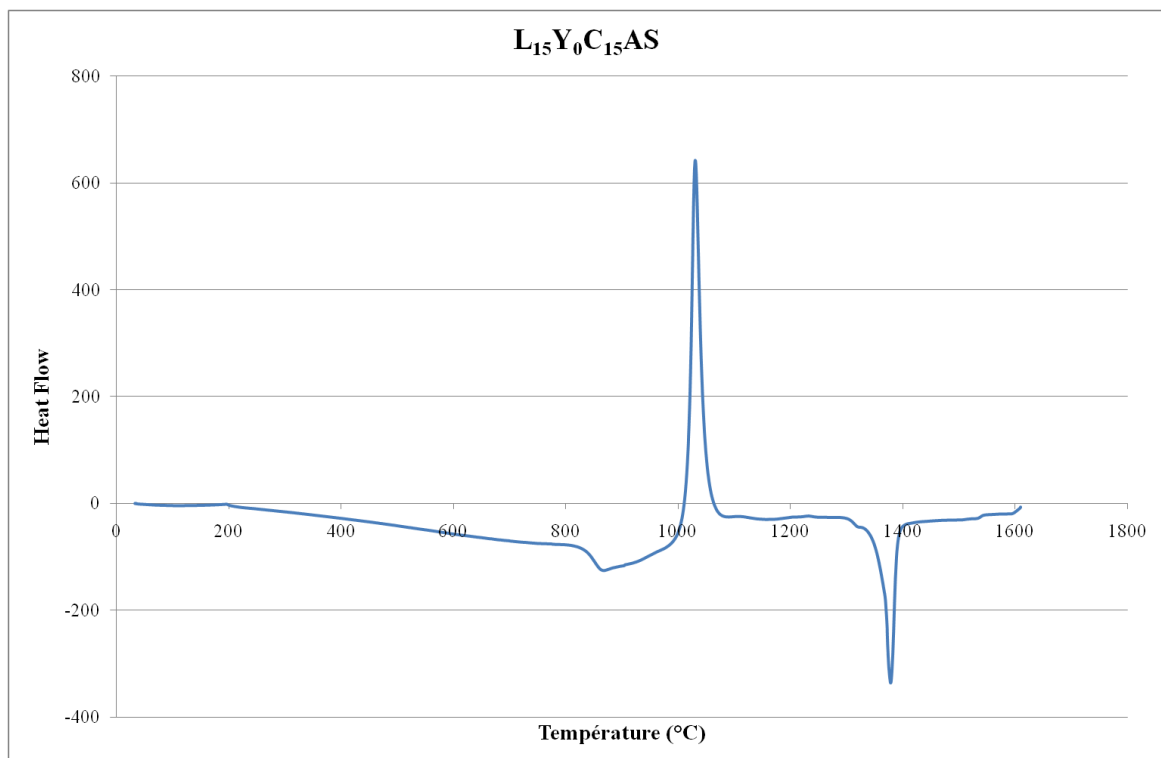
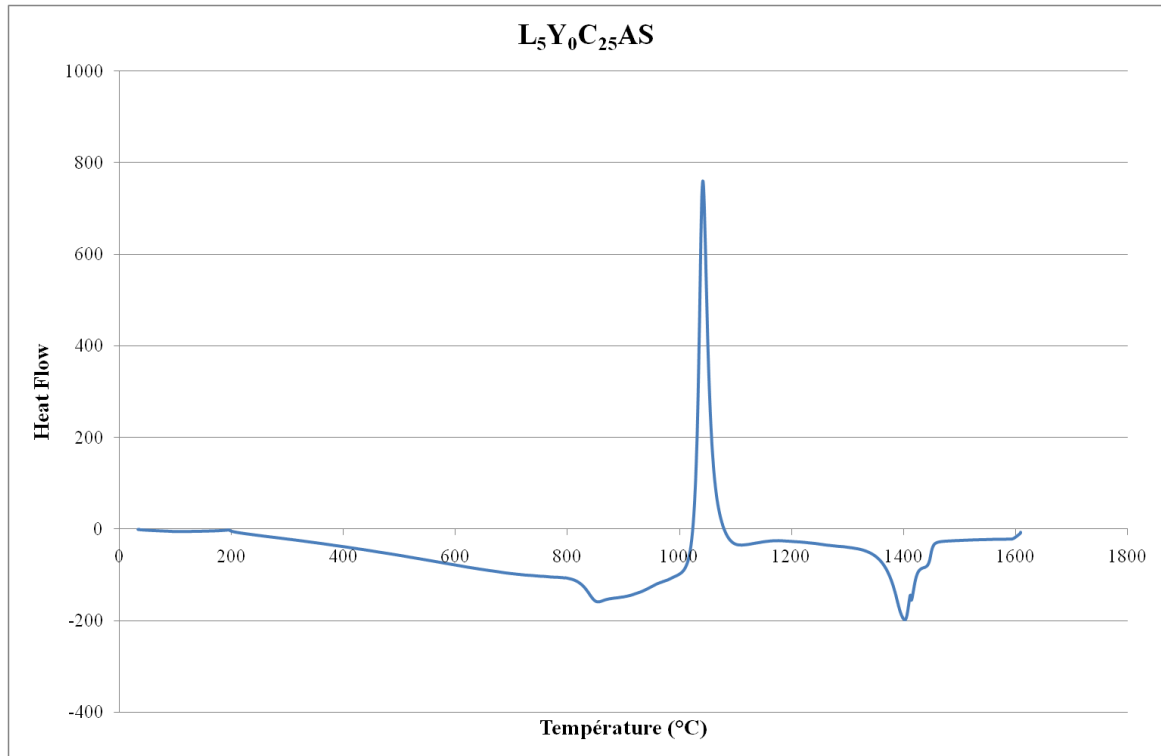
## Bibliographie

- 1 Asselborn E., Chiappero P-J., Galvier J., Chaumeton H., dans « *Les minéraux* », Ed. Artémis, 1999, p.165
- 2 Felsche J., *J. Solid State Chem.*, 5, 1972, pp.266-275.
- 3 Masubuchi Y., Higuchi M., Katase H., Takeda T., Kikkawa S., Kodaira K., Nakayama S., *Solid State Ionics*, 166, 2004, pp.213-217.
- 4 Masubuchi Y., Higuchi M., Takeda T., Kikkawa S., *Solid State Ionics*, 177, 2006, pp.263-268.
- 5 Kizuki T., Ohgaki M., Hashimoto K., Toda Y., Udagawa S., Yamashita K., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 109 (2), 2001, pp.162-167
- 6 Bastow T.J., *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 3, 1994, p.17
- 7 Bastow T.J., Mathews T., Sellar J.R., *Solid State Ionics*, 175, 2004, pp.129-133
- 8 Mackenzie K. J. D., Smith M. E., *Multinuclear Solid-state NMR of Inorganic Materials*, Pergamon (2002)
- 9 Grimmer A-R. & Radeaglia R. (1984), *Chem. Phys. Lett.*, 106, 262.
- 10 Grimmer A-R. (1985), *Chem. Phys. Lett.*, 119, 416.
- 11 Weiden N.& Rager H. (1985) *Z. Naturforsch.*, 40A, 126.

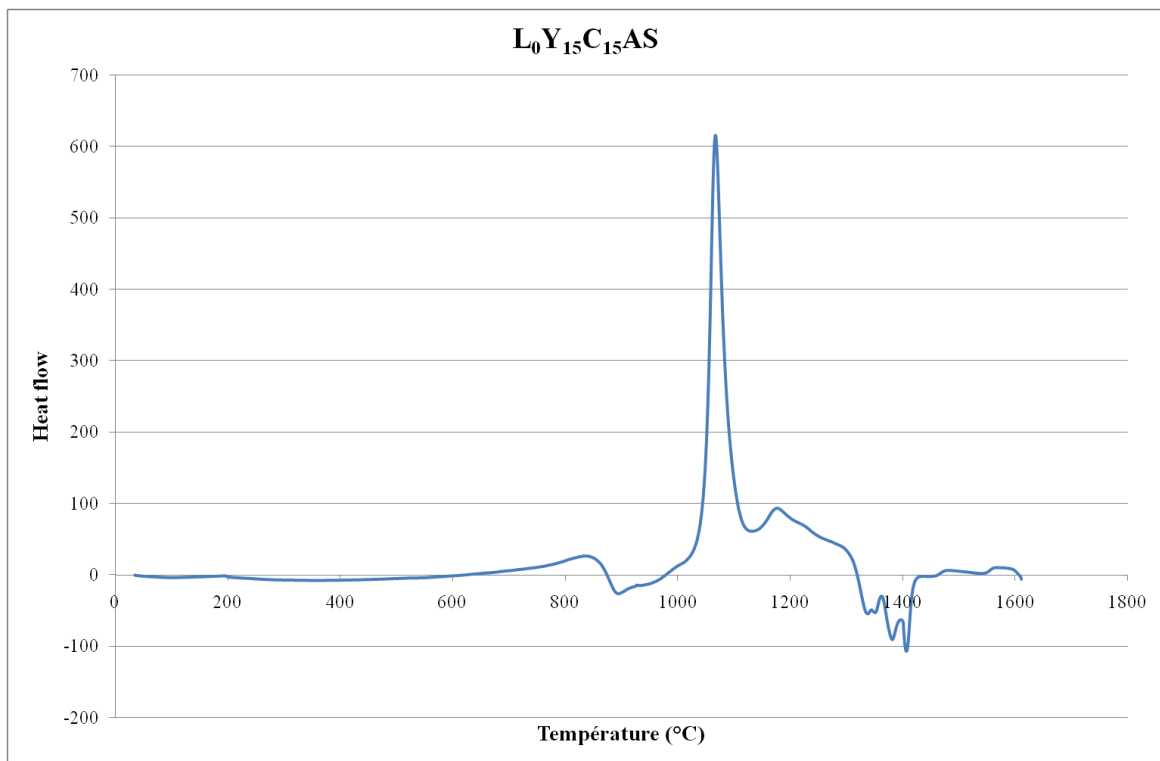
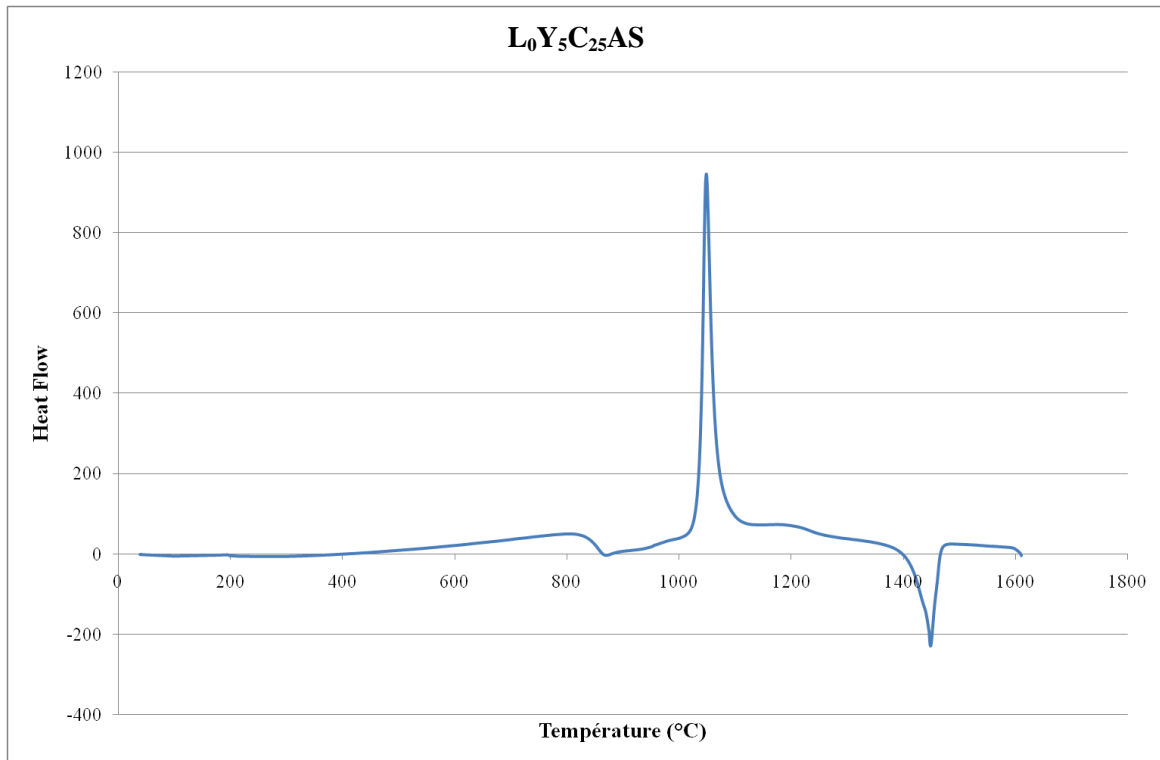


# ANNEXE 4

## Série I: Substitution terre rare/alcalino-terreux

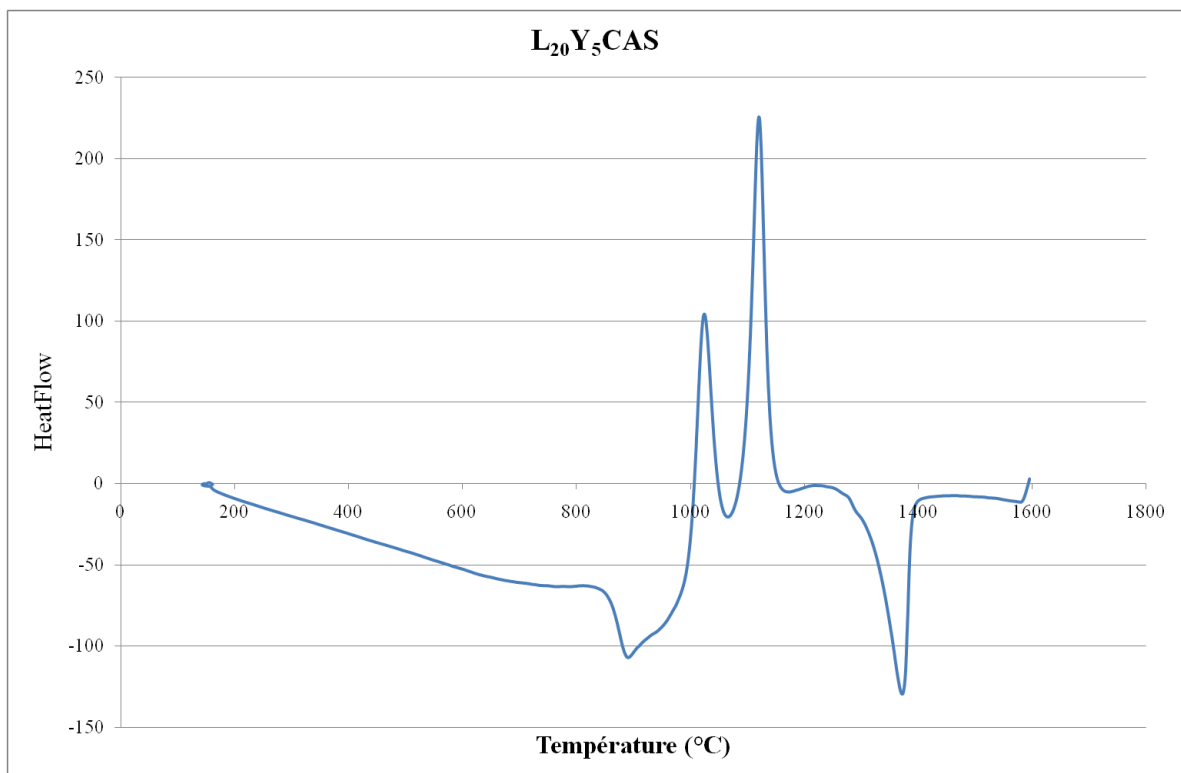
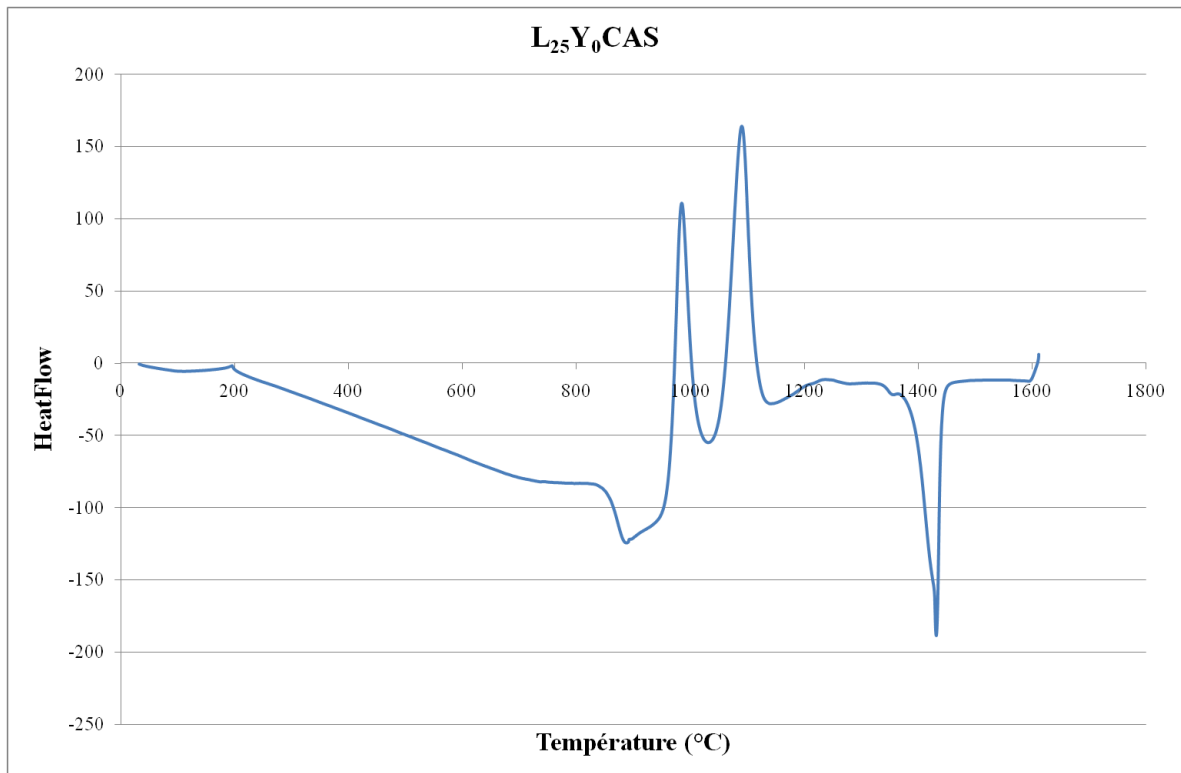


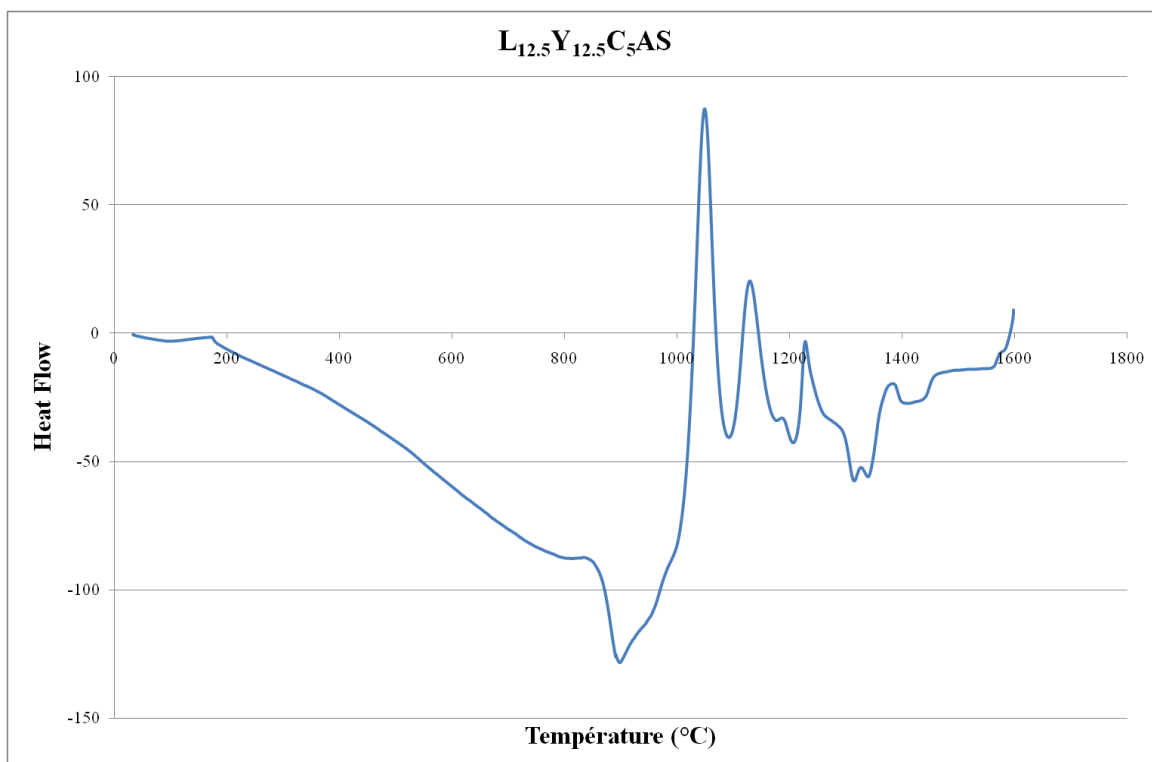
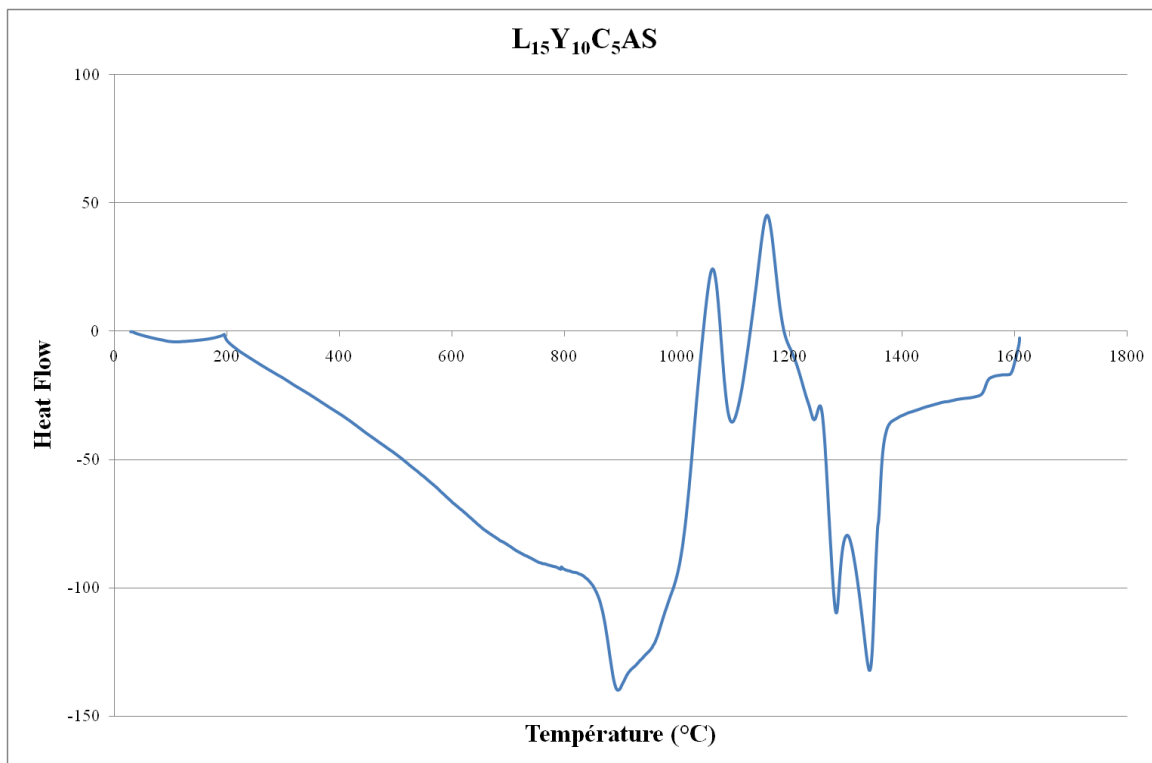


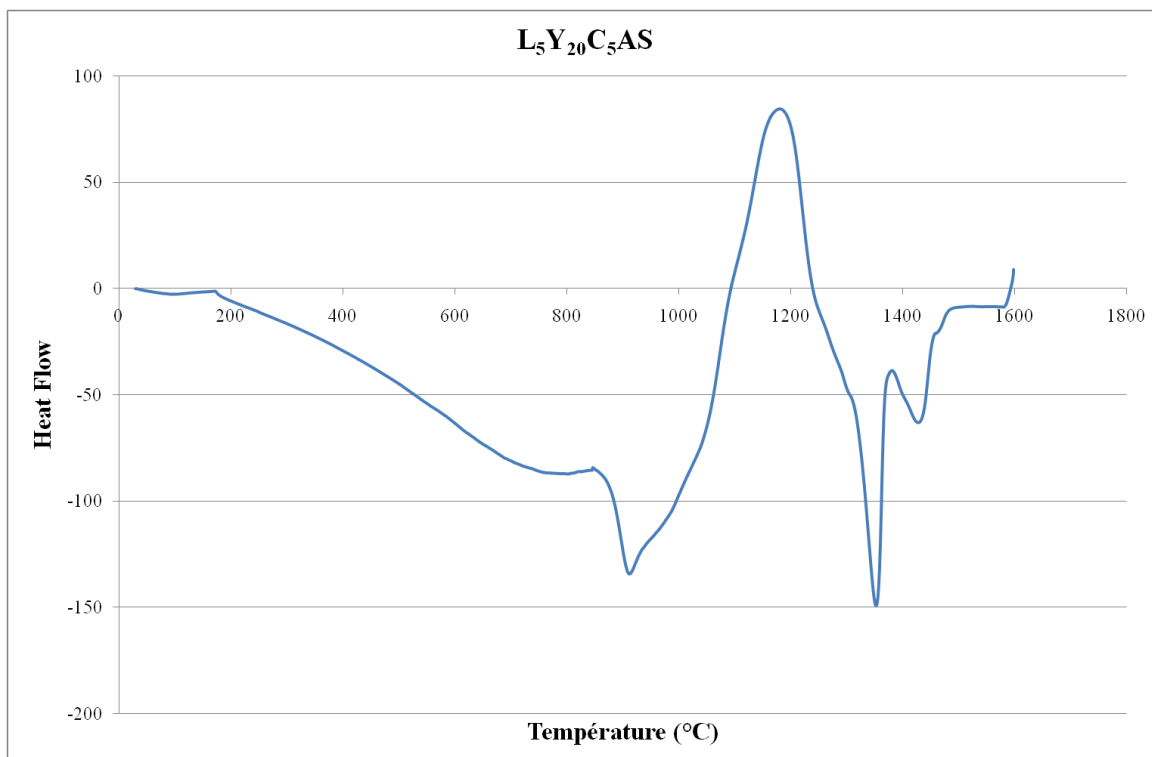
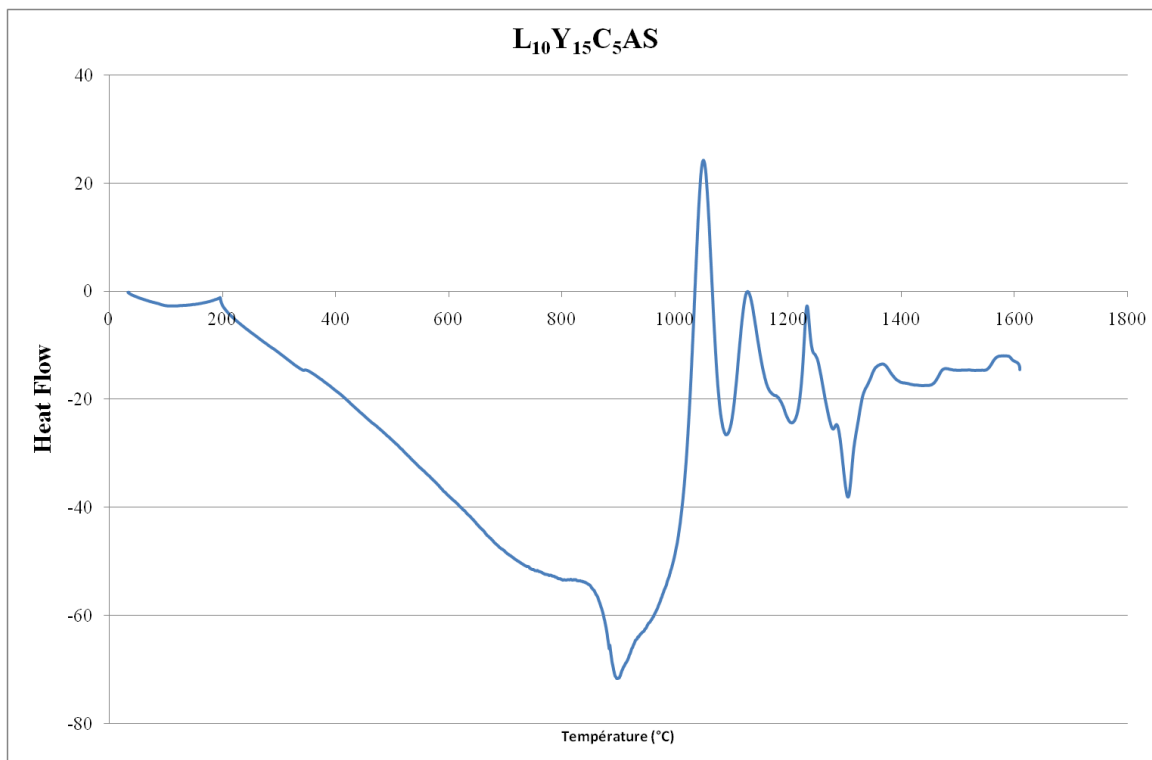


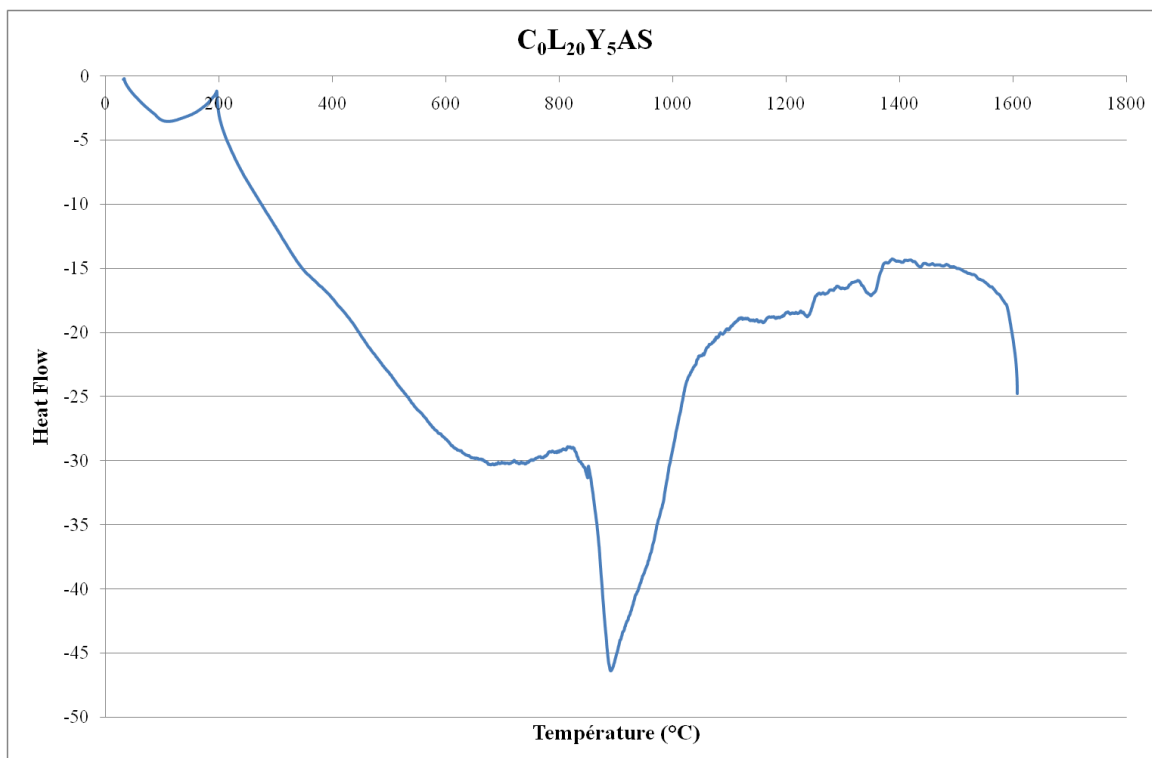
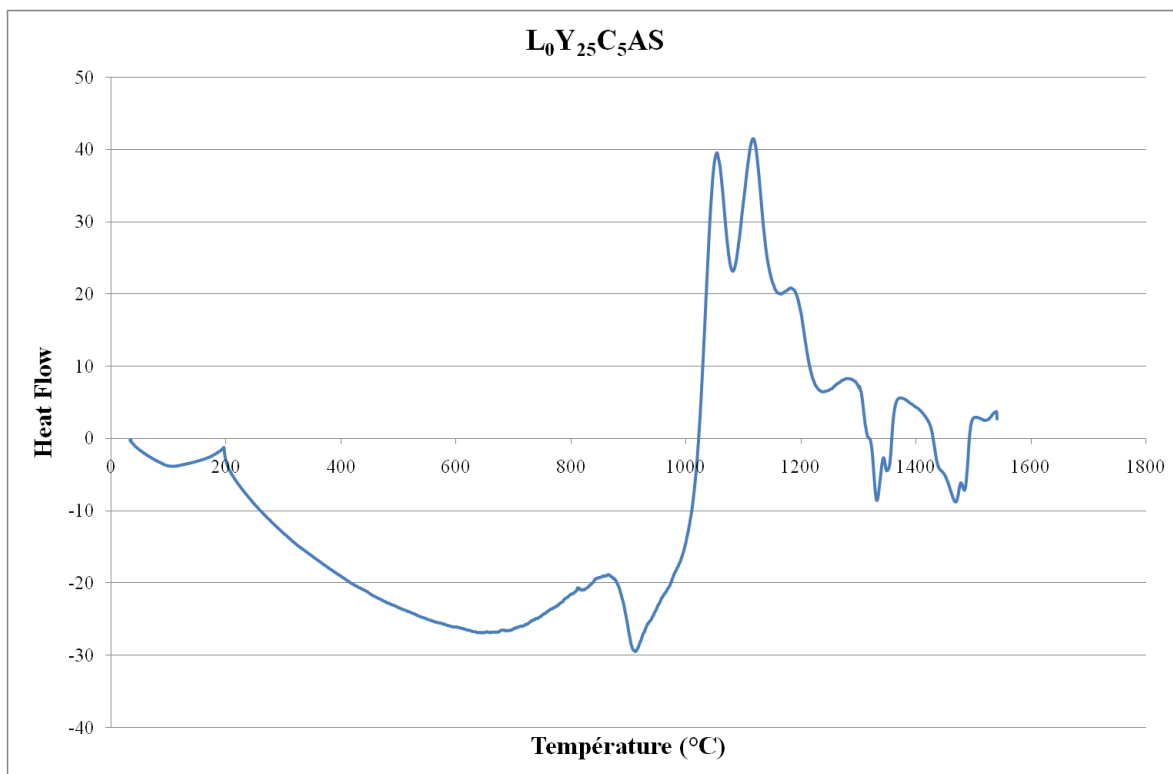
Annexe 6. Figure 2 Thermogrammes de la série II

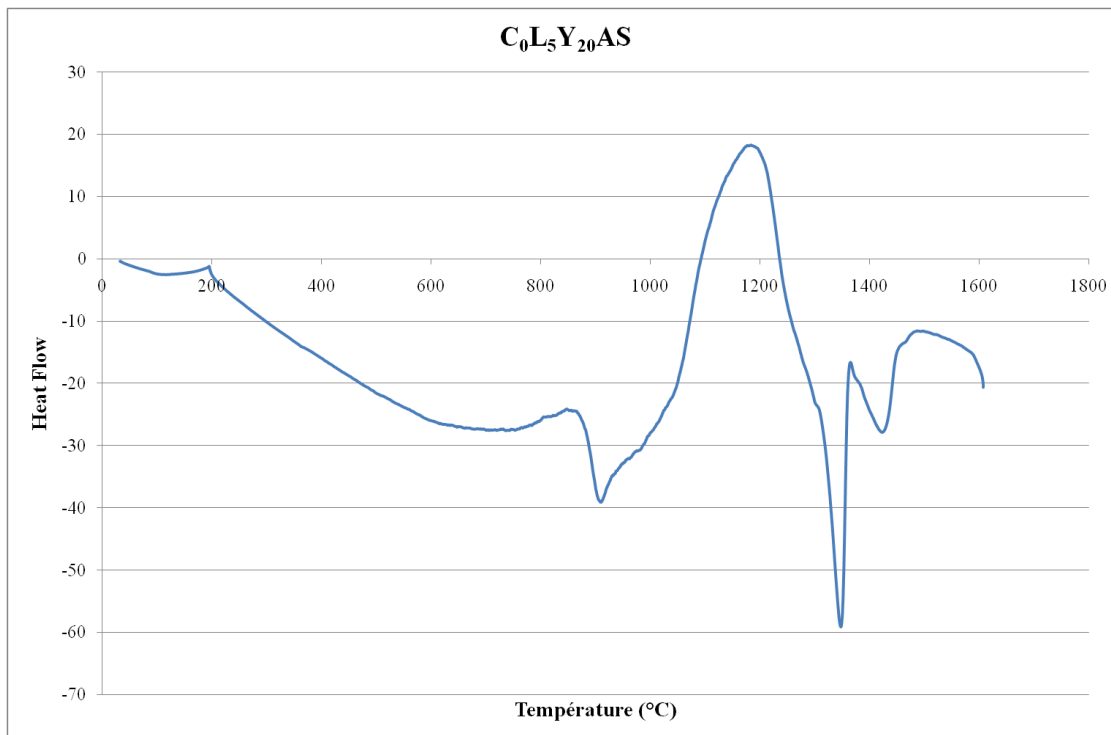
## Série II : Substitution Lanthane/Yttrium





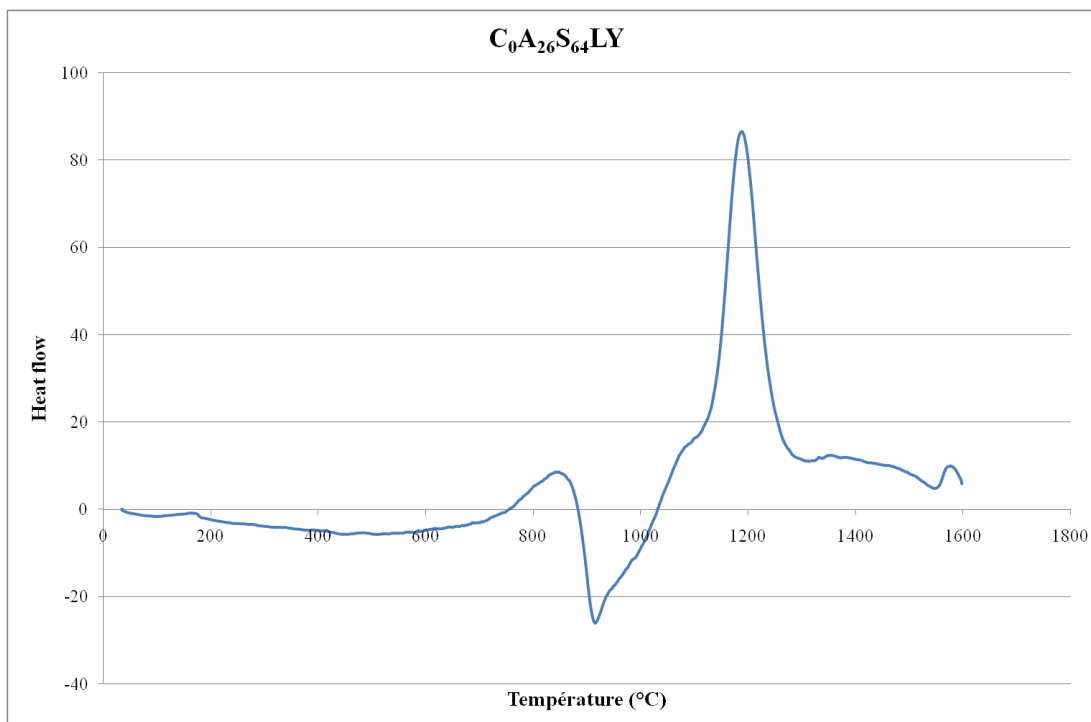


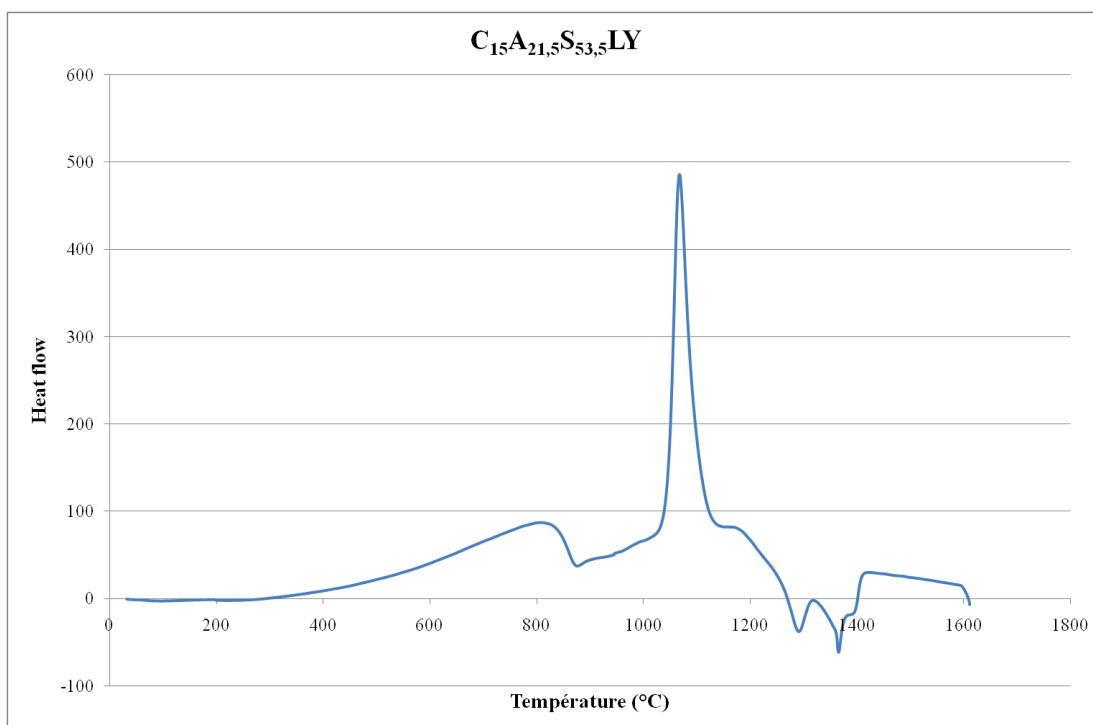
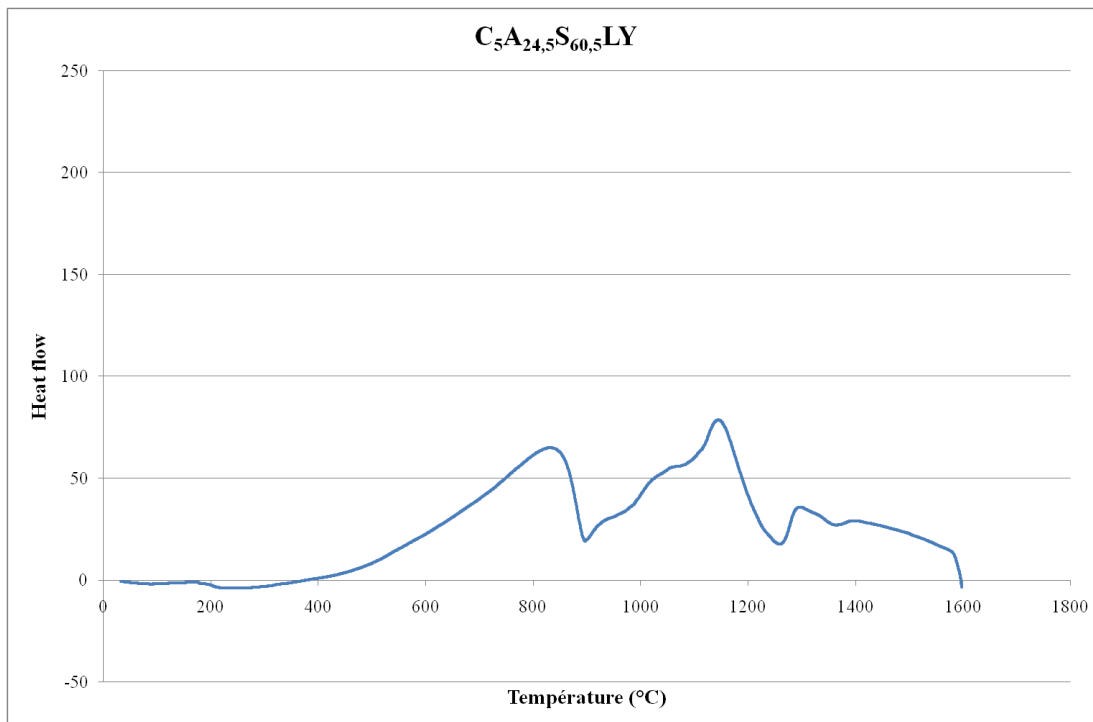


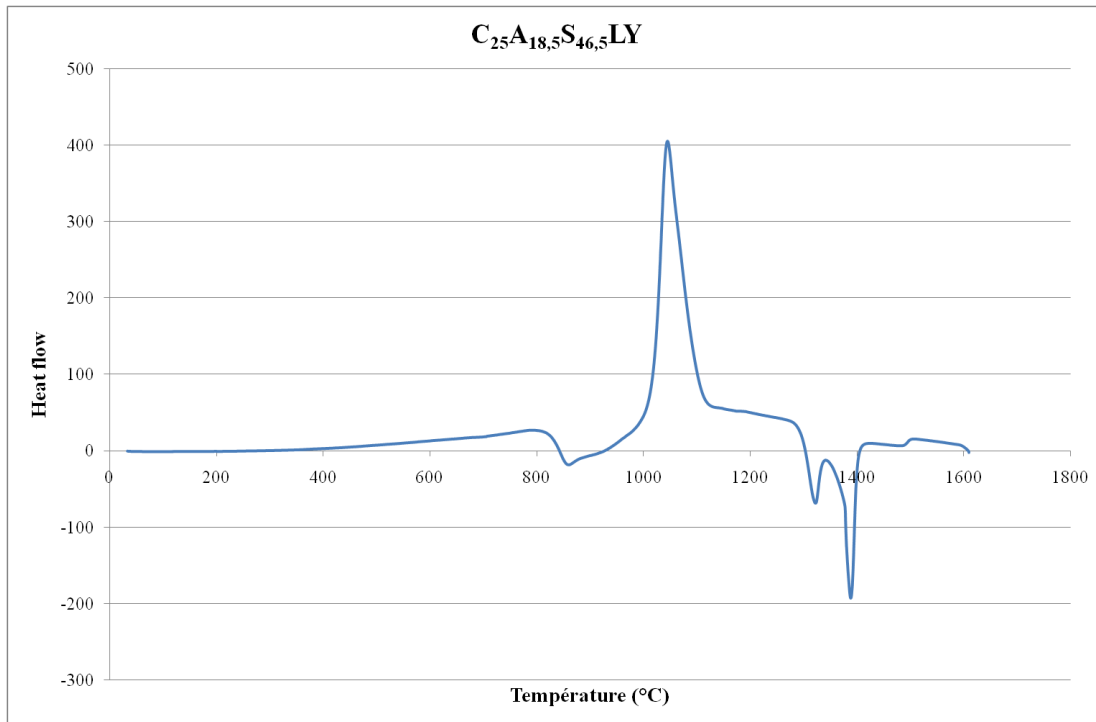


Annexe 6. Figure 2 Thermogrammes de la série II

**Série III: Substitution formateurs/alcalino-terreux**







Annexe 6. Figure 3 Thermogrammes de la série III







## Julien HIET

### Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides.

Les matrices vitreuses aluminosilicatées de lanthanides  $\{\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{CaO}) - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3\}$  constituent, une matrice potentielle d'intérêt nucléaire, dans le cadre du stockage des déchets des actinides. Alors que de nombreuses études sont encore menées pour établir leurs propriétés macroscopiques (durabilité, mécanismes de vitrification, etc...), nous nous sommes attachés à décrire l'environnement proche des noyaux qui composent le réseau, c'est-à-dire leur structure à une échelle locale.

Les verres aluminosilicatés sont constitués de tétraèdres d'aluminium et de silicium. Plus précisément, ils sont constitués d'entités  $Q^n(\text{mAl})$  silicium et d'entités  $q^n(\text{mSi})$  aluminium. Cependant, il est rare d'aboutir à une description en ces termes. La Résonance Magnétique Nucléaire haute résolution solide (RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$ ) est un des moyens d'y parvenir. Nous proposons ici le développement de séquences d'impulsions permettant l'identification de ces unités puis la description de leurs connectivités via leurs liaisons chimiques, basées sur le filtrage des cohérences MultiQuanta associées aux couplages scalaires  $J^2_{(\text{Si-O-Si})}$  et  $J^2_{(\text{Si-O-Al})}$ . Cette approche RMN permet donc d'affiner la compréhension des réseaux aluminosilicatés quels qu'ils soient.

Couplé à la spectroscopie RAMAN, elle a pu ensuite nous servir comme référence pour établir la structure et le comportement à long terme de ces matrices, suite à des expériences de lixiviation statique et d'irradiation  $\alpha$  pratiquées au cyclotron du CEMHTI.

Mots clés : Verres aluminosilicaté, RMN  $^{27}\text{Al}$ , RMN  $^{29}\text{Si}$ , couplage scalaire, HMQC  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ , INADEQUATE  $^{29}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ , Spincounting, Filtrage MultiQuanta

### Structural motifs in model aluminosilicate glasses for the storage of Actinides

Aluminosilicate glasses of rare earth  $\{\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{CaO}) - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3\}$  can be considered like a potential matrix of nuclear waste. This type of glass appears to be suitable matrix for the specific immobilization of trivalent actinides. Whereas many studies dealt with the macroscopic properties of these matrix (durability, mechanism, etc...), we investigate here the local environment surrounding the nucleus constituting the vitreous network. Thus, we can say that we investigate the local structure of the glass.

Aluminosilicate glasses are constituted with silicon and aluminium tetrahedra. They are more especially based on a mixture of silicon  $Q^n(\text{mAl})$  and aluminium  $q^n(\text{mSi})$  units. Up to now, few experiments allow to describe the vitreous network with this terminology. A solution is the High Resolution Solid State NMR :  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  1D or 2D MAS NMR experiments. We proposed here to provide and improve NMR pulse sequence to evidence NMR signatures of chemically bounded Al-O-Si and Si-O-Si molecular motifs and to establish an approximate picture of medium range order, thanks to  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$  heteronuclear and  $^{29}\text{Si}/^{29}\text{Si}$  homonuclear NMR experiments associated to MultiQuantum filtering based on indirect scalar coupling  $J^2_{\text{Al-O-Si}}/J^2_{(\text{Si-O-Si})}$  and.

Combining RAMAN spectroscopy, Spin counting and MultiQuantum filtering allow establishing an approximate and new picture of medium range order in aluminosilicate compounds. Thus, they offer a reference to describe the changes in the structure and the long term behavior of our aluminosilicate glasses of rare earth, induced by static lixiviation and  $\alpha$  irradiation practiced to cyclotron in CEMHTI laboratory .

Keys words : Aluminosilicate glasses, Solid states NMR  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$ , indirect scalar coupling, HMQC  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ , INADEQUATE  $^{29}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ , Spincounting, MultiQuantum Filtering



CNRS - CEMHTI UPR 3079  
Conditions Extrêmes et Matériaux : Hautes  
températures et Irradiation  
1D Avenue de la recherche Scientifique  
45071 Orléans CEDEX 2

