



Etude de la structure de verres magnésio-silicatés : approche expérimentale et modélisation

Nicolas Trcera

► To cite this version:

Nicolas Trcera. Etude de la structure de verres magnésio-silicatés : approche expérimentale et modélisation. Autre [cond-mat.other]. Université Paris-Est, 2008. Français. ⟨NNT : 2008PEST0259⟩. ⟨tel-00481945⟩

HAL Id: tel-00481945

<https://theses.hal.science/tel-00481945v1>

Submitted on 7 May 2010

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.



HAL Authorization

Université PARIS-EST
MARNE LA VALLÉE

École doctorale ICMS

**Etude de la structure de verres magnésio-silicatés :
approche expérimentale et modélisation**

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 05 septembre 2008

pour l'obtention du

Doctorat de l'université PARIS-EST MARNE LA VALLÉE
(spécialité Géomatériaux)

par

Nicolas TRCERA

Composition du jury

Président : Edouard JALLOT

Rapporteurs : Georges CALAS
Andrea Di CICCIO
Bruno REYNARD

Examineurs : François FARGES
Anne-Marie FLANK

Directrice de thèse : Stéphanie ROSSANO

Mis en page avec la classe thloria.

Table des matières

Table des figures	vii
Liste des tableaux	xi
Introduction générale	1
Partie I Echantillons	7
Introduction	9
Chapitre 1 Les compositions vitreuses	11
1.1 Mode de synthèse des verres	11
1.2 Compositions synthétiques simplifiées	14
1.3 Compositions synthétiques complexes	20
Chapitre 2 Les minéraux de référence	25
2.1 Choix des minéraux de référence	25
2.2 Structure cristalline des minéraux de référence	26
2.2.1 Structure contenant du magnésium en coordinence 4	26
2.2.2 Structure contenant du magnésium en coordinence 5	27
2.2.3 Structure contenant du magnésium en coordinence 6	28
2.2.4 Structure contenant du magnésium en coordinence 8	31
2.2.5 Structures contenant du magnésium dans deux sites cristallographiques non équivalents	32

Partie II Spectroscopie d'absorption des rayons X	37
Introduction	39
Chapitre 3 Enregistrement, traitement et calculs des spectres XANES	41
3.1 Enregistrement des spectres XANES au seuil K du magnésium	41
3.2 Traitement des spectres d'absorption des rayons X	43
3.3 Calcul des spectres XANES	47
3.3.1 Le code de calcul PARATEC : la méthode d'ondes planes	47
3.3.2 Réalisation d'un calcul de spectre XANES	50
3.3.3 Critère de convergence d'un calcul de spectre XANES	51
Chapitre 4 Les références cristallines	57
4.1 Spectres XANES expérimentaux	57
4.2 Calculs des spectres XANES des références cristallines	61
4.2.1 Paramètres de calculs	61
4.2.2 Comparaison entre spectres calculés et spectres expérimentaux	63
4.3 Discussion	68
4.3.1 Déplacement du pic A des spectres XANES expérimentaux	68
4.3.2 Relation entre la position du pic A et la distorsion des polyèdres MgO_6	70
4.3.3 Région du préseuil	74
4.4 Conclusion	76
Chapitre 5 Simulation par dynamique moléculaire de la structure des verres	77
5.1 Principe de la dynamique moléculaire classique	78
5.2 Le code de dynamique moléculaire	78
5.3 Réalisation d'une simulation de dynamique moléculaire	81
5.4 Validation de la simulation	83
5.5 Simulations de la structure des verres du système $\text{K}_2\text{O-MgO-SiO}_2$	84
5.5.1 Validité des structures obtenues pour KMS2 et KMS3	84
5.5.2 Relaxation <i>ab initio</i> de la structure des verres obtenus par dynamique moléculaire classique	86
5.5.3 Validité de la structure des verres de composition KMS2 et KMS3 après relaxation <i>ab initio</i>	89

5.6	Etude des structures non relaxées et relaxées	90
5.6.1	Les fonctions de distribution radiale	90
5.6.2	Coordinnence des cations	98
5.7	Conclusion	99

Chapitre 6 Analyse des spectres XANES de verres **101**

6.1	Calculs de la section efficace d'absorption pour les verres KMS2 et KMS3 . .	101
6.2	Effet de la relaxation <i>ab initio</i> sur la structure	102
6.3	Effet de la structure des verres KMS2 et KMS3 sur les spectres XANES calculés	104
6.4	Environnement du magnésium dans les verres de composition simplifiée . . .	108
6.4.1	Effet du degré de polymérisation du verre	109
6.4.2	Effet de l'alcalin modificateur de réseau	112
6.5	Environnement du magnésium dans les verres de composition complexe . . .	115
6.5.1	Les verres alumino-silicatés à indice de saturation en aluminium dif- férent	115
6.5.2	Les verres de composition naturelle	117
6.6	Conclusion	118

Partie III La spectroscopie Raman **121**

Introduction **123**

Chapitre 7 Spectres Raman des verres silicatés **127**

7.1	Dispositif expérimental	127
7.2	Protocole expérimental de l'enregistrement des spectres Raman	128
7.3	Normalisation des spectres Raman	129
7.4	Rôle du degré de polymérisation	131
7.4.1	Région des bas nombres d'onde	131
7.4.2	Région des hauts nombres d'onde	134
7.5	Effet du magnésium sur la connectivité du réseau silicaté	137
7.6	Effet de l'alcalin modificateur de réseau	143
7.6.1	Etude des verres de composition XMS2	143
7.6.2	Etude des verres de composition XMS3	145

Chapitre 8 Discussion	149
8.1 Variation d'angles et taille d'anneaux	149
8.2 Connectivité du réseau silicaté	151
8.3 Conclusion	153
 Discussion générale	 155
 Conclusion générale	 161
 Bibliographie	 167

Table des figures

1.1	Photographie présentant le four vertical du laboratoire Géomatériaux	12
1.2	Représentation schématique du protocole de fusion des verres silicatés	13
1.3	Diagramme de phase ternaire des verres de composition $\text{Na}_2\text{O-MgO-}\alpha\text{SiO}_2$. . .	15
1.4	Diagramme de phase ternaire des verres de composition $\text{X}_2\text{O-MgO-2SiO}_2$ et $\text{X}_2\text{O-MgO-3SiO}_2$	16
1.5	Diagramme de phase ternaire des verres de composition XS à XMS7525	17
2.1	Maille du spinelle	27
2.2	Maille de la grandidiérite	28
2.3	Maille du diopside	29
2.4	Maille de la monticellite	30
2.5	Maille de la cordiérite	31
2.6	Maille du pyrope	32
2.7	Mailles de l'enstatite et de l'olivine où le magnésium est situé dans deux sites cristallographiques octaédriques non équivalents	34
2.8	Maille de la farringtonite	35
3.1	Schéma représentant la ligne de lumière LUCIA	42
3.2	Schéma représentant la géométrie faisceau incident – échantillon – détecteur sur la ligne LUCIA	44
3.3	Spectres XANES au seuil K du magnésium corrigés et non corrigés de l'auto- absorption pour le diopside et l'enstatite	45
3.4	Etapes successives de la normalisation d'un spectre XANES	46

3.5	Comparaison des calculs de spectres XANES réalisés avec PARATEC et FEFF 8	48
3.6	Comparaison entre le potentiel <i>all electron</i> et le pseudopotentiel du bore	50
3.7	Interaction entre deux trous de cœur par périodicité	52
3.8	Supercellule à 2 dimensions	53
3.9	Convergence du calcul d'un spectre XANES en fonction du nombre de points k lors du calcul de la densité de charge et lors de la section efficace d'absorption .	55
4.1	Spectres XANES des références cristallines	58
4.2	Comparaison des spectres XANES expérimentaux et calculés pour les références cristallines	64
4.3	Spectres XANES calculés pour les références cristallines ayant deux sites cristal- lographiques non équivalents pour le magnésium	66
4.4	Déplacement du pic A en fonction de la coordinence du magnésium	68
4.5	Distance moyenne $\langle \text{Mg-O} \rangle$ en fonction du déplacement du pic A	70
4.6	Déplacement du pic A des références cristallines (contenant ^{64}Mg) en fonction de la valeur de QE	72
5.1	Evolution de l'énergie totale du système au cours d'une simulation de dynamique moléculaire	82
5.2	Somme des forces de liaison des différents ions dans les structures KMS2 et KMS3 déterminées par dynamique moléculaire classique	85
5.3	Evolution de l'énergie totale des système KMS2 et KMS3 durant la relaxation .	88
5.4	Forces de liaison calculées pour les structures KMS2 et KMS3 relaxées	89
5.5	Fonctions de distribution radiale partielles du verre de composition KMS2 . . .	91
5.6	Fonctions de distribution radiale partielles du verre de composition KMS3 . . .	91
5.7	Fonctions de distribution radiale partielles de la structure KMS2 relaxée	92
5.8	Fonctions de distribution radiale partielles de la structure KMS3 relaxée	92
5.9	Fonctions de distribution radiale partielles en distinguant les atomes d'oxygène pontants et non pontants pour la composition KMS2	95
5.10	Fonctions de distribution radiale partielles en distinguant les atomes d'oxygène pontants et non pontants pour la composition KMS3	96

5.11	Fonctions de distribution radiale partielles en distinguant les atomes d'oxygène pontants et non pontants de la structure KMS2 relaxée	97
5.12	Fonctions de distribution radiale partielles en distinguant les atomes d'oxygène pontants et non pontants de la structure KMS3 relaxée	97
6.1	Comparaison entre les spectres XANES expérimentaux et calculés pour les structures KMS2 et KMS3 non relaxées	103
6.2	Comparaison entre les spectres XANES expérimentaux et calculés pour les structures KMS2 et KMS3 relaxées	104
6.3	Spectres XANES individuels pour chaque atome de magnésium de la structure relaxée KMS3	105
6.4	Comparaison entre le spectre XANES expérimental et le spectre calculé en ne considérant que les atomes de magnésium en coordinence 4	107
6.5	Spectres XANES des verres de composition NMS2 à NMS10	109
6.6	Variation d'intensité du pic C des spectres XANES des verres de composition NMS2 à NMS10	111
6.7	Spectres XANES des verres de composition XMS2 et XMS3	112
6.8	Spectres XANES des verres d'indice d'ASI variable	115
6.9	Spectres XANES des verres de composition naturelle (avec et sans fer)	117
1	Spectre Raman d'un verre silicaté	124
2	Représentation schématique des espèces Q^n	125
7.1	Schéma représentant le dispositif expérimental du spectromètre Raman	128
7.2	Spectres Raman d'un verre de composition $K_2O - MgO - 2SiO_2$ enregistrés sur deux spectromètres différents	130
7.3	Spectres Raman des verres de composition NMS2 à NMS10	131
7.4	Déplacement des bandes Raman de la région des bas nombres d'onde pour les verres NMS2 à NMS10	133
7.5	Spectres Raman des verres de composition comprise entre NMS2 et NMS3 . . .	136
7.6	Spectres Raman des verres des séries de XS à XMS2575	139

7.7	Spectre Raman du verre de composition KS (extrait de Brawer et White 1975) .	140
7.8	Représentation de la position des bandes Raman en fonction du taux de magnésium dans la composition	142
7.9	Spectres Raman des verres de composition XMS2	144
7.10	Spectres Raman des verres de composition XMS3	146
1	Spectres Raman des compositions XS dans la région 800–1300 cm^{-1}	156
2	Spectres Raman pour les compositions XMS2 et XMS3 dans la région 800–1300 cm^{-1}	158

Liste des tableaux

1.1	Compositions des verres magnésio-silicatés synthétiques dans le système $\text{XMS}\alpha$.	15
1.2	Analyses élémentaires des verres magnésio-silicatés synthétiques dans le système $\text{XMS}\alpha$	19
1.3	Analyses élémentaires des verres magnésio-silicatés synthétiques de composition $\text{XMS}\alpha\beta$	20
1.4	Compositions en poids% d'oxyde des verres synthétiques de composition naturelle	21
1.5	Compositions en poids% d'oxyde des verres synthétiques de composition naturelle sans fer	22
1.6	Compositions des verres magnésio-silicatés d'indice ASI variable	23
2.1	Analyses élémentaires de la composition des références cristallines	26
4.1	Positions des structures des spectres XANES des références cristallines	59
4.2	Structures cristallographiques des minéraux utilisés pour le calcul des spectres XANES	62
4.3	Paramètres utilisés pour générer les pseudopotentiels dans le cas des calculs de spectres XANES des références cristallines	63
4.4	Déplacement du pic A pour les références cristallines en fonction de la distance moyenne Mg–O, et de l'élongtion quadratique (QE)	73
5.1	Paramètres utilisés pour les potentiels Born-Mayer-Huggins	79
5.2	Paramètres utilisés pour les potentiels à trois corps du silicium	80
5.3	Nombre d'atomes utilisés pour la simulation de la structure des verres de composition KMS2 et KMS3	84

5.4	Ressource informatique nécessaire à la réalisation d'une simulation de dynamique moléculaire classique et <i>ab initio</i>	87
5.5	Paramètres des pseudopotentiels utilisés pour la relaxation des structures numériques des verres	88
5.6	Coordinnence des différents cations dans les structures KMS2 et KMS3	98
6.1	Position des différents pics des spectres XANES des verres de composition NMS2 à NMS10	110
6.2	Position des pics A des spectres XANES des verres XMS2 et XMS3	114

Introduction générale

Les matériaux silicatés sont les principaux composants de la Terre et des autres corps (planètes, météorites...) du système solaire, et les verres silicatés en sont une part importante. Ils nous permettent d'obtenir des informations déterminantes, par exemple en tant que témoins directs de l'activité thermo-dynamique de la Terre par le biais du volcanisme. Les verres ainsi formés permettent d'avoir accès à des échantillons, remontés en surface au moment d'éruptions volcaniques, que nous ne pourrions pas obtenir par prélèvement direct. Les verres naturels nous renseignent également sur l'altération des verres sur des périodes de temps extrêmement longues, ce qui est impossible à réaliser en laboratoire et servent de ce fait d'analogues naturels aux matrices de stockage de déchets (nucléaires et civils). Le comportement physico-chimique des verres silicatés a de nombreuses incidences sur notre quotidien puisque les matériaux vitreux font partie intégrante de la vie moderne. Nous les utilisons pour fabriquer de nombreux objets de la vie courante, tels que les verres de tables, les fenêtres, les automobiles...

Le magnésium est l'un des éléments chimiques les plus abondants sur Terre après le silicium, le fer et l'oxygène. Il est présent dans différentes proportions dans ces matériaux silicatés et peut même atteindre jusqu'à 30 poids% dans les komatites, roches volcaniques ultramafiques d'âge archéen (environ -3800 millions d'années) [1]. Le fort taux de magnésium dans ces roches montre qu'il a certainement joué un rôle important dans la différenciation de la Terre primitive. Même à basse teneur, la présence du magnésium dans les verres influence leurs propriétés telles que la viscosité, la température de transition vitreuse [2] ou la fenêtre de transmission de la lumière dans les vitres destinées aux automobiles [3]. D'un point de vue technologique, la conception de matériaux vitreux ayant des propriétés particulières passe donc par la connaissance et la compréhension du rôle des oxydes sur la structure de ces matériaux. Cependant, les résultats

d'études précédentes ne montrent pas la même influence du magnésium à propos de l'altération des verres. Dans le cas des vitraux des églises et des cathédrales, qui sont soumis aux intempéries, le magnésium tout comme le calcium sont considérés comme étant des "passivateurs" limitant l'altération [4, 5]. Koenderink *et al.* ont montré que l'ajout de magnésium et de calcium dans la composition de verres sodo-silicatés augmente sa durabilité [6]. Ce comportement du magnésium est néanmoins contesté : une étude récente sur l'altération de verre de confinement de déchet nucléaire contenant du magnésium a montré que ce verre s'altérerait plus rapidement qu'un verre de confinement qui en est dépourvu [7]. Une autre ambiguïté du rôle du magnésium est rencontrée dans les verres dits "bio-actifs". Il a été montré récemment que le magnésium a une grande influence sur la dissolution et la formation d'apatite caractérisant l'activité de ces verres [8]. Il semble également augmenter la réactivité de la surface de ces verres accélérant la première étape de dissolution [9]. Cependant, il a également été avancé que la présence de magnésium (pour des teneurs supérieures à 8 poids% de MgO) limite fortement la formation d'apatite [10, 11] ou que son rôle dans les verres bio-actifs est insignifiant [12]. Pour tous ces cas de figures, la compréhension fine de l'environnement du magnésium est nécessaire afin d'analyser son influence sur ces propriétés.

Malgré son abondance dans les composés d'intérêt géochimique et technologique, l'environnement du magnésium a été relativement peu étudié dans les verres et liquides silicatés du fait des difficultés techniques pour obtenir un signal interprétable. De plus, les quelques études existantes traitant de l'environnement du magnésium dans les verres et les liquides silicatés ont conduit à des résultats de nouveau contradictoires. Une étude par résonance magnétique nucléaire du ^{25}Mg a montré qu'il était en coordinence 6 dans le verre et le cristal de diopside [13] alors qu'une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X a conclu que le magnésium était en coordinence 5 pour un verre de même composition [14]. Une étude récente par résonance magnétique nucléaire de l'environnement du magnésium dans le cristal et le verre de composition $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-5\text{SiO}_2$ a montré que le magnésium ne changeait pas de coordinence entre le verre et le cristal mais que ses sites étaient fortement distordus [15]. Cependant, des études précédentes ont suggéré que le magnésium pourrait avoir un comportement lié à celui du sodium dans les verres silicatés. Selon la composition et le rapport entre Na et Mg, des changements de

coordinnence pourraient être observés [16,17]. Le rôle du magnésium sur la structure des verres silicatés reste également ambigu puisque Brawer et White ont montré que le magnésium a un comportement de modificateur de réseau dans les verres sodo-silicatés [18] alors que des études semblent souligner un possible rôle de formateur dans les verres alumino-silicatés [19, 20, 21]. Bien que les alcalino-terreux soient considérés comme des modificateurs de réseau uniquement, Branda *et al.* ont montré qu'à la différence du calcium, le remplacement du sodium par du magnésium dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ entraînait une modification non linéaire de la température de transition vitreuse, caractérisant un comportement particulier du magnésium. Ce comportement du magnésium pourrait être dû à un changement de sa coordinnence en fonction de la teneur en alcalin [22].

Le but de cette thèse est de contribuer à la levée de ces contradictions et d'apporter des informations sur le rôle structural et l'environnement du magnésium dans des verres silicatés par deux techniques spectroscopiques complémentaires. La première est la spectrométrie Raman qui permet l'étude des modifications de la connectivité du réseau silicaté. La seconde est la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du magnésium. Cette spectroscopie est chimiquement sélective et permet de suivre l'évolution de l'environnement local du magnésium. L'utilisation combinée de ces deux techniques spectroscopiques permet donc de couvrir le domaine allant de l'ordre à courte distance dans les verres autour du magnésium à l'ordre à moyenne distance en suivant les évolutions des angles inter-tétraédriques et la connectivité des tétraèdres SiO_4 formant le réseau. L'objectif de cette étude est de relier, dans la mesure du possible, les modifications structurales à moyenne distance du réseau silicaté avec les modifications de l'environnement local du magnésium.

Ce manuscrit est divisé en trois parties. La première partie est consacrée à la présentation des échantillons synthétiques et naturels étudiés dans cette thèse. La deuxième partie présente les résultats obtenus sur l'environnement du magnésium dans les différents échantillons par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du magnésium. Enfin, la troisième partie présente l'étude de la structure des verres magnésio-silicatés par spectroscopie Raman.

L'étude de la structure d'échantillons naturels de composition complexe rend difficile l'attribution d'une modification structurale à la présence d'un élément en particulier. Pour s'affranchir de ce problème, nous avons choisi de synthétiser, dans un premier temps, des échantillons de composition simplifiée dans le système $X_2O-MgO-SiO_2$ (où $X = Li, Na, K, Rb$ ou Cs) dans le but d'étudier spécifiquement l'influence de différents paramètres. Le **premier chapitre** présente le mode de synthèse des échantillons ainsi que la description des verres que nous avons synthétisés en faisant varier *(i)* le degré de polymérisation de verres magnésio-silicatés contenant du sodium, *(ii)* la nature de l'alcalin modificateur de réseau et *(iii)* le taux de magnésium à polymérisation constante. Nous présentons également des échantillons complexes : des verres alumino-silicatés avec un indice de saturation en aluminium variable et des verres synthétiques de composition proche des compositions naturelles de verres volcaniques. Le **deuxième chapitre** est consacré à la description des minéraux naturels et synthétiques que nous avons utilisés comme références pour l'étude par absorption des rayons X de l'environnement du magnésium.

La **deuxième partie** concerne l'étude de l'environnement du magnésium par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du magnésium. Le **troisième chapitre** est consacré au protocole expérimental d'enregistrement et de traitement des spectres XANES. Dans ce chapitre, nous présentons également le code de calcul des spectres XANES ainsi que la méthodologie suivie. Dans le **quatrième chapitre**, nous étudions l'influence de l'environnement du magnésium sur la forme des spectres XANES au travers de dix références cristallines. Nous montrons que l'analyse fine des spectres expérimentaux avec l'aide des calculs permet d'aller au delà de leur interprétation sur la base de la technique simple d'"empreinte digitale". Les chapitres suivants sont consacrés à l'étude de l'environnement du magnésium dans les verres par absorption des rayons X au seuil K du magnésium. Le **cinquième chapitre** présente la réalisation et la caractérisation des structures de verres du système $K_2O-MgO-SiO_2$ par des simulations de dynamique moléculaire classique relaxées par une méthode basée sur les premiers principes de la mécanique quantique. Le **sixième chapitre** est consacré aux calculs de spectres XANES à partir des modèles numériques représentatifs de la structure des verres du chapitre précédent. les spectres XANES expérimentaux des verres sont comparés aux spectres calculés afin de valider les structures simulées. Pour finir, les résultats obtenus dans le chapitre

4 et dans la première partie de ce chapitre sont utilisés pour interpréter les spectres XANES au seuil K du magnésium enregistrés pour les systèmes X_2O – MgO – SiO_2 , et pour les verres de composition complexe.

Les résultats obtenus par spectroscopie Raman sont présentés dans la **troisième partie** de ce mémoire. Après une présentation sommaire de la spectroscopie Raman des verres silicatés, le **septième chapitre** est consacré aux protocoles d’enregistrement et de traitement des spectres Raman et à la présentation des différents résultats obtenus en spectroscopie Raman suivant les modifications de la composition que nous avons mises en avant lors de la synthèse des échantillons. Enfin, le **huitième chapitre** est consacré à la discussion de l’évolution de la structure des verres silicatés en fonction des variations de composition.

L’ensemble des résultats présentés dans ce mémoire sont ensuite discutés de façon générale avant de conclure et de présenter les perspectives.

Première partie

Echantillons

Introduction

Cette partie est consacrée à la présentation des échantillons synthétiques et naturels étudiés dans ce mémoire. Après la description des modes de synthèse des échantillons de verre synthétique, nous donnerons les compositions des verres que nous avons synthétisés et présenterons l'intérêt de ces échantillons. Dans le but d'étudier le rôle du magnésium et la nature de l'alcalin sur la structure des verres silicatés, nous avons choisi d'étudier l'influence de trois paramètres : le degré de polymérisation, la nature de l'alcalin et le rapport alcalin/Mg. Ces trois paramètres ont été étudiés pour des verres de composition simplifiée composés de trois oxydes (SiO_2 , MgO et X_2O où $\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs). Nous avons également fait varier le rapport du taux d'atomes d'aluminium sur le taux d'alcalins modificateurs de réseau dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. L'environnement du magnésium a également été étudié dans quatre échantillons synthétiques de composition naturelle. L'ensemble des échantillons de verre est décrit dans le chapitre 1. Le chapitre 2 contient la description de la structure des échantillons de minéraux naturels et synthétiques qui ont servis de références cristallines pour l'étude des différents environnements du magnésium.

Chapitre 1

Les compositions vitreuses

1.1 Mode de synthèse des verres

Les échantillons synthétiques de verres silicatés ont été préparés à partir d'un mélange d'oxydes et de carbonates (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgCO_3 , CaCO_3 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 et Cs_2CO_3) préalablement séchés dans une étuve à 150°C durant au moins 24 heures. Les poudres sèches ont été pesées dans les proportions nécessaires pour obtenir le verre de la composition souhaitée. Le mélange de poudre a ensuite été broyé dans un mortier en agate afin de l'homogénéiser. La préparation, placée dans un creuset en platine, a été mise dans un four électrique dans le but d'être fondue.

Les verres ont été synthétisés dans deux fours différents. Le premier, qui nous a servi principalement à synthétiser les verres dits simplifiés, est un four à moufle Carbolite 1700 permettant d'atteindre la température de 1600°C . Le second, qui a principalement servi pour les verres de composition complexe, est un four vertical (Fig. 1.1) monté par l'équipe du laboratoire Géo-matériaux. Ce four permet d'atteindre une température de 1700°C et est équipé d'un système de trempe pouvant être fixé en bas du four et refroidi par un système de circulation d'eau froide. Le creuset contenant l'échantillon peut donc tomber directement dans du sable gorgé d'eau et ainsi être refroidi rapidement et de façon reproductible. Ce four peut également être utilisé sous différentes atmosphères permettant ainsi de synthétiser des échantillons sous des conditions oxydantes ou réductrices. Néanmoins, nous n'avons pas eu besoin d'utiliser cette

dernière option dans le cas de nos verres magnésio-silicatés.



FIG. 1.1 – Four vertical du laboratoire Géomatériaux ayant servi à la synthèse des verres de composition complexe

La figure 1.2 schématise le protocole de fusion des verres silicatés. Dans un premier temps, la température est élevée jusqu'à 600°C en trente minutes pour le four à moufle et deux heures pour le four vertical. La température est maintenue une heure à 600°C dans le but d'initier la décarbonatation du mélange de poudre. Après cela, la température est de nouveau élevée jusqu'à la température de 1550°C en une heure dans le four à moufle et trois heures dans le four vertical. Cette température est conservée durant une période d'au moins une heure afin d'obtenir un liquide silicaté homogène. Pour finir, la trempe du liquide silicaté est réalisée en trempant le fond du creuset en platine dans l'eau. Afin de vérifier que nous n'avons pas de perte d'alcalin durant la synthèse du verre et que la décarbonatation a été totale, le poids du creuset contenant le verre synthétisé est systématiquement comparé au poids du creuset et de la poudre en début de la synthèse. Les verres de composition complexe étant très visqueux, ils ont

donc été fondus plusieurs fois afin d'améliorer leur homogénéité. Néanmoins, le premier palier à 600°C n'a pas été répété pour les fusions supplémentaires. Pour les compositions simplifiées, une seule fusion a été nécessaire, ce qui a permis d'éviter les pertes d'alcalins.

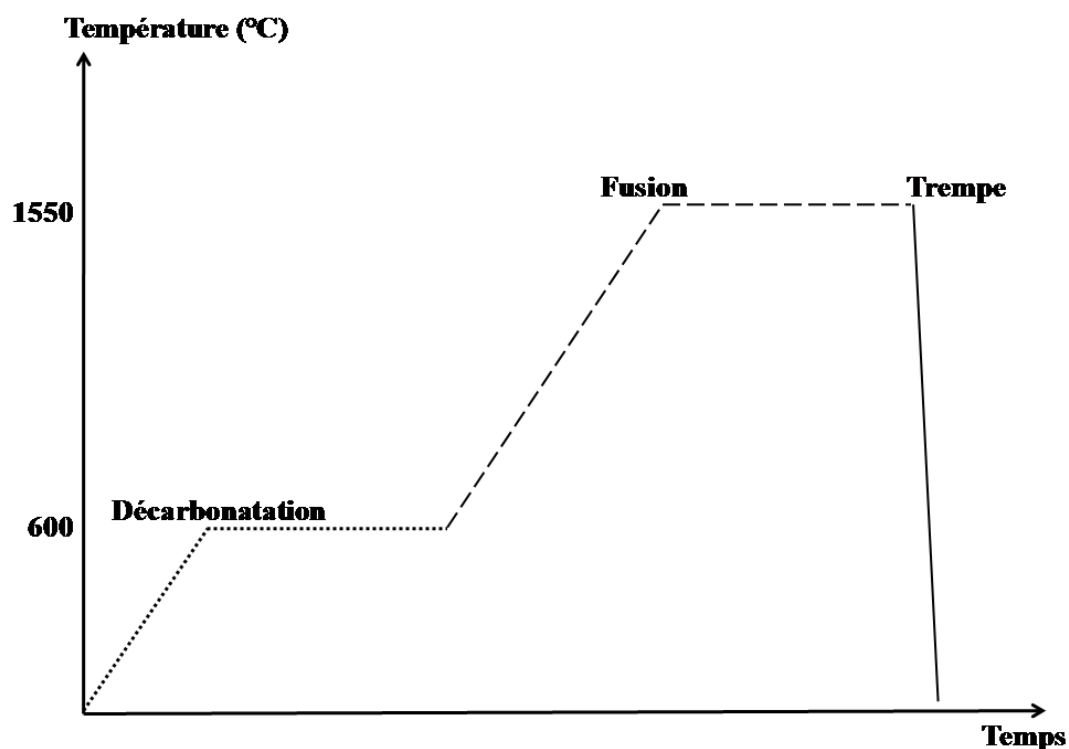


FIG. 1.2 – Représentation schématique du protocole de fusion des verres silicatés

Les verres magnésio-silicatés de composition simplifiée ainsi obtenus sont, à l'exception d'un échantillon qui sera présenté plus loin, tous transparents et ne présentent aucune forme de recristallisation par observation à la loupe binoculaire. De plus, aucun pic de diffraction n'a été visible lors de l'enregistrement de leur spectre Raman ou des spectres d'absorption des rayons X. Les verres de composition naturelle contenant du fer sont quant à eux de couleur foncée alors que les verres sans fer sont transparents. Comme dans le cas des verres de composition simplifiée, les échantillons de composition complexe ne présentent pas de forme de recristallisation.

1.2 Compositions synthétiques simplifiées

Le choix des compositions simplifiées a été réalisé de manière à faire varier trois paramètres : *(i)* le degré de polymérisation des verres, *(ii)* la nature de l'alcalin modificateur de réseau et *(iii)* le taux de magnésium dans la composition.

Le premier des paramètres étudiés est le degré de polymérisation du verre pour un rapport alcalin/Mg constant. Le degré de polymérisation d'un verre est classiquement suivi grâce à la valeur d'un paramètre communément nommé NBO/T pour "Non Bridging Oxygen per Tetrahedron". La valeur de NBO/T caractérise le nombre moyen d'atomes d'oxygène ne formant pas de pont Si–O–Si par tétraèdre SiO₄. Il est calculé à partir de la formule donnée par B. O. Mysen [23]

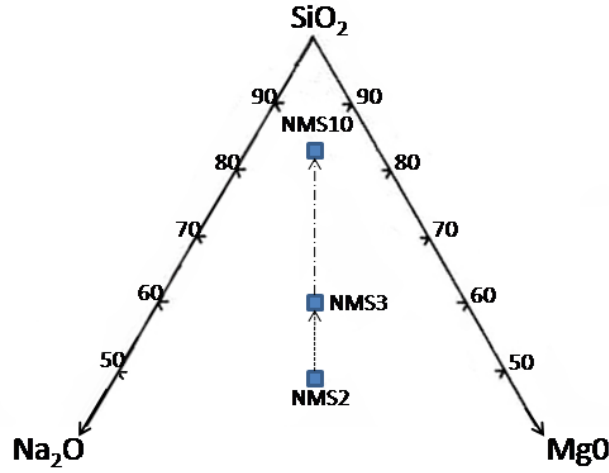
$$\frac{NBO}{T} = \frac{2 \times \sum_{oxygène}}{\sum T} - 4, \quad (1.1)$$

où T représente ici le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium (quand la composition en contient) dans la composition de nos verres. Les compositions choisies appartiennent au système Na₂O–MgO– α SiO₂ ($2 < \alpha < 10$) et ont des valeurs de NBO/T allant de 0,4 à 2 (Tab. 1.1). Il faut noter que la valeur du NBO/T a été calculée en considérant le magnésium comme étant un cation modificateur de réseau en préjugant potentiellement de son rôle réel dans la structure du verre. Les différentes compositions synthétisées pour cette série sont présentées sur un diagramme de phase ternaire (Fig. 1.3).

Dans un second temps, nous avons fait varier la nature de l'alcalin modificateur de réseau. Pour cela, nous avons synthétisé des verres de compositions X₂O–MgO–2SiO₂ et X₂O–MgO–3SiO₂ où X représente les différents alcalins utilisés Li, Na, K, Rb et Cs symbolisés respectivement par la première lettre de leur symbole. La figure 1.4 présente ces compositions dans le diagramme de phase ternaire des systèmes X₂O–MgO–SiO₂. En plus de ces deux séries, nous avons également synthétisé pour le sodium des verres de compositions intermédiaires entre Na₂O–MgO–2SiO₂ et Na₂O–MgO–3SiO₂ afin d'étudier plus finement les modifications de la structure. Les différentes compositions de verre synthétisées pour suivre l'effet de ces deux pre-

TAB. 1.1 – Compositions des verres magnésio-silicatés et valeur du NBO/T

NBO/T	lithium	sodium	potassium	rubidium	cesium
2,00	LMS2	NMS2	KMS2	RMS2	CMS2
1,88	-	NMS2,2	-	-	-
1,66	-	NMS2,4	-	-	-
1,54	-	NMS2,6	-	-	-
1,43	-	NMS2,8	-	-	-
1,33	LMS3	NMS3	KMS3	RMS3	CMS3
1,00	-	NMS4	-	-	-
0,66	-	NMS6	-	-	-
0,50	-	NMS8	-	-	-
0,40	-	NMS10	-	-	-

FIG. 1.3 – Diagramme de phase ternaire des verres magnésio-silicatés de composition Na_2O – MgO – αSiO_2 , pour α compris entre les valeurs 2 et 10

miers paramètres sont présentées en fonction de la valeur de NBO/T dans le tableau 1.1. Afin de simplifier l'écriture des compositions pour la suite de ce manuscrit, nous avons adopté la nomenclature $\text{XMS}\alpha$ pour décrire la composition de nos verres. Dans cette simplification, X

symbolise l'alcalin modificateur de réseau (L, N, K, R ou C comme expliqué ci-dessus), M représente le magnésium et S représente le silicium. Le taux de silicium est, quant à lui, représenté par la valeur de α .

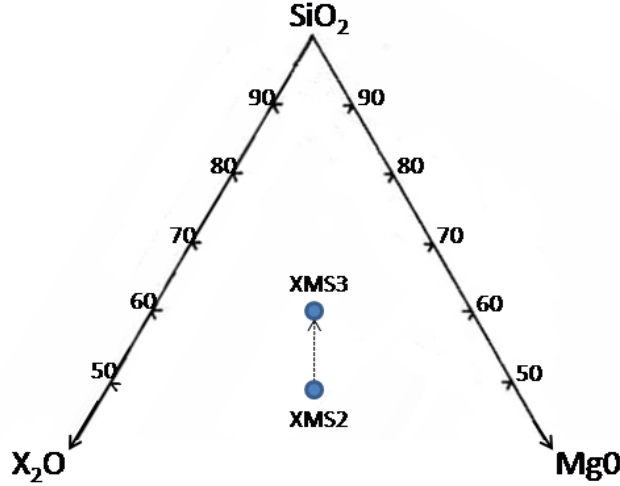


FIG. 1.4 – Diagramme de phase ternaire des verres magnésio-silicatés de composition X_2O – MgO – 2SiO_2 et X_2O – MgO – 3SiO_2 , pour X représentant Li, Na, K, Rb et Cs

Afin de suivre les modifications engendrées par la présence de magnésium dans la structure de nos verres, nous avons synthétisé des séries de verres contenant différents taux de magnésium pour une valeur de NBO/T constante fixée à 2. Pour un taux de silicium fixé, nous avons fait varier le rapport du taux d'alcalin sur le taux de magnésium. Nous avons donc synthétisé les compositions X_2O – SiO_2 , $0,75\text{X}_2\text{O}$ – $0,25\text{MgO}$ – SiO_2 , $0,5\text{X}_2\text{O}$ – $0,5\text{MgO}$ – SiO_2 (ce qui correspond à la composition XMS2) et enfin $0,25\text{X}_2\text{O}$ – $0,75\text{MgO}$ – SiO_2 . Toujours dans un souci d'alléger l'écriture des compositions, nous avons adopté pour ces séries la notation $\text{XMS}\alpha\beta$ où α et β représentent respectivement le taux en alcalin et en magnésium dans la composition. Ce qui signifie que nous écrirons par la suite, XS pour X_2O – SiO_2 et XMS2575 pour $0,25\text{X}_2\text{O}$ – $0,75\text{MgO}$ – SiO_2 ce qui représente la composition contenant 25% de X_2O et 75% de MgO , étant donné que SiO_2 représente toujours 50% des oxydes totaux de la composition. La figure 1.5 présente sur un diagramme de phase ternaire les différentes compositions des verres de cette série. Il faut noter que nous n'avons pas synthétisé le composé MgO – SiO_2 , qui a une température de fusion

qui dépasse les capacités des fours que nous avons à notre disposition. Nous avons également rencontré un problème lors de la synthèse des verres de composition CMS2575 et KS. Pour le verre de composition CMS2575, nous avons obtenu un verre légèrement blanchâtre semblant être constitué de deux phases. Malgré plusieurs tentatives, nous avons toujours obtenu le même résultat. Nous en sommes arrivés à la conclusion que nous étions dans un domaine d'immiscibilité engendrant une démixtion lors de la trempe. Pour le verre de composition KS, le problème est différent. La trempe peut être réalisée et donne un verre transparent qui ne semble être formé que d'une phase. Quelques minutes après la trempe, les fragments de verre obtenus se collent entre eux et le matériau semble devenir "mou". Cette modification de l'échantillon est très rapide et se produit même si l'échantillon est directement placé dans un dessiccateur pour le protéger de l'humidité de l'air. Il nous a donc été impossible d'étudier la structure du verre de composition KS.

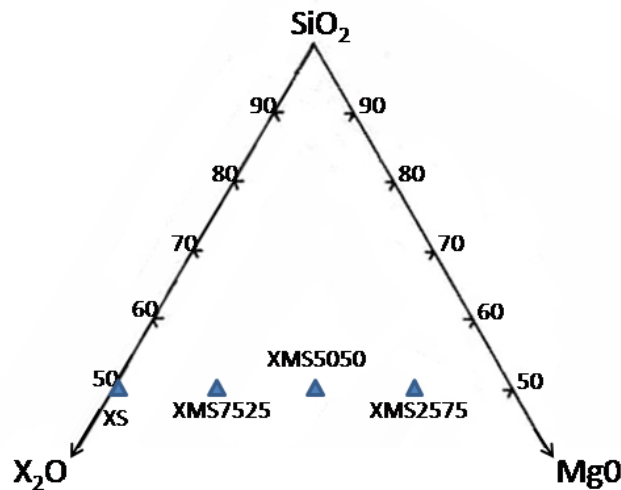


FIG. 1.5 – Diagramme de phase ternaire des verres magnésio-silicatés de composition X_2O-SiO_2 à $0,25X_2O-0,75MgO-SiO_2$, pour X représentant Li, Na, K, Rb et Cs

La composition des verres silicatés a été vérifiée systématiquement par des analyses élémentaires réalisées par microsonde électronique. Le tableau 1.2 présente les poids% d'oxyde des différents verres de composition $X_2O-MgO-\alpha SiO_2$. Les analyses ont été réalisées au laboratoire CAMPARIS à l'université Paris VI et VII, excepté pour les verres LMS2 et LMS3 qui ont été

analysés au Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay (CEA) par Mme Sylvie Poissonnet. Les verres NMS2, NMS3, KMS2 et KSM3 ont été analysés sur une microsonde CAMECA SX 100 avec des conditions sur la colonne de 30kV et 4nA en mode défocalisé (10-15 μm) alors que les autres échantillons (exceptés LMS2 et LMS3) ont été analysés sur une CAMECA SX 50 avec des conditions sur la colonne de 15kV et 10nA en mode défocalisé (10-15 μm). Les échantillons analysés au CEA ont quant à eux été analysés sur une CAMECA SX 50 avec les conditions suivantes sur la colonne : 15kV et 10 nA en mode défocalisé.

Le tableau 1.3 présente les poids% d'oxyde des verres synthétisés dans le système $\text{XMS}_{\alpha\beta}$. Les résultats pour les compositions XMS_{5050} n'ont pas été représentés car ils correspondent aux analyses présentées dans le tableau 1.2 pour les compositions XMS_2 . Ces analyses chimiques ont également été réalisées au laboratoire CAMPARIS à l'université Paris VI et VII sur une microsonde CAMECA SX 50 avec les conditions de 15 kV et 10 nA en mode défocalisé (10-15 μm). Il faut souligner que l'analyse des compositions XS n'a pas pu être réalisée car la teneur en alcalin était trop importante (50 mol%) rendant les verres très sensibles au faisceau d'électron. Pour une raison similaire, les verres riches en potassium et en rubidium ont des analyses dont le total est nettement inférieur à 100 à la différence des autres verres.

TAB. 1.2 – Analyses élémentaires des échantillons de verre du système XMS α . Les résultats sont donnés en poids% d'oxyde en considérant que les atomes d'oxygène sont déduits de l'analyse des cations. Le lithium ne pouvant être mesuré par microsonde électronique, les valeurs données dans le tableau sont les valeurs attendues de Li₂O.

Echantillon	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Total
LMS2	15,72	-	-	-	-	20,42	-	-	63,66	99,80
LMS3	11,97	-	-	-	-	15,57	-	-	72,75	100,30
NMS2	-	27,69	-	-	-	16,87	-	-	55,54	100,10
NMS2,2	-	26,74	-	-	-	16,94	-	-	57,22	100,90
NMS2,4	-	26,07	-	-	-	16,12	-	-	58,46	100,65
NMS2,6	-	24,44	-	-	-	15,44	-	-	60,03	99,91
NMS2,8	-	23,82	-	-	-	14,82	-	-	62,96	101,60
NMS3	-	22,87	-	-	-	13,31	-	-	63,26	99,44
NMS4	-	18,62	-	-	-	10,18	0,06	-	70,20	99,06
NMS6	-	13,39	-	-	-	7,75	0,06	-	77,63	98,83
NMS8	-	10,80	-	-	-	6,17	0,07	-	82,30	99,34
NMS10	-	8,81	-	-	-	4,81	0,07	-	85,30	98,99
KMS2	-	-	33,33	-	-	15,59	-	-	50,22	99,14
KMS3	-	-	29,78	-	-	12,04	-	-	56,64	98,46
RMS2	-	-	-	43,60	-	12,32	-	0,49	41,18	97,59
RMS3	-	-	-	40,76	-	9,21	-	0,47	46,78	97,22
CMS2	-	-	-	-	54,04	10,01	0,02	0,02	35,52	99,61
CMS3	-	-	-	-	52,23	8,36	-	0,02	38,84	99,45

TAB. 1.3 – Analyses élémentaires des échantillons vitreux synthétiques de composition $\text{XMS}\alpha\beta$. Les résultats sont donnés en poids% d'oxyde. Le lithium ne pouvant être mesuré par microsonde électronique, les valeurs données dans le tableau sont les valeurs attendues de Li_2O .

Echantillon	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O	MgO	FeO	Al_2O_3	SiO_2	Total
LMS7525	24,21	0,05	0,19	-	0,04	10,59	0,03	0,60	64,37	100,08
LMS2575	7,64	0,04	0,33	-	0,03	27,92	0,05	0,56	62,93	99,50
NMS7525	-	36,79	0,06	-	0,05	9,16	0,04	0,47	52,53	99,10
NMS2575	-	14,69	0,06	-	0,01	25,22	0,04	0,52	57,90	98,44
KMS7525	-	0,12	32,36	-	0,03	7,70	0,06	0,45	51,54	92,26
KMS2575	-	0,04	20,39	-	0,01	23,70	0,04	0,50	53,32	98,00
RMS7525	-	0,02	0,12	43,57	0,27	6,64	0,05	0,92	41,74	93,33
RMS2575	-	0,01	0,09	32,88	0,34	18,80	0,03	0,80	43,46	96,41
CMS7525	-	0,07	0,12	0,17	41,35	7,42	0,04	1,35	47,89	98,41
CMS2575	-	0,04	0,10	0,11	37,38	15,63	0,05	0,76	44,69	98,76

1.3 Compositions synthétiques complexes

Pour étudier l'environnement du magnésium dans des verres proches des compositions naturelles, nous avons synthétisé deux compositions basaltiques : un basalte MORB, pour Mid Oceanic Ridge Basalt, représentant le basalte produit au niveau des dorsales océaniques, et un basalte OIB, pour Oceanic Island Basalt, représentant le basalte de points chauds. Nous avons également synthétisé un verre de composition rhyolitique qui est l'équivalent magmatique du granit et qui provient généralement d'une fusion partielle du manteau. Ce verre est caractérisé par un taux très important de silicium dans sa composition. Enfin, nous avons synthétisé un verre d'andésite. Ce verre est, pour sa part, caractéristique des magmas rencontrés dans les zones de subduction. Les compositions des verres naturels choisis pour cette étude ainsi que leur analyse chimique obtenue par microsonde électronique sont présentées dans le tableau 1.4.

TAB. 1.4 – Compositions en poids% d'oxyde des verres synthétiques de composition naturelle. L'analyse élémentaire de ces verres a été réalisée au laboratoire CAMPARIS à l'université Paris VI et VII sur une microsonde CAMECA SX 50 avec les conditions sur la colonne de 15 kV et 10 nA. La valeur du NBO/T a été calculée en considérant le silicium, l'aluminium et le titane comme formateurs de réseau

Oxydes	basalte MORB	basalte OIB	rhyolite	andésite
SiO ₂	47,70	45,28	72,72	55,35
Al ₂ O ₃	16,34	14,94	13,63	17,13
TiO ₂	1,46	3,03	0,43	0,98
FeO	12,26	13,90	2,56	7,54
MnO	-	0,06	0,09	0,16
CaO	10,92	10,15	1,18	7,48
MgO	7,14	6,54	0,38	3,90
Na ₂ O	2,69	3,01	3,53	3,74
K ₂ O	0,21	0,88	4,23	1,81
Total	98,08	97,79	98,75	98,09
NBO/T	0,76	0,83	0,05	0,39

En plus des verres de composition naturelle courante, nous avons synthétisé l'équivalent de ces quatre verres en remplaçant la totalité du fer par du magnésium dans le but de synthétiser des verres dits *haplo*. Ces derniers verres ont été réalisés dans le but d'observer si le fer joue un rôle sur l'environnement du magnésium dans les verres de composition naturelle. L'analyse élémentaire de ces verres par microsonde électronique est présentée dans le tableau 1.5

TAB. 1.5 – Compositions en poids% d'oxyde des verres magnésio-silicatés naturels . L'analyse élémentaire de ces verres a été réalisée au laboratoire CAMPARIS à l'université Paris VI et VII sur une microsonde CAMECA SX 50 avec les conditions sur la colonne de 15 kV et 10 nA. La valeur du NBO/T a été calculée en considérant le silicium, l'aluminium et le titane comme formateurs de réseau

Oxydes	MORB- <i>haplo</i>	OIB- <i>haplo</i>	rhyolite- <i>haplo</i>	andésite- <i>haplo</i>
SiO ₂	49,91	46,00	72,53	56,45
Al ₂ O ₃	15,89	14,95	13,51	17,77
TiO ₂	0,21	3,19	0,22	0,93
FeO	0,04	0,02	0,10	0,06
MnO	0,01	0,05	0,19	0,08
CaO	11,38	10,39	1,29	7,61
MgO	18,05	19,57	2,75	10,52
Na ₂ O	2,80	3,03	3,64	3,37
K ₂ O	0,19	0,89	4,18	1,67
Total	98,48	98,09	98,41	98,46
NBO/T	0,95	1,06	0,09	0,46

Enfin nous avons synthétisé trois verres dont l'indice de saturation en aluminium (ASI) varie. L'indice ASI est défini par le rapport du nombre de moles d'aluminium sur le nombre de moles d'alcalin dans la composition :

$$ASI = \frac{Al_2O_3}{(Na_2O + K_2O)}.$$

Les compositions des verres à ASI différents sont présentées dans le tableau 1.6. Quand la valeur du ASI est inférieure à 1, le verre contient plus d'atomes d'alcalin que d'atomes d'aluminium. Cela implique que certains alcalins ne compensent pas la charge des tétraèdres $[AlO_4]^-$ et dépolymérisent le réseau silicaté. Pour une valeur du ASI égale à 1, autant d'atomes d'alcalin que d'atomes d'aluminium sont présents dans la structure du verre. Les charges négatives des tétraèdres $[AlO_4]^-$ sont totalement compensées et il ne reste plus d'alcalin pour dépolymériser

le réseau silicaté. Les verres avec la valeur de ASI égale à 1 sont totalement polymérisés. Enfin, dans le cas où la valeur du ASI est supérieure à 1, le verre contient plus d'atomes d'aluminium que d'atomes d'alcalin.

TAB. 1.6 – Compositions en poids% d'oxyde des verres magnésio-silicatés d'indice ASI variable. L'analyse élémentaire de ces verres a été réalisée au laboratoire CAMPARIS à l'université Paris VI et VII sur une microsonde CAMECA SX 50 avec les conditions sur la colonne de 15 kV et 10 nA

Oxydes	ASI = 0,6	ASI = 1	ASI = 1,2
SiO ₂	71,4	71,7	71,6
Al ₂ O ₃	10,9	12,9	14,8
MgO	3,2	3,0	2,9
Na ₂ O	5,2	4,1	3,7
K ₂ O	8,0	6,1	5,6
Total	98,7	97,8	98,6

Chapitre 2

Les minéraux de référence

2.1 Choix des minéraux de référence

Nous avons choisi dix références cristallines caractéristiques de différents environnements du magnésium. Ces minéraux sont : le spinelle ($^{[4]}\text{MgAl}_2\text{O}_4$, Beronono, Madagascar), la grandidiérite ($(^{[5]}\text{Mg,Fe})\text{Al}_3\text{BSiO}_9$, Ampamatoa, Madagascar) [24], la farringtonite ($^{[5-6]}\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$, composition synthétique) [25], le diopside ($\text{Ca}^{[6]}\text{MgSi}_2\text{O}_6$, Skardu, Pakistan), la monticellite ($\text{Ca}^{[6]}\text{MgSiO}_4$, Vesuve, Italie), le talc ($^{[6]}\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Luzenac Ardèche, France), l'ensatite ($^{[6]}\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, Sagae, Pakistan), l'olivine ($^{[6]}\text{Mg}_2\text{SiO}_4$, San Carlos, USA), la cordiérite ($^{[6]}\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, Bamble, Norvège) et le pyrope ($^{[8]}\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, Arendal, Norvège).

Les analyses chimiques de la composition des références cristallines, à l'exception de la farringtonite, sont données dans le tableau 2.1. Ces analyses ont été réalisées au laboratoire CAMPARIS à l'université Paris VI et VII sur une microsonde électronique CAMECA SX 50 avec les conditions sur la colonne de 15kV et 10nA. L'analyse chimique du talc montre un très faible taux de bouclage ($\sim 92\%$). Ce résultat vient du fait qu'il a été impossible d'obtenir une surface parfaitement lisse pour l'analyser correctement à la microsonde. La farringtonite utilisée a été synthétisée par F. Brunet à l'Ecole Normale Supérieure de Paris. Cet échantillon a été vérifié séparément par F. Brunet en utilisant la diffraction des rayons X. La structure des échantillons a été vérifiée par diffraction des rayons X à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés avec l'aide de Q. Dermigny.

TAB. 2.1 – Analyses élémentaires des références cristallines effectuées par microsonde électronique. Les valeurs sont données en poids% d'oxyde. La notation n.m. et n.d. est utilisée respectivement pour "non mesuré" et "non déterminé".

Références	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	B ₂ O ₃	Total
spinelles	0,01	70,81	n.d.	25,58	3,18	n.m.	99,58
grandidiérite ^a	21,13	53,24	n.m.	11,55	5,01	10,55	101,48
diopside	54,21	0,42	25,42	16,18	3,19	n.m.	99,42
olivine	41,31	n.d.	0,01	49,21	8,61	n.m.	99,14
enstatite	57,42	0,12	0,26	32,25	9,79	n.m.	99,84
talc	60,02	1,48	0,01	30,43	0,50	n.m.	92,44
pyrope	40,09	22,95	4,02	13,54	18,70	n.m.	99,30
cordiérite	49,57	33,77	0,01	11,23	3,78	n.m.	98,36
monticellite	37,25	n.d.	34,67	21,41	5,36	n.m.	98,69

^aanalyse extraite de [24]

2.2 Structure cristalline des minéraux de référence

Dans cette section, les structures des différentes références cristallines sont présentées afin de mettre en évidence les ressemblances et les différences qui nous permettront de comprendre les résultats obtenus dans les chapitres suivants. Les minéraux sont présentés en fonction de la coordinence du magnésium.

2.2.1 Structure contenant du magnésium en coordinence 4

Le spinelle est un minéral dans lequel le magnésium est en coordinence 4. La figure 2.1 présente une maille du spinelle. Le site du magnésium est un tétraèdre régulier ayant une distance Mg–O de 1,92 Å. La structure est caractérisée par des couches de polyèdres dont seulement une sur deux possède du magnésium. Les tétraèdres contenant du magnésium sont isolés les uns des autres et ils sont tous connectés par sommet à quatre sites octaédriques d'aluminium. Aucune connexion par face ou par arête n'est observée.

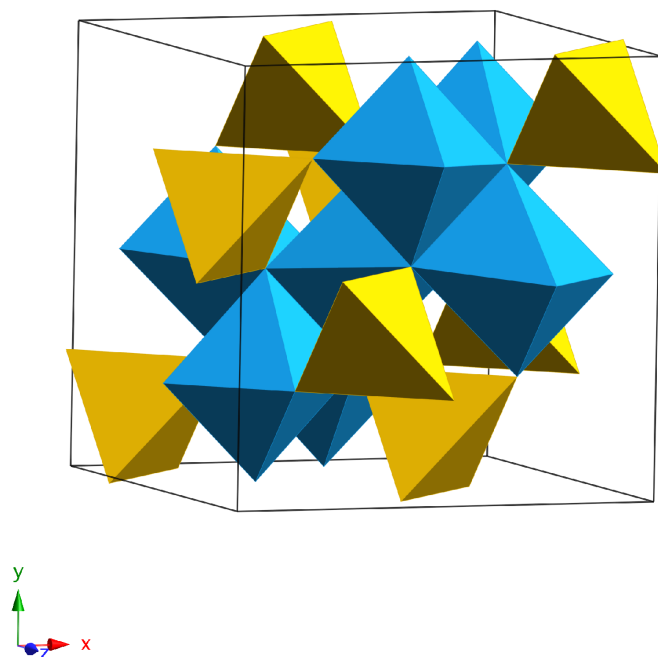


FIG. 2.1 – Maille du spinelle. Les polyèdres jaunes représentent les tétraèdres de magnésium et les polyèdres bleus les octaèdres d'aluminium

2.2.2 Structure contenant du magnésium en coordinence 5

La figure 2.2 présente la maille de la grandidiérite, minéral de la famille des orthosilicates. Dans ce minéral, le magnésium se trouve dans un site de coordinence 5 dans un réseau aluminoborosilicaté. La géométrie de ce site est intermédiaire entre une bipyramide trigonale distordue et une pyramide tétragonale à base carrée distordue. Chaque site est connecté par une arête à un site où l'aluminium est en coordinence 5. Le sommet opposé à cette arête est également connecté à un autre site où un atome d'aluminium est en coordinence 5. De plus, quatre des sommets du site du magnésium sont connectés à deux tétraèdres SiO_4 et quatre octaèdres AlO_6 . Aucune connexion n'est présente entre le site du magnésium et le site du bore.

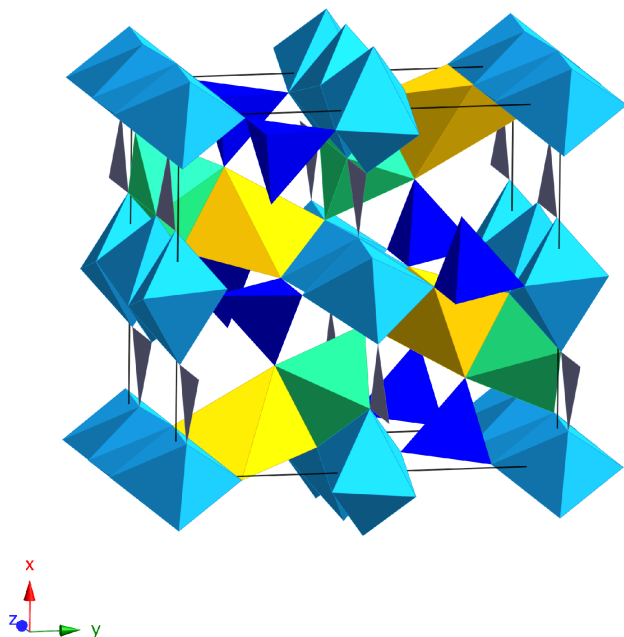


FIG. 2.2 – Maille de la grandidiérite. Les polyèdres bleus foncés représentent les tétraèdres de silicium. Les polyèdres bleus clairs et verts représentent les polyèdres des atomes d'aluminium respectivement en coordinence 6 et 5. Le site du magnésium est représenté par les pentaèdres jaunes et le bore par les triangles gris

2.2.3 Structure contenant du magnésium en coordinence 6

La figure 2.3 présente une maille du diopside (de la famille des clinopyroxènes) où le magnésium se trouve dans un site octaédrique ($^{[6]}\text{Mg}$) légèrement distordu. La structure du diopside est constituée de chaînes de MgO_6 , CaO_8 et SiO_4 dans des couches décalées les unes par rapport aux autres d'une distance de $\frac{b}{2}$, où b représente la norme du vecteur de la maille dans la direction $\overrightarrow{Oy}$. Chaque couche formée d'octaèdres MgO_6 et CaO_8 est séparée par une couche formée uniquement de tétraèdres SiO_4 . Le site du magnésium est connecté par arête à deux autres sites octaédriques du magnésium et à deux sites dodécaédriques du calcium. Le site du magnésium est également connecté à six tétraèdres SiO_4 . Aucune connexion par face n'est présente dans cette structure.

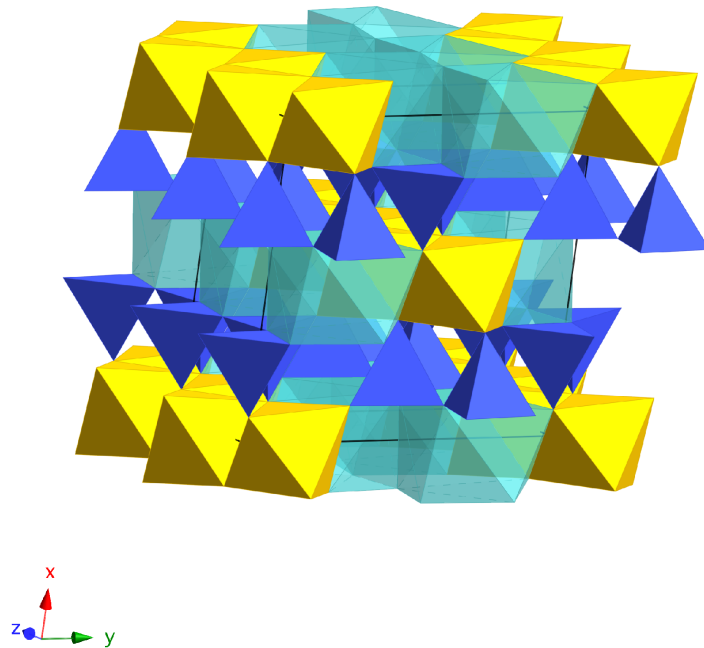


FIG. 2.3 – Maille du diopside où le magnésium est dans un site octaédrique (polyèdres jaunes), le calcium est en coordinence 8 (polyèdres verts translucides) et le silicium en coordinence 4 (polyèdres bleus)

Le magnésium se trouve également dans un site octaédrique dans la monticellite. La figure 2.4 présente une maille de ce minéral. Ce minéral appartient à la famille des orthosilicates et plus particulièrement du groupe olivine. Les atomes de magnésium se trouvent dans le site cristallographique nommé M1 et forment une chaîne continue. Les atomes de silicium et de calcium sont respectivement dans un site tétraédrique et dodécaédrique. Dans cette structure, les atomes de magnésium sont connectés entre eux par deux arêtes opposées (ce qui constitue la chaîne d'octaèdres d'atomes de magnésium). De plus, chaque atome de magnésium est connecté à un site dodécaédrique par une arête et un sommet. Les tétraèdres d'atome de silicium possèdent deux liaisons par arête et deux autres liaisons par sommet avec les octaèdres MgO_6 .

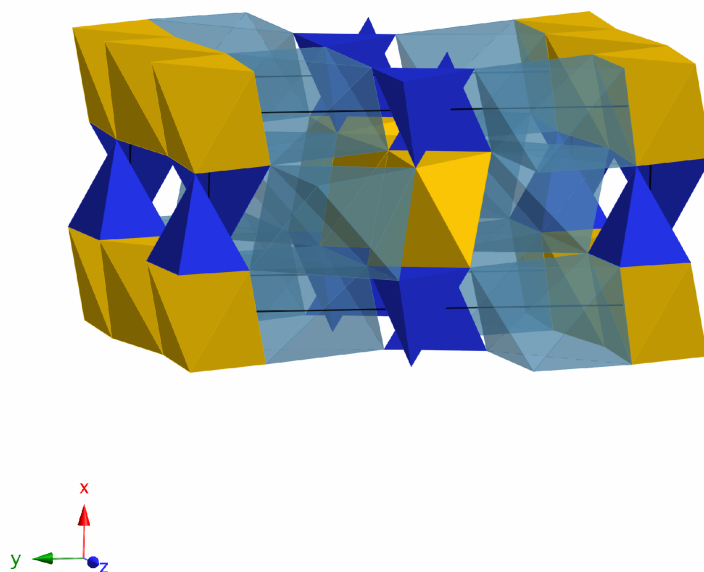


FIG. 2.4 – Maille de la monticellite. Les octaèdres du magnésium sont représentés en jaune, les polyèdres du silicium en bleu et ceux du calcium en bleu translucide

La cordiérite est un minéral formé d'anneaux de sites tétraédriques occupés par des atomes de silicium et d'aluminium. Il s'agit du seul minéral formé d'anneaux que nous avons étudié. Sa maille est présentée sur la figure 2.5. Dans la structure de ce minéral, chaque atome de magnésium est connecté par arête et par sommet à des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . Aucune connexion directe entre deux sites octaédriques MgO_6 n'est observable.

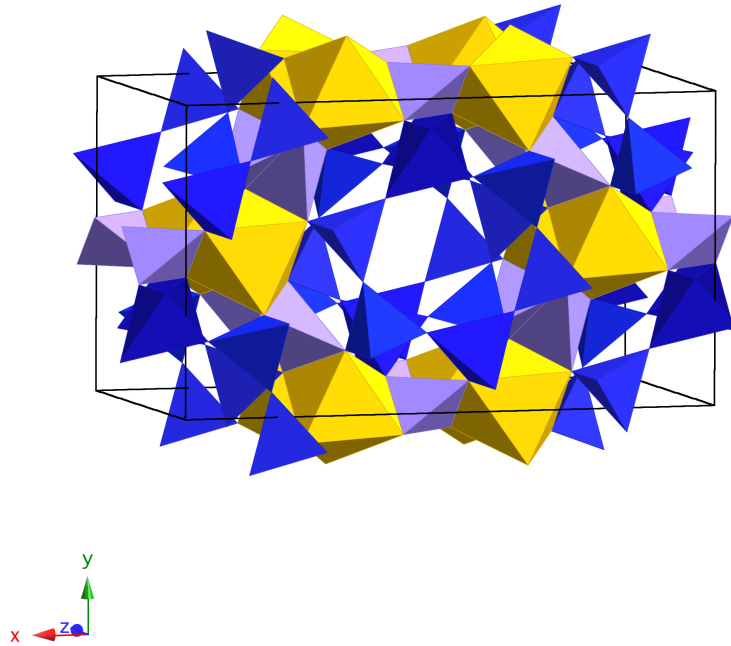


FIG. 2.5 – Maille de la cordiérite. Les tétraèdres de silicium et d'aluminium sont respectivement représentés par les polyèdres bleus et violets. Les octaèdres du magnésium sont représentés par les polyèdres jaunes

2.2.4 Structure contenant du magnésium en coordinence 8

La maille du pyrope, pôle pur magnésien de la solution solide du groupe des grenats, est représentée sur la figure 2.6. Dans cette structure, le magnésium occupe un site dodécaédrique distordu dans un réseau alumino-silicaté. Aucune structure en chaîne ou en couche n'est observable. Le site dodécaédrique du magnésium est connecté par arête à quatre sites octaédriques AlO_6 et deux sites dodécaédriques MgO_8 . Il est également connecté par sommet à quatre sites tétraédriques SiO_4 .

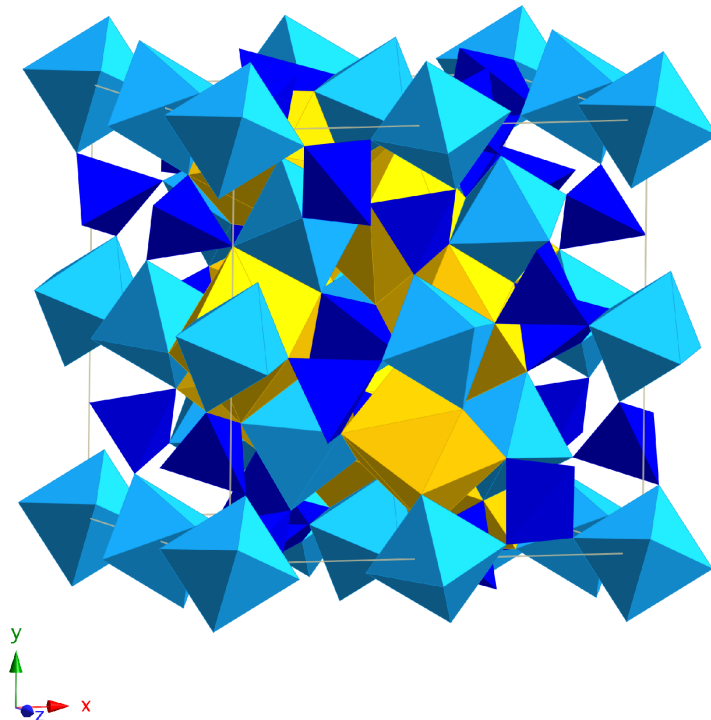


FIG. 2.6 – Maille du pyrope. Les tétraèdres de silicium et les octaèdres d'aluminium sont respectivement représentés par les polyèdres bleus foncés et bleus clairs. Les dodécaèdres du magnésium sont représentés en jaune

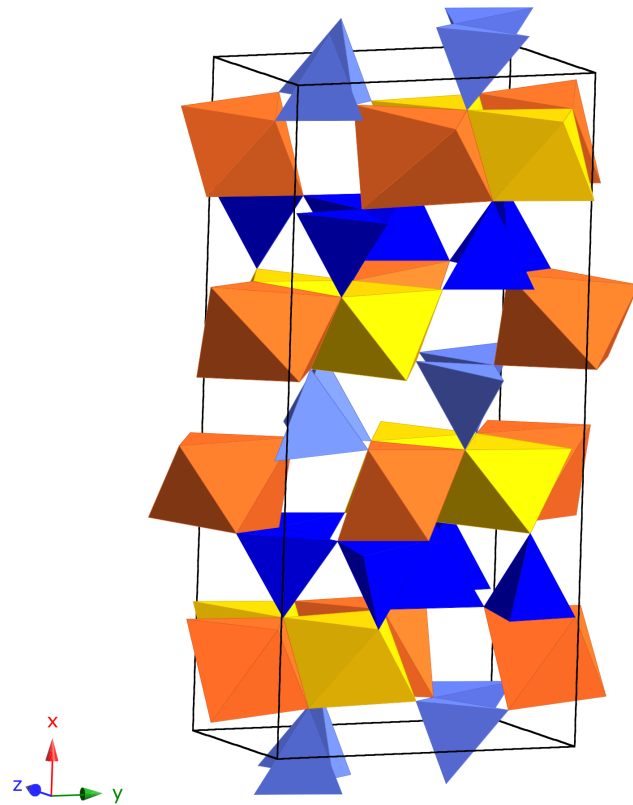
2.2.5 Structures contenant du magnésium dans deux sites cristallographiques non équivalents

Les figures 2.7(a) et 2.7(b) présentent respectivement les mailles de l'enstatite et de la forstérite. L'enstatite de formule $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ est un pyroxène dont la structure est formée de deux couches différentes, décalée l'une de l'autre d'une distance de $\frac{b}{2}$, où b représente la norme du vecteur de la maille unitaire dans la direction $\overrightarrow{Oy}$. Une des deux couches ne contient que des tétraèdres SiO_4 . L'autre couche est formée de chaînes d'octaèdres MgO_6 peu distordus nommés M1. Sur ces chaînes viennent se connecter d'autres sites octaédriques MgO_6 fortement distordus nommés M2. Les sites octaédriques M1 sont connectés par arête à deux autres sites M1 et à deux sites M2. Ils sont également connectés par sommet à six tétraèdres SiO_4 . Les sites M2 sont connectés par deux arêtes d'une même face à deux sites M1 mais ne sont pas connectés à

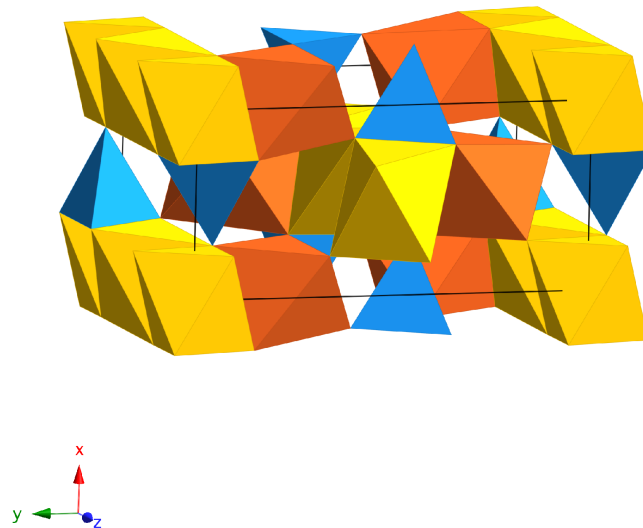
d'autres sites M2. Ils sont également connectés par sommet à six sites SiO_4 . Il faut souligner que l'environnement du site M2 est beaucoup moins compact que celui du site M1.

La structure de la forstérite, pôle pur de la solution solide $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_3$ appartenant au groupe olivine de la famille des orthosilicates, est formée de chaînes d'octaèdres MgO_6 distordus nommés M1, sur lesquelles viennent se connecter d'autres octaèdres MgO_6 distordus nommés M2 et des tétraèdres SiO_4 . Le site M1 du magnésium est connecté par arête à deux autres sites M1, un site M2 et un site tétraédrique. Il est également connecté par sommet à un site M2 et un site tétraédrique. Le site M2 pour sa part est connecté par arête à un site M1. Il est également connecté par sommet à deux sites M1, deux autres sites M2 et deux sites tétraédriques.

La figure 2.8 représente la maille de la farringtonite. Dans ce minéral, le magnésium est en coordinence 5 dans un site pentaédrique distordu et en coordinence 6 dans un site octaédrique fortement distordu. La structure de la farringtonite est constituée de deux couches différentes formées pour l'une de tétraèdres PO_4 et pour l'autre des sites MgO_5 et MgO_6 . Le site du magnésium en coordinence 5 est une bipyramide trigonale connectée par arête et par sommet à deux sites octaédriques MgO_6 et deux sites tétraédriques PO_4 . Ce site n'est pas connecté à d'autres sites pentaédriques. Le site octaédrique est pour sa part connecté par sommet à quatre sites pentaédriques et deux sites tétraédriques et aucune connexion entre deux sites MgO_6 n'est observée dans cette structure.



(a) Maille de l'enstatite



(b) Maille de la forstérite

FIG. 2.7 – Mailles de l'enstatite (a) et de la forstérite (b) où le magnésium est en coordinence 6 dans deux sites cristallographiques M1 et M2 non équivalents. Les polyèdres bleus foncés et bleus clairs représentent les deux tétraèdres du silicium cristallographiquement non équivalents. Les polyèdres jaunes et oranges représentent les sites M1 et M2 du magnésium

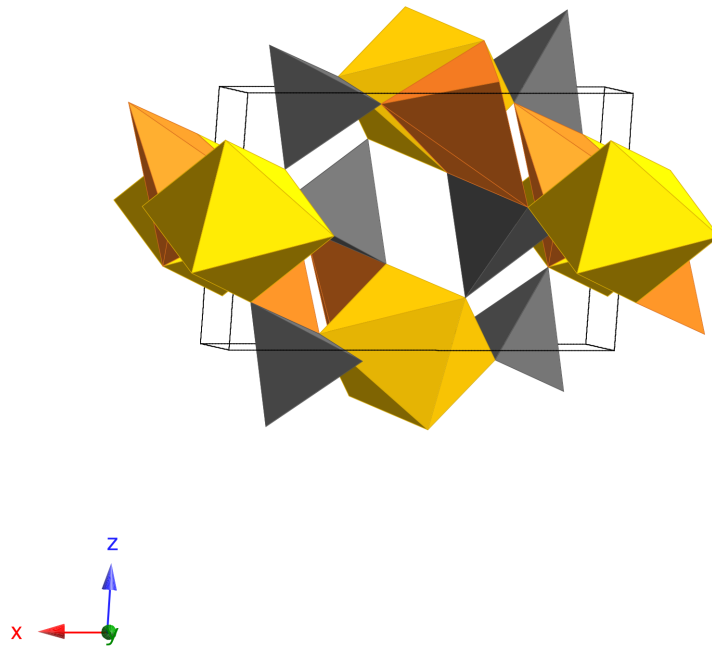


FIG. 2.8 – Maille de la farringtonite où le magnésium se trouve en coordinence 5 et 6 dans deux sites cristallographiques non équivalents. Les polyèdres noirs représentent les tétraèdres de phosphore. Les polyèdres jaunes et oranges représentent respectivement les polyèdres des atomes de magnésium en coordinence 6 et 5

Deuxième partie

Spectroscopie d'absorption des rayons X

Introduction

Nous devons à de Broglie en 1920 les premières expériences d'absorption des rayons X pour l'étude de la structure de la matière [26]. Depuis ce jour, l'intérêt pour cette technique n'a cessé d'augmenter, du fait notamment du perfectionnement des méthodes d'enregistrement et d'analyse des spectres. Les spectres d'absorption des rayons X comprennent deux régions apportant chacune des informations sur l'environnement autour de l'élément absorbeur. La région du XANES¹, qui correspond à la région comprise jusqu'à 50 eV après le seuil, renseigne sur la structure "cristallographique" et électronique à courte et moyenne distance (environ 8 Å) autour de l'atome absorbeur. La seconde région, l'EXAFS², se situe au delà du XANES, et renseigne sur l'ordre à courte distance autour de l'atome absorbeur et permet par exemple d'obtenir les distances interatomiques avec une précision de l'ordre de 0,02 Å pour les premiers voisins. L'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES+EXAFS) est particulièrement adaptée à l'étude de l'environnement structural autour d'un atome dans n'importe quel type d'échantillon, puisqu'elle est chimiquement sélective et non destructive.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'environnement du magnésium par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du magnésium. L'étude des éléments légers par spectroscopie d'absorption des rayons X est relativement récente. Par exemple, le premier spectre d'absorption X au seuil K de l'aluminium dans des alumino-silicates a été enregistré en 1983 par G. E. Brown Jr. et son équipe [27]. Dans ce domaine d'énergie, les seuils des différents éléments chimiques sont proches ce qui limite généralement l'enregistrement de spectres EXAFS au delà de quelques centaines d'électrons volt. Au contraire, il n'y a aucun problème

¹X-ray Absorption Near Edge Structure

²Extended X-ray Absorption Fine Structure

pour enregistrer des spectres XANES. Un spectre XANES permet d'obtenir à la fois les informations à courte et moyenne distances pour un atome absorbeur donné. Cependant, l'analyse des spectres XANES, afin d'en tirer le maximum d'informations, est difficile en raison des processus physiques complexes lui donnant naissance. Dans un premier temps, une approche basée sur la comparaison de spectres XANES avec des spectres XANES de composés de référence a été utilisée pour avoir des informations sur les structures recherchées. Mais cette approche a ses limites et ne permet pas, par exemple, d'obtenir des informations précises sur la nature de l'environnement des atomes dans les matériaux désordonnés tels que les verres. Pour résoudre ces problèmes d'interprétation, une méthode d'analyse plus sophistiquée a été mise en œuvre. Cette approche repose sur le calcul des spectres XANES dans le but de comprendre les interactions structurales mises en jeu dans la formation d'un spectre XANES.

Dans cette partie, nous présenterons, dans un premier chapitre, le protocole expérimental utilisé pour enregistrer et traiter les spectres XANES. Ce chapitre est suivi d'un second présentant le code de calcul employé pour calculer les spectres XANES. Avant de s'intéresser aux matériaux amorphes, il est nécessaire de mettre en relation les modifications des spectres XANES avec des structures cristallines de référence. Le troisième chapitre de cette partie sera donc consacré à l'étude des références cristallines par une approche expérimentale et théorique avec l'utilisation de calculs *ab initio* de spectres XANES. Enfin, les chapitres suivants porteront sur l'étude des matériaux vitreux avec dans un premier temps les verres de composition simplifiée puis dans un second temps, les verres de composition complexe.

Chapitre 3

Enregistrement, traitement et calculs des spectres XANES

3.1 Enregistrement des spectres XANES au seuil K du magnésium

Les spectres d'absorption des rayons X au seuil K du magnésium ont été enregistrés sur la ligne de lumière LUCIA [28], Lorsqu'elle était localisée en Suisse sur le synchrotron Swiss Light Source (SLS). Cette machine opère avec une énergie d'injection des électrons de 2,4 GeV et un courant de 350 mA. La ligne LUCIA permet de travailler dans la gamme d'énergie des rayons X dits "tendres", entre 0,8 et 8 keV. La figure 3.1 montre une représentation schématique de la fin de la ligne. Cette figure présente le monochromateur, dont les détails seront donnés dans la suite de cette partie, le système de miroir "Kirkpatrick-Baez" (KB) permettant de focaliser le faisceau afin de lui donner les dimensions finales au niveau de l'échantillon de $4 \times 5 \mu\text{m}^2$ pour une étude en μ -XANES. La position de l'échantillon est également schématisée sur la figure 3.1. L'échantillon est placé sur une platine mobile utilisée afin de le positionner exactement sur la trajectoire du faisceau. Cette platine de translation permet également de réaliser des cartographies de l'échantillon afin de visualiser les zones d'intérêts dans le cas de matériaux hétérogènes. Différents détecteurs sont disponibles pour l'enregistrement des spectres XANES : (i) en Fluorescence Yield (FY) avec un détecteur SDD (silicon drift diode), (ii) en

rendement de courant, appelé couramment Total Electron Yield (TEY) et (iii) en transmission avec l'utilisation d'une diode. Dans le cas de nos échantillons, seul le mode FY a pu être utilisé. En effet, nos échantillons étant principalement des verres, donc non conducteurs, la détection par TEY était difficile. De même, l'enregistrement par transmission est rendu impossible par l'énergie du seuil K du magnésium. L'épaisseur de l'échantillon nécessaire pour enregistrer un spectre d'absorption des rayons X est en effet de l'ordre du micron pour le seuil K du silicium.

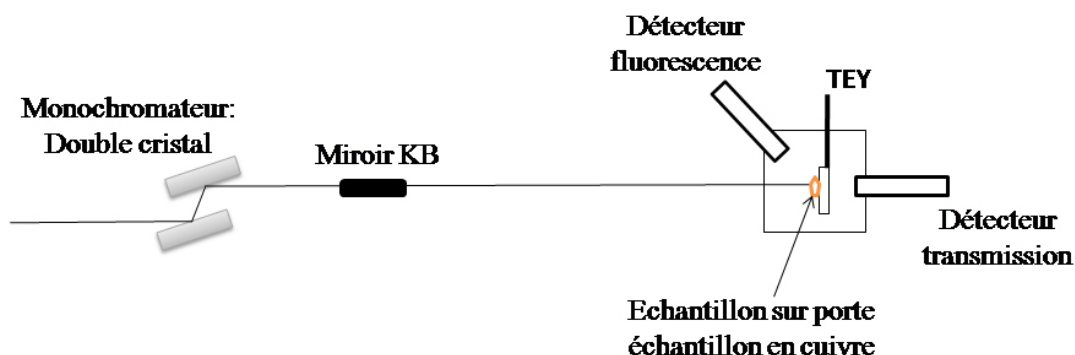


FIG. 3.1 – Représentation schématique de la ligne de lumière LUCIA

Dans le cas de l'enregistrement des spectres XANES au seuil K du magnésium, deux monochromateurs ont été utilisés pour obtenir la gamme d'énergie adaptée. Le premier monochromateur est formé de deux cristaux de béryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) taillés suivant le plan réticulaire $(10\bar{1}0)$. Ce monochromateur permet de travailler dans la gamme d'énergie comprise entre 0,8 et 1,55 keV. La présence d'aluminium dans la composition du béryl ne permet d'enregistrer des spectres d'absorption des rayons X que jusqu'à la valeur de 1550 eV du fait de la position du seuil K de l'aluminium à 1560 eV. Cela signifie que les spectres au seuil K du magnésium ne peuvent être enregistrés que pour 250 eV après le seuil à environ 1300 eV. Le second monochromateur, est constitué d'un cristal de KTiOPO_4 (KTP) taillé dans le plan (011) supprime cet inconvénient en permettant l'enregistrement des spectres d'absorption de rayons X depuis le seuil K du magnésium jusqu'au seuil K du silicium à environ 1850 eV. En effet, dans le cas des verres silicatés, cette limite est naturellement atteinte à cause de la présence de silicium dans la composition.

Les spectres XANES ont été enregistrés avec un pas de 0,5 eV dans la région avant le seuil entre 1280 et 1300 eV. Ensuite, des pas de 0,1 et 0,2 eV ont été utilisés respectivement dans la région du seuil entre 1300 et 1315 eV puis dans la région entre 1315 et 1400 eV. Enfin, un pas de 1 eV a été utilisé entre 1400 et 1550 eV car seule la forme générale du spectre était nécessaire pour le normaliser. Pour chacune de ces quatre régions, le temps de comptage a été de 1 seconde par point. Pour chaque échantillon, trois spectres XANES successifs ont été enregistrés. Chaque spectre a été corrigé du temps mort du détecteur et le rapport $\frac{I}{I_0}$ a été calculé pour obtenir les spectres d'absorption des rayons X. Afin de maximiser le rapport signal sur bruit, les trois spectres XANES ainsi obtenus ont été moyennés entre eux.

3.2 Traitement des spectres d'absorption des rayons X

Calibration des spectres en énergie

Afin de pouvoir comparer entre eux les différents spectres d'absorption des rayons X enregistrés au seuil K du magnésium, nous avons dû vérifier que les spectres étaient calibrés en énergie. Pour cela, nous avons utilisé comme référence la valeur du premier point d'inflexion du spectre XANES du périclase MgO qui se trouve à 1306,6 eV. Cette vérification est nécessaire car lors de l'utilisation de deux monochromateurs différents un décalage en énergie peut apparaître. Ce phénomène doit être impérativement corrigé étant données que les variations d'énergie liées aux modifications structurales sont généralement très faibles. Un problème de calibration peut donc entraîner des erreurs d'interprétations importantes. De plus, certains spectres XANES ont été enregistrés à des dates différentes ce qui peut également induire des variations dans la valeur de l'énergie du seuil.

Correction de l'auto-absorption

Une autre précaution que nous avons dû prendre avec les spectres XANES au seuil K du magnésium est le contrôle de l'effet de l'auto-absorption. L'auto-absorption est un phénomène mis en évidence depuis longtemps [29] et rencontré dans les conditions d'enregistrement des spectres d'absorption des rayons X en mode FY aussi bien pour les spectres XANES [30] que pour l'EXAFS [31,32]. Ce phénomène caractérise la réabsorption, par d'autres atomes de

même nature que l'atome excité, du faisceau réémis par la désexcitation de l'atome excité. Il a été montré que ce phénomène dépend de la concentration en élément étudié [33]. Plusieurs études ont également montré que ce phénomène était fortement dépendant de la géométrie de la ligne [34,33].

Lors de l'enregistrement des spectres XANES au seuil K du magnésium, le faisceau incident a été placé perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Le détecteur est, quant à lui, placé à 73° par rapport au faisceau incident. La figure 3.2 représente la position du rayon incident, du détecteur et de l'échantillon durant l'enregistrement d'un spectre XANES.

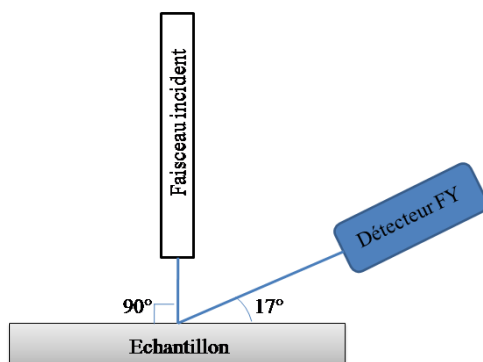


FIG. 3.2 – Représentation schématique de la géométrie faisceau incident – échantillon – détecteur sur la ligne LUCIA utilisée pour minimiser l'effet de l'auto-absorption

Malgré cette précaution, certains spectres XANES, pour des composés riches en magnésium, ont dû être corrigés de l'auto-absorption. Cette correction a été effectuée grâce au logiciel FLUO développé par D. Haskel [35]. La figure 3.3 montre l'effet de la correction de l'auto-absorption pour le diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) et l'enstatite (MgSiO_3). Cette figure met en évidence un phénomène d'auto-absorption différent suivant l'échantillon étudié. Dans le cas du diopside, qui est peu concentré en magnésium, l'auto-absorption peut être considérée comme inexistante. Au contraire, pour l'enstatite, qui est riche en magnésium, la correction de l'auto-absorption est nécessaire. Dans la suite de ce document, seuls les spectres pour lesquels le phénomène d'auto-absorption était important ont été corrigés par la méthode précédemment décrite.

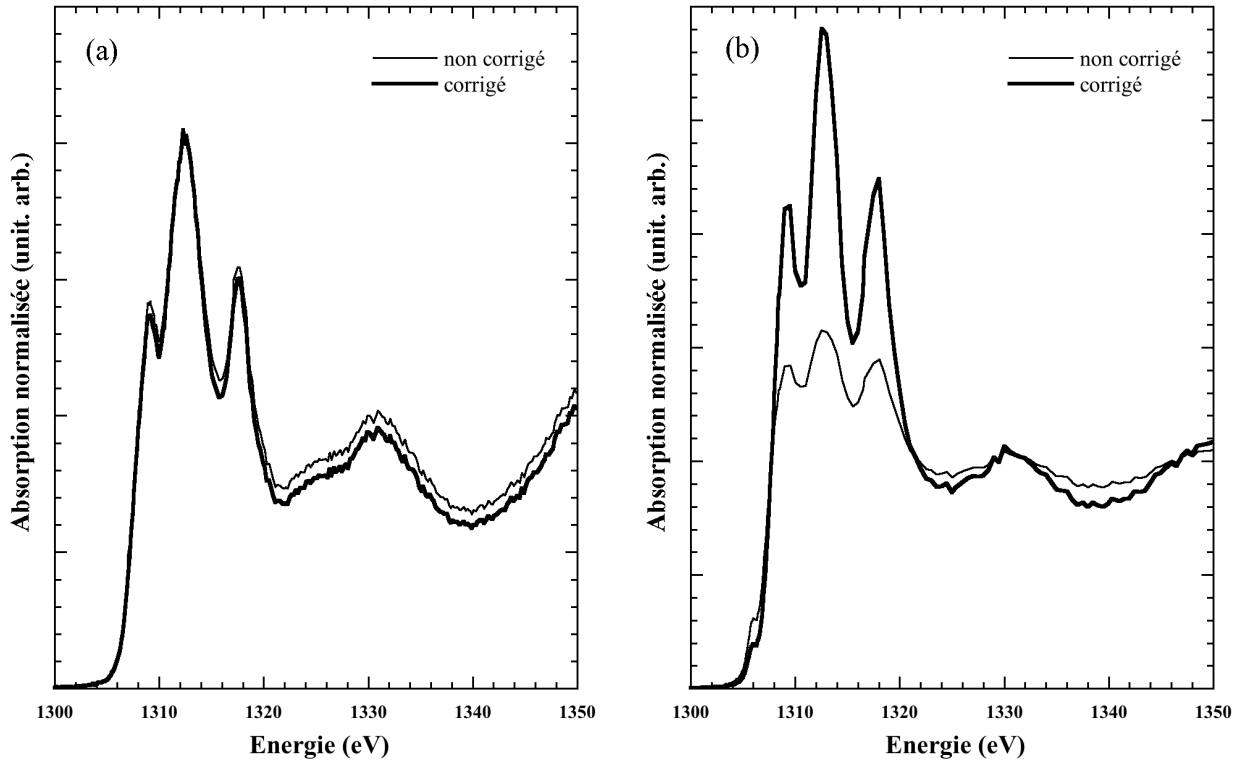
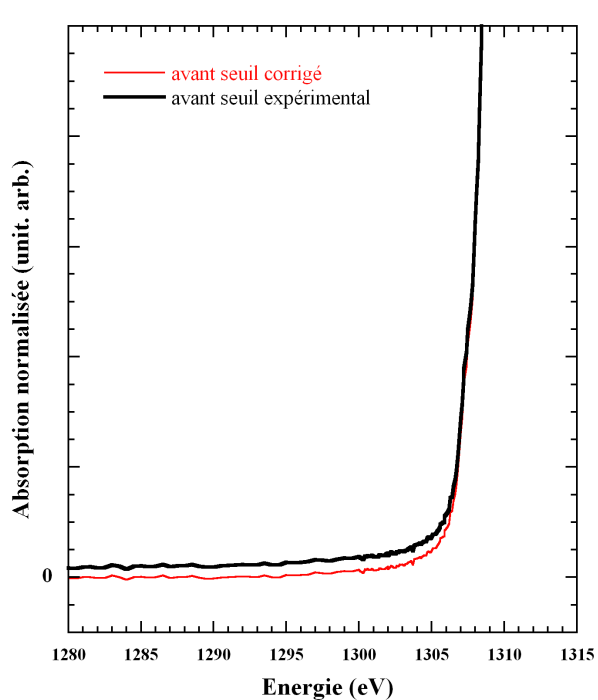


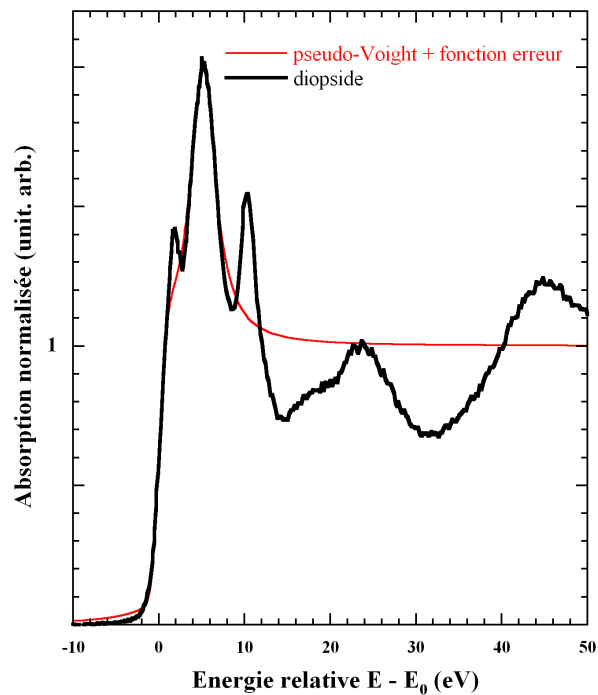
FIG. 3.3 – Spectres XANES au seuil K du magnésium corrigés et non corrigés de l'auto-absorption pour le diopside (a) et l'enstatite(b)

Normalisation des spectres XANES

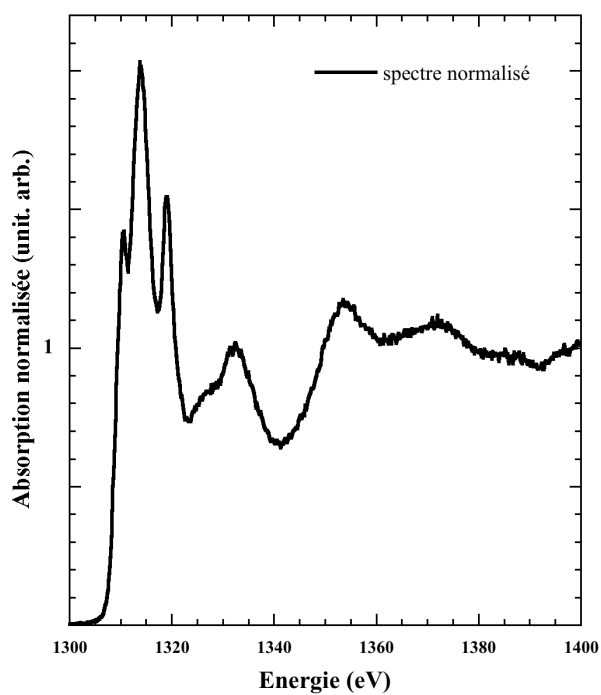
Les spectres XANES au seuil K du magnésium ont été normalisés en utilisant le logiciel XAFS 3.0 développé par M. Winterer [36]. Cette normalisation est réalisée en suivant plusieurs étapes afin que le spectre obtenu présente une région, après le seuil, horizontale et oscillante autour de la valeur 1. Les différentes étapes sont présentées sur la figure 3.4. Pour obtenir un avant seuil horizontal et à zéro, celui-ci est ajusté par un polynôme qui lui est soustrait (Fig. 3.4(a)). Une fois cette étape réalisée, le spectre est ajusté par une fonction erreur combinée à une fonction pseudo-Voight (Fig. 3.4(b)). La fonction erreur est utilisée pour simuler le saut d'absorption entre la région avant le seuil et la région après le seuil. La fonction pseudo-Voight, quant à elle, est utilisée pour simuler la raie blanche du seuil. La figure 3.4(c) présente le spectre XANES au seuil K du magnésium normalisé.



(a) Ajustement de la région avant le seuil



(b) Ajustement du saut au seuil



(c) Spectre XANES normalisé

FIG. 3.4 – Etapes successives de la normalisation d'un spectre XANES avec le logiciel XAS

3.3 Calcul des spectres XANES

Il existe de nombreux codes permettant de calculer les spectres XANES. Le code que nous avons utilisé repose sur une méthode en ondes planes implémentée dans PARATEC (*PARAllel Total Energy Code*) [37]. Ce code de calcul, développé à IMPMC, a montré son efficacité dans le calcul de spectres XANES pour différents seuils dans les cristaux [38, 39, 40, 41]. Cependant, il demande des ressources informatiques importantes nécessitant l'utilisation de supers calculateurs. Nous avons comparé les résultats obtenus avec PARATEC avec ceux obtenus avec le code FEFF 8 [42] particulièrement répandu dans la communauté scientifique de l'absorption des rayons X. Le code FEFF 8 repose sur le principe de la diffusion multiple et demande bien moins de ressources informatiques. Il est par exemple possible de réaliser un calcul avec un ordinateur personnel récent. La comparaison des deux codes a fait l'objet d'un acte de congrès à l'occasion de la conférence internationale XAFS-13 qui a eu lieu à l'université de Stanford (USA) en juillet 2006 [43]. Dans cet acte de congrès, nous avons présenté les résultats obtenus pour des calculs effectués sur le spinelle, la grandidiérite et le diopside. La figure 3.5 présente la comparaison entre les calculs réalisés avec le code PARATEC (gauche) et le code FEFF 8 (droite). Les calculs pour le pyrope ont été effectués depuis la rédaction de cet acte de congrès. Nous observons pour les quatre spectres un très bon accord avec l'expérience pour les calculs réalisés avec PARATEC. Pour FEFF 8, les calculs réalisés avec ce code sont en bon accord pour le spinelle et le diopside mais ne nous permettent pas de reproduire le spectre de la grandidiérite et le décalage du seuil pour le pyrope. Au vu de ces résultats, seul le code de calcul PARATEC a été utilisé dans la suite de ce travail.

3.3.1 Le code de calcul PARATEC : la méthode d'ondes planes

Le code retenu suite aux résultats de [43] est le code basé sur la méthode en ondes planes implémentée dans PARATEC par l'équipe de l'IMPMC et décrite en détail dans l'article de M. Taillefumier [41]. Nous ne présenterons dans ce document qu'une présentation restreinte du code de calcul car ce travail a déjà été réalisé de façon approfondie dans la thèse de E. Gaudry [44].

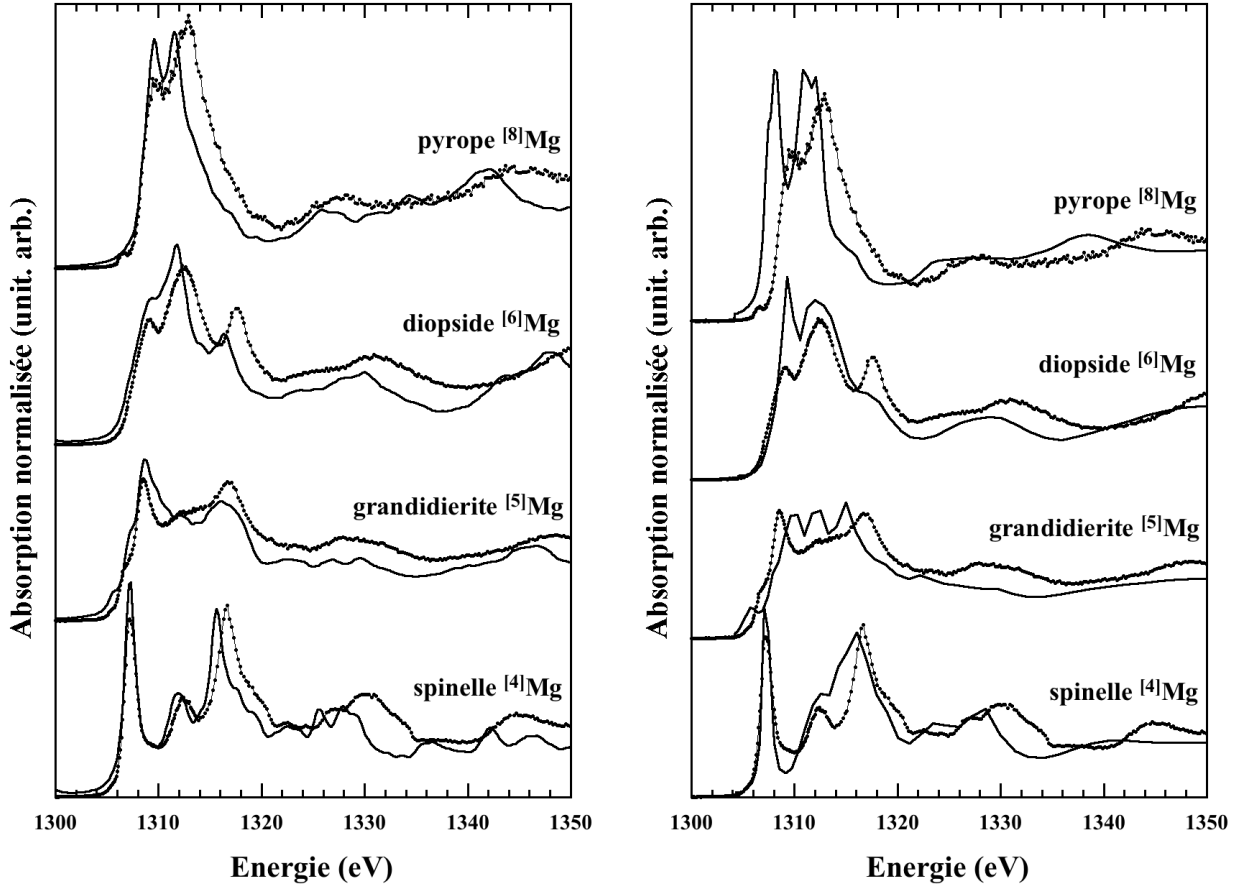


FIG. 3.5 – Comparaison des calculs de spectres XANES réalisés avec PARATEC (gauche) et FEFF 8 (droite). Les traits en pointillés et les traits pleins représentent respectivement les spectres XANES expérimentaux et calculés

Principe d'un calcul de spectre XANES

Le calcul d'un spectre XANES consiste à déterminer la section efficace d'absorption des rayons X pour chaque énergie. Dans l'approche monoélectronique, cette section efficace d'absorption des rayons X peut s'exprimer par la règle d'or de Fermi telle que :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_f |\langle\psi_f|\mathfrak{S}|\psi_i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (3.1)$$

Dans cette équation, $\hbar\omega$ représente l'énergie des photons incidents, α ($\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \approx \frac{1}{137}$ en unités internationales.) est la constante de structure fine, $\mathfrak{S}$ représente un opérateur de transition couplant l'état initial $|\psi_i\rangle$ d'énergie initiale E_i et l'état final $|\psi_f\rangle$ d'énergie finale E_f .

Enfin, le terme $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ caractérise la conservation de l'énergie. Dans le cas d'un calcul de spectres XANES au seuil K du magnésium, seules les transitions dipolaires (c'est à dire de type $1s \rightarrow p$) sont prises en compte. Cela signifie que l'expression de l'opérateur s'écrit $\mathfrak{S} = \epsilon \cdot \vec{r}$ où ϵ est la direction du vecteur polarisation. Pour le calcul d'un spectre XANES au seuil K , la difficulté du calcul de la section efficace d'absorption des rayons X réside dans la détermination des états finals $|\psi_f\rangle$. Les calculs de spectres XANES que nous avons effectués utilisent une base d'ondes planes et des pseudopotentiels. Cela signifie que nous ne déterminons pas réellement les états $|\psi_f\rangle$ mais les états pseudisés $|\psi_f^*\rangle$. Il est donc nécessaire d'introduire ce que représente un pseudopotentiel.

Les pseudopotentiels

L'idée d'utiliser des pseudopotentiels vient du fait que le comportement des fonctions d'onde des électrons de cœur est bien différent de celui des électrons de valence. En effet, les fonctions d'onde des électrons de cœur ont des variations très rapides alors que les fonctions d'onde des électrons de valence sont plutôt monotones. La bonne description de toutes les fonctions d'onde par un potentiel nécessite donc un grand nombre d'ondes planes. De plus, les électrons de cœur, proches du noyau, sont peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome. La réalisation d'un pseudopotentiel consiste à geler les électrons de cœur au noyau et à ne considérer que les électrons de valence. Il en résulte alors un ion formé du noyau et des électrons de cœur en interaction avec les électrons de valence. La figure 3.6 représente le pseudopotentiel du bore comparé au potentiel dit *all electron*. Le potentiel *all electron* ne fait pas la séparation entre les électrons de cœur et les électrons de valence.

Pour être considéré comme correct, le pseudopotentiel doit répondre à plusieurs exigences. Tout d'abord, pour les électrons de valence, les valeurs propres de l'hamiltonien construit à partir du pseudopotentiel doivent être les mêmes que celles de l'hamiltonien déterminées à partir du potentiel *all electron*. Ensuite, les fonctions d'onde du pseudopotentiel doivent coïncider avec les fonctions d'onde *all electron* au delà de la valeur du rayon de coupure r_c . Enfin, le pseudopotentiel ne doit pas avoir de nœuds dans la région de cœur ($r < r_c$).

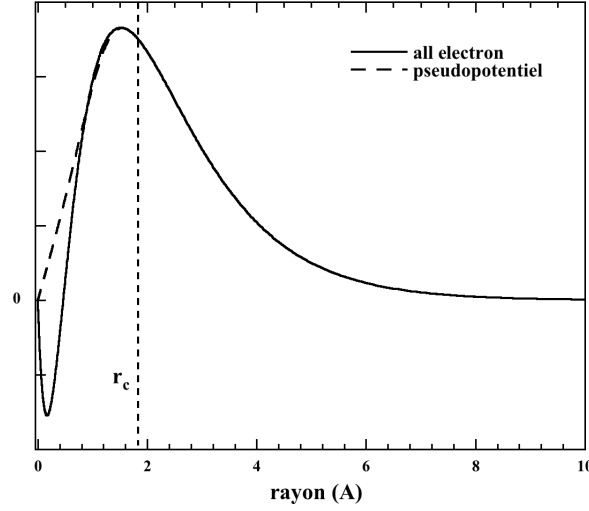


FIG. 3.6 – Comparaison entre le potentiel *all electron* et le pseudopotentiel du bore. La ligne verticale représente le rayon de coupure r_c défini lors de la fabrication du pseudopotentiel. On peut remarquer que le pseudopotentiel coïncide avec le potentiel *all electron* au delà de r_c

Dans le cas de l'atome absorbeur, son pseudopotentiel est construit en ne considérant qu'un électron dans la couche $1s$ (cas d'un seuil K). L'utilisation de ce type de pseudopotentiel permet de rendre compte de la configuration électronique de l'atome absorbeur en simulant la diminution de l'énergie des couches électroniques supérieures à la couche $1s$. Tous les détails concernant l'adaptabilité des pseudopotentiels aux calculs de la section efficace d'absorption sont abordés dans la thèse d'E. Gaudry [44] et ne seront donc pas repris ici.

3.3.2 Réalisation d'un calcul de spectre XANES

La réalisation d'un calcul de spectre XANES au seuil K avec PARATEC se fait en deux étapes successives. La première étape du calcul consiste à déterminer la densité de charge en considérant un atome absorbeur avec un trou dans la couche $1s$. Cette première étape est réalisée en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn et Sham [45]. Pour nos calculs, la densité de charge a été calculée dans l'approche basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functionnel Theory*) dans l'approximation de la densité locale (LDA pour *Local Density Approximation*) en utilisant le formalisme de Ceperley

et Alder [46]. Les pseudopotentiels utilisés par PARATEC sont de type Troullier-Martins [47] à norme conservative. Le code de calcul a besoin d'un fichier pseudopotentiel pour chaque type d'atome dans la structure. Deux paramètres sont nécessaires à cette première étape. Le premier est la valeur de l'énergie de coupure du développement des fonctions d'onde en ondes planes. Le second paramètre ajustable est le nombre de points k que l'on souhaite utiliser pour effectuer le maillage de la première zone de Brillouin du réseau réciproque.

La deuxième étape est le calcul de la section efficace d'absorption. Pour cette étape, le code a donc besoin des deux fichiers précédemment calculés : le fichier fournissant les densités de charge et le fichier donnant l'énergie du niveau de Fermi. La méthode implémentée dans le code PARATEC est également expliquée précisément dans la thèse d'E. Gaudry [44] et n'est donc pas redonnée dans ce document. Cette étape comprend deux paramètres. Le premier est le nombre de vecteur de la base de Lanczos. Ce paramètre est déterminé automatiquement par le calcul en fonction de la valeur du paramètre d'élargissement γ choisi. Dans le cas de nos calculs au seuil K du magnésium, cette valeur est égale à 0,5 eV. Le second paramètre est, comme dans l'étape précédente, le nombre de points k . Généralement, le nombre de points k nécessaires pour réaliser cette seconde étape est plus grand que pour l'étape précédente.

3.3.3 Critère de convergence d'un calcul de spectre XANES

Le critère de convergence du calcul d'un spectre XANES est atteint quand la variation de l'un des paramètres n'entraîne plus de modification du spectre XANES. Les paramètres sont au nombre de quatre : la taille de la cellule de calcul, la valeur de l'énergie de coupure de la base d'ondes planes, le nombre de points k utilisés pour le calcul de la densité de charge et le nombre de points k utilisés pour le calcul de la section efficace d'absorption. La vérification de la convergence de ces paramètres doit être faite dans l'ordre cité ci-dessus si l'on veut que le calcul ne comporte pas d'erreurs de non convergence.

La taille de la cellule

Nous savons que les informations contenues dans un spectre XANES renseignent sur l'environnement structural jusqu'à environ 8 Å autour de l'atome absorbeur. Dans le cas du calcul

d'un spectre XANES en utilisant le code PARATEC, des conditions aux limites périodiques sont utilisées pour reconstruire l'ensemble du matériau. En plaçant un atome excité dans la cellule, nous répétons donc cet atome dans les trois dimensions de l'espace. La figure 3.7 représente deux cellules à deux dimensions contenant chacune un atome excité. Le problème rencontré dans ce cas de figure est que la distance entre deux atomes excités peut être trop courte. Dès lors, la relaxation de la densité de charge est perturbée et son calcul en est faussé ou même impossible car la convergence en énergie n'est jamais atteinte avant la fin du temps alloué au calcul.

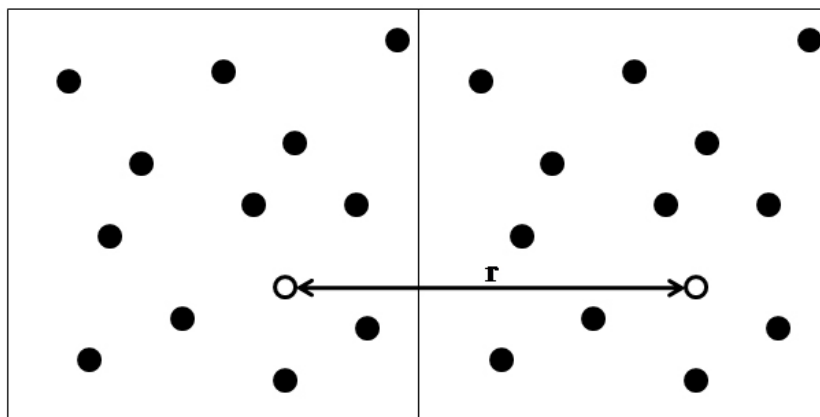


FIG. 3.7 – Représentation du problème pouvant être rencontré pour la périodicité des petites cellules de simulation. r représente la distance séparant deux atomes excités appartenant à deux boîtes voisines

L'utilisation d'une supercellule permet de s'affranchir de ce problème. La figure 3.8 représente une supercellule 2×2 à deux dimensions. Le principe d'une supercellule 2×2 est de considérer quatre cellules de départ et de les regrouper pour former une nouvelle cellule contenant donc, dans le cas de notre exemple, quatre fois plus d'atomes qu'une simple cellule. Il suffit alors de placer un atome excité par supercellule pour ainsi augmenter la distance séparant deux atomes excités. Cependant l'utilisation d'une supercellule doit être faite avec précaution car en augmentant le nombre d'atomes dans la cellule, on augmente également le temps de calcul nécessaire pour obtenir le spectre XANES.

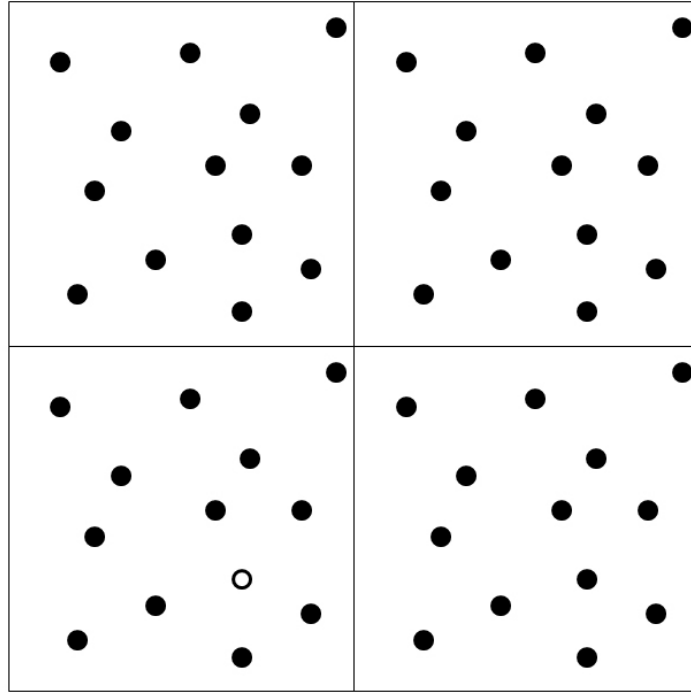


FIG. 3.8 – Supercellule formée par quatres cellules unitaires. Cette supercellule ne contient qu'un seul atome excité représenté par un cercle vide. Les autres atomes de la structure sont représentés par des cercles pleins

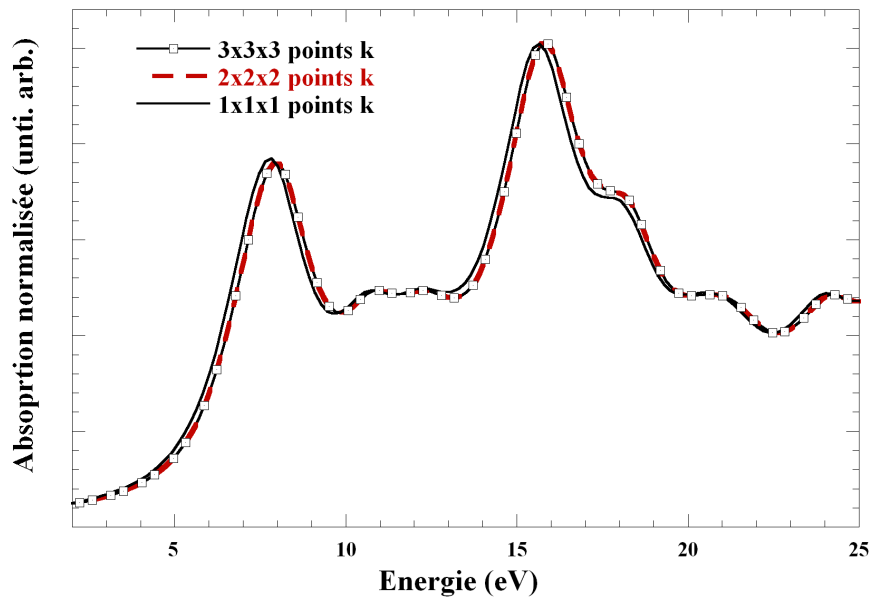
La valeur de l'énergie de coupure

La valeur de l'énergie de coupure représente le nombre d'ondes planes utilisées pour déterminer la densité de charge de la structure dont nous voulons calculer la section efficace d'absorption. Après avoir effectué plusieurs calculs successifs en faisant varier la valeur le l'énergie de coupure, le calcul peut être considéré comme étant convergé si le spectre calculé n'est plus modifié par l'augmentation de la valeur de l'énergie de coupure. Dans le cas de nos calculs pour le seuil K du magnésium, cette valeur est de 60 Ry au minimum.

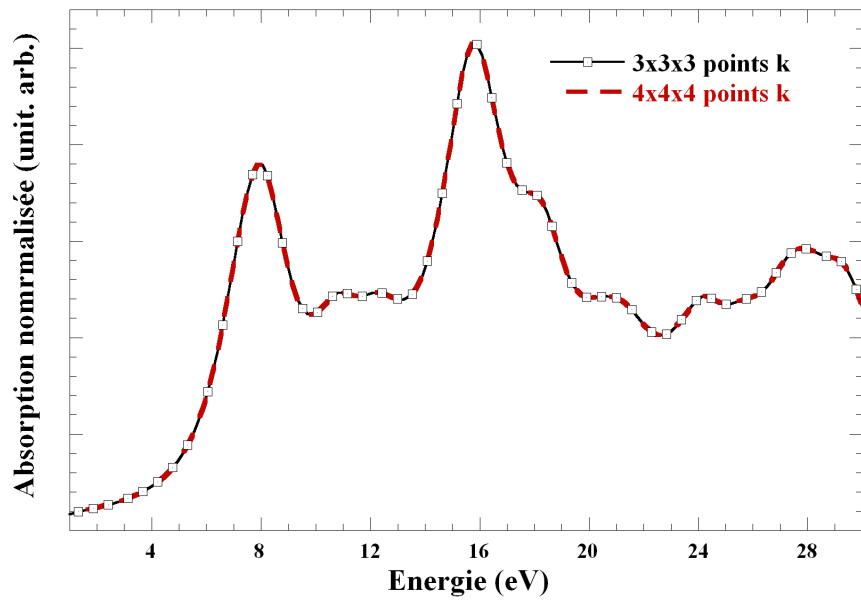
Le nombre de points k

Comme dans le cas de l'énergie de coupure, la valeur du nombre de points k est déterminée de telle manière que son augmentation ne modifie plus le spectre XANES calculé. Ce critère est nécessaire pour le nombre de points k du calcul de la densité de charge et de la section efficace d'absorption. La figure 3.9 présente des calculs de spectres XANES du spinelle réalisés pour différents nombres de points k . La figure 3.9(a) présente la convergence en point k pour le calcul de la densité de charge alors que la figure 3.9(b) présente la convergence en point k pour le calcul de la section efficace d'absorption. Tous les calculs présentés ont été réalisés avec la même énergie de coupure égale à 60 Ry. Nous trouvons qu'un nombre de 8 points k est nécessaire pour atteindre la convergence lors du calcul de la densité de charge alors qu'un nombre de 27 points k doit être utilisé pour le calcul de la section efficace d'absorption.

Il faut souligner que le calcul de la section efficace d'absorption nécessite un plus grand nombre de points k car il utilise les états du continuum, qui varient beaucoup, alors que le calcul de la densité de charge utilise les états liés plus stables. Cette notion est présentée dans la thèse de D. Cabaret par la détermination de la structure des bandes électroniques [48].



(a) Convergence du calcul en fonction du nombre de points k utilisés lors du calcul de la densité de charge



(b) Convergence du calcul en fonction du nombre de points k utilisés lors du calcul de la section efficace d'absorption

FIG. 3.9 – Convergence du calcul d'un spectre XANES en fonction du nombre de points k lors du calcul de la densité de charge (a) et lors de la section efficace d'absorption (b)

Chapitre 4

Les références cristallines

Dix références cristallines naturelles et synthétiques ont été choisies afin d'étudier l'influence de l'environnement du magnésium sur la forme du spectre XANES. Dans ces minéraux, le magnésium occupe un ou deux sites cristallographiques non équivalents avec une coordinence 4 ($^{[4]}\text{Mg}$), 5 ($^{[5]}\text{Mg}$), 6 ($^{[6]}\text{Mg}$) ou 8 ($^{[8]}\text{Mg}$).

4.1 Spectres XANES expérimentaux

La figure 4.1 présente les spectres XANES, au seuil K du magnésium, des références cristallines choisies. Bien que tous les spectres XANES soient différents, la plupart possèdent trois pics principaux nommés A, B, C dans la région située entre 1305 et 1320 eV, suivis d'un large pic nommé D situé entre 1323 et 1331 eV. Les seuls spectres XANES ne répondant pas à ces critères sont ceux de l'olivine et de la cordiérite qui ne possèdent pas de pic C. En revanche, ces deux spectres XANES présentent un pic A'' situé entre le pic A et le pic B. Nous remarquons également que les spectres XANES de la grandidiérite, de la farringtonite, de l'enstatite, du talc et du pyrope présentent un pré-pic, nommé P. Le spectre de la grandidiérite présente également un épaulement, nommé A', entre le pré-pic P et le pic A. Un pic D' est observable sur les spectres du spinelle, du diopside et de l'olivine à respectivement 3,4, 5,8 et 6,6 eV avant le pic D présent pour tous les spectres XANES. Enfin, un pic D'' est présent sur le spectre XANES de la cordiérite à 9,9 eV après le pic D. Les positions de chaque pic pour les spectres XANES des différentes références cristallines sont présentées dans le tableau 4.1.

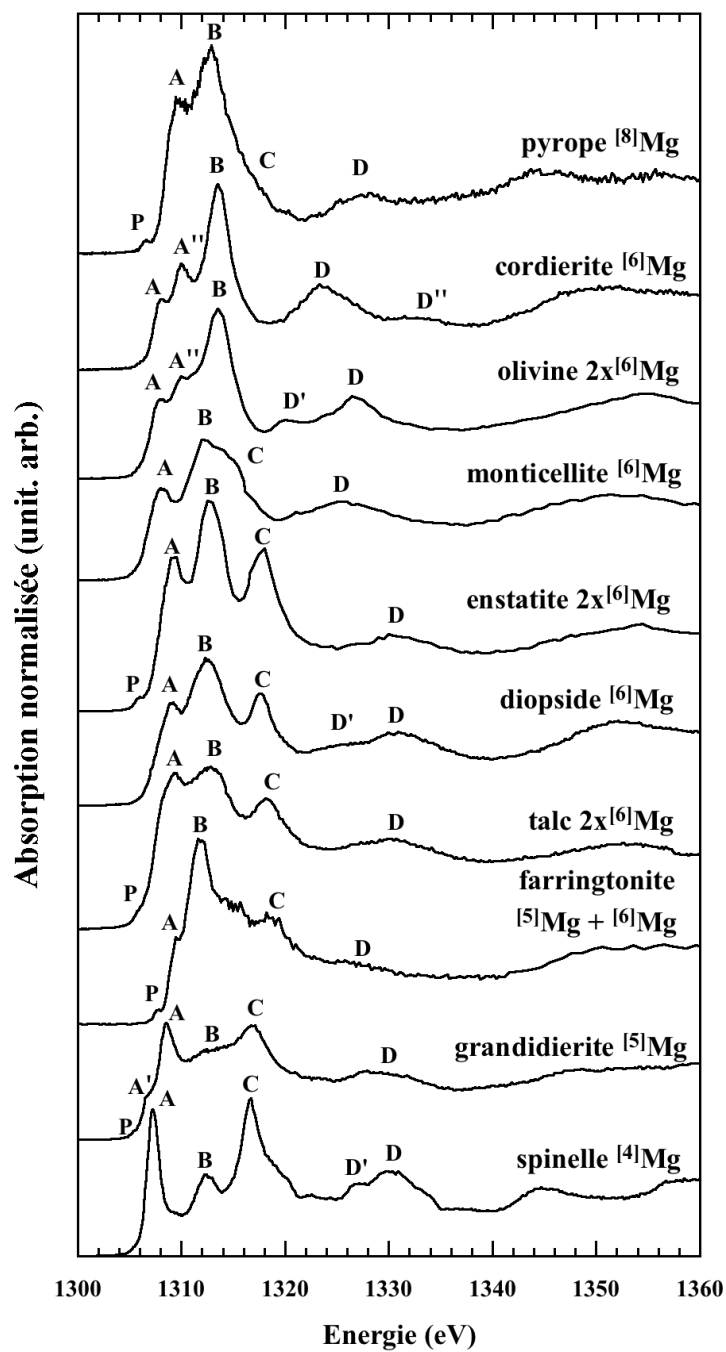


FIG. 4.1 – Spectres XANES au seuil K du magnésium des références cristallines

Les spectres XANES expérimentaux enregistrés en mode FY et présentés sur la figure 4.1 sont en bon accord avec les spectres XANES au seuil K du magnésium présentés dans [49, 14, 50,

TAB. 4.1 – Positions des structures des spectres XANES des références cristallines

Références	position des pics ($\pm 0,1$ eV)								
	P	A'	A	A''	B	C	D'	D	D''
pyrope	1306,6	-	1309,7	-	1312,8	1317,3	-	1327,3	-
olivine	-	-	1308,0	1310,1	1313,0	1313,1	1319,9	1326,5	-
cordiérite	-	-	1308,1	1309,9	1313,4	1316,7	-	1323,3	1333,2
monticellite	-	-	1308,1	-	1312,2	1317,2	-	1325,5	-
enstatite	1306,2	-	1309,1	-	1312,7	1318,0	-	1330,3	-
diopside	-	-	1309,1	-	1312,5	1317,7	1325,0	1330,8	-
talc	1306,1	-	1309,3	-	1312,8	1318,0	-	1330,6	-
farringtonite	1307,7	-	1309,4	-	1311,9	1315,1	-	1327,3	-
grandidiérite	1305,5	1306,8	1308,6	-	1312,4	1316,8	-	1327,9	-
spinnelle	-	-	1307,2	-	1312,4	1316,6	1326,7	1330,1	-

51] pour le spinelle, dans [50] pour la grandidiérite, dans [14, 50] pour le diopside, dans [49, 52, 50] pour l'enstatite, dans [49, 14, 50] pour le pyrope, dans [53] pour la monticellite et dans [50] pour le talc et la cordiérite. Pour l'olivine naturelle, aucun spectre XANES n'est reporté dans la littérature. Les seuls spectres comparables sont ceux présentés par D. Li et Z. Wu pour la forstérite synthétique, pôle magnésien de la solution solide forstérite-fayalite ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) [50, 53]. Il faut cependant souligner certaines différences entre nos spectres XANES et les spectres présentés dans la littérature. Le spectre XANES de l'enstatite publié par Li *et al.* [50] ne possède pas de pré-pic P dans la région du pré-seuil. De plus, leur spectre de grandidiérite n'a pas d'épaule A' situé entre le pré-pic P et le pic A. Enfin, les spectres XANES de la cordiérite, de l'olivine et du pyrope ont un pic C plus marqué que dans nos spectres. La même différence pour le pic C est observable lorsque l'on compare le spectre XANES du pyrope au seuil K du magnésium que nous avons enregistré avec le spectre XANES du pyrope synthétique présenté par Andrault *et al.* [49]. La disparition de ce pic C dans nos spectres XANES par rapport à ceux de la littérature peut être expliquée en observant les spectres XANES de la forstérite et du composé $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_2$ nommé Fo50 où 50% du magnésium est remplacé aléatoirement par du fer [53]. En comparant ces deux spectres, nous observons que le pic C, visible pour

la forstérite synthétique (Mg_2SiO_4), n'est plus observable sur le spectres XANES de Fo50. La seule différence entre ces deux composés est la présence de fer dans Fo50. Nous pouvons donc penser que la présence de fer dans la composition du minéral entraîne la disparition du pic C. En partant de cette observation pour la forstérite, nous pouvons en déduire que la présence de fer dans nos minéraux (voir tab. 2.1) entraîne la disparition du pic C dans la cordiérite naturelle et diminue fortement son intensité pour le pyrope naturel en comparaison avec la cordiérite et le pyrope synthétique ne contenant pas de fer [49, 50].

Au vu de la forme globale des spectres XANES, trois groupes peuvent être formés. Le premier est constitué par le spectre du spinelle et de la grandidiérite. Bien que la structure de ces deux références cristallines ne soit pas la même (voir chapitre 2 pour la description des structures des références cristallines), les deux spectres XANES sont caractérisés par un pic A fin et intense, approximativement de même intensité que le pic C alors que le pic B a une intensité bien plus faible. Le deuxième groupe est formé par les spectres XANES du talc, de l'enstatite et du diopside. Les spectres XANES de ces trois minéraux sont caractérisés par quatre pics, A, B, C et D se trouvant à peu près à la même position pour les trois spectres. Dans le cas de ce groupe, le pic B est le plus intense. L'analyse de la structure de ces trois minéraux (voir chapitre 2) montre que le magnésium y a un environnement relativement similaire. Cela pourrait donc expliquer la ressemblance entre les spectres du diopside, de l'enstatite et du talc. Le troisième groupe est constitué de la cordiérite et de l'olivine. Les spectres XANES de ces deux références ont trois pics principaux dont l'intensité est croissante dans le sens A, A' et B. Ces deux spectres XANES diffèrent également des autres par l'absence de pic C. A la différence des spectres XANES du deuxième groupe, la ressemblance entre les spectres de la cordiérite et de l'olivine ne peut être expliquée par une structure similaire. En effet, l'environnement du magnésium est totalement différent dans ces deux références d'après les observations faites sur leur structure dans le chapitre 2. Les trois dernières références ne pouvant être considérées comme étant dans l'un des trois groupes sont la farringtonite, la monticellite et le pyrope. Bien que le spectre de la monticellite tende à ressembler au spectre de l'olivine, il ne peut pas être dans le troisième groupe étant donné qu'il ne présente pas de pic A' situé entre le pic A et B. De plus, le large épaulement au pic B peut être considéré comme un pic C. Le pyrope est, pour

sa part, le seul minéral où le magnésium est en coordinence 8. Il est caractérisé par deux pics intenses A et B suivi d'un très faible pic C ce qui ne ressemble à aucun autre spectre. Enfin, la dernière référence est la farringtonite. Ce minéral est le seul échantillon synthétique que nous utilisons comme référence cristalline. Dans ce minéral le magnésium est situé dans deux sites de coordinence 5 et 6. Il est également le seul phosphate de la série et pourtant, son spectre XANES peut être considéré comme étant intermédiaire entre celui de l'enstatite et celui du pyrope avec un pic B intense et deux pics A et C de plus faible intensité.

Les spectres XANES sont très sensibles à l'environnement du magnésium mais il est difficile d'extraire des facteurs structuraux par simple comparaison de la forme des spectres. Des calculs ont donc été réalisés dans le but d'extraire le maximum d'informations de ces spectres XANES.

4.2 Calculs des spectres XANES des références cristallines

4.2.1 Paramètres de calculs

Parmi les références cristallines présentées dans la section précédente, sept ont été choisies pour effectuer le calcul de spectres XANES : le spinelle, la grandidiérite, la farringtonite, le diopside, l'enstatite, l'olivine et le pyrope. Elles ont été choisies car elles représentaient différents environnements du magnésium.

Les calculs des spectres XANES au seuil K du magnésium pour les références cristallines ont été réalisés à partir des structures expérimentales raffinées listées dans le tableau 4.2. Pour l'olivine, la structure de la forstérite (Mg_2SiO_4) a été utilisée. De plus, aucun atome de fer ou de manganèse n'a été ajouté dans la structure pour considérer les impuretés dans le site du magnésium quelle que soit la référence cristalline. Dans le cas de la grandidiérite, la présence de fer a été ignorée et les calculs ont été réalisés en considérant que le magnésium occupait tous les sites.

TAB. 4.2 – Structures cristallographiques des minéraux utilisés pour le calcul des spectres XANES. Z est la multiplicité de la formule chimique par cellule.

	spinnelle	grandidiérite	diopside	pyrope	farringtonite	olivine (forsterite)	enstatite
Form. chem.	MgAl ₂ O ₄	MgAl ₃ SiBO ₉	CaMgSi ₂ O ₆	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	Mg ₃ (PO ₄) ₂	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ Si ₂ O ₆
Syst. crist.	cubique	orthorhombique	monoclinique	cubique	monoclinique	orthorhombique	orthorhombique
Groupe d'espace	$Fd\bar{3}m$	$Pbnm$	$C2/c$	$Ia3d$	$P2_1/n$	$Pbnm$	$Pbca$
a (Å)	8,080	10,340	9,746	11,548	8,790	4,755	18,216
b (Å)		10,980	8,899		8,220	10,198	8,813
c (Å)		5,760	5,251		5,070	5,979	5,179
β (°)			105,63		120,50		
Z	8	4	4	8	2	4	16
Ref.	[54]	[55]	[56]	[57]	[58]	[59]	[60]

Les calculs ont été réalisés avec des conditions aux limites périodiques en utilisant des supercellules de taille variable selon les références cristallines pour prendre en compte les interactions trou-trou et ainsi isoler l'atome absorbeur (section 3.3.3) : pour le spinelle une supercellule trigonale de $2 \times 2 \times 2$ contenant 112 atomes, pour le diopside une supercellule monoclinique de $1 \times 1 \times 2$ contenant 80 atomes, pour le pyrope une supercellule cubique de $1 \times 1 \times 1$ contenant 160 atomes, pour la farringtonite une supercellule monoclinique de $2 \times 1 \times 2$ contenant 104 atomes, pour l'olivine une supercellule orthorhombique de $2 \times 1 \times 2$ contenant 112 atomes et pour la grandidiérite et l'enstatite une supercellule orthorhombique de $1 \times 1 \times 2$ contenant respectivement 120 et 160 atomes.

Les pseudopotentiels ont été générés sous la forme Kleinman-Bylander [61] en utilisant les paramètres présentés dans le tableau 4.3. Le pseudopotentiel de l'atome absorbeur a été obtenu en ne considérant qu'un électron 1s dans la configuration électronique du magnésium. Les calculs de la densité de charge ont été réalisés avec une énergie de coupure de 60 Ry pour la base d'ondes planes. Pour le spinelle, la grandidiérite, la farringtonite, le diopside, l'olivine et le pyrope, une grille de $2 \times 2 \times 2$ points k a été utilisée alors qu'une grille de $1 \times 1 \times 1$ a suffit pour l'enstatite. La section efficace d'absorption a été calculée en utilisant une grille de $4 \times 4 \times 4$ points k pour le spinelle, la grandidiérite, le diopside et le pyrope et une grille de $3 \times 3 \times 3$ points k pour la farringtonite, l'olivine et l'enstatite.

TAB. 4.3 – Paramètres utilisés pour générer les pseudopotentiels. Les rayons délimitant les états de valence sont donnés entre parenthèses, en Å.

atomes	Mg	Al	Si	P	B	Ca	O
états	$3s^{0,1}$ (1,06)	$3s^2$ (1,06)	$3s^2$ (1,06)	$3s^2$ (1,06)	$2s^2$ (0,97)	$3s^2$ (0,77)	$2s^2$ (0,77)
de valence	$3p^0$ (1,06)	$3p^0$ (1,06)	$3p^{1,3}$ (1,06)	$3p^{1,8}$ (1,06)	$2p^1$ (0,97)	$3p^6$ (1,06)	$2p^4$ (0,77)
	$3d^0$ (1,06)	$3d^0$ (1,06)	$3d^{0,2}$ (1,06)	$3d^{0,2}$ (1,06)		$3d^0$ (0,77)	
potentiel local	d	d	d	d	p	d	p

4.2.2 Comparaison entre spectres calculés et spectres expérimentaux

Les spectres XANES calculés pour le spinelle, la grandidiérite, la farringtonite, le diopside, l'enstatite, l'olivine et le pyrope sont présentés sur la figure 4.2 avec les spectres XANES expérimentaux correspondants. Les spectres XANES obtenus par le calcul sont tous en bon accord avec les spectres expérimentaux, particulièrement pour le spinelle et la farringtonite. A l'exception du pic D' de l'olivine, tous les pics des spectres expérimentaux sont reproduits par les calculs. Les pré-pics présents sur les spectres expérimentaux de la grandidiérite, de la farringtonite, de l'enstatite et du pyrope sont également reproduits par les calculs en DFT³–LDA⁴. Le recalage des spectres en énergie les uns par rapport aux autres a été réalisé en suivant la méthode décrite dans [48]. Une même valeur a ensuite été ajoutée aux spectres calculés pour que la position du pic A du spinelle coïncide avec celui de l'expérience. Nous pouvons remarquer que le déplacement théorique du pic A des spectres XANES calculés est en parfait accord avec le déplacement observé pour le pic A des spectres expérimentaux. Cela signifie que le calcul permet de reproduire l'évolution de la position du pic A en fonction de la structure du matériau étudié. Cependant, il faut noter que dans tous les cas, les positions des pics B, C et D sont à des énergies plus basses par rapport à l'expérience. Ce désaccord entre expérience et théorie est fréquemment rencontré dans les calculs utilisant la DFT–LDA qui est connue pour sous-estimer les énergies des bandes de conduction comme dans le cas du seuil K de l'aluminium dans α -Al₂O₃ [38], du seuil K de l'oxygène dans les polymorphes de GeO₂ [39] et dans α -quartz [41] et au seuil K du magnésium dans MgO et le spinelle [62].

³Density Functionnel Theory

⁴Local Density Approximation

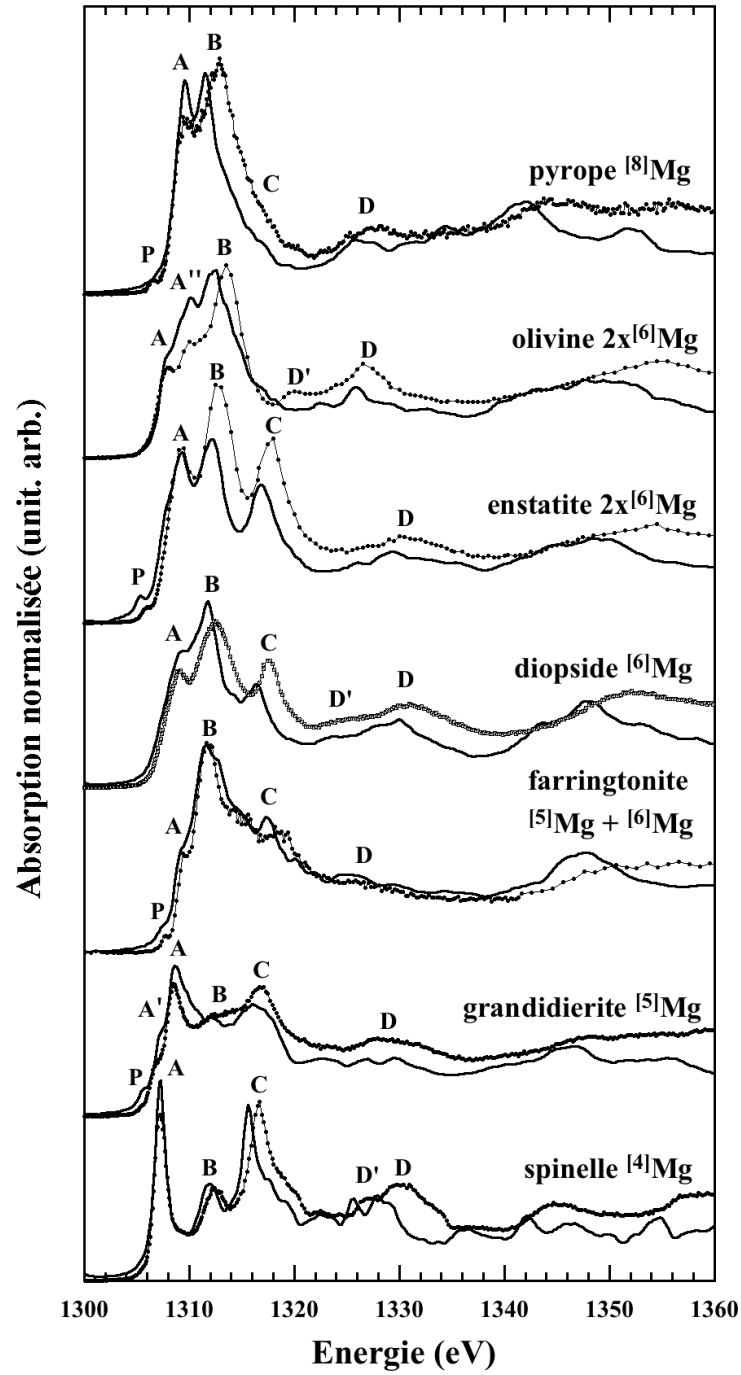
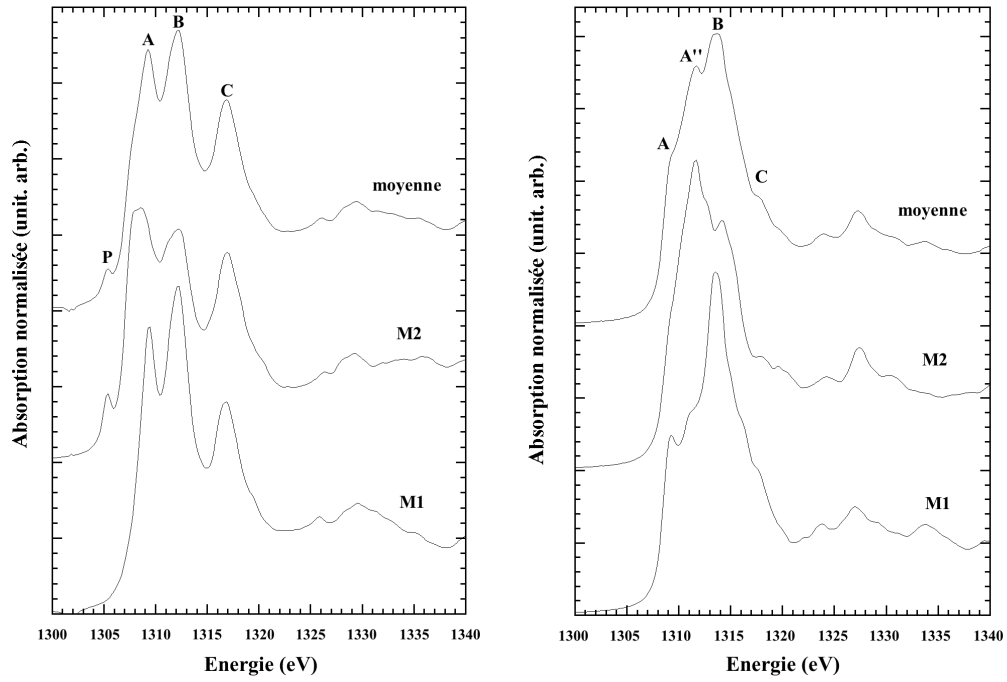


FIG. 4.2 – Spectres XANES expérimentaux (traits pointillés) et calculés (traits pleins) pour les références cristallines

Dans le cas de la farringtonite, de l'olivine et de l'enstatite, le magnésium occupe deux sites cristallographiques non équivalents. Les spectres XANES théoriques de ces références cristallines sont donc obtenus en faisant la moyenne pondérée des spectres XANES calculés pour chacun des sites de la structure cristallographiquement non équivalents. Pour l'olivine et l'enstatite, le magnésium est localisé dans deux sites de coordinence 6 nommés M1 et M2 en égale multiplicité. Dans la farringtonite, le magnésium est localisé dans un site de coordinence 5 et un site de coordinence 6 avec un rapport de multiplicité de 2 pour 1. La figure 4.3 présente les spectres XANES calculés pour chacun des sites du magnésium ainsi que la moyenne pondérée pour l'enstatite, l'olivine et la farringtonite.

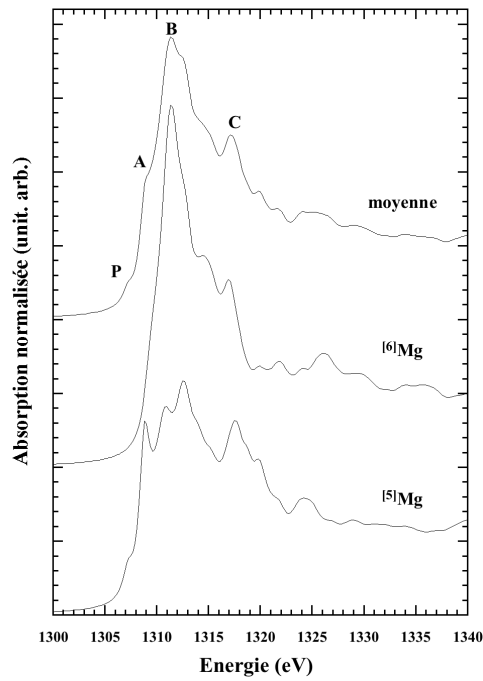
Dans le cas de l'enstatite (Fig. 4.3(a)), les spectres XANES des sites M1 et M2 présentent des similitudes au niveau de leur forme. Ils possèdent trois pics principaux qui peuvent être directement attribués aux pics A, B et C du spectre moyen. Cependant, des différences peuvent être notées entre les spectres XANES pour M1 et M2. Ces différences sont explicables par le fait que le site M2 est beaucoup plus distordu que le site M1. Premièrement, les trois pics A, B et C sont plus larges pour M2. Deuxièmement, les intensités relatives des pics A et B sont inversées entre M1 et M2. Troisièmement, le premier pic du site M2, en plus d'être plus large, est à plus basse énergie par rapport au premier pic du site M1. Quatrièmement, une différence importante entre les spectres XANES calculés pour les deux sites est la présence d'un pré-pic seulement pour le spectre de M2. Cette dernière observation est en contradiction avec les calculs effectués en diffusion multiple pour la même structure au seuil K du magnésium [52]. En effet, dans le cas du calcul en diffusion multiple, le pré-pic est présent sur le spectre XANES de M1 et M2. Sachant que le pré-pic est particulièrement sensible à l'environnement électronique autour de l'atome absorbeur, la présence d'un pré-pic pour le site M1 peut être expliquée par l'utilisation d'un potentiel *muffin tin* non auto-cohérent simulant le trou de cœur par une approximation $Z+1$ ⁵. Les origines de ce pré-pic seront discutées plus loin.

⁵Se reporter à la thèse de D. Cabaret pour les calculs effectués au seuil K du magnésium en diffusion multiple utilisant l'approximation $Z+1$ pour simuler l'atome excité [48].



(a) enstatite

(b) forsterite



(c) farringtonite

FIG. 4.3 – Spectres XANES calculés pour les deux sites cristallographiques non équivalents du magnésium

Pour la forstérite (Fig. 4.3(b)), les spectres XANES calculés pour les sites M1 et M2 présentent des différences importantes dans les intensités relatives des pics A, A'', B et C. Nous observons que le spectre calculé du site M1 de la forstérite ressemble au spectre de la cordiérite (Fig. 4.1). Bien que les structures cristallographiques de la forstérite et de la cordiérite soient vraiment différentes, des similitudes sont observables pour l'environnement du magnésium dans le site M1 de la forstérite et le site du magnésium dans la cordiérite pour expliquer cette ressemblance. En effet, les sites octaédriques MgO_6 dans les deux environnements sont connectés par arête et par sommet avec six polyèdres : le site M1 de la forstérite est connecté par arête à quatre MgO_6 et deux SiO_4 alors que le site de la cordiérite est connecté à six SiO_4 . L'observation des spectres de la figure 4.3(b) montre que le pic B est essentiellement dû au magnésium du site M1 alors que le pic A'' provient du magnésium dans le site M2. Le pic A est présent dans les deux spectres produits par les sites M1 et M2 bien que celui-ci ne soit qu'un très léger épaulement du pic A'' pour le magnésium dans le site M2. Nous remarquons également que le spectre de la forstérite possède un pic C, principalement dû au magnésium du site M1, alors que ce pic n'existe pas dans le spectre expérimental de l'olivine (Fig. 4.1). Cette observation corrobore le fait que la présence de fer provoque la disparition du pic C pour l'olivine. La même interprétation peut être réalisée pour le pyrope (Fig. 4.2) étant donné que le calcul réalisé pour la phase pure du pyrope reproduit un pic C. Néanmoins, d'autres calculs incluant du fer en impureté dans les sites du magnésium sont nécessaires afin de prouver cette interprétation.

Les spectres XANES calculés pour le magnésium en coordinence 5 et 6 dans la farringtonite sont présentés sur la figure 4.3(c) avec le spectre obtenu en faisant la moyenne pondérée des spectres du magnésium ^{55}Mg et ^{60}Mg . Les deux spectres individuels présentent des formes différentes. Dans une certaine mesure, le spectre du magnésium ^{55}Mg ressemble au spectre de la grandidiérite où le magnésium est également en coordinence 5. Le spectre du magnésium ^{60}Mg ressemble pour sa part au spectre du site M2 de la forstérite. Comme pour le site M2 de la forstérite, le site où le magnésium est en coordinence 6 pour la farringtonite est connecté à peu de polyèdres (seulement deux MgO_5). Les pics B et C du spectre moyenné sont principalement dus au spectre du magnésium ^{60}Mg alors que le pic A provient du spectre du magnésium ^{55}Mg . Pour le pré-pic, il apparaît qu'il ne provient que du magnésium en coordinence 5.

4.3 Discussion

4.3.1 Déplacement du pic A des spectres XANES expérimentaux

Nous pouvons remarquer sur la figure 4.4, qui présente uniquement quatre structures caractéristiques des quatre coordinences du magnésium (4, 5, 6 et 8), que le pic A se déplace vers des valeurs d'énergies plus hautes quand la coordinence du magnésium augmente. Ce déplacement a déjà été mis en évidence dans le cas du seuil K du magnésium par Ildefonse *et al.* [14] et Li *et al.* [50]. Un comportement similaire a également été observé dans le cas de la coordinence 4 et 6 pour le seuil K du silicium [63] et le seuil K de l'aluminium [64, 65, 49].

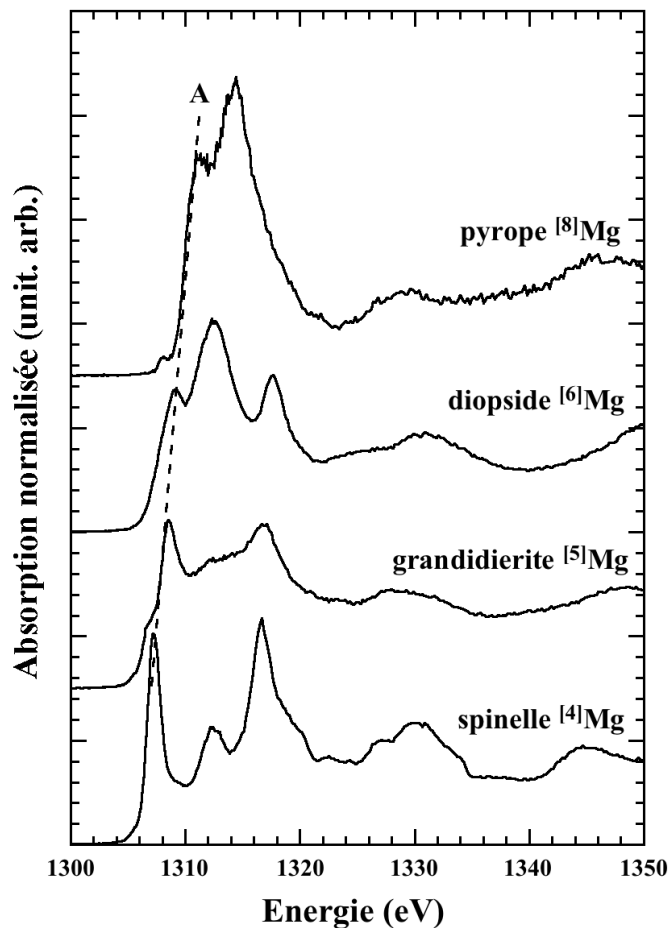


FIG. 4.4 – Déplacement du pic A en fonction de la coordinence du magnésium dans le spinelle ($^{[4]}\text{Mg}$), la grandidiérite ($^{[5]}\text{Mg}$), le diopside ($^{[6]}\text{Mg}$) et le pyrope ($^{[8]}\text{Mg}$)

En considérant la position du pic A du spinelle ($^{[4]}\text{Mg}$) comme référence, nous pouvons déterminer pour l'ensemble des références (Fig. 4.1) que le plus grand déplacement est obtenu pour le pyrope ($^{[8]}\text{Mg}$) avec 2,5 eV. Pour les références cristallines dans lesquelles le magnésium est en coordinence 6, le déplacement du pic A se trouve dans la gamme d'énergie comprise entre 0,8 et 2,2 eV. Pour la grandidiérite ($^{[5]}\text{Mg}$), le déplacement peut être évalué en considérant soit l'épaulement A' (-0,4 eV) soit le pic A (1,3 eV). Cependant, A' étant un épaulement du pic principal A, nous avons choisi de ne considérer que le pic A. Le tableau 4.4 présente la position du pic A et donne également la coordinence du magnésium et la distance moyenne $\langle\text{Mg-O}\rangle$ pour chacune des références cristallines de cette étude. Nous avons également reporté dans le tableau 4.4 Δ_{exp} et Δ_{Li} qui représentent le déplacement du pic A en considérant la position du pic A du spinelle comme référence respectivement dans notre étude et dans la référence [50].

En considérant que la coordinence du magnésium peut être reliée à la distance moyenne $\langle\text{Mg-O}\rangle$, une relation entre la position du pic A et $\langle\text{Mg-O}\rangle$ peut être recherchée. La figure 4.5 représente la distance moyenne $\langle\text{Mg-O}\rangle$ obtenue à partir des données du tableau 4.4 en fonction du déplacement du pic A. Seuls les résultats de notre étude ont été utilisés pour tracer le graphique.

En observant cette figure, nous pouvons constater la limitation de l'utilisation directe de la comparaison du déplacement du pic A en fonction de la coordinence du magnésium. Même si la tendance est visible, et que les coordinences 4, 6 et 8 se distinguent, la détermination de la coordinence 5 n'est pas évidente. En effet, la gamme d'énergie caractérisant le déplacement du pic A pour les références cristallines où le magnésium est en coordinence 6 recouvre celle du magnésium en coordinence 5. Un travail similaire a été réalisé par Li *et al.* [50]. Ces auteurs ont pu établir une relation entre la position du pic A et la distance moyenne $\langle\text{Mg-O}\rangle$ en considérant un pic à la position moyenne entre le pic A et A'' dans le cas de la cordiérite et de l'olivine. Cet artifice leur a permis d'obtenir un décalage en énergie de 2,2 eV à la place du décalage du pic A de 1,1 et 1,2 respectivement déterminé pour l'olivine et la cordiérite (voir Tab. 4.4). De plus, Li *et al.* ne donnent pas d'explications à la position décalée du pic A pour ces deux minéraux. La méthode mise en place par ces auteurs pour déterminer la coordinence du magnésium montre donc un problème pour donner une valeur précise de la coordinence du magnésium dans les

verres en utilisant le décalage du premier pic à la différence de ce qu'ils présentent dans leur article [50].

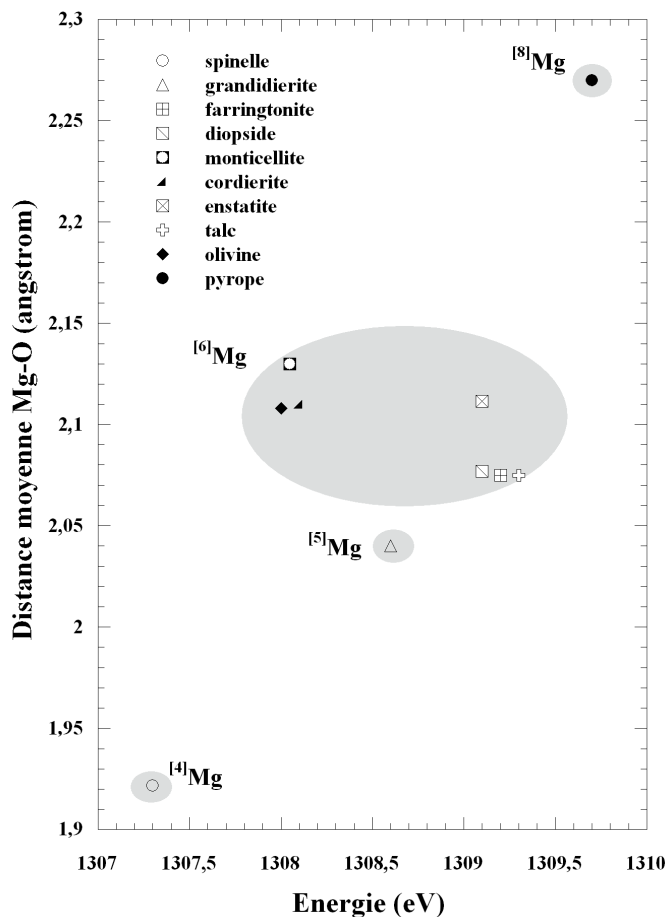


FIG. 4.5 – Distance moyenne $\langle \text{Mg-O} \rangle$ en fonction du déplacement du pic A. Les régions grisées ne sont qu'un guide pour l'œil

4.3.2 Relation entre la position du pic A et la distorsion des polyèdres MgO_6

La position du pic A varie significativement pour les composés contenant du magnésium en coordinence 6 (voir Tab. 4.4). Les calculs des spectres XANES des références cristallines permettent d'obtenir les positions des pics A pour chaque site du magnésium et d'en déduire le déplacement par rapport à la position du pic du spinelle. Le tableau 4.4 présente les résultats

obtenus à partir de l'analyse des spectres XANES expérimentaux et calculés.

Robinson *et al.* ont démontré qu'une détermination quantitative de la distorsion d'un octaèdre pouvait être réalisée en utilisant l'élongation quadratique qui est corrélée linéairement à la variation angulaire [66]. L'élongation quadratique (QE) et la variance angulaire (AV) sont données par :

$$\begin{aligned} \text{QE} &= \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left(\frac{l_i}{l_0} \right)^2, \\ \text{AV} &= \frac{1}{11} \sum_{i=1}^{12} (\theta_i - 90^\circ)^2, \end{aligned}$$

où l_i correspond aux distances Mg–O dans l'octaèdre, l_0 est la distance Mg–O dans un octaèdre régulier de volume égal à celui distordu, et où θ_i est l'angle $\widehat{OMgO}$ de l'octaèdre. Les valeurs déterminées pour QE et AV sont reportées dans le tableau 4.4 pour les sites de coordinence 6 des minéraux de cette étude. L'analyse des valeurs de QE et AV reportée dans le tableau 4.4 montre que le diopside possède l'octaèdre le moins distordu alors que le site M2 de l'enstatite est l'octaèdre le plus distordu. La figure 4.6 représente le déplacement du pic A (par rapport au spinelle) pour les références cristallines où le magnésium est en coordinence 6, en fonction de la valeur de QE.

On distingue deux groupes de points sur la figure 4.6. Ils correspondent à un déplacement Δ respectivement de ≈ 2 eV et de ≈ 1 eV. Le point correspondant à la farringtonite ne se trouve pas exactement avec le premier groupe de points ($\Delta \approx 2$ eV). Cela est probablement dû au fait que la farringtonite est un phosphate alors que les autres minéraux sont des silicates. La transition entre les deux groupes de points est abrupte. La figure 4.6 montre que le pic A est déplacé d'environ 1 eV quand la distorsion de l'octaèdre est importante et de 2 eV quand celle-ci est faible. Le déplacement du pic A peut être lié à la distorsion du site octaédrique dans les minéraux. Ainsi, la distorsion des sites M1 et M2 de l'olivine, et du site octaédrique de la cordiérite peut être corrélé au plus faible déplacement du pic A de ces deux minéraux. Dans une étude au seuil K du magnésium dans le système pyrope-grossulaire, la position du pic A se déplace d'environ 1 eV vers les basses énergies quand la distorsion du site du magnésium

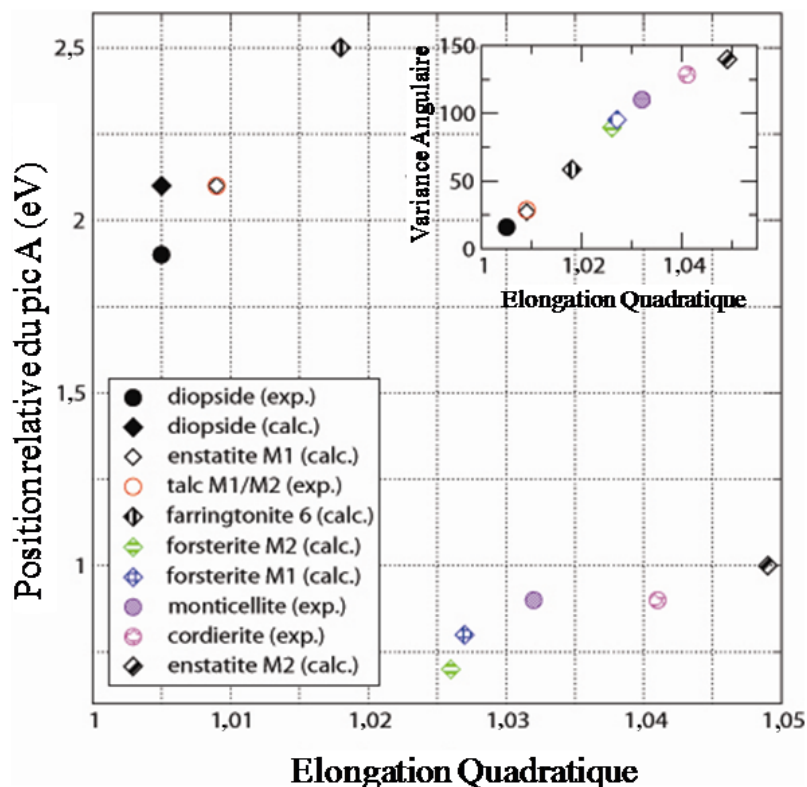


FIG. 4.6 – Déplacement du pic A (par rapport au pic A du spinelle), des références cristallines contenant du magnésium en coordinence 6, en fonction de la valeur de QE

augmente [67]. Au seuil K de l'aluminium, la même tendance peut être observée pour les minéraux où l'aluminium est en coordinence 6 [65]. Dans la Ref. [14], les spectres XANES au seuil K du magnésium du diopside et du verre de même composition sont comparés. Il est observé que le spectre XANES du verre est déplacé d'environ 1 eV vers les basses énergies. Les auteurs en ont conclu que le magnésium devait être en coordinence 5 dans le verre. A la lumière des résultats présentés figure 4.6, le déplacement du spectre pourrait être également interprété comme une augmentation de la distorsion de l'environnement du magnésium.

TAB. 4.4 – Position en énergie du pic A (en eV $\pm 0,1$) et son déplacement (Δ en eV) par rapport au spinelle pour les dix minéraux étudiés. Trois valeurs de Δ sont données : deux expérimentales issues de ce travail et de la Ref. [50], et une théorique Fig. 4.2. Sont données également, la coordinence (CN) du magnésium, la distance moyenne Mg–O (en Å) et la déviation standard (σ) de la distance Mg–O (en Å). Dans le cas des références ayant deux sites non équivalents, pour lesquelles des calculs ont été effectués, deux lignes en italique ont été rajoutées. Pour les minéraux où le magnésium est en coordinence 6, l'élongation quadratique (QE) et la variance angulaire (AV), caractérisant la distorsion des octaèdres, ont été calculées.

Mineral	CN	pic A	$\Delta_{\text{exp.}}$	Δ_{Li}	$\Delta_{\text{calc.}}$	$\langle \text{Mg-O} \rangle$	σ	QE	AV
pyrope	8	1309,7	2,5	2,5	2,4	2,27	0,07	–	–
cordierite	6	1308,1	0,9	1,2	–	2,11	0,01	1,041	128,5
olivine	6 $\times$ 2	1308,0	0,8	1,1	0,8	2,11	0,06	–	–
	<i>M1</i>	–	–	–	<i>0,8</i>	<i>2,10</i>	<i>0,03</i>	<i>1,027</i>	<i>95,2</i>
	<i>M2</i>	–	–	–	<i>0,8</i>	<i>2,13</i>	<i>0,07</i>	<i>1,026</i>	<i>89,4</i>
monticellite	6	1308,1	0,9	–	–	2,13	0,04	1,031	110,0
enstatite	6 $\times$ 2	1309,1	1,9	2,0	2,1	2,11	0,13	–	–
	<i>M1</i>	–	–	–	<i>2,1</i>	<i>2,08</i>	<i>0,06</i>	<i>1,009</i>	<i>27,1</i>
	<i>M2</i>	–	–	–	<i>1,0</i>	<i>2,15</i>	<i>0,16</i>	<i>1,049</i>	<i>139,9</i>
diopside	6	1309,1	1,9	1,9	2,1	2,08	0,03	1,005	17,4
talc	6 $\times$ 2	1309,3	2,1	1,9	–	2,07	0,01	–	–
	<i>M1</i>	–	–	–	–	<i>2,07</i>	<i>0,01</i>	<i>1,009</i>	<i>28,6</i>
	<i>M2</i>	–	–	–	–	<i>2,07</i>	<i>0,01</i>	<i>1,009</i>	<i>28,6</i>
farringtonite	5, 6	1309,2	2,0	–	1,9	2,08	0,08	–	–
	<i>6</i>	–	–	–	<i>2,5</i>	<i>2,13</i>	<i>0,04</i>	<i>1,018</i>	<i>58,5</i>
	<i>5</i>	–	–	–	<i>1,9</i>	<i>2,05</i>	<i>0,10</i>	–	–
grandidierite	5	1306,8 (A')	-0,4	–	0,1	2,04	0,08	–	–
		1308,6 (A)	1,4	1,7	1,5				
spinelle	4	1307,2	0,	0,	0,	1,92	0,00	–	–

4.3.3 Région du préseuil

L'observation des spectres XANES a montré qu'un pré-pic était présent sur les spectres de la grandidiérite ($^{[5]}\text{Mg}$), la farringtonite ($^{[5]}\text{Mg}$ et $^{[6]}\text{Mg}$), l'enstatite ($^{[6]}\text{Mg}$), le talc ($^{[6]}\text{Mg}$) et le pyrope ($^{[8]}\text{Mg}$) (Fig. 4.1). Comme nous l'avons vu dans la section 4.1, la coordinence n'est pas un paramètre nous permettant de comprendre la présence d'un pré-pic étant donné que nous le retrouvons pour toutes les coordinences à l'exception de la coordinence 4. En revanche, la présence d'un pré-pic semble être liée à un environnement asymétrique du magnésium. Grâce aux calculs réalisés, nous avons pu déterminer que le pré-pic observé sur les spectres XANES expérimentaux des minéraux provient des sites où le magnésium est en coordinence 5 et du site M2 de l'enstatite qui est le site le plus distordu des sites du magnésium en coordinence 6 de cette étude (voir Tab.4.4). La présence d'une distance très longue pour le site M2 de l'enstatite (2,45 Å) entraîne la plus grande déviation standard de distance ($\sigma = 0,16$ Å). L'asymétrie du site M2 est donc proche de celle des sites de la grandidiérite et de la farringtonite où le magnésium est $^{[5]}\text{Mg}$ plutôt que des autres sites où le magnésium est $^{[6]}\text{Mg}$. La cordiérite présente une grande distorsion du site du magnésium (QE = 1,041) mais aucun pré-pic n'est visible sur le spectre XANES. Cependant, il faut remarquer (voir Tab. 4.4) que la cordiérite a une très faible déviation standard pour la distance Mg–O ($\sigma = 0,01$ Å) ce qui peut expliquer que le spectre XANES ne présente pas de pré-pic. Une autre exception à notre interprétation est également observable pour le talc. Bien que le talc présente des faibles valeurs de l'élongation quadratique (QE = 1,009) et de la déviation standard de la distance Mg–O ($\sigma = 0,01$ Å), un pré-pic est observable sur son spectre expérimental. Néanmoins, le talc est le seul minéral où le magnésium est connecté à des groupements OH et nous pensons que la présence de OH peut jouer un rôle important dans l'origine du pré-pic du spectre XANES de ce minéral. Dans le cas du pyrope, les calculs sont caractérisés par un pré-pic d'intensité bien plus faible que l'intensité observée expérimentalement. Le site du magnésium dans le pyrope est caractérisé par deux groupes dans lesquels quatre distances sont égales entre elles (2,20 et 2,34 Å). Ces deux distances Mg–O sont bien différentes, ce qui pourrait entraîner l'apparition du pré-pic dans le spectre calculé. Il faut également remarquer que dans notre échantillon la quantité de magnésium est faible par rapport à la composition théorique et que du fer est présent en quantité non négligeable

(voir Tab. 2.1). La présence importante de fer dans la composition peut induire la présence d'un pré-pic de forte intensité causé par les orbitales $3d$ vides du fer. A la différence de notre étude, les spectres XANES au seuil K du magnésium pour le pyrope (contenant moins de fer que notre échantillon) présentés dans [14, 49, 50, 67] possèdent un pré-pic bien moins marqué que dans notre cas. Cette observation confirme donc que la présence de fer dans la composition du pyrope favorise l'apparition d'un pré-pic intense.

Malheureusement, à la différence des pré-pics pour les oxydes métalliques possédant des orbitales $3d$, les origines du pré-pic pour les éléments à faible Z tels que le magnésium et l'aluminium n'ont pas beaucoup été discutées dans la littérature. Dans le cas des cations $3d$, trois types de transitions électroniques permettent de décrire le pré-pic comme l'a fait récemment de Groot [68] : *(i)* les transitions électroniques quadrupolaires, $1s \rightarrow 3d$; *(ii)* les transitions électroniques dipolaires délocalisées, $1s \rightarrow p$ où les orbitales p vides de l'atome absorbant sont hybridées avec les orbitales $3d$ d'un cation métallique proche voisin par les orbitales $2p$ d'un atome d'oxygène ; *(iii)* les transitions électroniques dipolaires localisées, $1s \rightarrow p$ où les orbitales p vides de l'atome absorbant sont hybridées avec les orbitales $3d$ vides de l'atome absorbant. Dans ce dernier cas, le mélange des orbitales $p-d$ n'est possible que si le site de l'atome absorbant n'est pas centro-symétrique (symétrie du site cristallographique 1). Nos calculs, réalisés dans l'approximation dipolaire électrique, reproduisent le pré-pic. Donc, nous pouvons en déduire que le pré-pic résulte d'une transition de $1s$ aux orbitales p vides du magnésium. Evidemment, le rôle joué par les orbitales $3d$ n'est pas aussi important que pour les oxydes métalliques. Dans le cas du seuil K du magnésium, les états $3s$ peuvent également intervenir pour le pré-pic. En effet, la charge du magnésium est $2+$, ce qui implique que les états $3s$ sont vides et peuvent contribuer de façon importante à la bande de conduction comme dernière bande. Néanmoins, il n'est pas possible avec les résultats obtenus jusqu'à présent de choisir entre un effet délocalisé comme dans le cas *(ii)* ou un effet local comme pour le point *(iii)* et la connection avec les sites asymétriques mentionnés dans le paragraphe précédent.

4.4 Conclusion

L'étude des spectres XANES expérimentaux des références cristallines a montré que cette méthode était très sensible aux modifications de l'environnement du magnésium. Par comparaison entre les différents spectres XANES, nous avons montré que les variations de la position du premier pic A pouvaient être reliées aux changements de coordinence des atomes de magnésium. Néanmoins, cette approche a des limites, comme l'impossibilité d'obtenir une valeur précise de la coordinence du magnésium étant donné que le déplacement du pic A ne permet pas de distinguer les coordinences 5 et 6. A l'aide des calculs des spectres XANES, nous avons pu expliquer les différents déplacements des pics A pour les structures où le magnésium est en coordinence 6. Il a été montré que ce déplacement est fortement lié à la distorsion du site du magnésium. Quand le site est distordu, le déplacement du pic A est plus faible que lorsque le site est régulier. Ce faible déplacement entraîne le problème de l'indétermination entre la coordinence 5 et 6. Nous avons également mis en évidence plusieurs hypothèses dans le but de comprendre la présence du pré-pic dans certains spectres XANES. Cependant, sans calcul supplémentaire, nous n'avons pas été capables de déterminer celle qui était responsable de ce pré-pic.

Chapitre 5

Simulation par dynamique moléculaire de la structure des verres

L'étude expérimentale des matériaux amorphes est de plus en plus souvent assistée par l'utilisation de la simulation. La méthode de simulation la plus couramment utilisée par les expérimentateurs pour simuler la structure de verres est la dynamique moléculaire. Les résultats obtenus par cette méthode sont classiquement comparés avec l'expérience et permettent de faire des analyses plus poussées des caractéristiques structurales des matériaux amorphes telles que les distances cation - oxygène, les distributions d'angles ainsi que les environnements des cations. Ces simulations permettent également de reproduire les comportements vibrationnels des échantillons [69] et d'étudier la diffusion des atomes [70, 71], la conductivité électrique et la capacité thermique à basse [72] et haute pression [73] ou encore les propriétés électroniques de liquides fondus et de verres silicatés [74]. Dans cette partie, nous introduirons les notions de base permettant de réaliser une simulation de dynamique moléculaire classique de verres silicatés. Nous présenterons ensuite le code de calcul que nous avons utilisé ainsi que le protocole mis en place pour simuler la structure des verres du système $\text{K}_2\text{O-MgO-SiO}_2$. Afin de limiter les fausses interprétations, nous expliquerons la nécessité de valider les résultats obtenus par dynamique moléculaire. Pour cela, nous présenterons l'utilisation que nous faisons de la théorie des liaisons de valence. Les structures obtenues en dynamique moléculaire classique seront ensuite relaxées en *ab initio*. Pour finir, nous comparerons les structures de verres silicatés que nous avons simulées à l'aide d'un code de dynamique moléculaire classique à celles relaxées en *ab initio*.

5.1 Principe de la dynamique moléculaire classique

Les simulations de dynamique moléculaire reposent sur la détermination de la position des atomes dans la boîte de simulation après chaque pas de temps Δt . Cela revient pour un atome i à déterminer $\vec{r}_i(t)$ et $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ à partir du principe fondamental de la dynamique :

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i \quad (5.1)$$

où $\vec{F}_i$ représente la force s'appliquant sur l'atome i , m_i la masse de l'atome i et $\vec{a}_i$ l'accélération de l'atome i durant l'intervalle de temps Δt considéré. Pour obtenir la position de l'atome i , il faut donc connaître l'accélération de i après chaque itération du calcul. Pour cela, il faut déterminer les forces $\vec{F}_i$ à partir des potentiels V_{ij} utilisés pour simuler les interactions entre les différents atomes :

$$\vec{F}_{ij} = -\vec{\text{grad}} V_{ij} \quad (5.2)$$

Il est donc possible de déterminer la position d'un atome i au temps $t + \Delta t$ à partir de la position et de la vitesse de l'atome i au temps t en utilisant l'algorithme de Verlet [75, 76], et en intégrant numériquement l'équation du mouvement (Eq. 5.2). Les équations de Verlet sont respectivement pour la position $\vec{r}_i$ et la vitesse $\vec{v}_i$ de l'atome i :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \vec{F}_i(t) \quad (5.3)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \left[\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \Delta t) \right] \quad (5.4)$$

5.2 Le code de dynamique moléculaire

Le code de dynamique moléculaire classique que nous avons utilisé pour cette étude a été développé par Jean-Marc Delaye et Dominique Ghaleb du Commissariat à l'Energie Atomique [77] et adapté à la réalisation de petites boîtes de simulations contenant une centaine d'atomes. Dans ce code, les ions sont représentés par des sphères ponctuelles auxquelles sont affectées la valeur entière de la charge de l'ion. Deux types de potentiels sont utilisés pour simuler la

structure. Le premier potentiel est un potentiel de paire de type Born-Mayer-Huggins [78, 79]. Le second potentiel est un potentiel à trois corps. Les paramètres des potentiels du silicium et de l'oxygène ont été déterminés puis affinés par Jean-Marc Delaye et Dominique Ghaleb [77, 80, 81, 82]. Les paramètres initiaux utilisés pour le magnésium et le potassium sont ceux publiés respectivement par D. Belashenko [83] et J. Garofalini [84]. Le paramètre de la paire Mg–O a été légèrement modifié dans le cadre de ce travail.

Potentiel de paire - type Born-Mayer-Huggins

Les potentiels de paire permettent de rendre compte des interactions cation-oxygène ou cation-cation entre deux ions. Ils sont généralement composés de deux termes représentant les deux comportements d'un ion au voisinage d'un autre ion. Le premier terme caractérise les interactions Coulombiennes à longue portée alors que le second terme représente les interactions répulsives à courte distance. L'énergie potentielle totale du système considéré sera donc donnée par la somme des potentiels de chaque paire d'ion. Néanmoins, pour limiter les interactions entre les ions séparés par une très grande distance, et ainsi ne pas augmenter le temps de calcul, un rayon maximum d'interaction, appelé rayon de coupure, est utilisé. Dans notre cas, le potentiel de paire du type Born-Mayer-Huggins se présente comme la somme de deux termes et s'écrit

$$V_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) \quad (5.5)$$

où Z_i et Z_j représentent respectivement les charges des ions i et j , et r_{ij} représente la distance séparant les ions i et j pour le terme de l'interaction Coulombienne. Les valeurs des paramètres A_{ij} et ρ_{ij} pour chaque paire d'atomes sont données dans le tableau 5.1.

TAB. 5.1 – Coefficients A_{ij} des potentiels de paire (10^{-10} erg). Le paramètre ρ_{ij} est égal à $0,29 \cdot 10^{-8}$ sauf pour la paire Si–O pour laquelle il vaut $0,328 \cdot 10^{-8}$

	Si	O	Mg	K
Si	14,034	32,81	-	-
O	-	3,5	24,798	60,8

Potentiel à trois corps

Dans le but de tenir compte de la conservation du tétraèdre de coordination pour le silicium, il est nécessaire d'utiliser un potentiel permettant de conserver la valeur des angles moyens O–Si–O et Si–O–Si proches de celle observée expérimentalement, respectivement $109,47^\circ$ et 160° . En effet, il a été montré que l'utilisation d'un potentiel dit "à trois corps" est indispensable afin de simuler l'ordre à courte et moyenne distance autour du silicium [75, 85]. Ce potentiel, présenté par l'équation 5.6, contient un terme λ_i caractérisant une force de flexion qui a pour fonction d'augmenter la valeur du potentiel quand l'angle θ_{jik} (où i, j et k représentent les trois atomes formant l'angle θ) s'écarte de la valeur de θ_{jik}^0 définie par l'expérimentateur.

$$V_{3corps} = \lambda_i \exp \left(\frac{\gamma_{ij}}{r_{ij} - r_0} + \frac{\gamma_{ik}}{r_{ik} - r_0} \right) (\cos(\theta_{jik}) - \cos(\theta_{jik}^0))^2 \quad (5.6)$$

Les paramètres utilisés pour le potentiel à trois corps du silicium sont donnés dans le tableau 5.2. Il faut noter que la contrainte sur l'angle Si–O–Si est beaucoup moins importante que celle sur l'angle O–Si–O. En effet, cela laisse une plus grande liberté à l'angle Si–O–Si qui caractérise la connectivité des tétraèdres de silicium entre eux. Cela reflète donc l'ordre à moyenne distance qui est caractérisé par la formation d'anneaux de silicium ayant une distribution de valeur d'angle Si–O–Si plus large que la distribution des valeurs d'angle O–Si–O.

TAB. 5.2 – Paramètres utilisés pour les potentiels à trois corps du silicium

paramètre	Si–O–Si	O–Si–O
λ_i	1,0	24,0
$\gamma_{ij} = \gamma_{ik}$	2,0	2,6
θ^0	$160,0^\circ$	$109,47^\circ$

5.3 Réalisation d'une simulation de dynamique moléculaire

Les structures des verres magnésio-silicatés ont été préparées à volume constant (système NVE) à partir d'une cellule cubique de taille variable suivant l'échantillon. La taille de départ de la boîte de simulation est déterminée à l'aide de la valeur de la densité du matériau, déterminée expérimentalement par le principe d'Archimède. Cette expérience a été réalisée à l'Institut de Physique du Globe de Paris. En obtenant le poids de l'échantillon dans l'air puis plongé dans le toluène, il est possible de déterminer la densité de l'échantillon en utilisant la formule,

$$\rho = \frac{M_a \times \rho(T)}{M_a - M_\rho}$$

avec M_a la masse de l'échantillon à l'air, M_ρ la masse de l'échantillon dans le toluène et $\rho(T)$ la densité du toluène en fonction de la température ambiante donnée par la formule,

$$\rho(T) = 0,8845 - 0,9159.10^{-3} T + 0,368.10^{-6} T^2.$$

Une fois la densité de l'échantillon déterminée, il est possible d'obtenir la taille de la boîte grâce à la formule,

$$d = \sum \frac{M_{oxyde} \times N_{oxyde}}{\mathcal{N}_a \times L^3} \quad (5.7)$$

où d représente la densité de la composition choisi, $\mathcal{N}_a$ la constante d'Avogadro, M_{oxyde} et N_{oxyde} respectivement la masse molaire et la quantité de matière en mole pour cent de chaque oxyde dans la composition et enfin L^3 le cube de la longueur des arêtes de la boîte de simulation. Pour répondre à des critères de validité de la simulation, la taille des boîtes de simulation a été ajustée de manière à minimiser la valeur de la pression finale P qui doit alors être comprise entre $-0,5 \text{ GPa} < P < 0,5 \text{ GPa}$.

La simulation de la structure se décompose en quatre étapes. La première étape consiste à effectuer un tirage aléatoire de la position de chaque atome dans la boîte de simulation de taille déterminée. La seule condition sur cette étape est d'interdire les superpositions d'atomes. La deuxième étape de la simulation est l'équilibration de la structure obtenue à l'état liquide à une température comprise entre 4000 et 6000 K. Si la température dépasse l'une de ces deux limites,

la température est augmentée ou diminuée artificiellement suivant le cas par une augmentation ou par une diminution de l'énergie cinétique du système. Cette étape est réalisée sur 10000 pas de calcul. La troisième étape de la simulation représente la trempe de la configuration obtenue à haute température. Afin de limiter le temps de calcul, cette étape est effectuée en deux trempes successives. La première trempe, dite rapide, s'effectue à une vitesse de 10^{15} K/sec et fait passer le système d'une température de 5000 K à 1400 K. La deuxième trempe, plus lente, est réalisée avec une vitesse de $4 \cdot 10^{14}$ K/sec et fait passer le système de la température de 1400 K à la température ambiante. Cette étape est réalisée sur 10000 pas de calcul. La dernière étape est une relaxation à l'état solide pendant 35000 pas de calcul de la structure obtenue. Durant cette étape de relaxation, le code calcule les fonctions de distribution radiale de paire et les coordinences des différents ions sur les 5000 derniers pas de calcul. La figure 5.1 montre les valeurs de l'énergie totale du système durant les quatres étapes présentées ci-dessus. Le suivi de cette grandeur nous permet de contrôler le déroulement de la simulation.

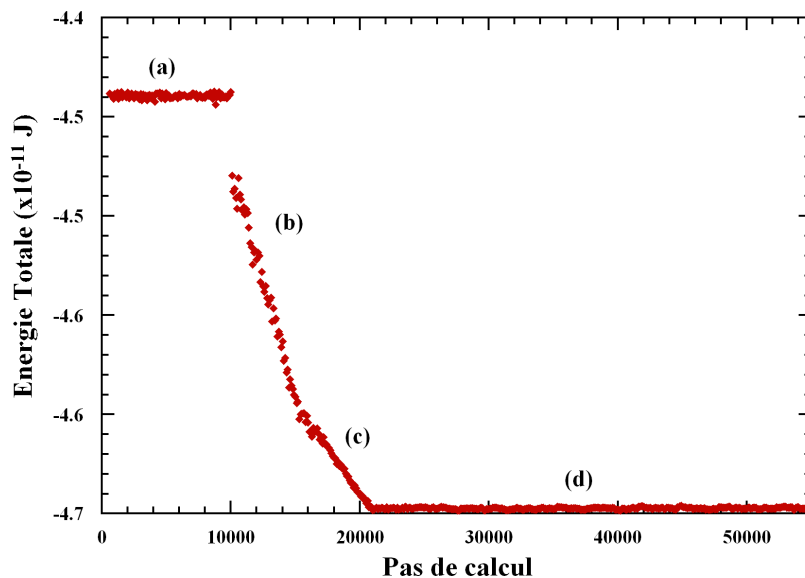


FIG. 5.1 – Evolution de l'énergie totale de la boîte durant une simulation de dynamique moléculaire classique pour un verre de composition $\text{K}_2\text{O-MgO-2SiO}_2$. La région (a) représente le système à haute température, (b) et (c) caractérisent respectivement la région de la trempe rapide (10^{15} K/sec) et de la trempe plus lente ($4 \cdot 10^{14}$ K/sec). Enfin, (d) représente la relaxation à l'état solide

5.4 Validation de la simulation

Les simulations de dynamique moléculaire sont une aide non négligeable dans la compréhension des comportements observés par les méthodes de spectroscopie classiquement utilisées pour étudier la matière. Des premières réponses sur la structure des matériaux vitreux [81,86,74,87,88,89] et sur de nombreux comportements telles que la diffusion des alcalins dans la structure des verres [74,72,73,79] ou les propriétés vibrationnelles [69] et électroniques [74] des matériaux ont pu être avancées. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que les simulations de dynamique moléculaire classique doivent, avant de pouvoir être utilisées, être validées. Dans un cadre idéal, les simulations devraient être validées par le plus grand nombre possible de méthodes expérimentales pour limiter les erreurs d'interprétations. En pratique, l'utilisation d'une unique méthode expérimentale est utilisée pour valider les structures obtenues. Les deux plus classiquement utilisées sont la diffusion des neutrons et la diffraction des rayons X aux grands angles [81,86]. Ces deux méthodes sont particulièrement intéressantes puisqu'elles permettent d'obtenir les facteurs de structure expérimentaux, qui par comparaison avec les facteurs de structure obtenus par dynamique moléculaire classique, renseignent sur la validité des distances dans la boîte de simulation. Cependant, ces deux méthodes expérimentales ne permettent pas d'avoir des informations sur la distribution des angles. Il est évident que la validation des structures obtenues par dynamique moléculaire classique peut devenir très vite fastidieuse si l'on souhaite avoir la plus grande variété de méthodes expérimentales pour l'obtenir. Dans ce travail, nous avons utilisé la théorie des liaisons de valence [90] avant de valider nos structures par la comparaison avec l'expérience.

La théorie des liaisons de valence, a été établie par L. Pauling en 1929 [91]. Elle est basée sur une relation empirique, appelée seconde loi de Pauling qui stipule que pour que l'environnement local autour d'un atome central i soit plausible, il faut que la somme des forces de liaison s_{ij} entre cet atome et tous ses voisins j soit égale à la valence formelle V_i de l'atome central i . Il faut donc que :

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad (5.8)$$

soit vérifié pour tous les atomes i . Dans notre cas, s_{ij} est calculé d'après le formalisme de Brown

et Altermatt [92], qui est une généralisation du modèle initial de Pauling prenant en compte la variation de la longueur de la liaison cation-anion selon la relation suivante :

$$s_{ij} = e^{-\frac{(R_{ij}-R_0)}{0,37}} \quad (5.9)$$

où R_{ij} est la distance entre l'atome i et j , R_0 une valeur tabulée qui reflète la liaison entre l'atome i et l'atome j [92,93]. Dans le cas des verres, il semblerait que la validation du modèle numérique implique que la relation $V_i = \sum_j s_{ij}$ soit vérifiée pour tous les atomes de la simulation.

5.5 Simulations de la structure des verres du système $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$

La structure des verres $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-2\text{SiO}_2$ (KMS2) et $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-3\text{SiO}_2$ (KMS3) a été simulée en suivant le protocole présenté dans la section 5.3. Le nombre d'atomes nécessaires pour que la structure simulée corresponde à la composition du verre expérimental a été déterminé en gardant à l'esprit que (i) le nombre maximum d'atomes dans la boîte devait être le plus proche possible de 100 atomes (quantité d'atomes maximum pour la relaxation *ab initio*) et (ii) que nous devions avoir le plus grand nombre d'atomes de magnésium dans la structure pour avoir une meilleure statistique sur l'environnement de cet atome. Le tableau 5.3 donne la composition des échantillons numériques KMS2 et KMS3 en nombre d'atomes, la densité et la taille de la boîte de simulation.

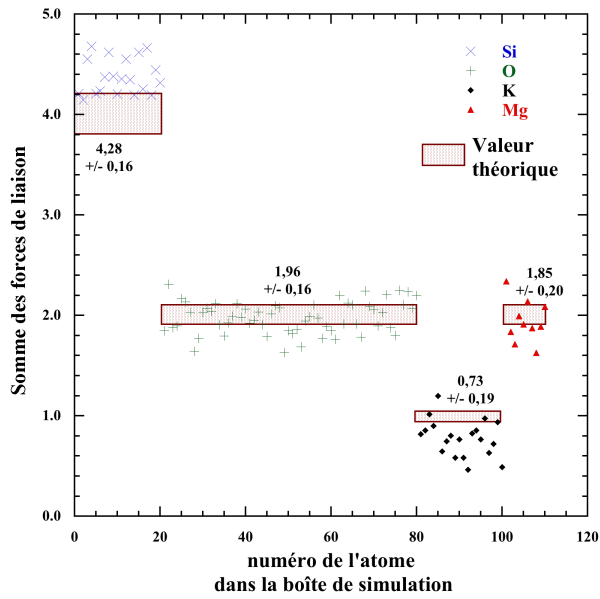
TAB. 5.3 – Nombre d'atomes utilisés pour la simulation de la structure des verres de composition KMS2 et KMS3. La densité et la taille de boîte de simulation L ont également été reportées

composition	Si	K	Mg	O	Total	densité _{exp}	L (Å)
KMS2	20	20	10	60	110	2,490	12,80
KMS3	24	16	8	64	112	2,448	12,54

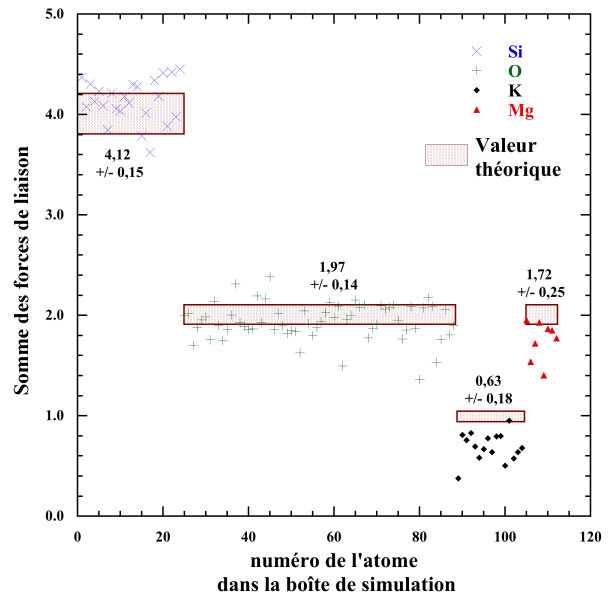
5.5.1 Validité des structures obtenues pour KMS2 et KMS3

Afin de vérifier la validité des structures que nous avons obtenues pour les verres de composition KMS2 et KMS3, nous utilisons la théorie des forces de liaison comme décrit dans la

partie 5.4. Nous avons donc représenté sur la figure 5.2 la somme des forces de liaison des ions dans les structures de KMS2 et KMS3 en appliquant les équations 5.8 et 5.9. La somme des forces de liaison pour l'atome désiré est calculée pour une distance définie à l'aide du rayon de coupure R_c déterminé pour ne considérer que les premiers voisins. Nous remarquons que suivant la composition et malgré l'utilisation de potentiels identiques, les sommes des forces de liaison des ions dans la structure sont différentes. En effet, pour le silicium, la somme des forces de liaison dans KMS2 est surestimée par rapport à la valeur prévue par la théorie alors que dans KMS3, la somme des forces de liaison donne des valeurs bien plus proches de la théorie. Cela montre que le potentiel du silicium que nous avons utilisé est moins adapté pour la composition KMS2 que pour KMS3 et pose le problème récurrent de la transférabilité du potentiel d'une composition à une autre.



(a) Verre de composition KMS2



(b) Verre de composition KMS3

FIG. 5.2 – Somme des forces de liaison pour les différents ions des verres KMS2 (a) et KMS3 (b)

Les atomes d'oxygène présentent une répartition uniforme autour de la valeur 2 avec une valeur moyenne de $1,96 \pm 0,16$ et $1,97 \pm 0,14$ respectivement pour les verres KMS2 et KMS3. Cette répartition a déjà été observée pour d'autres structures de verre silicaté [90]. Malgré

quelques points éloignés de la valeur théorique, le potentiel de l'atome d'oxygène semble donner des résultats proches pour KMS2 et KMS3. Pour les deux structures KMS2 et KMS3, les valeurs de la somme des forces de liaison pour le potassium et le magnésium sont sous-estimées. Ce phénomène semble plus accentué pour la structure KMS3. Ces valeurs pour les forces de liaison pourraient être expliquées par des distances K–O et Mg–O plus courtes que celles prévues par la théorie ou un nombre d'atomes d'oxygène trop faible autour des atomes de potassium et de magnésium. Ces résultats nous montrent que les potentiels utilisés ne sont pas adaptés pour le potassium et le magnésium dans ces compositions. Cette observation montre le problème rencontré par l'utilisation de potentiel empirique qui devrait être adapté pour chaque boîte de simulation. A ce stade, les structures obtenues ne peuvent pas être considérées comme étant validées par la théorie des forces de liaison. Dans le but de voir si les structures peuvent être améliorées, une relaxation *ab initio* a été employée.

5.5.2 Relaxation *ab initio* de la structure des verres obtenus par dynamique moléculaire classique

Dans le cadre de ces travaux, nous souhaitons calculer, à partir d'une structure obtenue par dynamique moléculaire, des spectres XANES au seuil K du magnésium pour des verres. De nombreuses études utilisent directement les résultats de dynamique moléculaire classique pour l'étude structurale des verres [81, 86, 72, 73]. Néanmoins, ce type de simulation ne semble pas être en mesure de reproduire les caractéristiques vibrationnelles et électroniques des matériaux amorphes tels que le verre de silice [94, 69] et les verres d'oxydes binaire [95] et ternaire [75]. Ces études ont montré que l'utilisation de la dynamique moléculaire *ab initio* permettait de résoudre les problèmes rencontrés avec la dynamique moléculaire classique. Cependant, il y a un prix à payer pour l'utilisation de la dynamique moléculaire *ab initio*. En effet, les simulations *ab initio* (i) nécessitent un grand nombre d'heures de calcul pour simuler une structure et (ii) ne permettent pas de réaliser des simulations avec un nombre important d'atomes (classiquement, le nombre maximal d'atomes dans la structure doit avoisiner une centaine). C'est pourquoi il est préférable de n'utiliser la relaxation *ab initio* qu'après avoir obtenu une structure en dynamique moléculaire classique. Ce protocole ne permet pas de faire des simulations pour des

boîtes contenant un plus grand nombre d’atomes mais le temps nécessaire à la réalisation de la simulation de la structure est fortement diminué. A titre d’exemple, le tableau 5.4 présente les temps de calcul nécessaires à la réalisation d’une simulation de dynamique moléculaire classique et *ab initio*.

TAB. 5.4 – Ressource informatique nécessaire à la réalisation d’une simulation de dynamique moléculaire classique et *ab initio*. Ces informations proviennent de la thèse de P. Ganster qui a comparé un code de dynamique moléculaire classique (proche de celui que nous avons utilisé) avec un code de dynamique moléculaire *ab initio* (CPMD) [75]

Type de dynamique moléculaire	<i>ab initio</i>	classique
taille du système	100 at.	100 at.
mémoire consommée	1 Go	4 Mo
pas de temps	0,12 fs	1,0 fs
temps de calcul pour 1 ps	1100 h	0,1 h

Pour nos structures, la relaxation *ab initio* a été réalisée avec le même code de calcul que dans la section 3.3.1, PARATEC (*PARAllel Total Energy Code*) [37], qui permet de relaxer la structure suivant deux approches différentes. La première consiste à diminuer la pression totale dans la structure ainsi que les forces appliquées sur chacun des atomes alors que la deuxième ne minimise que les forces sur chaque atome de la structure. Dans le cas de la relaxation en pression et en force, la taille de la boîte est optimisée pour minimiser la pression ce qui ne convient pas dans notre cas étant donné que nous voulons conserver la même densité que pour les boîtes non relaxées. Le second type de relaxation ne minimisant que les forces sur les atomes a été utilisé.

Pour la relaxation, les atomes ont été représentés par des pseudopotentiels de type Troullier-Martins [47] (section 3.3.1). Le tableau 5.5 donne les paramètres utilisés pour générer les pseudopotentiels de chaque atome. La relaxation a été réalisée par des pas d’itérations successifs afin de suivre (i) l’évolution de l’énergie totale du matériau et (ii) les forces exercées sur chaque atome.

TAB. 5.5 – Paramètres utilisés pour générer les pseudopotentiels pour la relaxation de la structure des verres de composition KMS2 et KMS3. Les rayons indiquant la limite entre électrons de cœur et de valence sont indiqués entre parenthèses, en Å

atome	Si	K	Mg	O
états de	$3s^2$ (1,06)	$3s^2$ (0,63)	$3s^{0,1}$ (1,06)	$2s^2$ (0,77)
valence	$3p^{1,3}$ (1,06)	$3p^6$ (0,69)	$3p^0$ (1,06)	$2p^4$ (0,77)
	$3d^{0,2}$ (1,06)	$3d^0$ (0,84)	$3d^0$ (1,06)	
potentiel local	d	s	d	p

La figure 5.3 présente l'énergie totale des systèmes KMS2 et KMS3 en fonction du nombre d'itérations réalisées pour la relaxation. Les critères de convergence nous permettant de considérer que la structure a été suffisamment relaxée ont été fixés à une différence de 10^{-3} Ryd pour l'énergie totale du système considéré et à des forces maximales de $\pm 10^{-3}$ Ryd/u.a.. Suivant ces critères, les structures KMS2 et KMS3 ont été relaxées respectivement sur 126 et 127 itérations.

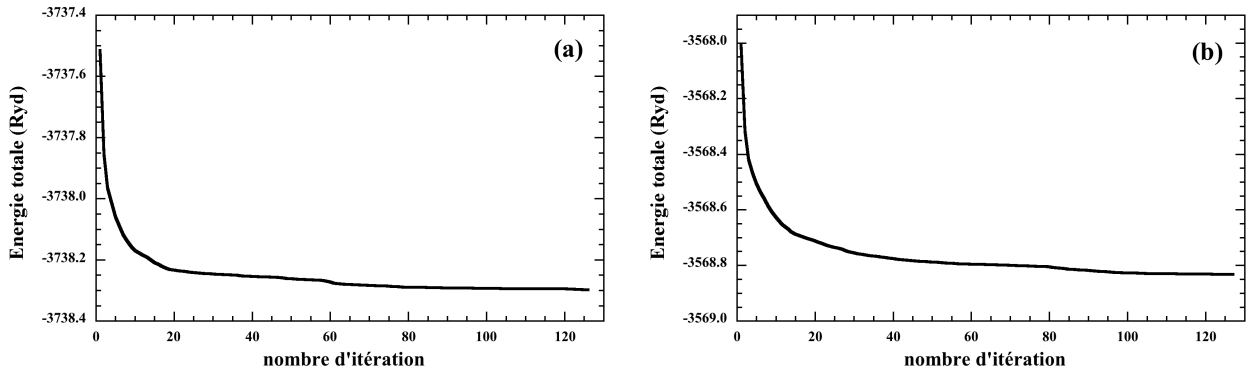


FIG. 5.3 – Courbes représentant l'évolution de l'énergie totale des systèmes KMS2 (a) et KMS3 (b) durant la relaxation des structures

5.5.3 Validité de la structure des verres de composition KMS2 et KMS3 après relaxation *ab initio*

Les sommes des forces de liaison ont été recalculées pour les deux structures après relaxation. La figure 5.4 présente la somme des forces de liaison pour chaque atome des structures relaxées. L'étude de la figure 5.4 montre que pour tous les atomes de la boîte de simulation relaxée, les sommes des forces de liaison sont en meilleur accord avec la théorie que pour les structures non relaxées. Dans le cas des atomes de silicium, la somme des forces de liaison présente un groupe recentré autour de la valeur 4. Les atomes d'oxygène présentent un très léger resserrement autour de la valeur 2. Cependant, une répartition autour de la valeur théorique est toujours observée. Les plus grandes modifications de la somme des forces de liaison sont observées pour les atomes de potassium et de magnésium. En effet, bien que leur répartition soit toujours dispersée, les atomes de potassium présentent pour les nouvelles structures relaxées des valeurs de la somme des forces de liaison autour de 1, ce qui est la valeur théorique recherchée pour cet atome. De même, pour le magnésium, l'observation de la figure 5.4 montre de bien meilleurs résultats que pour la structure non relaxée (Fig. 5.2), avec la majorité des valeurs de la somme des forces de liaison comprise dans la marge d'erreur autour de la valeur 2.

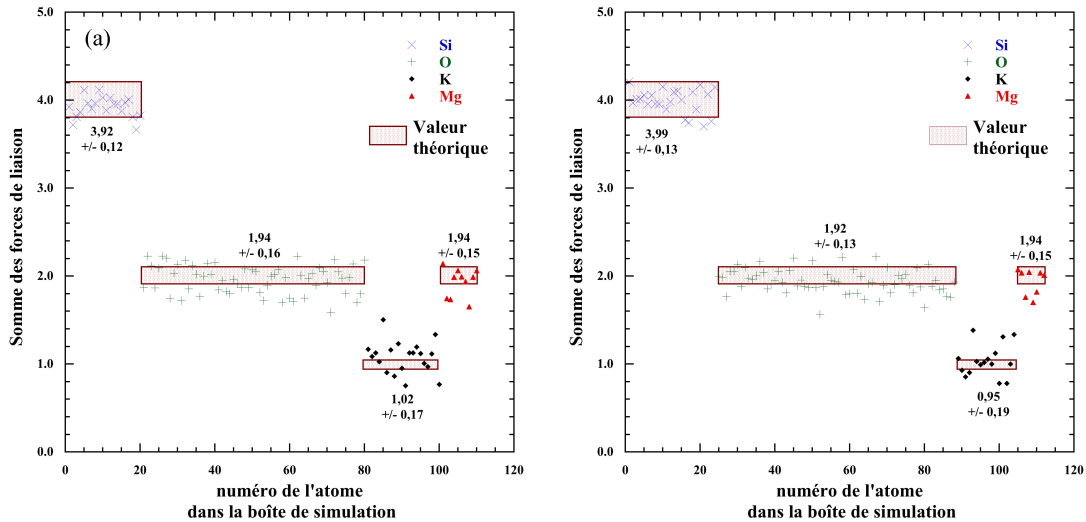


FIG. 5.4 – Sommes de forces de liaison calculées pour chacun des atomes des structures KMS2 (a) et KMS3 (b) obtenues par la relaxation *ab initio*

5.6 Etude des structures non relaxées et relaxées

5.6.1 Les fonctions de distribution radiale

Dans le cas des deux structures obtenues par dynamique moléculaire classique, l'environnement de chacun des atomes de la boîte de simulation est étudié en utilisant les fonctions de distribution radiale (FDR). Ces fonctions sont calculées durant la dernière étape de la simulation par la formule :

$$g(r) = \frac{1}{4\pi\rho r^2} \frac{dN(r)}{dr}, \quad (5.10)$$

où $N(r)$ représente le nombre d'atomes contenus dans une sphère de rayon r autour de l'atome considéré et ρ représente la densité du verre en nombre d'atomes par unité de volume. Expérimentalement, il est possible d'obtenir les fonctions de distribution radiale par diffusion de neutrons ou par diffraction des rayons X aux grands angles. A l'exception des méthodes utilisant la substitution isotopique, les FDR aussi obtenues sont dites totales puisque tous les atomes y contribuent. Dans le cas des structures obtenues par dynamique moléculaire, nous avons la possibilité de déterminer directement les fonctions de distribution radiale partielles caractérisant seulement deux atomes i et j . La figure 5.5 et 5.6 présentent les FDR partielles des différents cations présents dans les structures simulées des verres KMS2 et KMS3 non relaxés.

Pour les structures obtenues par relaxation *ab initio*, les fonctions de distribution radiale n'ont pas été déterminées durant la relaxation mais uniquement sur la configuration finale. Pour cette raison, les FDR obtenues sont bruitées du fait de la faible statistique que l'on peut avoir sur une boîte de simulation d'une centaine d'atomes. De plus, les FDR présentées ici n'ont pas été normalisées par le volume pour qu'elles oscillent à grande distance autour de la valeur 1 comme dans le cas des FDR des structures non relaxées. Les figures 5.7 et 5.8 présentent les fonctions de distribution radiale partielles respectivement pour les structures KMS2 et KMS3 relaxées.

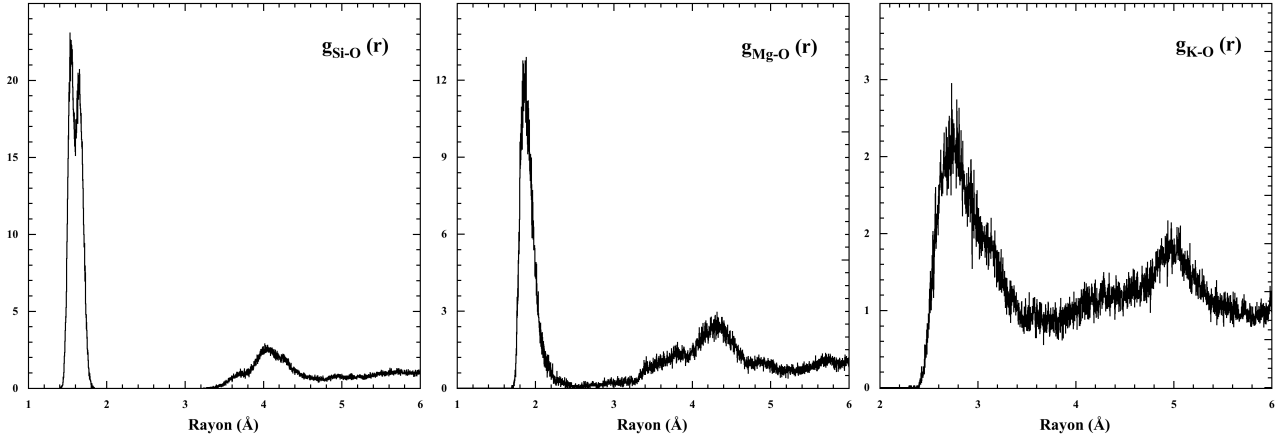


FIG. 5.5 – Fonctions de distribution radiale partielles autour des cations présents dans la structure simulée du verre de composition KMS2. Les FDR partielles de Si–O, Mg–O et K–O sont représentées de gauche à droite

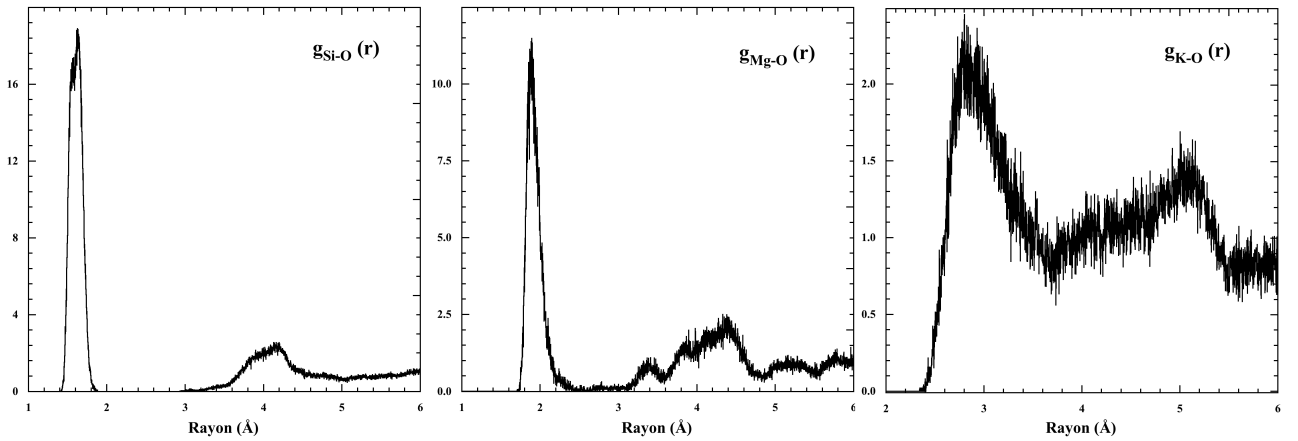


FIG. 5.6 – Fonctions de distribution radiale partielles autour des cations présents dans la structure simulée du verre de composition KMS3. Les FDR partielles de Si–O, Mg–O et K–O sont représentées de gauche à droite

L'étude des FDR partielles nous renseigne donc sur l'environnement des atomes dans la structure. Pour le silicium, le premier pic représente les premiers voisins oxygène formant une sphère de coordinence bien définie autour du silicium. Cela est conforme à la présence de tétraèdres SiO_4 dans la structure des verres KMS2 et KMS3 non relaxées et relaxées. Les autres contributions des atomes d'oxygène ne commencent qu'à partir d'environ $3,7 \text{ \AA}$, et représentent

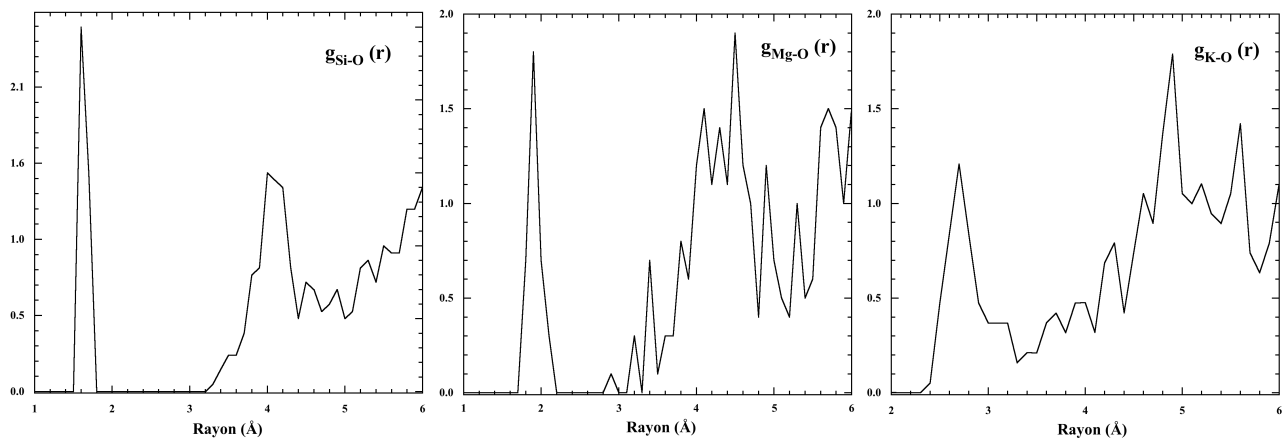


FIG. 5.7 – Fonctions de distribution radiale autour des cations présents dans la structure simulée du verre de composition KMS2 après relaxation. Sont représentées de gauche à droite les FDR partielles de Si-O, Mg-O et K-O

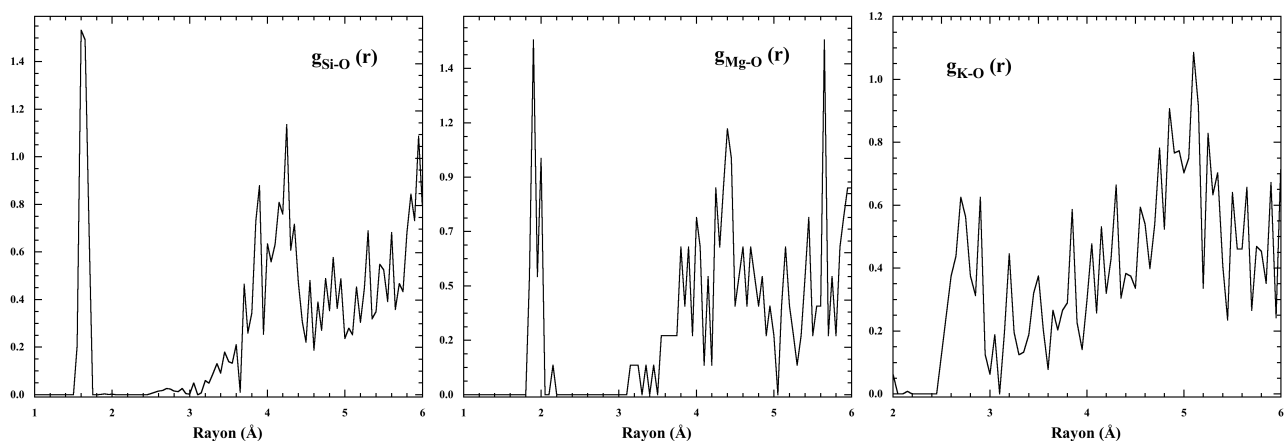


FIG. 5.8 – Fonctions de distribution radiale autour des cations présents dans la structure simulée du verre de composition KMS3 après relaxation. Sont représentées de gauche à droite les FDR partielles de Si-O, Mg-O et K-O

les seconds voisins oxygène. Dans le cas des structures non relaxées, la FDR partielle du silicium pour la structure KMS2 (fig. 5.5, gauche) est caractérisée par deux pics intenses bien définis respectivement à $1,54 \pm 0,01 \text{ \AA}$ et $1,65 \pm 0,01 \text{ \AA}$. La FDR partielle du silicium de la structure KMS3 (fig. 5.6, gauche) est caractérisée par un épaulement et un pic respectivement situés à $1,56 \pm 0,01$ et $1,63 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Les distances Si-O déterminées ici sont proches des valeurs

déterminées expérimentalement comme par exemple dans le cas de verre de composition MgSiO_2 et Mg_2SiO_3 [96], $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ [97]. Cependant, ces distances sont légèrement plus grandes que celles trouvées pour d'autres simulations de dynamique moléculaire pour des verres d'oxydes [98, 99, 100, 101]. Cette légère différence a été expliquée par la taille de la boîte de simulation. P. Ganster a en effet montré que l'utilisation d'un potentiel à trois corps dans des boîtes de simulation contenant une centaine d'atomes engendrait un léger déplacement du pic principal des FDR partielles Si-O vers une plus grande distance du rayon Si-O [75]. Il a montré que cette différence est très faible et n'a pas d'effet majeur sur la structure globale des verres ainsi simulés. Néanmoins, une plus grande distance Si-O peut expliquer la différence entre les valeurs des sommes de liaison calculées pour le silicium comparées à la valeur théorique (voir Fig. 5.2). Dans le cas des structures KMS2 et KMS3 relaxées, La distance Si-O est déterminée à $1,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$ à partir des FDR des figures 5.7 et 5.8. La relaxation a donc légèrement diminué la distance Si-O, la rendant en accord avec les études antérieures de la structure des verres par dynamique moléculaire [98, 99, 100, 101]. De plus, les sommes forces de liaison, sont bien plus en accord avec la théorie. La relaxation des structures a donc permis de supprimer le problème engendré par l'utilisation du potentiel à trois corps mis en évidence par P. Ganster [75]. La présence de deux pics pour la FDR partielle du silicium du verre KMS2 et KMS3 non relaxé peut être expliquée par l'existence d'atomes d'oxygène pontants (Op) et non pontants (Onp) dans la structure. Il a en effet été montré dans des études de dynamique moléculaire classique précédentes que les distances Si-Onp sont plus courtes que les distances Si-Op [102, 90, 99]. Il faut remarquer que ces deux pics disparaissent pour les FDR des structures relaxées. Cela peut s'expliquer par le fait que les distances Si-Onp et Si-Op deviennent plus proches lors de la relaxation.

Pour le magnésium, les FDR partielles Mg-O des structures KMS2 et KMS3 non relaxées (fig. 5.5 et 5.6, milieu) présentent également un premier pic très intense. Néanmoins, la contribution des atomes d'oxygène formant la première sphère de coordinence est moins bien définie que pour les atomes de silicium. Les distances moyennes trouvées pour la liaison Mg-O en utilisant les FDR partielles sont respectivement de $1,88 \pm 0,01$ et $1,89 \pm 0,01 \text{ \AA}$ pour KMS2 et KMS3. Ces deux distances sont plus courtes que les distances Mg-O obtenues par diffusion

de neutron et Monte Carlo inverse [96] et récemment par dynamique moléculaire de grandes boîtes pour le système $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [101]. Dans le cas des boîtes relaxées (fig. 5.7 et 5.8, milieu), la distance Mg–O est déterminée à $1,91 \pm 0,01 \text{ \AA}$ pour le verre KMS2. Pour KMS3, la FDR de Mg–O comporte deux pics à $1,90 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $2,00 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Bien que les distances moyennes Mg–O ne semble pas beaucoup varier avec la relaxation, elles tendent à augmenter avec la relaxation et se rapprocher des valeurs déterminées par les études antérieures [96, 101]. Comme pour le silicium, la modification des distances Mg–O dans les structures peut expliquer le meilleur accord entre les valeurs théoriques et calculées obtenues pour le calcul des forces de liaison du magnésium (voir Fig. 5.2 et 5.4).

Dans le cas des liaisons K–O, les FDR partielles pour les structures KMS2 et KMS3 non relaxées (fig. 5.5 et 5.6, droite) montrent un maximum à respectivement $2,75 \pm 0,05$ et $2,80 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Ces valeurs pour la distance K–O sont supérieures aux valeurs déterminées par dynamique moléculaire [98, 99, 100]. Elles sont également plus grandes que celle déterminée expérimentalement par A. Hannon *et al.* en diffraction des neutrons réalisée sur un verre de composition $(\text{K}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$ [103]. Cependant, ces distances sont en accord avec la distance déterminée par G. N. Greaves *et al.* en EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) sur des verres potassiques disilicatés [104]. La distance K–O est plus courte et prend la valeur moyenne de $2,70 \pm 0,02 \text{ \AA}$ pour les deux structures relaxées (fig. 5.7 et 5.8, droite). Cette valeur de la distance K–O devient en bon accord avec les observations faites en dynamique moléculaire [98, 99, 100] et expérimentalement [105, 103]. Pour les structures non relaxées et relaxées, le potassium ne présente pas un pic caractéristique d'un environnement bien défini étant donné que les FDR partielles ne redeviennent pas nulles après le premier maximum, à la différence du silicium et du magnésium. Cela signifie que les atomes de potassium ont un environnement distribué dans les structures des verres KMS2 et KMS3 que nous avons simulées.

Nous avons également analysé les fonctions de distribution radiale partielles en faisant la distinction entre les atomes d'oxygène pontants et non pontants. Les figures 5.9 et 5.10 présentent donc ces fonctions de distribution radiale partielles des structures non relaxées. Nous pouvons observer pour les FDR partielles Si–Op et Si–Onp que le maximum n'est pas exactement trouvé pour la même distance. Comme observé pour la FDR partielle Si–O de la figure 5.5, les atomes

d'oxygène non pontants présentent une distance de liaison Si–Onp plus courte que les liaisons Si–Op. Comme expliqué précédemment, cette observation est classiquement observée pour les simulations de structure de verres d'oxyde [98, 99, 100].

Les FDR partielles Mg–Op et Mg–Onp observées sur les figures 5.9 et 5.10 présentent une distribution des atomes d'oxygène pontants et non pontants différente de celle observée pour les atomes de silicium. En effet, seuls les atomes d'oxygène non pontants participent à la première sphère de coordinence autour des atomes de magnésium. Pour les atomes de potassium, il nous est impossible de définir un type d'atomes d'oxygène participant à la première sphère de coordinence car les atomes d'oxygène pontants aussi bien que non pontants semblent participer à la première sphère de coordination du potassium.

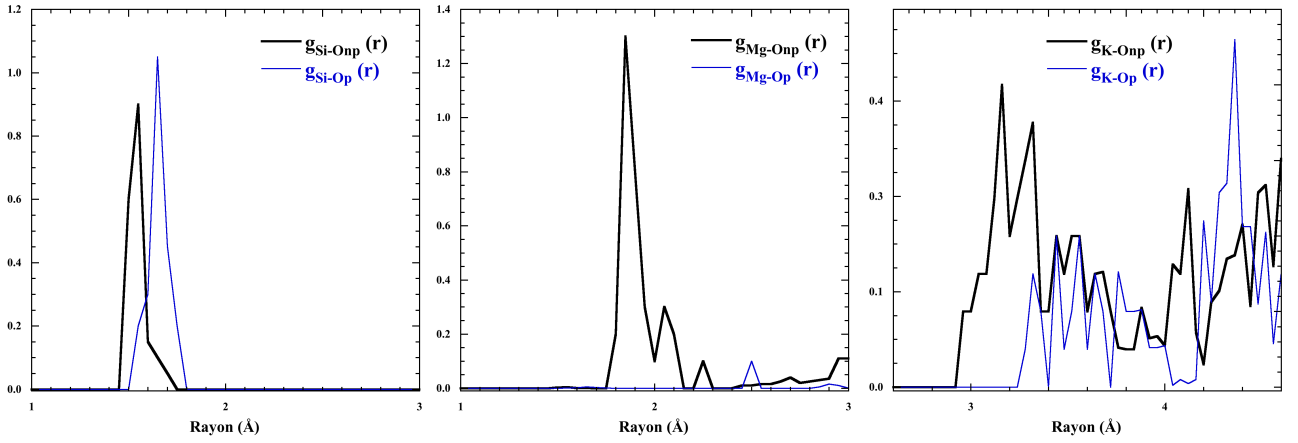


FIG. 5.9 – Fonctions de distribution radiale partielles autour des cations présents dans la structure simulée du verre de composition KMS2 en prenant en compte les atomes d'oxygène pontants et non pontants. Sont représentées de gauche à droite les FDR partielles de Si–O, Mg–O et K–O

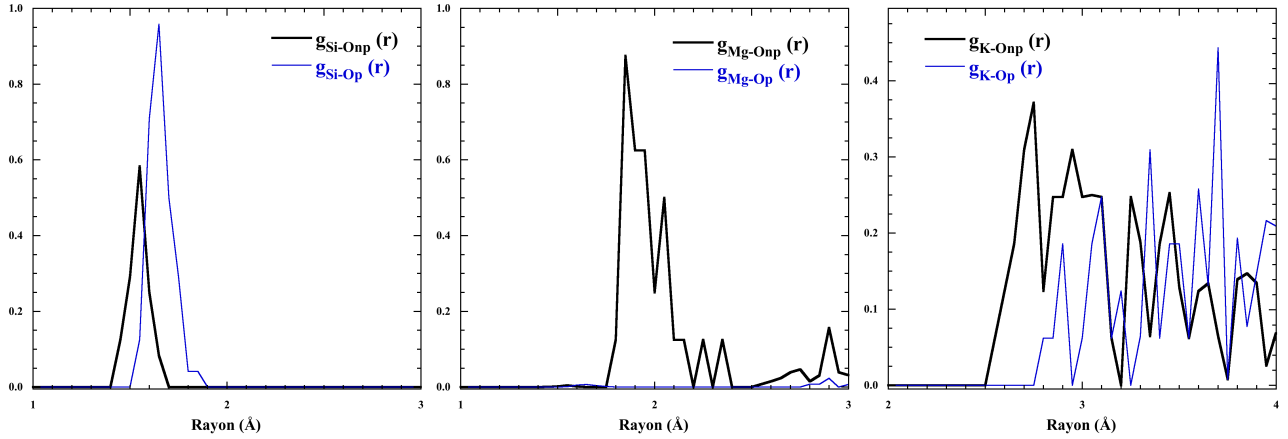


FIG. 5.10 – Fonctions de distribution radiale partielles autour des cations présents dans la structure simulée du verre de composition KMS3 en prenant en compte les atomes d’oxygène pontants et non pontants. Sont représentées de gauche à droite les FDR partielles de Si–O, Mg–O et K–O

Les FDR partielles en fonction des atomes d’oxygène pontants et non pontants ont également été déterminées pour les structures relaxées. Les figures 5.11 et 5.12 présentent ces FDR partielles. L’observation de ces deux figures conduit aux mêmes conclusions que celles déterminées pour les structures non relaxées. Cela signifie que la relaxation ne change pas le comportement des différents cations vis à vis des atomes d’oxygène pontants et non pontants.

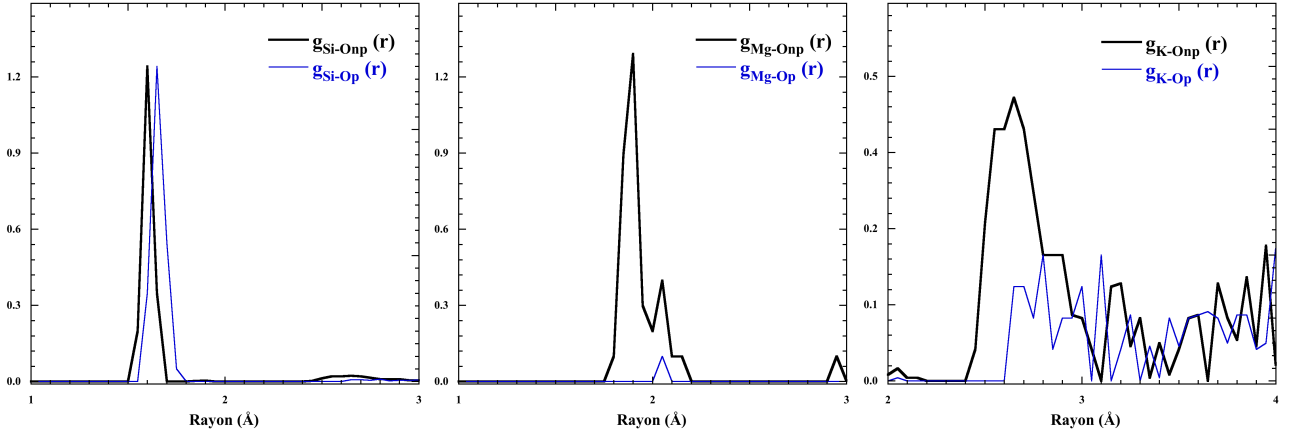


FIG. 5.11 – Fonctions de distribution radiale partielles autour des cations présents dans la structure simulée du verre de composition KMS2 après relaxation en prenant en compte les atomes d'oxygène pontants et non pontants. Sont représentées de gauche à droite les FDR partielles de Si-O, Mg-O et K-O

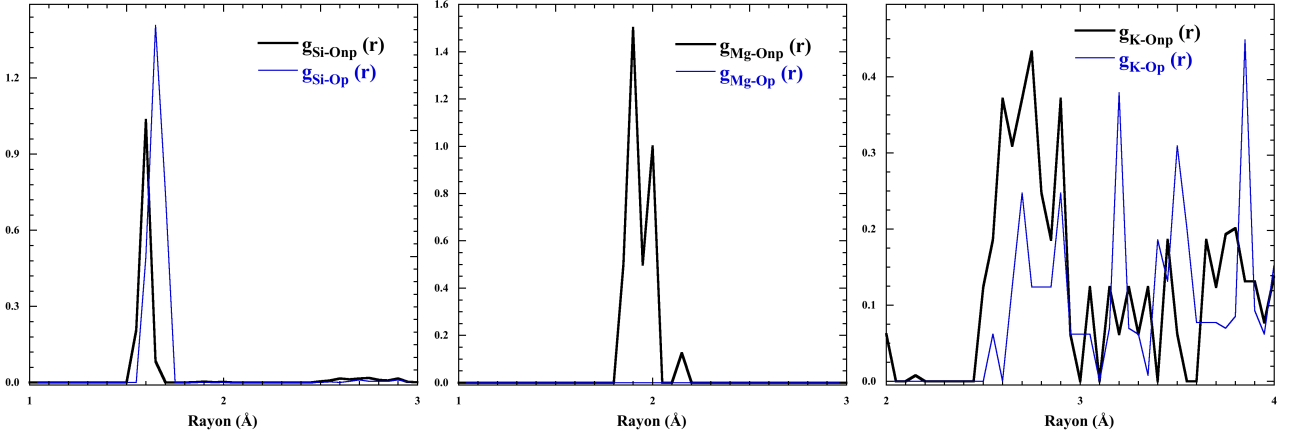


FIG. 5.12 – Fonctions de distribution radiale partielles autour des cations présents dans la structure simulée du verre de composition KMS3 après relaxation en prenant en compte les atomes d'oxygène pontants et non pontants. Sont représentées de gauche à droite les FDR partielles de Si-O, Mg-O et K-O

5.6.2 Coordinence des cations

La coordinence des cations dans les structures numériques est calculée en déterminant le nombre de premiers voisins autour de l'atome considéré. La limite caractérisant la première sphère de coordinence autour d'un atome considéré est le premier minimum de la FDR partielle (section 5.6.1). Cette distance est nommée R_c pour rayon de coupure. La coordinence ainsi que le rayon de coupure déterminés pour chacun des cations des structures KMS2 et KMS3 non relaxées et relaxées sont donnés dans le tableau 5.6.

TAB. 5.6 – Coordinence des différents cations dans les structures KMS2 et KMS3

Paire	$\langle \text{CN} \rangle$	R_c (Å)	$\langle \text{CN} \rangle$	R_c (Å)
KMS2	non relaxé		relaxé	
Si-O	4,0	2,00	4,0	2,00
Mg-O	3,4	2,55	3,5	2,55
K-O	$6,0 \pm 0,1$	$3,80 \pm 0,05$	$5,0 \pm 0,1$	$3,40 \pm 0,05$
KMS3				
Si-O	4,0	2,00	4,0	2,00
Mg-O	3,5	2,55	3,6	2,55
K-O	$6,9 \pm 0,2$	$3,75 \pm 0,05$	$5,2 \pm 0,2$	$3,40 \pm 0,05$

La coordinence déterminée pour les atomes de silicium dans les structures KMS2 et KMS3 non relaxées et relaxées est de 4 comme nous l'impose l'utilisation du potentiel à trois corps. Dans le cas des atomes de potassium, la coordinence moyenne déterminée est respectivement de 6,0 et 6,9 pour KMS2 et KMS3 non relaxées. Ces valeurs pour le potassium sont inférieures à la coordinence déterminée par A. Pedone *et al.* en dynamique moléculaire [100]. Néanmoins, elles sont dans la limite supérieure de la coordinence déterminée expérimentalement par G. N. Greaves *et al.* en XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) et comprises entre 5 et 7 [104]. La relaxation de la structure des verres diminue la coordinence moyenne des atomes de potassium qui est déterminée à environ 5 (Tab. 5.6). Cette nouvelle valeur de la coordinence après relaxation est en meilleur accord avec les valeurs déterminées expérimentalement par G. N. Greaves *et al.* pour des verres du système $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ [104, 105].

Pour KMS2 et KMS3 non relaxés, les valeurs de la coordinence du magnésium sont respectivement égales à 3,4 et 3,5. Pour le magnésium dans les deux structures KMS2 et KMS3 relaxées, les valeurs moyennes de la coordinence augmentent légèrement et sont respectivement de 3,5 et 3,6. L'augmentation de la coordinence moyenne des atomes de magnésium tend vers les résultats expérimentaux déterminés pour le même système [106]. Dans la structure KMS2, la moitié des atomes de magnésium sont en coordinence 3 et l'autre moitié en coordinence 4. Pour la structure KMS3, sur les huit atomes de magnésium, trois sont en coordinence 3 et cinq sont en coordinence 4. Dans le cas des structures relaxées, l'étude approfondie de la structure autour du magnésium nous a permis de déterminer que les trois atomes, dont la somme des forces de liaison (voir Fig. 5.4) est en dehors de la limite théorique de 2, ont une coordinence de 3 alors que les autres atomes ont une coordinence de 4. Cela permet de dire que la coordinence 3 pour les atomes de magnésium ne semble pas plausible pour la structure des verres potassiques. La présence de magnésium en coordinence 4 ou supérieur est en accord avec des précédentes études. Wilding *et al.* ont montré que dans les verres de composition Mg_2SiO_3 (forterite) et MgSiO_2 (enstatite) le magnésium est respectivement en coordinence 4 et 5 [96]. De même, des études en RMN du ^{25}Mg ont conclu à des valeurs de coordinence entre 4 et 6 mais sans pouvoir vraiment conclure [107, 13, 108]. Pour des verres potassiques, le magnésium a été déterminé en coordinence 4 par spectroscopie d'émission des rayons X [106]. Récemment, il a été montré par dynamique moléculaire que le magnésium était en coordinence 5 dans les verres de composition $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [101].

5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, deux structures de verres silicatés, d'une centaine d'atomes chacune, ont été simulées par dynamique moléculaire classique puis relaxées avec un code de calcul *ab initio*. Nous avons mis en évidence que la relaxation *ab initio* de ces deux structures améliore l'accord entre les études expérimentales et théoriques précédentes et nos structures obtenues en dynamique moléculaire classique. Il semble donc indispensable de faire cette relaxation. Nous avons également montré que l'utilisation de la théorie des forces de liaison permettait de juger de la validité d'une structure. Cela montre que, malgré sa relative simplicité, cette théorie

est vraiment pertinente dans la validation des structures simulées par dynamique moléculaire. Cependant, il reste à confirmer que la coordinence 3 n'est pas une coordinence acceptable pour les atomes de magnésium dans la structure des verres potassiques.

Chapitre 6

Analyse des spectres XANES de verres

Nous avons vu dans le chapitre 4 que les calculs des spectres XANES des minéraux de références ont permis d'obtenir des informations très précises sur le lien entre la structure des matériaux et la forme des spectres XANES. Dans ce chapitre, nous présentons des calculs de spectres XANES réalisés pour les compositions KMS2 et KMS3 à partir des quatre structures numériques (non relaxées et relaxées) présentées dans la section 5.5.

6.1 Calculs de la section efficace d'absorption pour les verres KMS2 et KMS3

Les calculs des spectres XANES des verres de composition KMS2 et KMS3 ont été réalisés en respectant les critères de convergence décrits dans la section 3.3.3. Dans le cas des quatre structures, le calcul de la densité de charge a été réalisé avec une grille de $1 \times 1 \times 1$ point k et une énergie de coupure de 90 Ry. Le calcul de la section efficace d'absorption a été effectué avec une grille de $2 \times 2 \times 2$ points k et un paramètre d'élargissement constant égal à 0,5 eV. Les pseudopotentiels utilisés sont, comme dans le cas des références cristallines, de type Troullier-Martins [47]. Les paramètres utilisés pour les générer sont ceux qui nous ont servis à effectuer la relaxation. Ils sont donnés dans le tableau 5.5 de la section 5.5.2.

Les structures obtenues pour les verres de compositions KMS2 et KMS3 contiennent respectivement dix et huit atomes de magnésium dans des positions non équivalentes puisqu'il s'agit

de verre. Comme dans le cas de la forstérite, de l'enstatite et de la farringtonite qui possèdent deux sites du magnésium cristallographiquement non équivalents, il a fallu effectuer dans le cas de la structure KMS2, deux fois dix calculs pour obtenir les spectres XANES de chacun des atomes de magnésium. De même pour KMS3, il nous a fallu effectuer deux fois huit calculs différents de spectre XANES. Afin d'obtenir le spectre XANES total qui sera comparé au spectre expérimental pour chacune des quatre structures, nous avons effectué la moyenne des spectres individuels calculés. Avant de calculer cette moyenne, les spectres XANES individuels ont été recalés en énergie par la méthode décrite dans la Ref. [39] en prenant respectivement pour KMS2 non relaxé et relaxé puis KMS3 non relaxé et relaxé le spectre XANES du même atome de magnésium comme référence. Une fois ce recalage en énergie réalisé pour tous les spectres individuels, les spectres moyennés ont tous été décalés de la même valeur en énergie afin d'être comparés aux spectres expérimentaux.

6.2 Effet de la relaxation *ab initio* sur la structure

La figure 6.1 présente les spectres XANES moyens obtenus pour les structures KMS2 et KMS3 non relaxées comparés aux spectres XANES expérimentaux. Pour le spectre de la structure KMS2 non relaxée (Fig. 6.1 gauche), nous pouvons constater que tous les pics du spectre XANES expérimental ne sont pas reproduits par le calcul. Bien que la position en énergie et l'intensité relative des pics B et C soient en accord acceptable avec l'expérience, le pic A n'est pas reproduit. A la place de ce dernier, nous pouvons observer un très faible épaulement. Pour le calcul du spectre XANES de la structure KMS3 non relaxée (Fig. 6.1 droite), le résultat est en bien meilleur accord avec l'expérience. Les pics B et C calculés sont proches des pics B et C expérimentaux, aussi bien pour leur position en énergie que pour leur intensité relative. En revanche, le pic A est toujours mal déterminé et reste un épaulement du pic B. Cependant, son intensité est plus intense que pour le spectre de la structure KMS2 non relaxée et sa position en énergie est proche de la position du pic A obtenu expérimentalement.

Au vu de ces résultats, il semble que le calcul des spectres XANES à partir des structures obtenues par dynamique moléculaire classique ne permet pas de reproduire tous les pics des

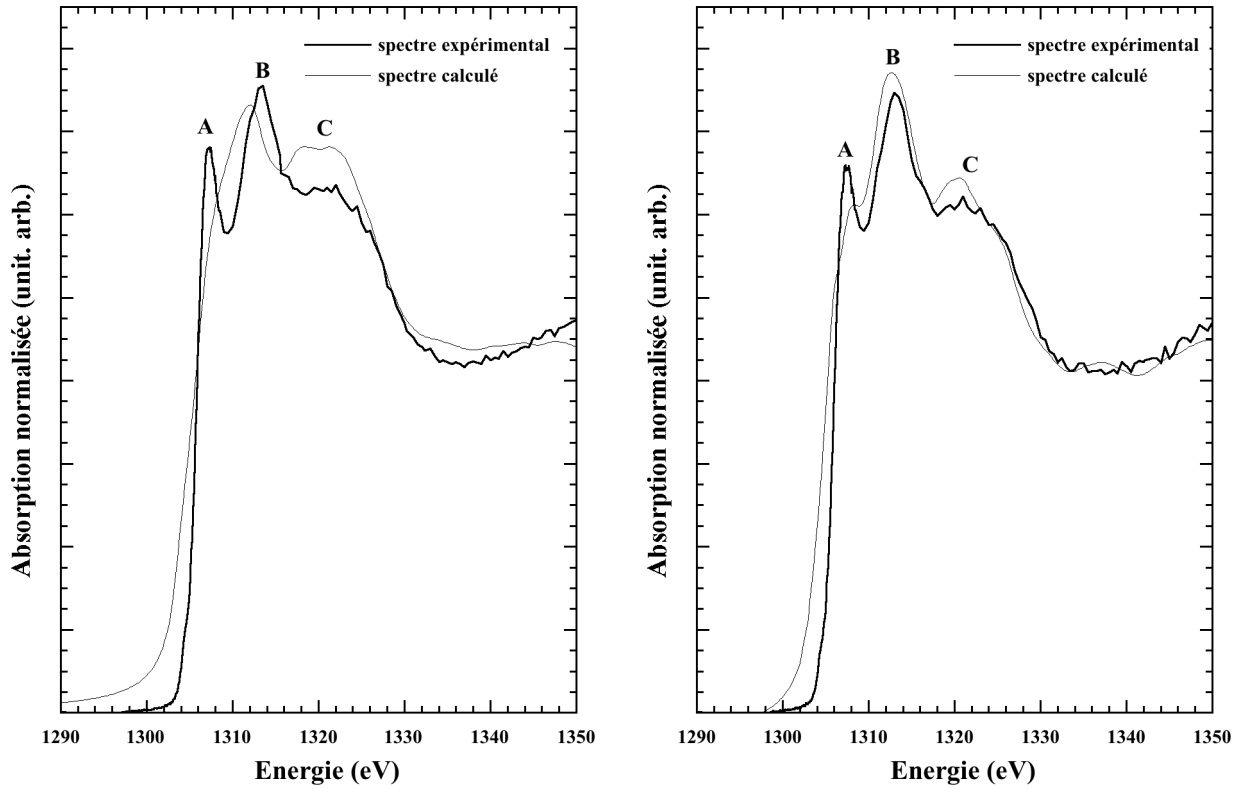


FIG. 6.1 – Comparaison entre les spectres XANES expérimentaux et calculés pour les structures KMS2 (à gauche) et KMS3 (à droite) non relaxées

spectres expérimentaux. La figure 6.2 présente la comparaison des spectres XANES expérimentaux et calculés des structures KMS2 et KMS3 relaxées. Le spectre XANES calculé pour la structure KMS2 relaxée (Fig. 6.2 gauche) présente des pics B et C en accord avec les pics du spectre XANES expérimental comme pour la structure KMS2 non relaxée. Pour le pic A, nous observons que le spectre calculé à partir de la structure relaxée produit un pic bien défini précédé d'un épaulement au lieu d'un unique pic comme le montre l'expérience. Les mêmes observations sont possibles pour la comparaison du spectre XANES expérimental et calculé pour la structure KMS3 relaxée (Fig. 6.2 droite) à l'exception de l'épaulement qui devient un pic bien défini. Nous pouvons donc en déduire que bien que la relaxation des structures KMS2 et KMS3 obtenues par dynamique moléculaire classique ait amélioré l'accord entre les structures simulées et les structures expérimentales (section 5.6), elle fait apparaître deux contributions à la position du pic A.

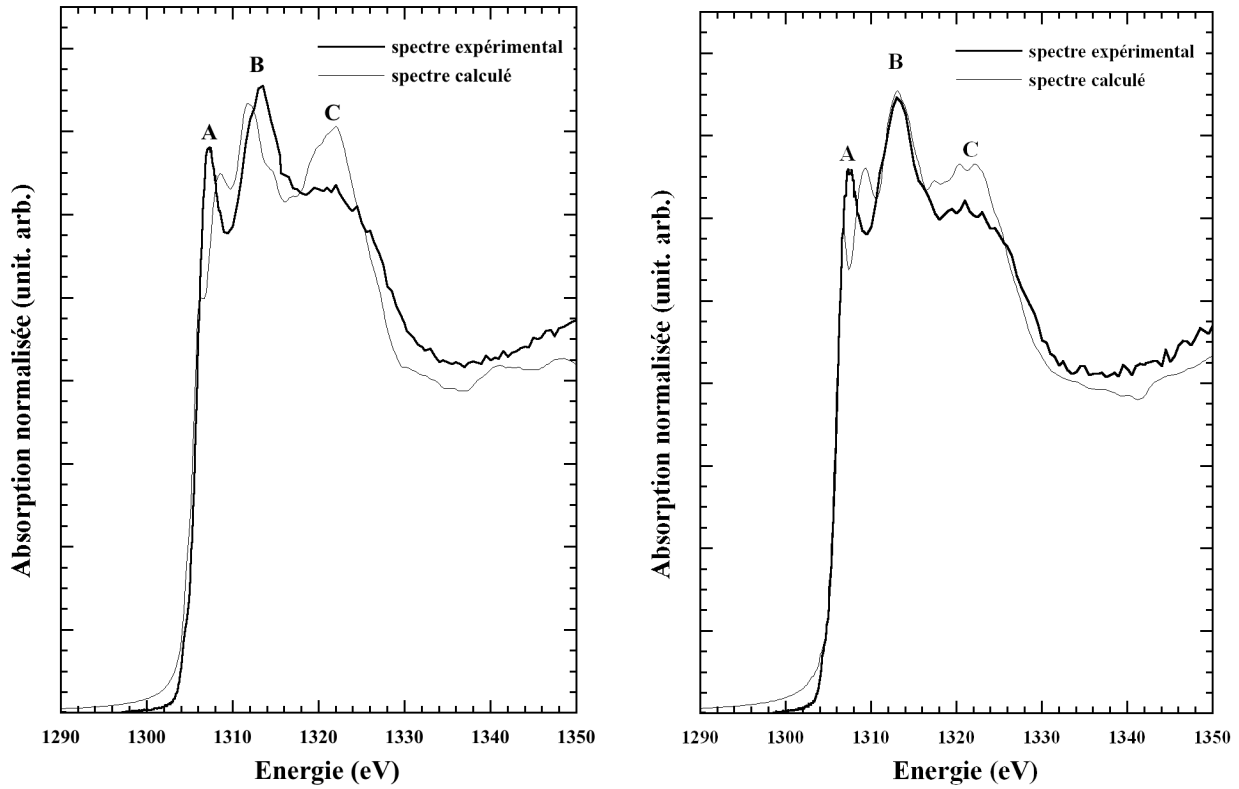


FIG. 6.2 – Comparaison entre les spectres XANES expérimentaux et calculés pour les structures KMS2 (à gauche) et KMS3 (à droite) relaxées

6.3 Effet de la structure des verres KMS2 et KMS3 sur les spectres XANES calculés

A ce stade de la réflexion, l'accord entre calculs et expériences est aussi bon pour les structures relaxées que pour les structures non relaxées. Il reste cependant à comprendre pourquoi le pic A est mal reproduit par les calculs. Nous avons représenté sur la figure 6.3 les huit spectres XANES calculés pour les différents atomes de magnésium présents dans la structure relaxée du verre KMS3. Les spectres XANES individuels ont été regroupés en fonction de la coordinence des atomes de magnésium dans la structure.

Tous les spectres XANES individuels calculés sont différents, à l'exception d'un pic très intense présent dans les trois spectres XANES calculés des atomes de magnésium en coordinence 3. De plus, ces trois pics apparaissent à plus basse énergie par rapport aux premiers pics des

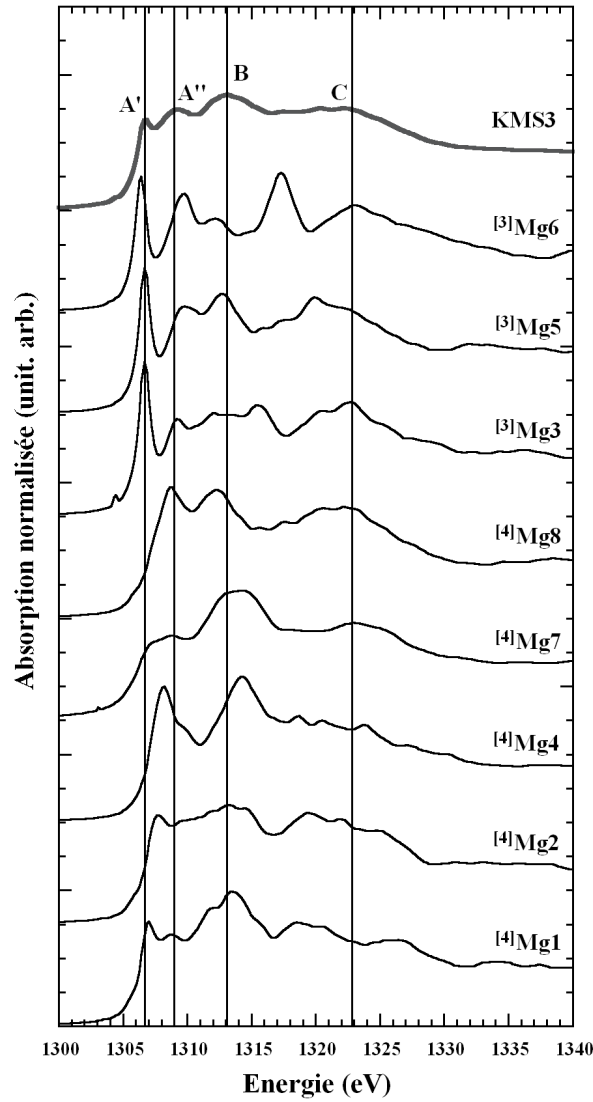


FIG. 6.3 – Spectres XANES individuels pour chaque atome de magnésium de la structure relaxée KMS3. Il a également été tracé le spectre obtenu en moyennant les huit spectres XANES. Les spectres XANES individuels ont été regroupés en fonction de la coordinence du magnésium rencontrée dans la structure relaxée.

spectres XANES des atomes de magnésium en coordinence 4. La coordinence étant étroitement liée à la distance Mg–O, nous avons observé que ces distances étaient effectivement bien plus courtes pour les atomes de magnésium en coordinence 3 (jusqu'à 1,92 Å) par rapport aux atomes de magnésium en coordinence 4 (jusqu'à 2,1 Å). Cependant, une exception est observable ici

pour les spectres XANES des atomes de magnésium en coordinence 4 nommé Mg1 et Mg7 qui présentent respectivement un pic et un épaulement à plus basse énergie que les autres spectres des atomes de magnésium en coordinence 4. Bien que ces deux atomes soient en coordinence 4, une de leur distance Mg–O est légèrement plus courte que les trois autres. Cette distance plus courte engendre une plus grande distorsion de l’environnement des atomes de magnésium Mg1 et Mg7. Comme constaté pour les références cristallines où le magnésium est en coordinence 6, la distorsion de l’environnement peut engendrer un déplacement du premier pic vers les basses énergies.

La comparaison du spectre XANES total avec les spectres XANES individuels nous permet, comme dans le cas des références cristallines possédant deux sites cristallographiques non équivalents, de déterminer de quel environnement structural provient la réponse XANES observée. L’observation des spectres XANES montre que le premier pic du spectre total que nous avons nommé A’ (Fig. 6.3) est principalement dû aux pics très intenses obtenus pour les atomes de magnésium en coordinence 3 alors que le second pic, nommé A”, semble être présent sur tous les spectres XANES individuels. Le pic B semble être la somme de plusieurs contributions apparaissant aussi sur les spectres XANES des atomes de magnésium en coordinence 3 et 4 bien que celles-ci soient plus faibles pour les atomes de magnésium en coordinence 3 par rapport aux atomes de magnésium en coordinence 4. Pour le pic C là encore, il est difficile de dire quels sont les spectres contribuant à la formation de ce pic étant donné que tous les spectres individuels possèdent une contribution dans la gamme d’énergie entourant la position du pic C. Nous pouvons donc en conclure que seul le pic A’ peut être attribué sans erreur possible aux atomes de magnésium en coordinence 3.

A partir des résultats obtenus pour le calcul des sommes des forces de liaison pour chacun des atomes de magnésium dans la structure du verre KMS3 relaxée (section 5.5.3 et 5.6.2), nous avons conclu que les atomes de magnésium en coordinence 3 ne semblaient pas être plausibles dans la structure de ce verre. Pour tenir compte de ce résultat, nous avons recalculé le spectre XANES total en ne considérant que les spectres individuels des atomes de magnésium en coordinence 4. La figure 6.4 présente la comparaison entre le nouveau spectre XANES calculé et l’expérience. En ne considérant que les atomes de magnésium en coordinence 4, les trois pics

A, B et C sont reproduits. Le spectre XANES obtenu est en très bon accord avec le spectre expérimental du point de vue de la position des pics et de leurs intensités relatives. Nous devons néanmoins remarquer que le calcul ne reproduit pas le très faible pré-pic ainsi qu'un épaulement du pic B à environ 1316 eV. De plus, comme pour les références cristallines, nous observons un très léger déplacement de la position des pics B et C vers des valeurs de plus basses énergies qui est caractéristique de la méthode utilisée [38, 39, 62, 41]. Les mêmes résultats sont observables pour le verre KMS2 avec cependant un moins bon accord pour les intensités relatives des pics.

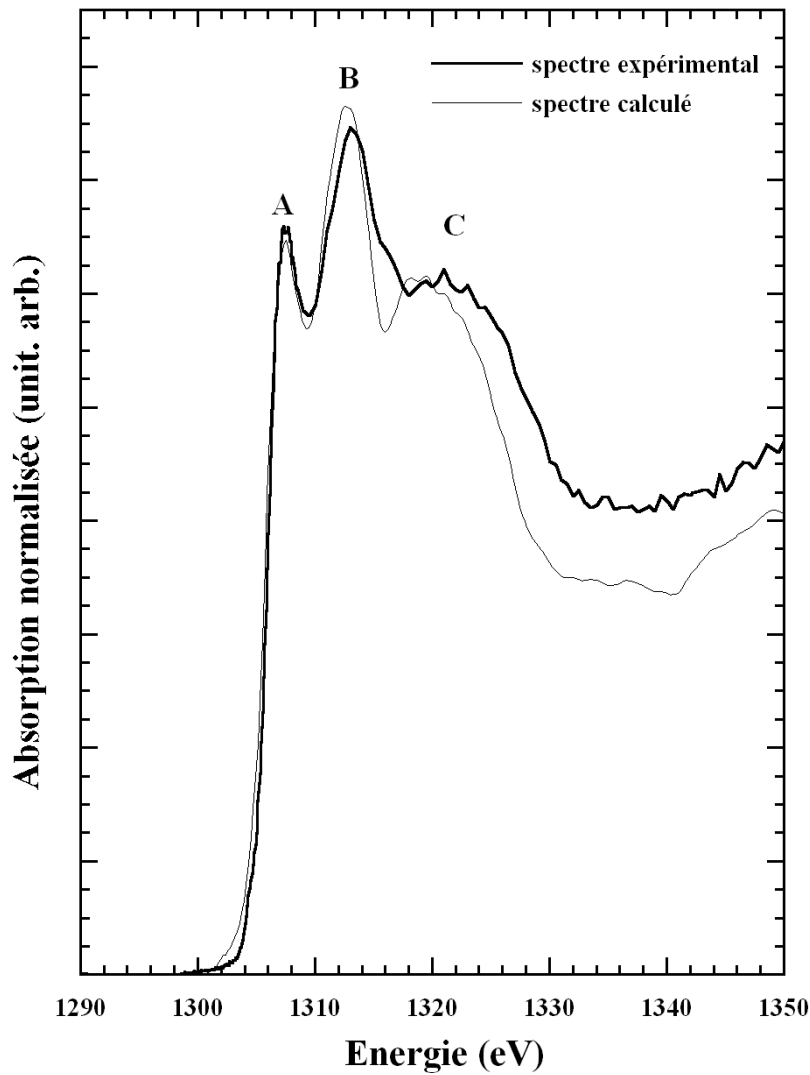


FIG. 6.4 – Comparaison entre le spectre XANES expérimental et le spectre calculé en ne considérant que les atomes de magnésium en coordinence 4

Le très bon accord entre spectre calculé et expérimental de la figure 6.4 permet de dire que la coordinence 4 est la plus plausible pour les atomes de magnésium dans la structure des verres potassiques de composition simplifiée. Pour les résultats des sommes des forces de liaison, seuls les atomes se trouvant dans la région prévue par la théorie des forces de liaison ($2 \pm 0,1$ pour les atomes de magnésium) permettent de reproduire le spectre XANES expérimental. L'utilisation de la théorie des forces de liaison nous permettrait donc d'avoir une information importante sur l'environnement plausible d'un atome dans la structure et ainsi valider la structure. Dans le cas des verres simulés, l'origine de la coordinence 3 du magnésium est inconnue. Cependant, nous pouvons penser que cette coordinence est le résultat de la trempe réalisée pendant la simulation de la structure. Dans un souci de minimiser les temps de calcul, les vitesses de trempe sont très rapides et peuvent occasionner des environnements qui n'existent pas dans un solide en figeant des états du liquide. L'utilisation de la relaxation *ab initio* semble diminuer ce problème en supprimant ces états normalement impossibles dans un verre.

A l'aide des calculs de spectres XANES, nous avons pu également, pour chacun des atomes de magnésium dans le verre KMS2 et KMS3, corrélérer les déplacements des pics C aux distances entre l'atome de magnésium et les atomes de potassium. Nous observons, pour une augmentation de la distance d_{Mg-K} , que la position du pic C est déplacée vers des plus basses énergies. Cette observation est en parfait accord avec la règle de Natoli [109] permettant de relier les distances Mg-X (où X représente ici le potassium) aux déplacements des pics C par l'expression $ER^2 = \text{constante}$. Cependant, la détermination d'une coordinence particulière pour une position du pic C donnée n'a pas pu être mise en évidence dans les verres potassiques.

6.4 Environnement du magnésium dans les verres de composition simplifiée

L'ensemble des résultats obtenus sur les cristaux de références (chapitre 4) et sur les verres potassiques sont utilisés dans la fin de ce chapitre pour extraire des informations des spectres XANES de verres de composition différente et plus complexe.

6.4.1 Effet du degré de polymérisation du verre

Dans cette section, l'effet du degré de polymérisation des verres silicatés sur l'environnement du magnésium est étudié pour les compositions sodo-magnésio-silicatées. La figure 6.5 présente les spectres XANES enregistrés pour les verres de composition NMS2 à NMS10. Chaque spectre présente trois pics principaux nommés, comme dans le chapitre 4, A, B et C. A la différence des références cristallines, ces trois pics sont très larges, ce qui entraîne que les spectres XANES des verres ne présentent aucun pic D dans la région comprise entre 1320 et 1330 eV. Un faible pré-pic, nommé P, est également observable sur l'ensemble des spectres XANES présentés sur la figure 6.5.

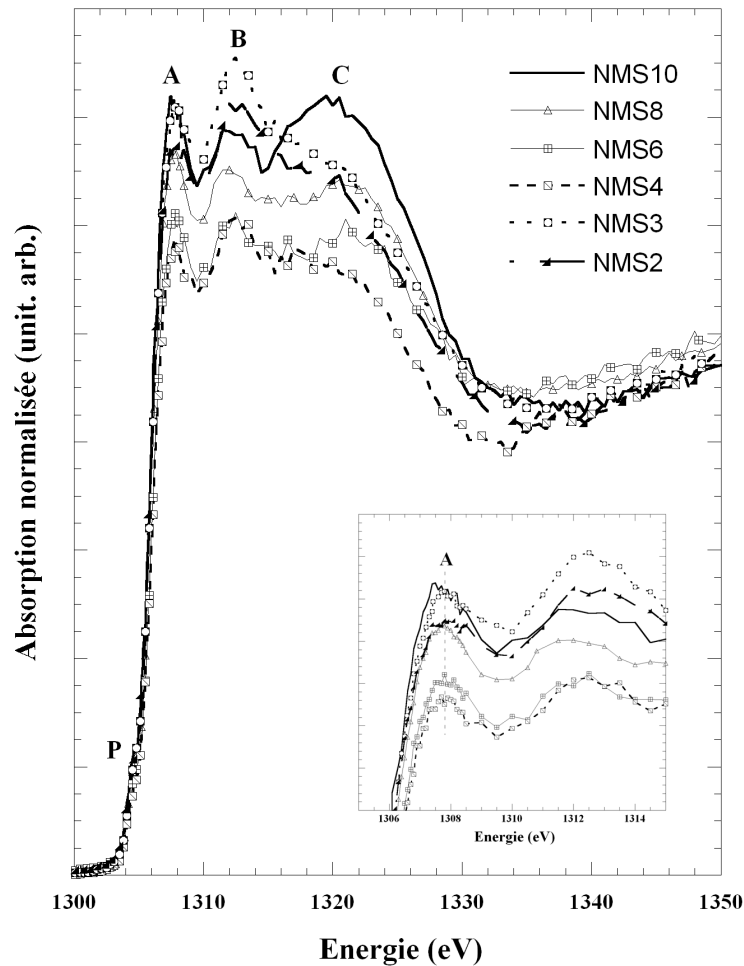


FIG. 6.5 – Spectres XANES des verres de composition NMS2 à NMS10

L'augmentation du degré de polymérisation des verres sodo-magnésio-silicatés ne modifie pas la position des trois pics A, B et C. Pour les six spectres XANES, le tableau 6.1 donne les positions des pics des verres de composition NMS2 à NMS10. Le pré-pic P ne se déplace pas et est positionné à 1304,7 eV. Le pic A se situe à une énergie de $1307,7 \pm 0,2$ eV quelle que soit la composition. Les pics B et C sont respectivement trouvés dans la gamme d'énergie comprise entre 1311,7–1312,6 eV et 1319,7–1321,1 eV. Il faut souligner que dans le cas des verres, la position des pics est moins précise que dans le cas des références cristallines étant données leurs plus grandes largeurs.

TAB. 6.1 – Position des différents pics des spectres XANES des verres de composition NMS2 à NMS10

Verres	position des pics (± 0.2 eV)			
	P	A	B	C
NMS10	1304,7	1307,6	1312,4	1320,3
NMS8	1304,7	1307,7	1311,7	1321,4
NMS6	1304,7	1307,8	1312,5	1321,9
NMS4	1304,7	1307,7	1312,4	1322,0
NMS3	1304,7	1307,8	1312,5	1321,4
NMS2	1304,7	1307,9	1312,6	1320,7

Utilisant les observations réalisées sur les spectres XANES des références cristallines (chapitre 4), nous pouvons en déduire qu'une variation du degré de polymérisation ne modifie ni la coordinence ni la distorsion du site du magnésium. Cependant, l'environnement structural global du magnésium semble être légèrement modifié. En effet, l'intensité des pics des spectres XANES des verres NMS2 à NMS10 varie en fonction du degré de polymérisation. Cette différence d'intensité est particulièrement visible pour le pic C. L'intensité relative de ce pic, par rapport au pic A, augmente progressivement avec le degré de polymérisation. La figure 6.6 est un agrandissement du pic C des spectres XANES des verres NMS2 à NMS10.

L'environnement local du magnésium (coordinence et distorsion) n'étant pas affecté, l'augmentation de l'intensité du pic C doit être reliée à une modification de l'environnement plus

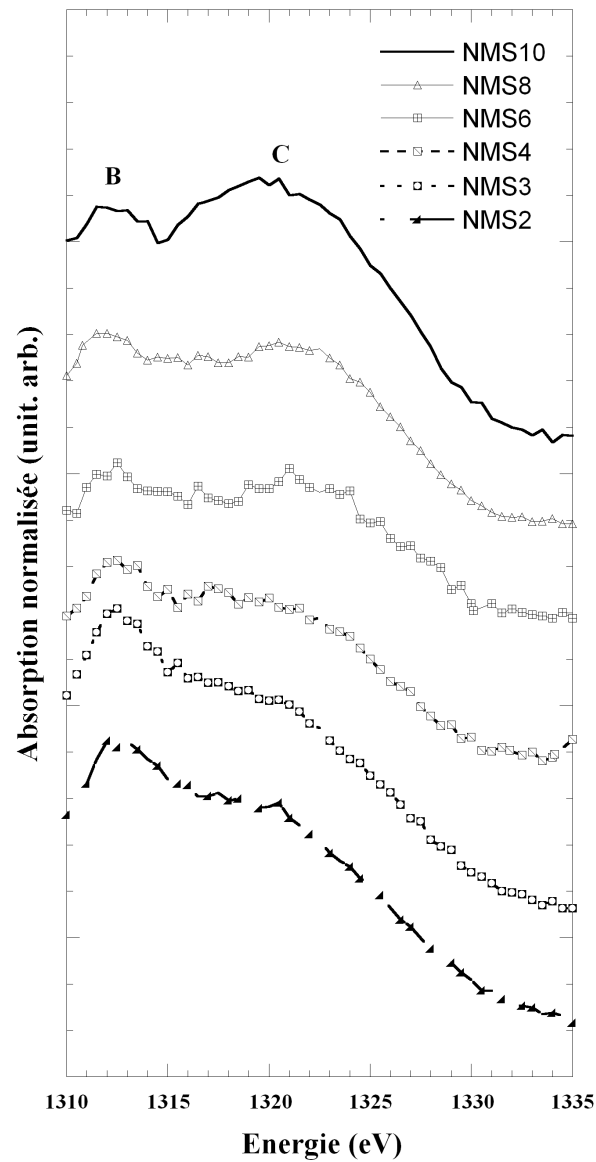


FIG. 6.6 – Variation d'intensité du pic C des Spectres XANES des verres de composition NMS2 à NMS10

lointain. L'intensité relative de ce pic augmentant avec l'augmentation du taux de silicium dans la composition. Cette modification du pic C, pourrait être expliquée par le remplacement progressif des atomes de sodium ou de magnésium entourant l'atome excité par du silicium. Cependant cette interprétation reste à vérifier, avec par exemple des calculs de spectres XANES pour des verres sodo-silicatés de degré de polymérisation variable.

6.4.2 Effet de l'alcalin modificateur de réseau

La figure 6.7 présente les spectres XANES au seuil K du magnésium pour des verres contenant différents alcalins modificateurs de réseau. Comme présenté dans la section 6.4.1, les spectres XANES des verres de composition simplifiée sont caractérisés par trois pics principaux nommé A, B et C et également d'un pré-pic P. Les pics A et B sont deux pics bien définis sur l'ensemble des spectres XANES. Au contraire, le pic C est large et difficilement observable pour les verres contenant du lithium. De plus, le pic C est clairement dédoublé en deux pics bien distincts nommés C_1 et C_2 dans le cas des verres contenant du césium. Comme pour les spectres XANES de la figure 6.5, aucun pic D n'est visible dans les spectres XANES des verres des séries XMS2 et XMS3.

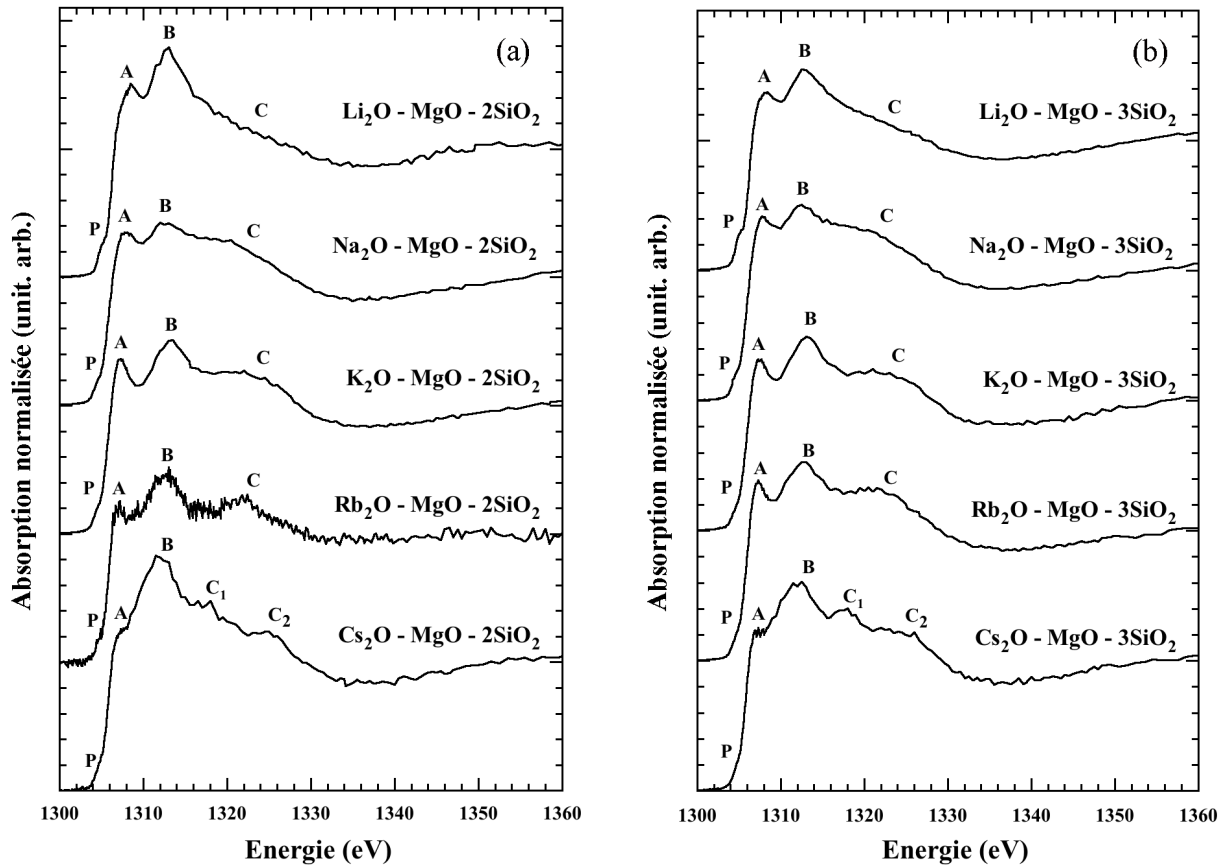


FIG. 6.7 – Spectres XANES au seuil K du magnésium des verres de composition disilicatée XMS2 (a) et trisilicatée XMS3 (b)

A la différence du degré de polymérisation, le changement de l'alcalin modificateur de réseau influence sensiblement la forme des spectres XANES et notamment la position en énergie et les intensités relatives des pics. Le pic A se déplace vers les basses énergies quand le numéro atomique de l'alcalin augmente. Le tableau 6.2 donne les positions des pics A pour les verres des séries XMS2 et XMS3 ainsi que les valeurs du déplacement relativement à la position du pic A du spinelle. Le plus grand déplacement est observable pour les verres contenant du lithium (1,3 eV) alors que le déplacement est négatif pour les verres contenant du rubidium et du césium.

En confrontant les résultats obtenus pour les verres XMS2 et XMS3 aux résultats obtenus pour les références cristallines, le magnésium serait principalement en coordinence 5 ou 6 pour les verres contenant du lithium ou du sodium alors qu'il serait plutôt en coordinence 4 dans les verres contenant du potassium, du rubidium ou du césium. Cette interprétation est en parfait accord avec le résultat que nous avons obtenu à l'aide des calculs de spectres XANES pour les verres potassiques (section 6.3). Cette différence de coordinence peut être expliquée en considérant la taille de l'alcalin et les forces de liaison. En effet, le lithium et le sodium ont un rayon ionique plus petit et des forces de liaison plus grandes que le potassium, le rubidium et le césium [110]. De plus, la valeur de l'électronégativité du lithium et du sodium est proche de celle du magnésium [111]. Cela pourrait impliquer que le lithium et le sodium soient en compétition avec le magnésium pour choisir leur environnement. Le magnésium ne pourrait alors se placer que dans des sites de coordinence élevée (5 ou 6) ou avoir une distribution de site plus grande qu'avec les trois autres alcalins. Au contraire, pour le potassium, le rubidium et le césium, c'est le magnésium qui peut imposer son environnement et semble choisir la coordinence 4 [110]. Cependant, nous ne pouvons exclure l'existence d'une distribution de coordination comme il l'a été montré pour le fer [112, 110, 113, 114, 115]. Le pic B semble être invariant dans tous les spectres XANES au seuil K du magnésium. Pour les verres de composition simplifiée, sa position ne semble pas être sensible à la nature de l'alcalin alors que son intensité varie. Cependant, il nous est difficile d'interpréter les modifications des intensités relatives des pics A et B en nous appuyant uniquement sur la comparaison des spectres XANES entre eux étant donné que les variations d'intensité de ces pics ne semblent pas être influencées par la variation de la nature de l'alcalin.

TAB. 6.2 – Position des pics A des spectres XANES des verres XMS2 et XMS3. Il a également été indiqué les valeurs du déplacement Δ des pics A en fonction de la position du pic A du spinelle

Verres	pic A (eV $\pm$ 0,1 eV)	Δ (Å)
LiMS2 / LiMS3	1308,5 / 1308,2	+1,3 / +1,0
NaMS2 / NaMS3	1308,1 / 1307,9	+0,9 / +0,7
KMS2 / KMS3	1307,3 / 1307,5	+0,1 / +0,3
RbMS2 / RbMS3	1307,1 / 1307,2	-0,1 / +0,0
CsMS2 / CsMS3	1307,0 / 1306,9	-0,2 / -0,3

La forme et la position du pic C dépendent de la nature de l'alcalin (Fig. 6.7). Comme nous l'avons montré avec les calculs des spectres XANES des verres KMS2 et KMS3, la position de ce pic pourrait être directement corrélée à la distance d_{Mg-X} entre le magnésium et l'alcalin (X représentant Li, Na, K, Rb et Cs). Le pic C apparaît à environ 1321,5 eV pour les verres au sodium, 1322 eV pour les verres au rubidium et 1323,5 eV pour les verres au potassium. En utilisant la règle de Natoli [109] qui stipule que la position d'un pic dans un spectre XANES est inversement proportionnelle au carré de la distance interatomique ($ER^2 = \text{constante}$), nous pouvons en déduire que cette variation pourrait être interprétée comme des distances différentes suivant l'alcalin dans le sens, $d_{Mg-Na} > d_{Mg-Rb} > d_{Mg-K}$. La distance Mg-X pouvant être liée à la coordinence en atome X autour du magnésium, l'analyse des spectres XANES montrerait que la coordinence en atomes de sodium est plus grande que la coordinence en atomes de rubidium et de potassium. Cependant, dans le cas du potassium, la détermination d'une coordinence n'a pas été possible car les alcalins présentaient une forte distribution autour du magnésium dans KMS2 et KMS3 (section 6.3). Dans le cas du césium, la présence de deux pics à 1318 et 1325 eV indiquerait deux distances Mg-Cs différentes entraînant deux environnements structuraux différents autour du magnésium dans les verres contenant du césium. Pour le lithium, la détermination de la position du pic C est difficile car son intensité est faible et le pic semble très élargi.

6.5 Environnement du magnésium dans les verres de composition complexe

6.5.1 Les verres alumino-silicatés à indice de saturation en aluminium différent

Les trois verres étudiés ici présentent trois valeurs d'indice de saturation en aluminium (ASI) distinctes 0,6, 1,0 et 1,2 reflétant les trois comportements des alcalins et de l'aluminium dans la structure des verres (voir chapitre 1). La figure 6.8 présente les spectres XANES de ces trois verres. Les trois spectres XANES obtenus pour ces verres peuvent être décrits par deux pics principaux bien définis A et B suivis d'un large et beaucoup moins intense pic C. Les trois spectres XANES possèdent également un pré-pic P.

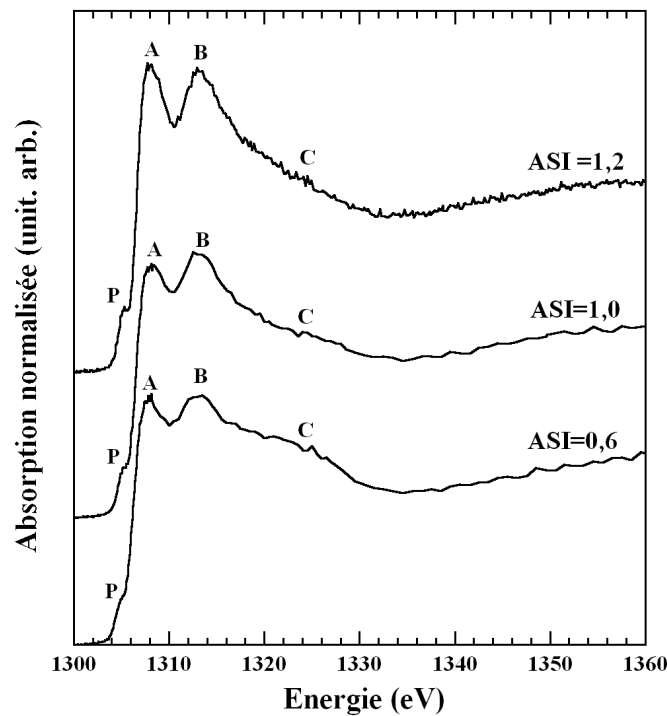


FIG. 6.8 – Spectres XANES des verres d'indice d'ASI variant entre 0,6 et 1,2

La position des quatre pics reste constante en fonction de la variation de la valeur du ASI. Le pic A apparaît pour une valeur de $1308 \pm 0,1$ eV. En utilisant la valeur de la position du pic A

du spinelle comme référence (voir tab. 4.4), le déplacement Δ du pic A des verres à ASI variable peut être estimé à 0,8 eV. En accord avec l'interprétation faite pour les références cristallines et les calculs des spectres XANES des verres potassiques de composition simplifiée, cette valeur de Δ suggère que le magnésium serait principalement en coordinence 5 ou en coordinence 6 avec un environnement fortement distordu. Cependant la coordinence 4 ne peut être exclue, à la différence de la coordinence 8 qui semble être improbable étant donné l'écart entre les positions des pics A. Li *et al.* ont montré par une étude d'absorption des rayons X au seuil K du magnésium dans le système $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--NaAlSi}_3\text{O}_8$ que la position du pic A présentait un déplacement d'environ 1 eV caractérisant ainsi le magnésium coexistant en coordinence 5 et 6 et éventuellement 4 [50]. Très récemment, une étude du système $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ par diffusion de neutron, diffraction des rayons X et simulation par méthode Monte Carlo inverse a révélé la coexistence de magnésium en coordinence 5 et 6 (bien que la coordinence 6 soit minoritaire) [101]. Le pic B apparaît à environ 1313 eV comme dans les spectres XANES de la cordiérite, de l'olivine, du talc et du pyrope. Cependant, il est difficile de lier la présence de ce pic à un environnement commun du magnésium. Le pic C est trouvé pour une valeur d'environ 1324 eV. A la différence du pic C du spectre XANES du système $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--NaAlSi}_3\text{O}_8$ qui est décalé de 8 eV par rapport au pic A, le pic C des spectres XANES des verres à ASI différents présente une position décalée de 6 à 7 eV. Comme vu pour les verres de composition simplifiée, le pic C semble être associé spécifiquement à la composition du verre. En suivant la règle de Natoli [109], l'attribution du pic C peut être due à la présence de potassium dans les verres à ASI différents et à la présence de calcium dans Li *et al.* 1999 [50]. Le potassium ayant un rayon atomique plus grand que le calcium, il génère une distance Mg–K différente que la distance Mg–Ca se traduisant par un déplacement du pic C des spectres XANES. De plus, à la différence des pics A et B qui semblent être peu sensible à la variation de la valeur du ASI, l'intensité relative et la position du pic C varient quand la valeur du ASI augmente. Cette augmentation de la valeur du ASI traduit la diminution du taux d'alcalin dans la composition du verre. Ce qui est en accord avec la diminution de l'intensité relative du pic C des spectres XANES. Cette observation corrobore l'interprétation réalisée pour le pic C des spectres XANES des verres de composition simplifiée.

6.5.2 Les verres de composition naturelle

Les spectres XANES des verres de composition naturelle décrits dans le chapitre 1 sont présentés sur la figure 6.9 (gauche) pour les verres contenant du fer et 6.9 (droite) pour les verres sans fer. Comme dans le cas des spectres XANES des verres précédents, les spectres XANES sont caractérisés par un pré-pic P, deux pics bien définis A et B suivis d'un large pic C. Dans le cas des spectres XANES de la figure 6.9 (gauche), le pic A apparaît à environ $1308,1 \pm 0,1$ eV et ne bouge pas quelle que soit la composition du verre étudié. Comme dans le cas des verres ASI, la position du pic A peut renseigner sur la coordinence du magnésium dans les verres de composition naturelle. Le décalage Δ observé entre le pic A pour les spectres XANES des verres de composition naturelle et le pic A du spinelle (Tab.4.4) est de $1 \pm 0,1$ eV. Cette valeur de Δ conduit à penser, comme dans le cas des verres à ASI différents, que le magnésium semble être en coordinence 5 ou 6 dans un environnement distordu.

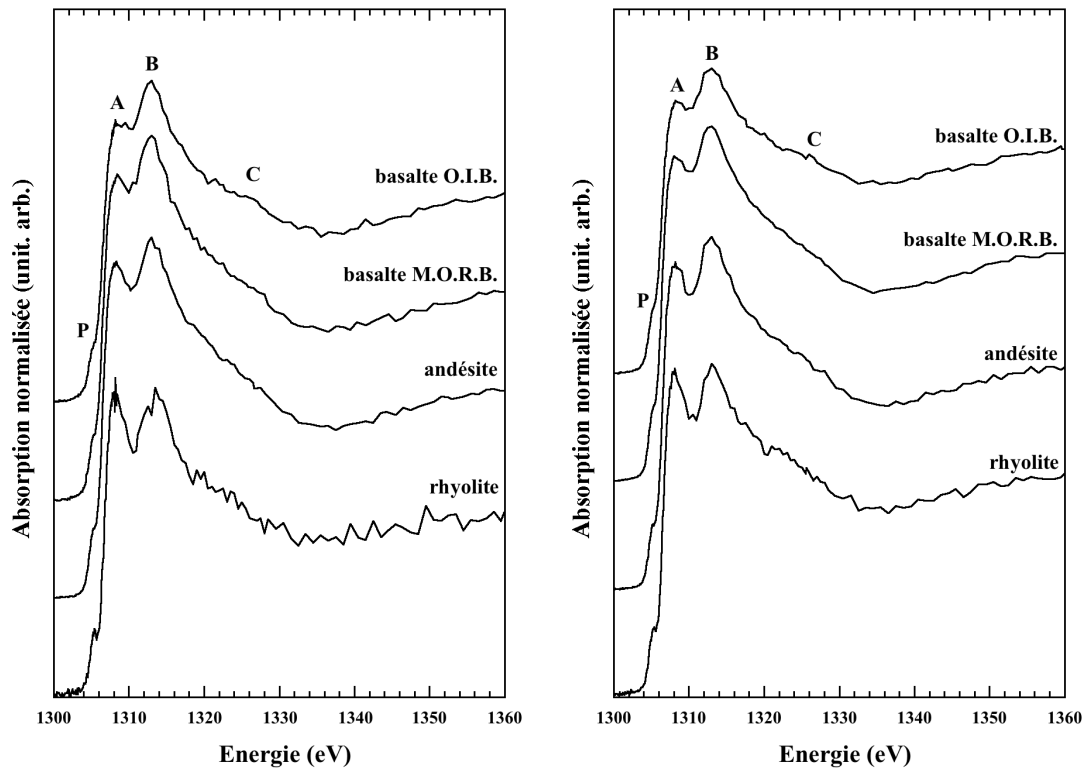


FIG. 6.9 – Spectres XANES au seuil K du magnésium des verres de composition naturelle avec fer (à gauche) et sans fer (à droite)

Dans le cas des spectres XANES des compositions naturelles sans fer (Fig.6.9 droite), le même décalage en énergie que pour les compositions naturelles avec fer est observé pour le pic A. Cette observation signifie que le fer ne semble pas influencer la première sphère de coordinence du magnésium dans la structure des verres de composition naturelle. Le pic B est présent dans les spectres XANES à $1313 \pm 0,2$ eV et sa position reste inchangée quelle que soit la composition du verre. Le pic C est trouvé pour une énergie d'environ 1326 ± 1 eV. Cependant, l'intensité du pic est tellement faible, et sa largeur est si grande, que la position précise de ce pic est difficilement déterminable (Fig. 6.9). De plus, au vu des compositions complexes des verres naturels (Tab. 1.4) l'interprétation de ce pic reste très hasardeuse et difficile par simple comparaison des spectres entre eux. Du point de vue des intensités relatives, la composition des verres semble influencer le rapport A/B. En revanche, comme pour la position du pic A, le fer dans la structure ne modifie pas ce rapport.

6.6 Conclusion

La méthode en ondes planes utilisée pour calculer les sections efficaces d'absorption a montré son efficacité dans le cas des cristaux pour différents seuils K [41,116,38,39,40]. Nous venons de montrer que le calcul de spectres XANES de matériaux vitreux, par cette méthode, est possible à partir d'une structure obtenue par dynamique moléculaire classique préalablement relaxée en *ab initio*. Dans le cas des structure KMS2 et KMS3, les calculs des spectres XANES ont permis de montrer que la coordinence 4 semblait être la plus plausible. Ce résultat est en accord avec la position du premier pic A des verres KMS2 et KMS3 qui a été déterminée très proche de la position du pic A du spinelle dans lequel le magnésium est en coordinence 4. Fort de ce résultat, nous pouvons dire que le magnésium n'a semble-t-il pas le même comportement suivant la nature de l'alcalin puisque nous observons un décalage du pic A vers les hautes énergies quand le numéro atomique de l'alcalin diminue. Pour les verres contenant du lithium et du sodium, la position du pic A montre que les atomes de magnésium auraient une coordinence supérieure à 4. Cependant, à cause de l'indétermination entre les coordinences 5 et 6 rencontrée pour les références cristallines, nous ne sommes pas en mesure de donner une valeur précise. Dans le cas des verres contenant du rubidium et du césium, la position du pic A est similaire à la position

du pic A des verres KMS2 et KMS3. Comme nous venons de le voir, cette position du pic A semble être caractéristique de la présence de magnésium en coordinence 4. Nous pouvons donc penser que les atomes de magnésium dans les verres contenant du rubidium et du césium sont principalement en coordinence 4. Cependant, ces interprétations doivent encore être prises avec précaution. En effet, d'autres calculs de spectres XANES sur des verres contenant par exemple du césium et du sodium sont nécessaires pour vérifier que la coordinence 4 est favorisée dans le cas des atomes de césium et qu'une coordinence supérieure à 4 le soit pour des verres contenant des atomes de sodium. Dans le cas des verres à ASI variable et de composition naturelle, la position du pic A, par rapport à celle du pic A du spinelle ou des verres potassiques, nous permet de conclure que la coordinence du magnésium est supérieure à 4. Néanmoins, une distribution de coordinence ne peut être exclue pour ces verres. Nous avons également montré dans ce chapitre qu'à la différence de la nature de l'alcalin, la variation du degré de polymérisation n'a pas d'influence sur la position du pic A pour les compositions NMS2 à NMS10. Les variations du pic C pour leur part ont pu être liées à la présence d'alcalins différents dans la composition des verres simplifiés et complexes. Là encore les calculs nous ont permis de confirmer que sa position était dépendante de la distance séparant l'atome de magnésium des alcalins. Pour les verres contenant du sodium, du potassium et du rubidium, la détermination de la position du pic C permet donc de suivre l'ordre de grandeur des distances d_{Mg-X} (où X représente l'alcalin). Néanmoins la largeur du pic C montre une très grande distribution de distances ne permettant pas de définir une distance précise ou une coordinence sans avoir recours à des calculs pour les verres au sodium et au rubidium. Ceci a été confirmé par les calculs des spectres XANES pour les verres du système $K_2O-MgO-SiO_2$. Pour le lithium et le césium, l'interprétation du comportement de ce pic reste des hypothèses difficiles à interpréter avec les résultats sur les verres potassiques. Des calculs spécifiques à ces compositions sont nécessaires pour comprendre par exemple le dédoublement de ce pic pour les verres contenant du césium.

Troisième partie

La spectroscopie Raman

Introduction

La spectroscopie Raman a été découverte en 1928 par Sir C.V. Raman. Il a mis en évidence qu'un matériau excité par une lumière monochromatique intense dans le domaine du visible diffuse des photons. L'interaction rayonnement - matière crée un niveau virtuel engendrant des vibrations dans le matériau. Quand les photons diffusés ont la même fréquence que les photons incidents, il se produit une diffusion élastique donnant naissance à la diffusion Rayleigh. Sir C.V. Raman a mis plus particulièrement en évidence la diffusion de photons possédant des fréquences légèrement différentes de celle des photons incidents. Dans ce cas, la diffusion est inélastique et caractérise la diffusion Raman. Deux types de diffusion Raman sont alors créés, la diffusion Stokes et anti-Stokes. La description très précise de l'effet Raman a été faite dans de très nombreux ouvrages [117, 118, 119, 120] et ne sera donc pas faite dans ce mémoire.

Dans le cas des verres silicatés, la spectroscopie Raman a été utilisée de façon intensive pour étudier les variations de leur structure [121]. De part sa relative simplicité de mise en œuvre et sa sensibilité à de très faibles variations de composition, la spectroscopie Raman a permis d'obtenir des informations pertinentes sur la structure des verres [122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129]. De plus, grâce aux améliorations constantes des sources lasers et des capteurs, de nombreuses études ont pu être menées sur la structure et le comportement des liquides silicatés [130, 131, 132, 133, 134] ainsi que sur la densification des verres [135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143].

La figure 1 (de cette introduction) présente le spectre Raman d'un verre de composition NMS2. Les spectres Raman des verres silicatés sont généralement séparés en deux régions d'intérêts. La première est celle des bas nombres d'onde, comprise entre 200 et 800 cm^{-1} . Elle est attribuée dans la littérature aux vibrations de flexion des angles Si-O-Si [144, 18, 131, 124, 125].

Pour le verre de silice, les bandes Raman de cette région sont les plus intenses. Pour cette raison, elles sont attribuées aux vibrations de flexion et d'élongation des ponts Si–O–Si dans des régions totalement polymérisées [145, 146, 124] et aux vibrations liées aux anneaux de silicium formant le réseau silicaté comme pour les bandes nommées D_1 et D_2 respectivement à 495 et 606 cm^{-1} [145, 146, 131, 147, 148, 149, 150]. Cette région est donc interprétée comme étant représentative de l'ordre à moyenne distance dans la structure du verre puisqu'elle permet de suivre l'agencement des tétraèdres SiO_4 entre eux. La seconde région est comprise entre 800 et 1300 cm^{-1} . Pour

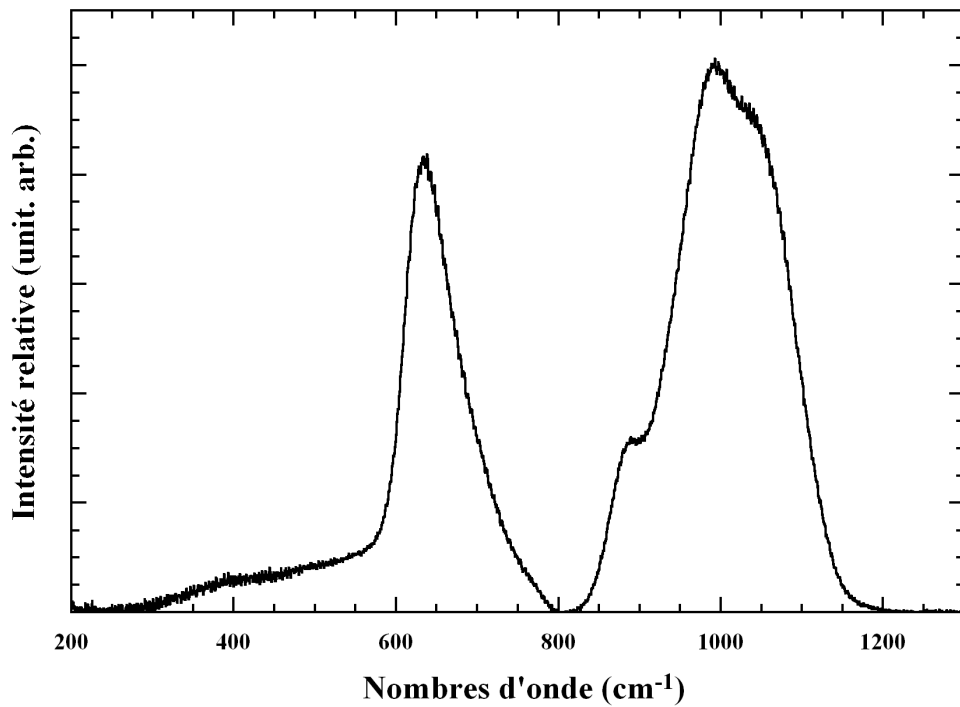


FIG. 1 – Spectre Raman d'un verre silicaté de composition NMS2

les spectres Raman des verres silicatés, cette région caractérise les vibrations d'élongation des liaisons entre le silicium et un atome d'oxygène non pontant (Si–Onp), pour des tétraèdres SiO_4 contenant entre un et quatre atomes d'oxygène non pontants [144, 18, 124, 125, 126, 121]. Dans la littérature, ces tétraèdres sont notés Q^n où n représente le nombre d'atomes d'oxygène pontants (Op) par tétraèdre. La figure 2 (de cette introduction) présente schématiquement les différentes configurations possibles pour les espèces Q^n , ainsi que les domaines de vibration de ces espèces en spectroscopie Raman. [125].

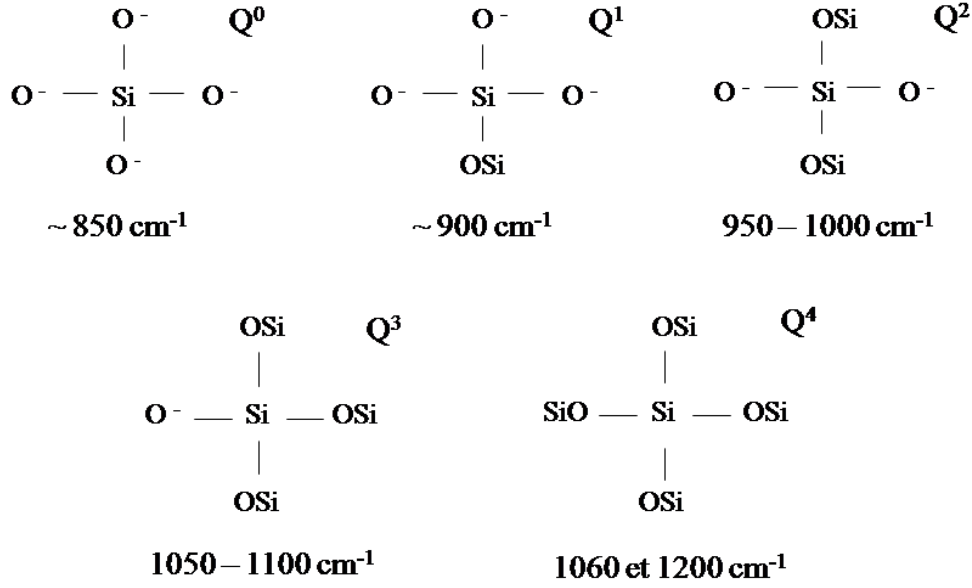


FIG. 2 – Représentation schématique des différentes configurations de espèces Q^n pour les tétraèdres de SiO_4 . Les domaines de vibration classiquement admis pour ces différentes configurations sont également donnés [125]

Classiquement, la région des hauts nombres d'onde est décomposée en Gaussiennes représentant les différentes espèces Q^n . Pour certains, la décomposition en Gaussienne de la large bande entre 800 et 1300 cm^{-1} permet de déterminer les proportions des différentes espèces Q^n [133, 128] ou simplement de suivre l'évolution des bandes Raman [151, 152]. Cette méthode fait l'approximation que les bandes Raman ont la même forme. Cependant, la forme des bandes Raman de cette région reste controversée. Des calculs de spectres Raman des verres NS2 [153] et CaO-SiO_2 [154] ont montré que l'espèce Q^2 avait une forme complexe constituée de deux composantes. Des études expérimentales récentes pour des verres du système $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ sont arrivées aux mêmes conclusions pour les espèces Q^2 [130, 155]. De plus, des études par résonance magnétique nucléaire sur des systèmes $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ et $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ ont conclu à l'existence de plusieurs variétés d'espèces Q^3 [156, 157]. De même, une étude des systèmes $\text{Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et $\text{K}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en RMN et spectroscopie Raman a montré la formation de nouvelles espèces Q^3 lorsque le sodium ou le potassium étaient progressivement remplacés par du lan-

thane [158]. Ne pouvant choisir parmi les différentes formes de bandes Raman, la décomposition en Gaussienne peut entraîner des erreurs d'interprétation. Nous avons donc choisi de ne pas utiliser cette méthode. Nous avons montré dans le chapitre 6 que la coordinance du magnésium évoluait en fonction de la composition des verres. De ce fait, la connectivité du réseau silicaté doit également évoluer en fonction de la coordinance des différents constituants du verre. Pour suivre les effets de la coordinance, nous nous aiderons des résultats obtenus dans la partie II quand cela sera possible.

Cette partie est donc consacrée à l'étude de la structure des verres silicatés par spectroscopie Raman. Nous présentons le protocole mis en place pour enregistrer et traiter les spectres Raman. Ensuite, nous présentons les résultats obtenus pour trois paramètres différents : *(i)* l'effet de la variation de la polymérisation pour les verres sodo-silicatés contenant du magnésium, *(ii)* l'effet du taux de magnésium et *(iii)* l'effet de la nature de l'alcalin modificateur de réseau pour deux valeurs de polymérisation. Nous terminerons cette partie par un chapitre consacré à la discussion des résultats.

Chapitre 7

Spectres Raman des verres silicatés

7.1 Dispositif expérimental

Les spectromètres Raman utilisés pour l'enregistrement des spectres de cette étude sont un micro-Raman DILOR XY T 64000 de la marque Horori Jobin-Yvon de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) et un spectromètre "fait maison" de l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC). Le schéma du dispositif expérimental du micro-Raman DILOR XY est présenté sur la figure 7.1. Ce spectromètre permet d'enregistrer des spectres Raman en mode simple ou triple soustractif et en mode triple additif. Dans notre cas, le mode triple soustractif et un filtre Notch ont été utilisés pour supprimer la bande Rayleigh. Dans ce cas de figure, la lumière diffusée par l'échantillon entre dans la première chambre, appelée prémonochromateur, équipée d'un filtre Notch et de deux réseaux holographiques de 1800 traits qui ont pour fonction d'éliminer la diffusion Rayleigh. Ensuite, la lumière entre dans le spectromètre et est dispersée par un réseau de 600 traits pour être collectée par un capteur Charge Coupled Device (CCD). De son côté, le spectromètre Raman de l'IMPMC ne permettait pas l'enregistrement des spectres en triple soustractif. Uniquement équipé d'un filtre Notch, les spectres Raman n'ont donc pu être enregistrés qu'à partir de 200 cm^{-1} pour ne pas enregistrer la bande Rayleigh. Ce spectromètre est également équipé d'un capteur CCD refroidi par azote liquide.

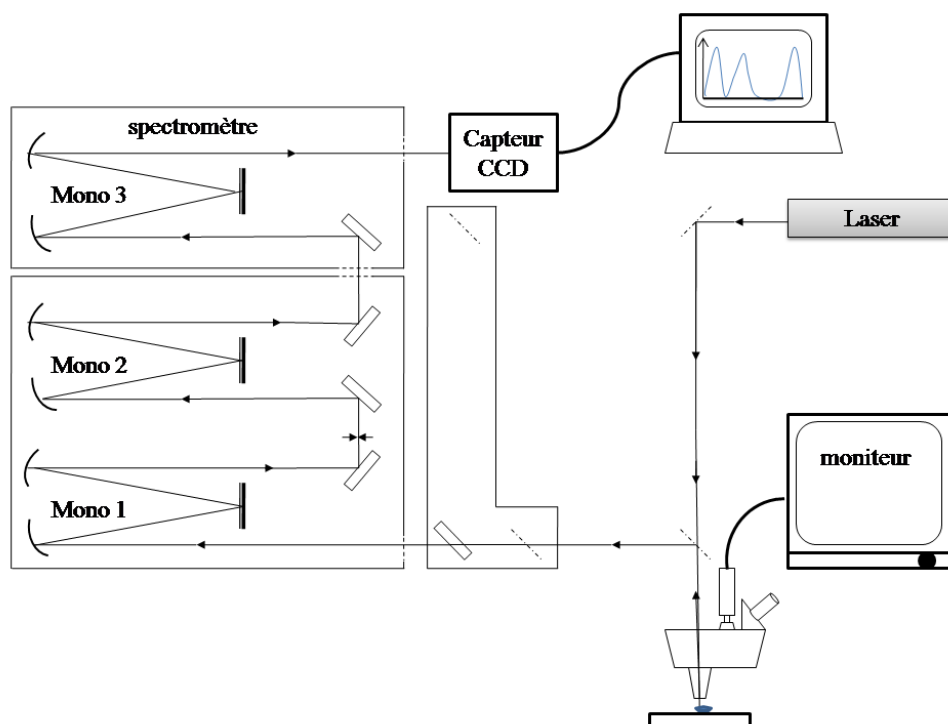


FIG. 7.1 – Schéma du dispositif expérimental du spectromètre micro-Raman DILOR XY de la marque Jobin-Yvon utilisé pour enregistrer les spectres Raman des verres silicatés. Sur ce schéma, seul le trajet permettant d'enregistrer les spectres Raman en mode triple soustractif a été représenté

7.2 Protocole expérimental de l'enregistrement des spectres Raman

Tous les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante en configuration rétrodiffusée. Pour cette raison, les spectres n'ont pas été corrigés par la formule de Long [118]. Les deux spectromètres Raman sont équipés d'un microscope Olympus muni d'un objectif $\times 50$ (IMPMC) et $\times 100$ (IPGP). Dans le cas du spectromètre DILOR XY, la raie à 514,532 nm d'un laser au gaz d'argon Cohérent Innova 70C opérant à une puissance maximale de 2 W a été utilisée. Les spectres Raman des verres NMS2, KMS2, NMS3 et KMS3 ont été enregistrés avec une puissance de 1W, un temps de comptage de 120 secondes sur trois acquisitions. Pour les verres de composition LMS2, LMS3, NMS4 à NMS10 et XS à XMS, les spectres Raman ont été

acquis avec une puissance de 1,6 W pour le laser, un temps de comptage de 240 secondes avec deux accumulations. Enfin, les spectres Raman des verres de composition NMS2,2 à NMS2,8 ont été enregistrés avec une puissance de 500 mW en trois accumulations avec un temps de comptage de 120 secondes. L'enregistrement des spectres Raman à l'IMPMC a été réalisé en excitant les échantillons avec la raie à 514,5 nm d'un laser au gaz d'argon d'une puissance de 300 mW. Les spectres Raman des verres de composition LMS2,2 à LMS2,8 et KMS2,2 à KMS2,8 ont été enregistrés en effectuant trois accumulations de 120 secondes.

7.3 Normalisation des spectres Raman

Dans cette section, nous présentons les trois traitements que nous avons appliqués aux spectres Raman afin de les comparer entre eux : *(i)* calibration des spectres, *(ii)* ligne de base et enfin *(iii)* normalisation de l'intensité des spectres Raman.

Calibration des spectres Raman

La calibration des spectres Raman est essentielle pour étudier leur évolution en fonction de la composition des échantillons. En effet, la position des bandes Raman nous donne des informations sur les modifications de la structure des échantillons étudiés. Les spectres Raman de cette étude n'ayant pas été enregistrés à la même date ou sur le même spectromètre, il a fallu vérifier que la calibration des spectres Raman nous permettait d'être sûr que le déplacement des bandes Raman était lié à des modifications structurales et non à des artefacts provenant de l'enregistrement. Pour cela, tous les spectres Raman ont donc été recalés en utilisant la bande à $520,7 \text{ cm}^{-1}$ du silicium.

Soustraction de la ligne de base

La figure 7.2 présente deux spectres Raman d'un même échantillon enregistrés sur les deux spectromètres utilisés dans cette étude. Ces spectres Raman sont différents et il n'est pas évident de comparer directement entre eux les variations d'intensité relative de leurs bandes. Pour nous affranchir de ces différences, une ligne de base, constituée de deux segments, a donc été soustraite à tous les spectres Raman de cette étude en prenant soin que l'intensité à 200,

800 et après 1200 cm^{-1} soit égale à zéro. De cette manière, tous les spectres Raman présentés ont trois régions en commun où l'intensité est égale à zéro et peuvent être comparés.

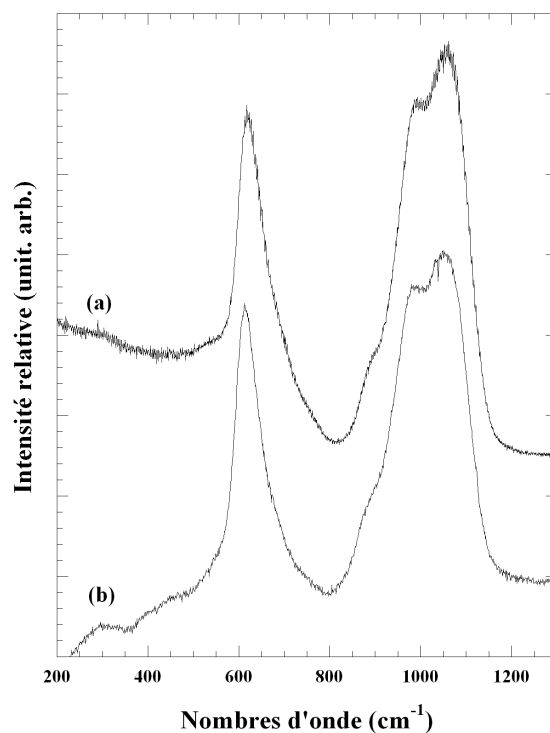


FIG. 7.2 – Spectres Raman d'un verre de composition $\text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - 2\text{SiO}_2$ (KMS2) enregistrés sur les deux spectromètres Raman utilisés pour cette étude. Le spectre (a) a été enregistré sur le spectromètre Raman de L'IPGP. Le spectre (b) a été enregistré sur le spectromètre Raman de l'IMPMC.

Normalisation de l'intensité des spectres Raman

Pour suivre les variations d'intensité relative qui renseignent sur les modifications structurales du matériau, tous les spectres Raman ont été normalisés. Pour cela, le maximum du spectre dans la région située entre 800 et 1200 cm^{-1} a été mis à la valeur 1.

7.4 Rôle du degré de polymérisation

Dans cette section, nous étudions l'influence du degré de polymérisation sur la structure des verres magnésio-silicatés contenant du sodium. La figure 7.3 présente les spectres Raman obtenus pour les compositions NMS10 à NMS2, ce qui correspond donc à une variation de la valeur théorique du NBO/T de 0,40 à 2,00.

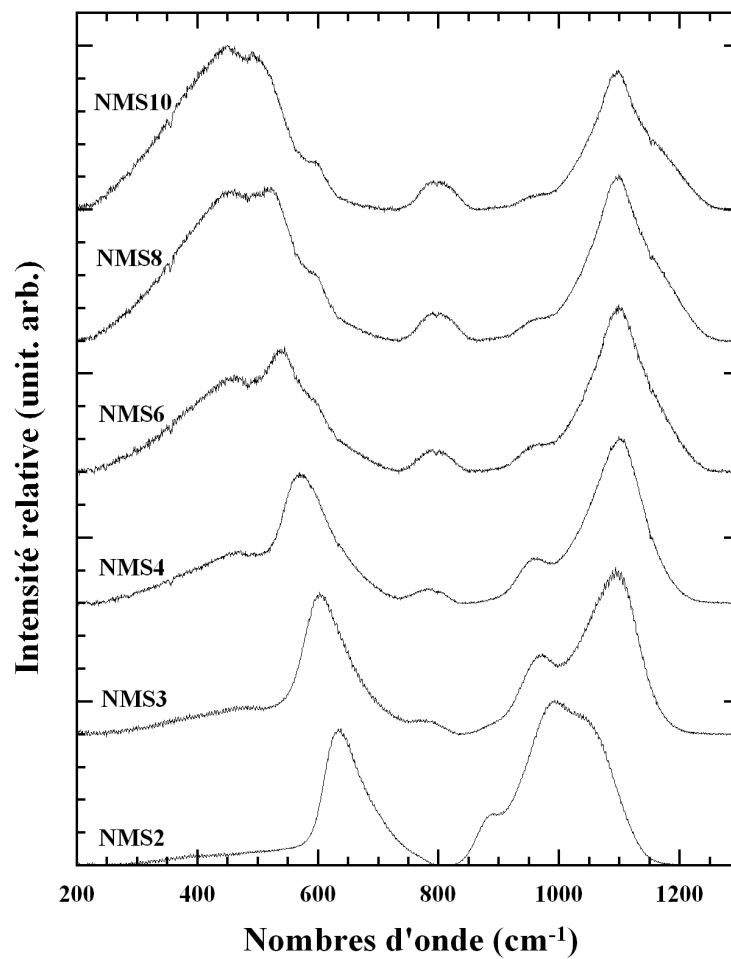


FIG. 7.3 – Spectres Raman des verres de composition NMS2 à NMS10

7.4.1 Région des bas nombres d'onde

Pour le verre de composition NMS10, la région des bas nombres d'onde est caractérisée par une large bande allant de 200 à 700 cm^{-1} (Fig. 7.3). Nous pouvons distinguer qu'elle est

composée de trois contributions dont les maxima sont localisés à environ 450, 500 et 600 cm^{-1} . Elles sont également présentes dans le spectre Raman de SiO_2 [145, 146, 124, 147, 148, 149, 150]. La bande à 450 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des angles Si–O–Si dans des régions totalement polymérisées du verre [145, 146, 124, 125, 140]. Cette bande peut donc être utilisée comme un témoin de la présence d'espèces Q^4 dans la structure. Selon des études précédentes, il a été montré que les bandes à environ 500 et 600 cm^{-1} pour le verre SiO_2 sont attribuées à des mouvements de respiration d'anneaux contenant 4 et 3 atomes de silicium (respectivement D1 et D2) [145, 146, 147, 148, 149, 150]. La région des bas nombres d'onde du verre NMS10 est donc proche de celle du verre SiO_2 . Quand le taux de silicium diminue (traduit par une augmentation de la valeur de NBO/T), nous observons des modifications de cette région. Tout d'abord, l'intensité relative de la bande à 450 cm^{-1} diminue continuellement pour devenir à peine distinguable sur le spectre Raman du verre de composition NMS3 et totalement absente sur le spectre Raman de NMS2. La diminution de l'intensité relative de la bande à 450 cm^{-1} a également été observée pour d'autres compositions sodo-silicatés variant de NS4 à NS [144], de SiO_2 à NS1,22 [159], de SiO_2 à NS3 [124] et de NS4 à NS2 [143]. Pour les compositions plus dépolymérisées que NS4, cette bande n'est pas visible [124, 143]. La diminution de l'intensité relative de cette bande met en évidence la disparition progressive des espèces Q^4 dans la structure avec l'augmentation de la teneur en modificateurs de réseau. Entre NMS10 et NMS4, cette bande se déplace de 20 cm^{-1} vers des plus hauts nombres d'onde (Fig. 7.4). Ce déplacement est interprété comme une diminution de la valeur des angles Si–O–Si [86, 145, 159, 160, 124, 140]. Cela est en bon accord avec des simulations *ab initio* qui montrent un angle moyen Si–O–Si entre 145–150° pour un verre de silice SiO_2 [94] et entre 141–146° pour un verre de composition $\text{Na}_2\text{O}-4\text{SiO}_2$ [95], ainsi qu'avec des simulations de dynamique moléculaire classique [161]. En accord avec des études expérimentales et théoriques [159, 162, 163], une décroissance de 1° de la valeur de l'angle moyen Si–O–Si est représentée par un déplacement de 2 cm^{-1} [159], 3,2 cm^{-1} [163] ou 5,5 cm^{-1} [162] vers les hauts nombres d'onde. En utilisant ces résultats, le déplacement de la bande à 450 cm^{-1} entre NMS10 et NMS4 serait égal à 10° [159], 7° [163] ou 3,6° [162]. A partir de la valeur moyenne de l'angle Si–O–Si dans un verre de silice déterminée théoriquement à environ 150° [94, 164, 145], l'angle moyen dans NMS4 serait compris entre 140 et 146,4.

Nous observons également des modifications pour les bandes à environ 500 cm^{-1} et 600 cm^{-1} en fonction du taux de silicium dans la composition. La figure 7.4 représente la position des maxima des bandes Raman de la région des bas nombres d'onde en fonction du taux de silicium. Entre NMS10 et NMS2, la bande initialement à environ 500 cm^{-1} se déplace de 130 cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde (Fig. 7.4). Entre les compositions NMS10 et NMS6, la bande Raman à environ 600 cm^{-1} ne se déplace pas. Après la composition NMS6, cette bande Raman n'est plus visible à cause du déplacement de la bande à 500 cm^{-1} qui la masque progressivement (Fig. 7.3). L'intensité relative de la bande à 500 cm^{-1} augmente avec la diminution du taux de

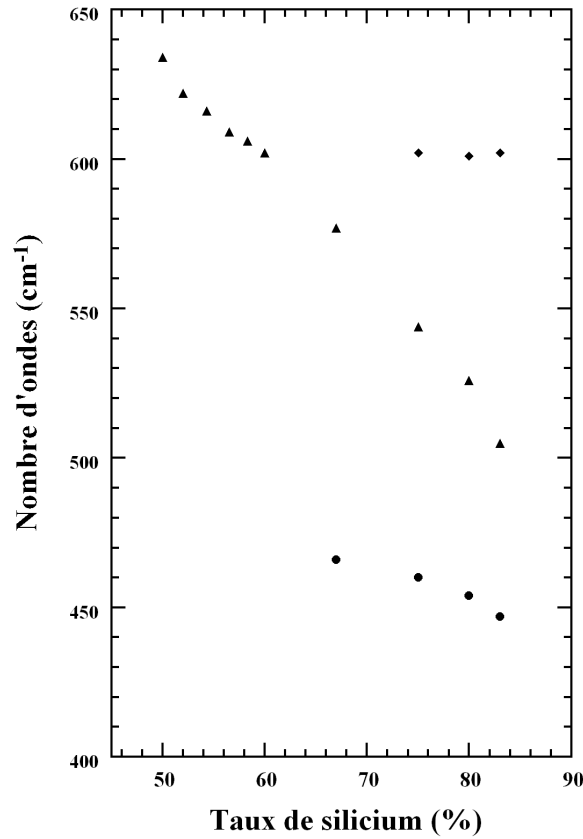


FIG. 7.4 – Graphique représentant le déplacement des bandes Raman de la région des bas nombres d'onde pour les verres NMS2 à NMS10. ●, ▲ et ◆ représentent respectivement le déplacement des bandes trouvées à environ 450 , 500 et 600 cm^{-1} pour le verre de composition NMS10. Les barres d'erreurs sont de la même taille que les symboles présentés

silicium. Pour la bande à 600 cm^{-1} , nous observons également une augmentation de l'intensité

relative de cette bande entre les spectres Raman des verres de composition NMS10 à NMS6. Entre la disparition progressive de la bande à 450 cm^{-1} et le déplacement de la bande à 500 cm^{-1} , il ne subsiste dans les spectres Raman de verres de composition NMS3 à NMS2 qu'une unique bande asymétrique et très intense dans la région des bas nombres d'onde à environ 600 cm^{-1} pour NMS3 et 630 cm^{-1} pour NMS2 (Fig. 7.3 et 7.4). Néanmoins, l'asymétrie et la largeur de ces bandes nous permettent de penser que cette bande est le résultat de plusieurs vibrations caractéristiques de valeurs d'angles différentes.

L'interprétation et le comportement des bandes à 500 et 600 cm^{-1} , dans les verres silicatés pour une augmentation de la valeur de NBO/T, ne sont pas encore parfaitement établis. En effet, la littérature est unanime sur le type de vibrations donnant naissance à cette bande dans les spectres Raman des verres silicatés. Comme dans le cas du verre de silice, les vibrations d'angles Si–O–Si sont considérées. Néanmoins les différents auteurs n'attribuent pas ces bandes aux mêmes modifications structurales. P. McMillan propose que le déplacement de ces bandes soit corrélé avec une modification de la valeur de l'angle Si–O–Si et à une modification de la polymérisation de la structure du verre silicaté [125, 126]. De leur côté, Xue *et al.* [143] ont attribué la bande à environ 500 cm^{-1} , pour des verres de compositions NS2 et NS4, à des vibrations d'angle Si–O–Si formé principalement d'espèces Q^3 . Dans la même étude, ils attribuent la bande à 600 cm^{-1} à des vibrations d'angle Si–O–Si contenant des espèces Q^2 . Cette dernière attribution de la bande à 600 cm^{-1} est en désaccord avec celle de Matson *et al.* qui propose que cette bande soit caractéristique soit des vibrations des angles Si–O–Si avec des espèces Q^3 , soit des vibrations d'angles Si–O–Si dans des anneaux de petite taille contenant trois atomes de silicium [124].

7.4.2 Région des hauts nombres d'onde

La région des hauts nombres d'onde des spectres Raman des verres silicatés contenant des cations modificateurs de réseau est caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons Si–Onp, comme déjà mentionné. L'étude par absorption des rayons X au seuil K du magnésium des verres de la série NMS2 à NMS10 a montré que le magnésium avait un environnement identique pour tous les membres de la série (section 6.4.1). Les modifications observées ici sont donc liées

à des changements dans la connectivité du réseau, sous réserve que le sodium possède un environnement similaire dans tous les verres. Pour le verre de composition NMS10, cette région est constituée d'une bande intense à 1100 cm^{-1} et d'une deuxième bande d'intensité relative très faible à environ 960 cm^{-1} . Ces deux bandes sont attribuées aux vibrations des liaisons Si-Onp dans les groupements structuraux respectivement nommés Q^2 et Q^3 [159, 124, 125, 126]. Nous observons aussi un épaulement situé à environ 1180 cm^{-1} . D'après sa position et du fait que le spectre Raman du verre de composition NMS10 présente de grandes similitudes avec le spectre Raman du verre SiO_2 , cet épaulement peut être attribué aux vibrations d'élongation symétrique des espèces Q^4 . Cette interprétation est confirmée par la littérature [159, 124, 125, 126]. La présence des espèces Q^2 , Q^3 et Q^4 entre les compositions NMS10 et NMS4 est également confirmée par des études de RMN du ^{29}Si [165, 156]. Avec la diminution du taux de silicium dans la composition des verres, nous pouvons caractériser deux comportements pour la région des hauts nombres d'onde.

Dans un premier temps, nous observons entre les compositions NMS10 et NMS3 une augmentation de l'intensité relative des bandes situées à environ 960 et 1100 cm^{-1} et la disparition de l'épaulement à environ 1180 cm^{-1} . L'augmentation de l'intensité relative des deux bandes à environ 960 et 1100 cm^{-1} montre l'augmentation de la quantité des espèces Q^2 et Q^3 dans la structure du verre silicaté. Pour leur part, la diminution et la disparition de l'épaulement à 1180 cm^{-1} montrent une diminution des espèces Q^4 . Cette disparition peut être mise en parallèle avec la diminution progressive de l'intensité relative de la bande à 450 cm^{-1} . Comme mentionné dans la section précédente, cette bande est caractéristique de la présence d'espèces Q^4 . L'augmentation de l'intensité relative ainsi que le déplacement de la bande à environ 500 cm^{-1} peuvent être corrélés à l'augmentation de la quantité d'espèces Q^2 et Q^3 , donc à l'augmentation de la dépolymérisation comme proposé par McMillan [126] et Xue *et al.* [143].

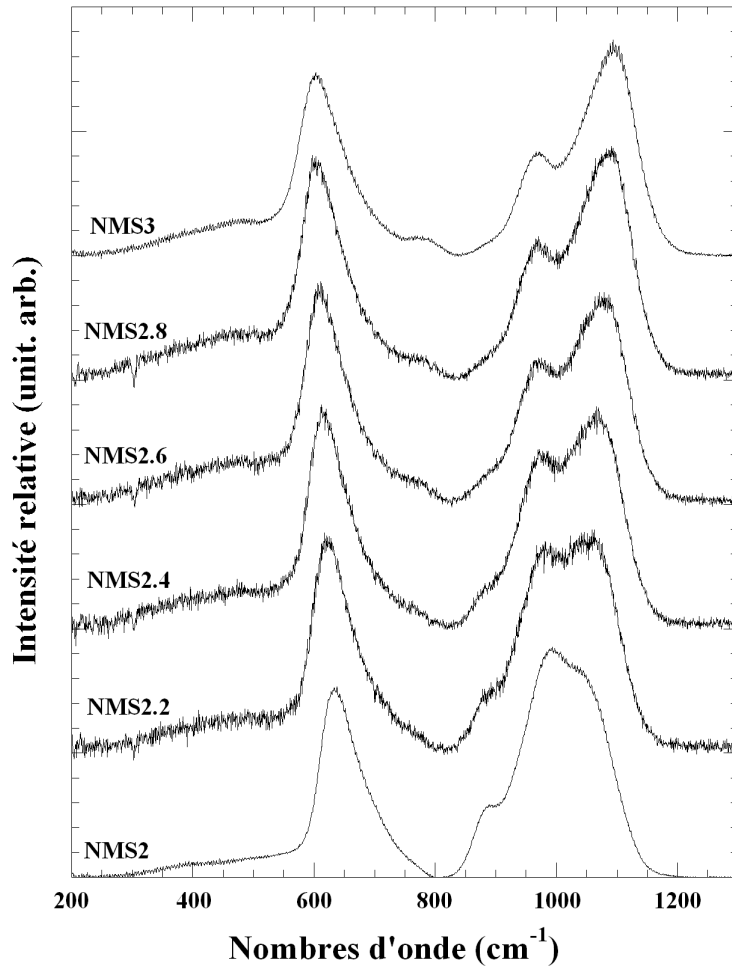


FIG. 7.5 – Spectres Raman des verres de composition comprise entre NMS2 et NMS3

Dans un second temps, à partir du verre de composition NMS3, nous observons d'importantes modifications de la région des hauts nombres d'onde. Afin de suivre plus en détail ces modifications, les spectres Raman des verres de composition intermédiaire entre NMS3 et NMS2 ont été enregistrés. La comparaison de ces spectres est présentée sur la figure 7.5. Nous observons le déplacement des deux bandes précédemment trouvées à environ 960 et 1100 cm^{-1} . La bande à 960 cm^{-1} attribuée aux espèces Q^2 pour le verre de composition NMS3 se déplace vers les hauts nombres d'onde. Elle est alors trouvée à 990 cm^{-1} pour NMS2. La bande à 1097 cm^{-1} attribuée aux espèces Q^3 pour le verre de composition NMS3 se déplace vers les bas nombres d'onde jusqu'à environ 1050 cm^{-1} . En parallèle, nous observons une modification des intensités relatives de ces deux bandes. L'intensité relative de la bande à environ 1100 cm^{-1} diminue pro-

gressivement alors que celle de la bande à environ 960 cm^{-1} augmente pour devenir la bande la plus intense de la région des hauts nombres d'onde pour NMS2. Entre les compositions NMS3 et NMS2, une nouvelle bande à environ 890 cm^{-1} apparaît. Comme présenté dans la section 7.5, cette bande est attribuée aux espèces Q^1 dans la structure des verres silicatés [124,125,126]. Entre NMS3 et NMS2, l'intensité relative de cette bande augmente caractérisant ainsi la hausse de la quantité des espèces Q^1 dans la structure du verre.

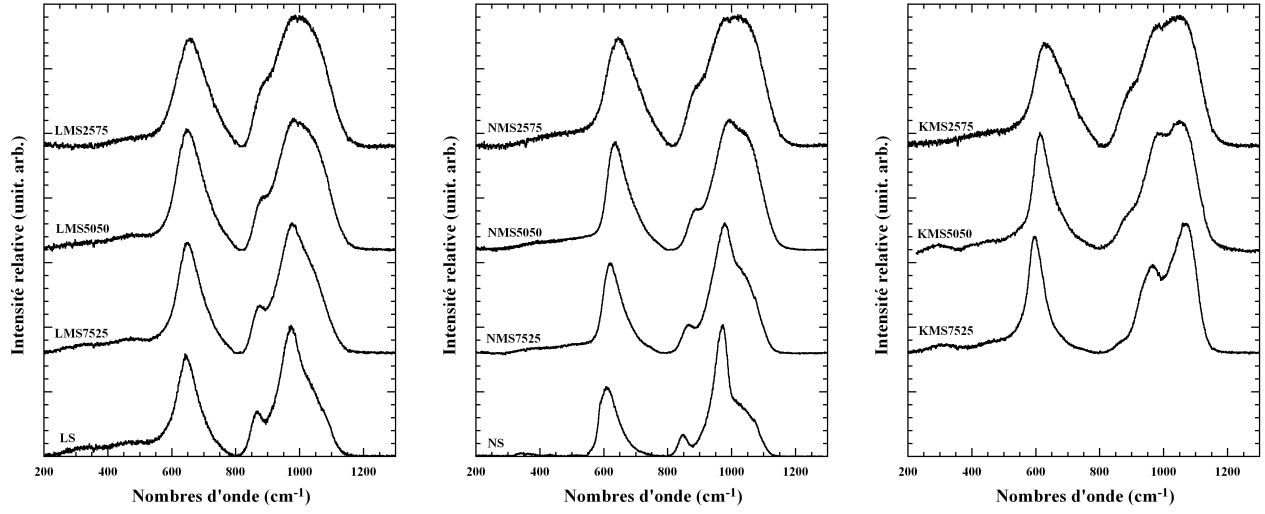
7.5 Effet du magnésium sur la connectivité du réseau silicaté

Le rôle du magnésium sur la structure des verres silicatés contenant différents alcalins a été étudié en faisant varier la teneur en magnésium dans la composition. Afin de conserver une valeur de NBO/T constante et égale à 2, nous avons remplacé progressivement l'oxyde d'alcalin par l'oxyde de magnésium (voir chapitre 1). Pour chacun des alcalins, quatre spectres Raman de compositions XS à XMS2575 ont donc été comparés. La composition MS, où M représente le magnésium, n'a pas été synthétisée comme expliqué dans le chapitre 1. Cependant, le spectre Raman d'un verre de cette composition a déjà été présenté dans la littérature [139,126]. Nous utiliserons donc les spectres Raman présentés dans ces articles pour suivre la variation de la série complète.

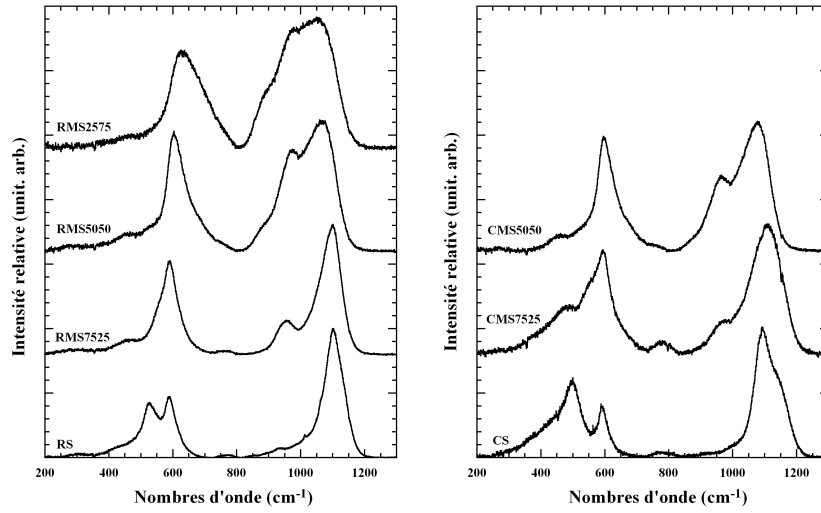
La figure 7.6 représente les spectres Raman des différentes compositions de NBO/T égal à 2 synthétisées avec une teneur en magnésium variable. Les figures 7.6(a) et 7.6(b) présentent les spectres Raman des verres contenant respectivement du lithium et du sodium. Le spectre Raman de la composition NS est en bon accord avec le spectre Raman de même composition présenté par S. Brawer et W. White [144], et présente de grandes similitudes avec le spectre Raman de la composition LS. La région des bas nombres d'onde est caractérisée par une large bande à environ 645 et 615 cm^{-1} respectivement pour LS et NS. La région des hauts nombres d'onde est constituée de trois composantes à environ 860 , 980 et 1050 cm^{-1} . D'après la littérature, ces bandes peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation des espèces Q^0 , Q^2 et Q^3 (Fig. 2 de l'introduction) [144, 18, 124, 125, 126]. Cependant, l'espèce Q^0 est difficile à former car elle

demande que des tétraèdres SiO_4 soient totalement déconnectés du reste du réseau silicaté, ce qui n'est pas conforme au comportement observé pour les verres binaires [166]. Ce modèle présente la formation des espèces Q^n en fonction du taux d'alcalins modificateurs de réseau dans la composition. Lorsque ce taux est de 50%, la structure du verre possède majoritairement l'espèce Q^2 et en moindre mesure les espèces Q^1 et Q^3 [166]. La bande à 860 cm^{-1} est donc plus probablement due à la présence d'espèces Q^1 que d'espèces Q^0 (Fig. 7.6(a) et 7.6(b)). Des études antérieures de R. Dupree *et al.* et J. Stebbins ont montré en RMN du ^{29}Si la présence d'espèces Q^2 et Q^3 pour le verre de composition NS [167, 165]. De même, cette interprétation est confirmée de façon plus large par Emerson *et al.* et Maekawa *et al.* [168, 169]. Ils ont montré en RMN du silicium que la structure des verres silicatés contenant 50% d'oxyde d'alcalin (Li_2O , Na_2O et K_2O) était caractérisée par la présence d'espèces Q^1 , Q^2 et Q^3 , alors que l'espèce Q^0 n'a pas été observée [168, 169].

La figure 7.6(c) présente les spectres Raman des verres potassiques. Comme expliqué dans le chapitre 1, le verre de composition KS n'a pas pu être conservé suffisamment longtemps pour permettre l'enregistrement du spectre Raman. Cependant, il a été publié par S. Brawer et W. White [144]. La figure 7.7 présente le spectre du verre de composition KS extrait de cette article [144]. Le spectre Raman de KS est différent des deux premiers que nous avons présentés. Il est caractérisé dans la région des bas nombres d'onde par un pic fin à 595 cm^{-1} présentant un épaulement à 565 cm^{-1} . Dans la région des hauts nombres d'onde, deux pics intenses à environ 970 et 1050 cm^{-1} sont observables. Les espèces Q^2 et Q^3 peuvent être attribuées à ces deux pics principaux de la région des hauts nombres d'onde [144, 124, 169, 125]. Nous observons également un très faible pic à 830 cm^{-1} (Fig. 7.7). Comme dans le cas des verres de composition LS et NS, cette bande peut être attribuée à un très faible nombre d'espèces Q^1 .



(a) Spectres Raman des verres LS à LMS2575 (b) Spectres Raman des verres NS à NMS2575 (c) Spectres Raman des verres KMS7525 à LMS2575



(d) Spectres Raman des verres RS à RMS2575 (e) Spectres Raman des verres CS à CMS5050

FIG. 7.6 – Spectres Raman des verres des séries de XS à XMS2575 où X représente l'alcalin Li, Na, K, Rb et Cs symbolisé sur les figures par L, N, K R ou C, M le magnésium et S le silicium

Les figures 7.6(d) et 7.6(e) présentent les spectres Raman des verres contenant du rubidium et du césium. A la différence des autres alcalins, les spectres Raman des verres de composition RS et CS montrent deux pics bien définis dans la région des bas nombres d'onde respectivement à 525 et 590 cm^{-1} pour le rubidium et à 500 et 590 cm^{-1} pour le césium. Ces deux bandes se situent à des positions proches des bandes observées dans les spectres Raman des verres

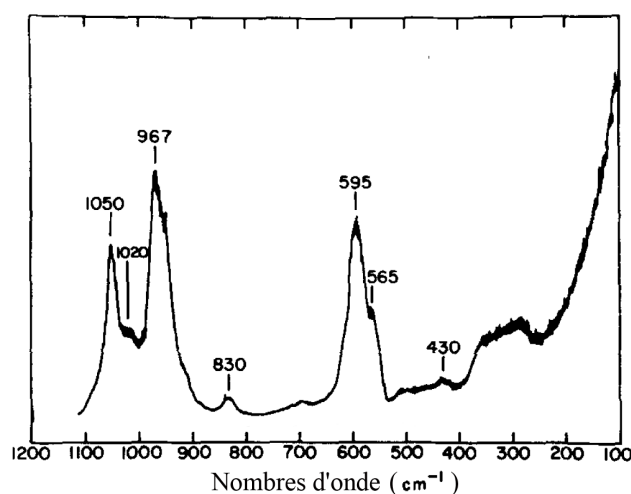


FIG. 7.7 – Spectre Raman du verre de composition KS extrait de Brawer et White 1975 [144]

fortement polymérisés tels que NMS8 et NMS10. Pour NMS10 et NMS8 nous avons attribué ces bandes à des vibrations d'angles dans des environnements différents. En gardant à l'esprit cette interprétation, les deux bandes des spectres Raman des verres RS et CS pourraient être interprétées comme des vibrations d'angles Si–O–Si dans deux environnements différents. Cette interprétation est également en accord avec les résultats obtenus par absorption des rayons X. En effet, les spectres XANES au seuil K du magnésium des verres CMS2 et CMS3 présentent un dédoublement du pic que nous avons nommé C. Ce dédoublement avait lui aussi pu être interprété comme deux environnements différents autour du magnésium créés par la présence de césum. Cependant, aucun dédoublement du pic C n'a été observé pour les verres de composition RMS2 et RMS3. Dans la région des hauts nombres d'onde, les spectres Raman des verres RS et CS sont caractérisés par une unique bande très intense à 1100 cm^{-1} . Cette bande est attribuée à la présence d'espèces Q^3 [124,125]. Un épaulement est également observable à environ 1150 cm^{-1} . Selon la littérature, cet épaulement peut être attribué à la présence d'espèces Q^4 dans la structure du verre de composition CS ou à la présence d'une autre espèce Q^3 [156]. Les différences avec les autres spectres Raman sont le signe que le rubidium et le césium ont tous deux une influence différente de celle du lithium, du sodium et du potassium sur la structure du réseau silicaté. Suivant la taille de l'alcalin, le réseau silicaté ne présente pas la même connectivité. Les alcalins de grand rayon ionique semblent moins dépolymériser la structure en

ne formant que des espèces Q^3 , alors que les petits tels que le lithium et le sodium forment des espèces Q^1 , Q^2 et Q^3 . Le potassium semble avoir un comportement intermédiaire en formant principalement les espèces Q^2 et Q^3 . Une interprétation proposée par Matson *et al.* dans les systèmes SiO_2 à $30X_2O$ – $70SiO_2$ ($X = Li, Na, K, Rb$ et Cs) [124] est que les petits alcalins forment des régions très dépolymérisées en se regroupant alors que les grands alcalins se dispersent dans toute la structure. Les espèces Q^4 , ayant un mode de vibration moins intense que les autres espèces Q^n (où $n < 4$), ils seraient masqués sur les spectres Raman. Il est classiquement admis que le lithium et le sodium ont une coordinence plus petite que le potassium, le rubidium et le césium dans les verres silicatés [110]. De plus, il est probablement facile pour les petits alcalins de venir se placer entre seulement deux tétraèdres et de casser deux ponts Si–O–Si d’un même tétraèdre pour former deux espèces Q^2 , alors que les alcalins plus gros ne peuvent pas le faire à cause des effets stériques. Cependant, une étude spécifique de l’environnement des alcalins dans nos systèmes est nécessaire pour justifier cette interprétation.

Quand l’alcalin est remplacé progressivement par le magnésium, de nouvelles bandes font leur apparition et des modifications telles que l’élargissement et le déplacement des bandes Raman sont observables. La figure 7.8 représente la position des maxima des différentes bandes en fonction du taux de magnésium par rapport au taux de cations modificateurs de réseau (magnésium + alcalin) dans la composition. Dans la région des bas nombres d’onde, les bandes des spectres Raman se déplacent vers les hauts nombres d’onde quand le taux de magnésium augmente. Cependant, ce déplacement n’est pas le même suivant l’alcalin considéré. Pour le lithium, la bande localisée à 645 cm^{-1} se décale de 5 cm^{-1} entre LS et MS, alors que pour le césium, ce déplacement est de 60 cm^{-1} . La bande du verre au sodium a un déplacement intermédiaire entre le lithium et le césium, alors que les bandes des verres au potassium et au rubidium se déplacent d’environ 60 cm^{-1} comme le césium. Les déplacements de ces bandes vers les hauts nombres d’onde sont classiquement interprétés comme une diminution de la valeur de l’angle moyen Si–O–Si [137, 99, 124, 170, 143, 163]. Un déplacement de ces bandes Raman a également été observé lorsque la dépolymérisation du réseau silicaté augmentait [126, 143]. Le remplacement de l’alcalin par le magnésium provoquerait, une augmentation de la dépolymérisation du réseau silicaté due à l’introduction d’un cation de charge plus importante,

et une diminution de la valeur moyenne des angles Si–O–Si dans la structure du verre.

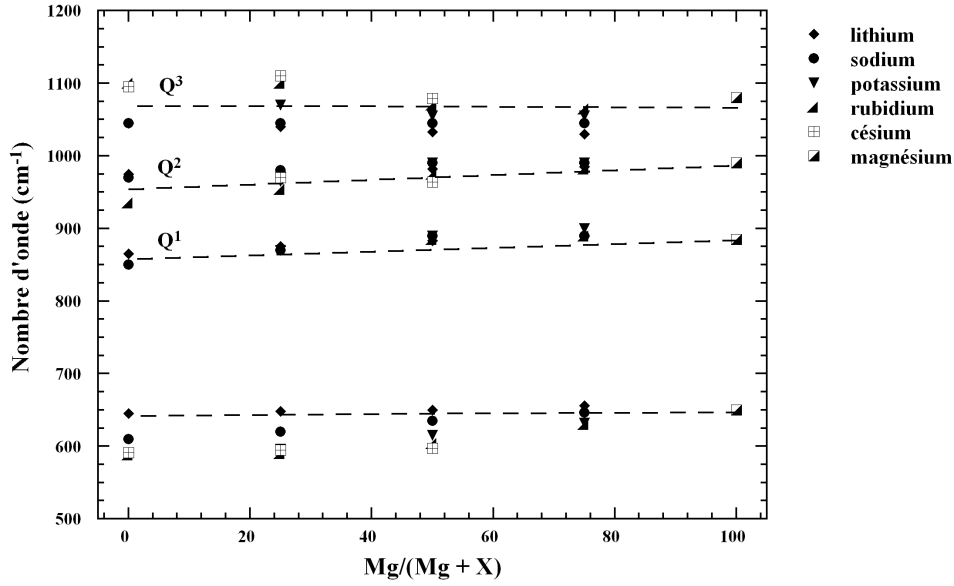


FIG. 7.8 – Représentation de la position des bandes Raman en fonction du taux de magnésium dans la composition. Les derniers points représentés par un carré à moitié plein représentent les positions des bandes Raman pour un verre de composition MgO-SiO_3 extrait de [139, 126]. Les droites en pointillés ne sont qu'un guide pour l'oeil.

En plus de ce déplacement, la largeur de ces bandes à environ 600 cm^{-1} augmente. Cet élargissement est interprété comme une augmentation de la distribution des angles Si–O–Si dans la structure [18, 124, 140, 170, 171]. Ce comportement a déjà été mis en évidence pour la substitution du sodium par du calcium et du magnésium dans des verres du système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ [18]. Dans le cas de la région des hauts nombres d'onde, lors de la substitution de l'alcalin par le magnésium, nous observons un élargissement progressif des bandes Raman. En parallèle de cet élargissement, les maxima des bandes se déplacent. L'interprétation de ce comportement est l'apparition d'espèces Q^n liées au magnésium. Les atomes d'oxygènes non pontants ne sont plus seulement entourés d'alcalins mais également d'atomes de magnésium. Les vibrations des liaisons Onp–Mg n'étant pas identiques à celles produites par les liaisons Onp–alcalins, les vibrations apparaissent légèrement décalées, entraînant les modifications observées dans la région des hauts nombres d'onde. La large bande dans la région des hauts nombres d'onde est donc

caractéristique d'une distribution d'espèces Q^n (Fig. 7.6). Cependant, nous observons que cette distribution varie suivant l'alcalin considéré. Il nous faut donc comprendre le comportement de chaque cation pour interpréter correctement les modifications de la région des hauts nombres d'onde des spectres Raman.

7.6 Effet de l'alcalin modificateur de réseau

Dans cette section, nous nous intéressons à l'influence de la nature de l'alcalin sur la structure des verres magnésio-silicatés. Pour suivre les modifications de la structure du verre en fonction de l'alcalin, nous avons choisi deux degrés de polymérisation différents caractérisés par les compositions XMS2 et XMS3 (avec un NBO/T égal respectivement à 2 et 1,33) où X représente les alcalins Li, Na, K, Rb et Cs. Les figures 7.9 et 7.10 présentent respectivement les spectres Raman des verres de composition XMS2 et XMS3. Pour les deux séries de verres, nous avons montré par absorption des rayons X que le magnésium avait un environnement différent dans les verres silicatés selon l'alcalin considéré (section 6.4.2). Pour les verres contenant du potassium, du rubidium ou du césium, la coordinence du magnésium a été déterminée égale à 4. Pour les verres au lithium et au sodium, elle a été trouvée supérieure à 4.

7.6.1 Etude des verres de composition XMS2

Pour l'étude des spectres Raman des verres de composition XMS2, nous utilisons les deux régions d'intérêt décrites dans les sections précédentes. Dans la région des bas nombres d'onde, tous les spectres Raman présentent une bande intense. En fonction de la nature de l'alcalin, la position et la largeur de cette bande sont modifiées. Pour la composition CMS2, cette bande est située à environ 600 cm^{-1} . En diminuant la taille de l'alcalin, la bande se déplace vers les hauts nombres d'onde et se trouve à environ 605 cm^{-1} pour RMS2, 615 cm^{-1} pour KMS2, 635 cm^{-1} pour NMS2 et 650 cm^{-1} pour LMS2. Comme nous l'avons souligné dans la section précédente, ce déplacement peut être lié à la présence de différentes espèces Q^n dans la structure du verre [126,143], mais aussi à la diminution de l'angle Si–O–Si [124,125,126]. Pour une valeur de NBO/T égale à 2, les alcalins de petite taille semblent plus désordonner la structure du verre en créant une plus grande distribution d'angle Si–O–Si, à la différence des alcalins de

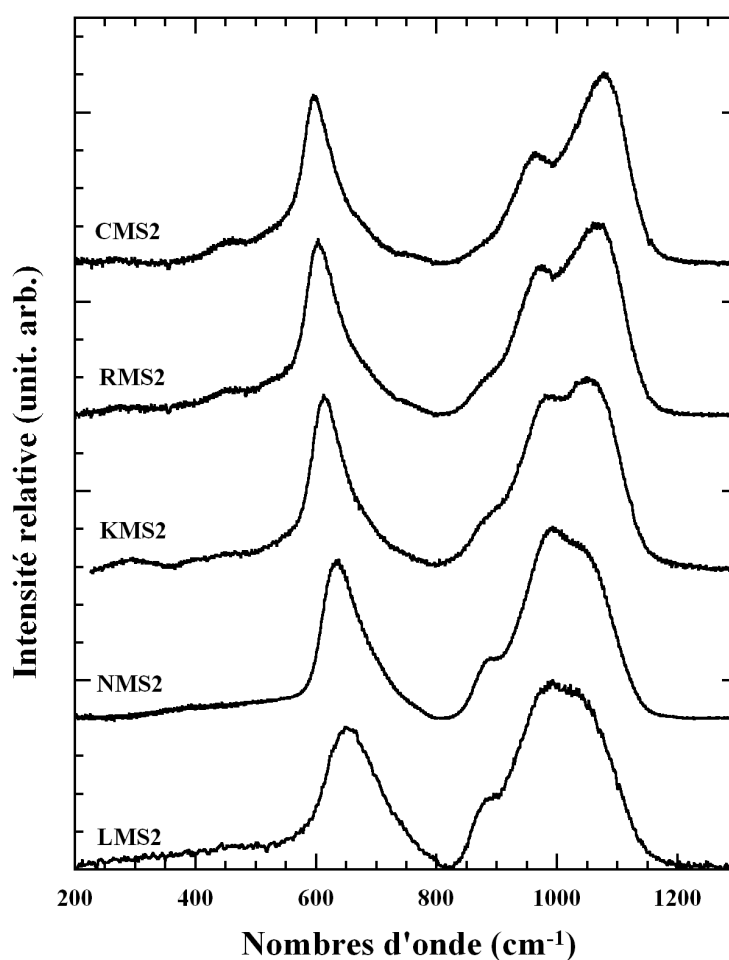


FIG. 7.9 – Spectres Raman des verres magnésio-silicatés de composition XMS2 où X remplace Li, Na, K, Rb et Cs symbolisés sur la figure par L, N, K, R et C

plus grande taille qui présentent des bandes plus fines et mieux résolues pouvant être interprété comme une distribution moins grande. Selon l'interprétation de Xue *et al.* le déplacement de cette bande vers les hauts nombres d'onde peut être caractéristique de la présence d'espèces Q^2 en nombre plus important pour le lithium que pour le césium.

L'étude de la région des hauts nombres d'onde pour les compositions XMS2 en fonction de la nature de l'alcalin montre de grandes modifications de l'intensité relative et de la position des bandes Raman. La région des hauts nombres d'onde pour le spectre Raman du verre de composition LMS2 est constituée de trois bandes à environ 890, 990 et 1040 cm^{-1} . Ces bandes

Raman sont attribuées respectivement aux espèces Q^1 , Q^2 et Q^3 [144, 18, 159, 124, 126]. En fonction de la nature de l'alcalin, nous observons une redistribution des espèces Q^n . La présence des alcalins de grande taille, tels que le potassium, le rubidium et le césium, entraîne majoritairement la formation d'espèces Q^2 et Q^3 , alors que le lithium et le sodium favorisent la formation d'espèces Q^1 , Q^2 et Q^3 . Cependant, cette attribution de bande n'est faite qu'en prenant en compte la nature de l'alcalin. Comme souligné précédemment, le magnésium a un environnement différent en fonction de l'alcalin considéré. Nous avons montré que les modifications de son environnement étaient liées à un changement de coordinence du magnésium qui serait en coordinence 4 pour le potassium, le rubidium et le césium alors qu'il aurait une coordinence supérieure pour le lithium et le sodium. Cela signifie que pour une même valeur du NBO/T, le réseau silicaté ne sera pas dépolymérisé de la même façon suivant les alcalins introduits. De plus, l'interprétation d'une distribution différente des espèces Q^n en fonction de la nature de l'alcalin peut être mise en relation avec l'attribution du déplacement de la bande à 600 cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde quand un plus grand nombre d'espèces Q^2 sont créées dans la structure du verre. Néanmoins, sans connaître la forme des contributions Raman pour un verre contenant plus de deux oxydes, ces attributions d'espèces restent à déterminer à l'aide de moyens plus efficaces qu'une simple utilisation de la méthode de l'"empreinte digitale".

7.6.2 Etude des verres de composition XMS3

A la différence des spectres Raman des compositions XMS2, ceux des compositions XMS3 ont une forme relativement similaire les uns aux autres. Nous n'observons qu'un très faible déplacement des bandes à 460 et 600 cm^{-1} . Dans la région des hauts nombres d'onde, les spectres Raman sont caractérisés par deux bandes localisées à 965 et 1100 cm^{-1} . La bande à 965 cm^{-1} ne se déplace pas avec l'augmentation de la taille de l'alcalin alors que la bande à 1100 cm^{-1} se déplace d'environ 30 cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde entre LMS3 et CMS3. L'intensité relative des bandes à 965 et 1100 cm^{-1} est également modifiée avec la nature de l'alcalin. Comme dans le cas des verres de composition XMS2, l'augmentation de la taille de l'alcalin semble favoriser la formation d'une structure contenant majoritairement les espèces Q^3 (Fig. 7.10). Un spectre se détache plus particulièrement des autres : celui de la composition LMS3. La bande principale de la région des bas nombres d'onde est plus large que celles des autres

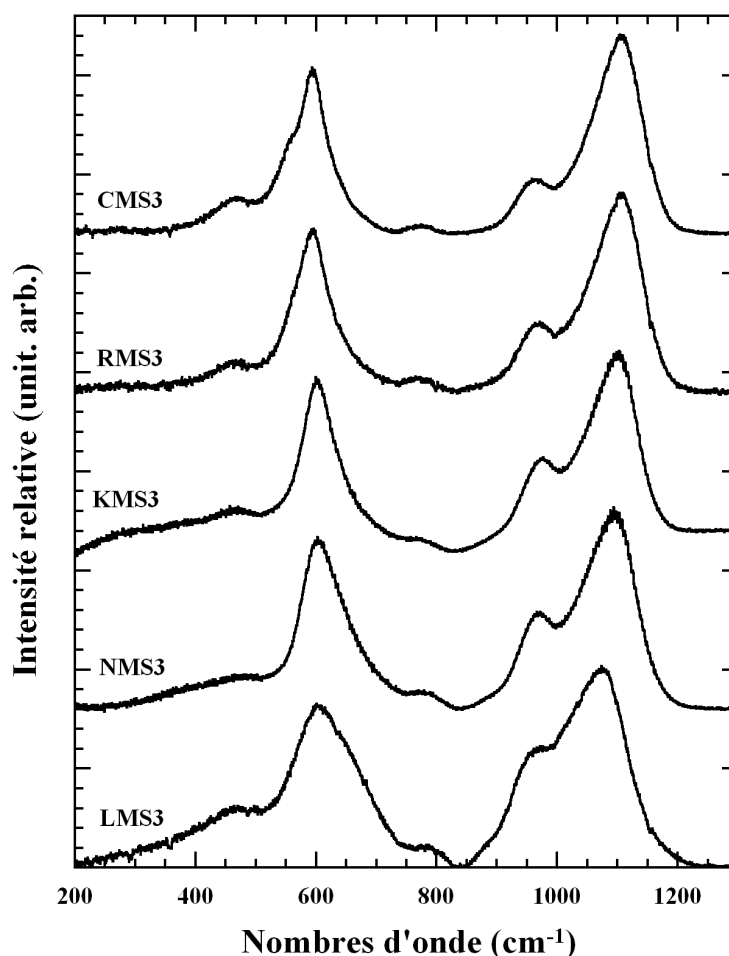


FIG. 7.10 – Spectres Raman des verres magnésio-silicatés de composition XMS3 où X remplace Li, Na, K, Rb et Cs symbolisés sur la figure par L, N, K, R et C

spectres Raman, et la bande à 460 cm^{-1} est plus intense. Comme interprété dans la section précédente, cet élargissement est relié à une distribution d'angle plus grande que pour les autres alcalins. Un élargissement des bandes est également visible dans la région des hauts nombres d'onde soulignant là encore une grande distribution d'espèces Q^n différentes. Cette région nous montre que le lithium semble favoriser la formation des espèces Q^2 par rapport aux autres alcalins. Ce comportement du lithium a également été observé dans des compositions binaires $\text{Li}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ [144, 124]. Nous devons également mettre en avant le cas particulier du sodium. Pour les compositions XMS2, le spectre Raman des verres contenant du lithium et du sodium se ressemblaient (Fig. 7.9). Pour les verres de composition XMS3 (Fig. 7.10), nous observons que

le spectre Raman du verre NMS3 est quasiment identique au spectre Raman du verre KMS3. Une modification de l'environnement du magnésium par absorption des rayons X, entre les deux séries de verres XMS2 et XMS3, n'a pu être déterminée entre NMS2 et NMS3. Nous pouvons donc interpréter les modifications des spectres Raman des verres contenant du sodium à un changement du comportement de cet alcalin en fonction du degré de polymérisation du verre. Ce changement de comportement du sodium en fonction du taux d'alcalin et de la présence de magnésium dans la composition des verres pourrait expliquer les variations non linéaires de la température de transition vitreuse des verres du système $\text{Na}_2\text{O-MgO-SiO}_2$ mis en évidence par Branda *et al.* [22].

Chapitre 8

Discussion

8.1 Variation d'angles et taille d'anneaux

La bande à environ 600 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations des angles Si–O–Si dans des anneaux formés de silicium. Quand la valeur du NBO/T augmente pour les verres de composition $\text{NMS}\alpha$, cette bande se déplace vers les hauts nombres d'onde. Ce déplacement peut être interprété comme une augmentation de la dépolymérisation du réseau silicaté. De plus, le déplacement de cette bande est observé en parallèle de l'augmentation de l'intensité relative des bandes attribuées aux espèces Q^2 et Q^3 et de la diminution de la bande des espèces Q^4 . Cette interprétation est également en accord avec l'hypothèse d'anneaux constitués d'espèces Q^2 et Q^3 pour des verres binaires de composition NS2 à NS4 [143]. Ce déplacement ne peut donc pas être attribué, comme dans le cas des verres densifiés, à une diminution d'angle Si–O–Si dans une région totalement polymérisées [135, 137, 138, 140, 141, 142]. L'observation des spectres Raman des verres de composition XS et XMS2 montrent également un déplacement de la bande principale de la région des bas nombres d'onde en fonction de la nature de l'alcalin. Avec l'augmentation du rayon ionique des alcalins, la bande se déplace vers des nombres d'onde plus bas. Dans le même sens, la distribution des espèces Q^n est modifiée. Les plus gros alcalins favorisent la formation d'espèces Q^3 alors que les plus petits tels que le lithium et le sodium favorisent la formation des espèces Q^2 . Cette interprétation est soutenue par des études précédentes sur les verres des systèmes $\text{X}_2\text{O-SiO}_2$ (où $\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs) [144, 164, 124]. Dans la section 7.5, nous avons mis en évidence que le remplacement progressif de l'alcalin par le magnésium

engendre un déplacement de la bande principale de la région des bas nombres d'onde vers les hauts nombres d'onde. En tenant compte de l'interprétation faite pour le déplacement de cette bande en fonction du degré de polymérisation des verres $\text{NMS}\alpha$, l'ajout de magnésium entraîne une forte dépolymérisation des structures contenant du potassium, du rubidium et du césium. Dans le cas des verres contenant du lithium, la dépolymérisation de leur structure semble ne pas être modifiée alors que les verres au sodium présentent une dépolymérisation intermédiaire entre les trois gros alcalins et le lithium. En plus de ce déplacement vers les hauts nombres d'onde, la largeur de cette bande grandit avec l'augmentation du taux de magnésium. Cet élargissement traduit une plus grande distribution des angles Si–O–Si et donc un plus grand désordre dans la structure du verre. Ce comportement de la bande à environ 600 cm^{-1} est à mettre en relation avec les fortes modifications de la région des hauts nombres d'onde montrant une augmentation des espèces Q^1 et Q^2 et une diminution des espèces Q^3 . Cette redistribution des espèces Q^n traduit une diminution de la connectivité du réseau silicaté.

Le déplacement des bandes de la région des bas nombres d'onde peut être relié à la distribution de la taille des anneaux dans la structure des verres, étant donné qu'elle évolue en fonction de la valeur des angles Si–O–Si. La diminution de la valeur de l'angle moyen Si–O–Si peut être interprétée comme une diminution de la taille des anneaux dans la structure. Galeener a montré que la valeur des angles Si–O–Si est liée à la taille des anneaux de silicium [145,146]. Dans le cas des verres $\text{NMS}\alpha$, cela signifie que la taille des anneaux formés de groupement SiO_4 diminue quand la valeur du NBO/T augmente. Cette interprétation est confirmée par une étude de dynamique moléculaire sur des verres sodo-silicatés de SiO_2 à NS1,22 [89]. En interprétant ce déplacement comme une modification de la taille des anneaux des verres contenant différents alcalins, cette taille augmente dans le sens $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. Cependant, des études récentes de dynamique moléculaire ont montré que la taille des anneaux de silicium était plus petite dans la structure des verres contenant du rubidium et du césium que dans les verres contenant du lithium [164,74,99,172]. Une autre approche pour expliquer l'influence de la diminution de la valeur des angles Si–O–Si dans la structure des verres est de considérer une déformation des anneaux, par exemple un froissement. Pour nos verres contenant des alcalins différents (Fig. 7.9 et 7.10), le déplacement de la bande à environ 600 cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde peut

être interprété comme un désordre plus important dans des régions fortement dépolymérisées créées par les alcalins de petite taille tels que le lithium et le sodium. Pour le magnésium, sa présence dans la structure pourrait également avoir comme effet d'accroître la déformation des anneaux de silicium. Cette interprétation est soutenue par des études sur la forme des anneaux formant le réseau silicaté dans un verre SiO_2 [145, 173]. Mihailova *et al.* expliquent que deux types de désordres des anneaux sont possibles : (i) le désordre dû à l'orientation des tétraèdres SiO_4 dans les anneaux ou (ii) le froissement des anneaux produisant une diminution des angles Si–O–Si entre les tétraèdres d'un même anneau. L'orientation des tétraèdres étant aléatoire et indépendante de la nature de l'alcalin, le désordre dû au froissement des anneaux pourrait être relié aux déplacements des bandes de la région des bas nombres d'onde.

8.2 Connectivité du réseau silicaté

Dans le cas de la série des verres $\text{NMS}\alpha$ (section 7.4), nous avons vu que la diminution du degré de polymérisation (augmentation du NBO/T) entraînait une redistribution des espèces Q^n . Du verre NMS10 à NMS4 , l'intensité relative des bandes attribuées aux espèces Q^2 et Q^3 augmente en parallèle de la disparition progressive des bandes à 450 cm^{-1} et 1180 cm^{-1} attribuées à la présence d'espèces Q^4 (Fig. 7.3). Une nouvelle redistribution des espèces Q^n est observée pour les verres de composition NMS3 à NMS2 (Fig. 7.5). Pour le spectre Raman du verre NMS3 , les bandes attribuées aux espèces Q^4 ne sont plus visibles. Lorsque le degré de polymérisation continue à diminuer, la quantité d'espèces Q^3 commence à décroître au profit de la formation d'espèces Q^1 et Q^2 . Un changement brutal est donc visible dans la distribution des espèces Q^n entre NMS4 et NMS3 . Le comportement du réseau silicaté peut être interprété comme un effet de seuil à partir duquel le réseau silicaté doit changer sa distribution d'espèces Q^n lors de l'ajout de cations modificateurs de réseau supplémentaires. Dès que l'on ajoute des modificateurs de réseau dans la composition d'un verre de silice, des liaisons Si–O–Si sont brisées et des espèces Q^3 sont alors majoritairement formées. La quantité d'espèces Q^3 augmente jusqu'à une limite de 40 mol% de sodium et de magnésium que nous avons déterminée pour la composition NMS3 . A partir de 40 mol% de modificateurs de réseau dans la structure, il semble ne plus rester d'espèces Q^4 . Ce sont alors des liaisons Si–O–Si d'espèces Q^3 qui sont brisées à

leur tour pour former des espèces Q^1 et Q^2 . Cette interprétation est confortée par différentes études sur des systèmes de verres binaires [174, 167, 175, 169]. Ce comportement, prédit pour les verres binaires [166, 169], semble être transférable au cas des verres ternaires de notre étude contenant du sodium et du magnésium mais également à des verres contenant du sodium et du calcium [176]. L'équation de disproportionation $2Q^3 \rightarrow Q^2 + Q^4$ est couramment utilisée pour décrire les redistributions des espèces Q^n . Dans notre cas, nous constatons qu'à partir du verre de composition NMS3, les espèces Q^3 sont brisées pour former des espèces Q^2 mais nous ne voyons pas une réapparition des bandes à environ 450 et 1180 cm^{-1} pour les espèces Q^4 . Il nous est donc impossible de confirmer cette équation de disproportionation avec l'évolution des spectres Raman de la série NMS α .

Comme nous l'avons présenté précédemment, il est classique d'utiliser les décompositions en Gaussienne pour déterminer la proportion respective [128, 133] ou simplement suivre l'évolution des différentes espèces Q^n [151, 152]. La distribution des espèces Q^n associée à des formes non Gaussiennes laisse à penser qu'il est dangereux d'utiliser de telles décompositions pour quantifier les différentes espèces Q^n ou même simplement suivre leur évolution puisque dans cette approximation, il est considéré que les vibrations des espèces Q^n ont une forme Gaussienne simple. De plus, les décompositions en Gaussienne ne considèrent pas les différentes connections des espèces Q^n entre elles. Dans le but de comprendre la connectivité du réseau silicaté, Fuss *et al.* et You *et al.* ont proposé deux nouvelles façons de nommer les espèces Q^n [177, 178] permettant de prendre en compte leur environnement dans le cas de connections différentes entre tétraèdres SiO_4 . En s'appuyant sur la comparaison entre un verre contenant du lithium et le cristal correspondant et en couplant RMN, spectroscopie IR et Raman, Fuss *et al.* ont proposé de nommer les différentes espèces $Q^{a/bbbb}$ où a représente le tétraèdre central et b les tétraèdres liés au tétraèdre central [177]. Un tétraèdre Q^3 lié à trois autres tétraèdres Q^2 est donc noté $Q^{3/222}$. La largeur des bandes Raman du verre de cette composition a pu être expliquée par la position différente de toutes ces espèces $Q^{a/bbbb}$. Dans notre cas, il faudrait que nous puissions nous appuyer sur des simulations de spectres Raman à partir de modèles structuraux réalisés par dynamique moléculaire afin d'attribuer les vibrations des différentes espèces Q^n propres au magnésium et à l'alcalin. Dans la section 7.5, nous avons montré que la région

des hauts nombres d'onde était modifiée quand une partie des alcalins était remplacée par du magnésium. Ces modifications concernaient un déplacement des maxima et un élargissement des bandes Raman (Fig. 7.6 et 7.8). Ces deux comportements ont été attribués à l'apparition de nouvelles espèces Q^n dont les atomes d'oxygène non pontants ne sont plus uniquement liés aux alcalins mais aussi aux atomes de magnésium. Les liaisons Mg-Onp n'étant pas identiques aux liaisons Onp-alcalins, en raison des forces de liaison mises en jeu, elles ne vibrent pas avec la même énergie, ce qui engendre les modifications des bandes. Ces nouvelles distributions ne se réalisent pas de façon discrète avec des espèces Q^n liées aux alcalins et des espèces Q'^n liées aux atomes de magnésium. L'ajout de magnésium dans la structure semble donc augmenter la dépolymérisation en créant de nouvelles espèces Q^n propres aux atomes de magnésium. Néanmoins, des espèces Q^n ayant à la fois des atomes de magnésium et de sodium dans leur environnement sont certainement créées également.

8.3 Conclusion

Nous avons étudié trois effets de la composition des verres magnésio-silicatés sur leur structure en utilisant la spectroscopie Raman. Cette technique nous a permis d'extraire plusieurs observations intéressantes qui nous renseignent sur les modifications structurales engendrées par la variation du degré de polymérisation, la nature de l'alcalin modificateur de réseau et l'effet du magnésium sur la connectivité du réseau silicaté. Nous avons pu montrer que la diminution du taux de silicium dans la composition entraîne une diminution de la valeur moyenne de l'angle Si-O-Si. Cet effet peut être expliqué par la présence de magnésium, qui pourrait augmenter le froissement des anneaux formés de silicium. Nous avons également observé que le déplacement de la bande à 600cm^{-1} pouvait être corrélié à l'augmentation d'espèces Q^1 et Q^2 . Grâce à la spectroscopie Raman couplée à la technique de l'absorption des rayons X au seuil K du magnésium, nous avons pu mettre en évidence que la distribution des espèces Q^n dépendait à la fois de la quantité de cations modificateurs de réseau et de la coordinence du magnésium. Cependant, l'effet d'une éventuelle modification de la coordinence de l'alcalin en fonction de la composition reste à déterminer. L'observation de la région des hauts nombres d'onde pour les séries XS à XMS2575 montre un comportement différent de la distribution des espèces Q^n en

fonction de la nature de l'alcalin bien que la valeur du NBO/T soit constante. Pour le lithium et le sodium, leur remplacement par du magnésium entraîne la formation d'espèces Q^1 et Q^3 . Dans le cas des compositions contenant du potassium, du rubidium ou du césium, les espèces Q^n formées par l'augmentation du taux de magnésium sont les espèces Q^2 et Q^3 puis les espèces Q^1 à partir de la composition XMS2575. Cela nous permet de dire que, malgré le fait que nous introduisons le même cation (Mg^{2+}) dans la composition, la nature de l'alcalin change son effet sur le réseau silicaté. Nous avons pu en déduire que le changement de l'environnement du magnésium engendre des variations de la distribution des espèces Q^n et modifie la connectivité du réseau. Il est donc difficile pour des systèmes ternaires ou supérieurs d'attribuer l'évolution des espèces Q^n sans connaître l'environnement précis des éléments dans la structure. Cependant, à l'aide de simulations de spectres Raman, la détermination des différentes configurations des espèces Q^n nous permettrait d'atteindre ce résultat. Cela serait possible à partir de modèles structuraux obtenus par dynamique moléculaire, comme nous l'avons fait pour l'absorption des rayons X.

Discussion générale

L'étude de la structure des verres magnésio-silicatés que nous venons de présenter a ouvert plusieurs réflexions. La première interrogation porte sur la signification du paramètre NBO/T permettant de caractériser la polymérisation de la structure. Est-il réellement suffisant pour suivre cette polymérisation ? Le deuxième point sur lequel nous nous sommes interrogés est l'étude des spectres Raman et plus particulièrement l'attribution des bandes Raman. Enfin, nous nous sommes intéressés à la compétition entre cations modificateurs de réseau dans le but de comprendre les variations d'environnement en fonction de l'alcalin.

Le paramètre NBO/T est très couramment utilisé dans le domaine des verres. Il permet d'exprimer le degré de dépolymérisation moyen d'un verre quand des cations modificateurs de réseau sont ajoutés dans sa composition. Son calcul, par la formule donnée par Mysen *et al.* [23] et présentée dans le chapitre 1, donne accès au nombre moyen d'atomes d'oxygène non pontants par tétraèdres TO_4 , où T représente le silicium dans notre cas. Dès lors pour un $\text{NBO/T} = 2$, nous nous attendons à ce que la majorité des tétraèdres TO_4 du réseau aient deux atomes d'oxygène non pontants et deux atomes d'oxygène pontants. Cependant, les résultats que nous avons obtenus sont contradictoires avec cette prévision. La figure 1 (de cette discussion) présente la région des hauts nombres d'onde des spectres Raman des verres de composition $\text{X}_2\text{O-SiO}_2$. Cette région peut directement être liée au nombre d'atomes d'oxygène non pontants par tétraèdre puisque les bandes de cette région sont produites par les espèces Q^n de la structure des verres. Nous pouvons observer deux groupes de spectres Raman. Le premier est constitué des spectres Raman des verres de composition LS et NS caractérisés par une bande intense à environ 970 cm^{-1} , et deux bandes d'intensité relative plus faible à 870 et 1050 cm^{-1} . Le deuxième groupe représente les spectres Raman des compositions RS et CS. Dans leur

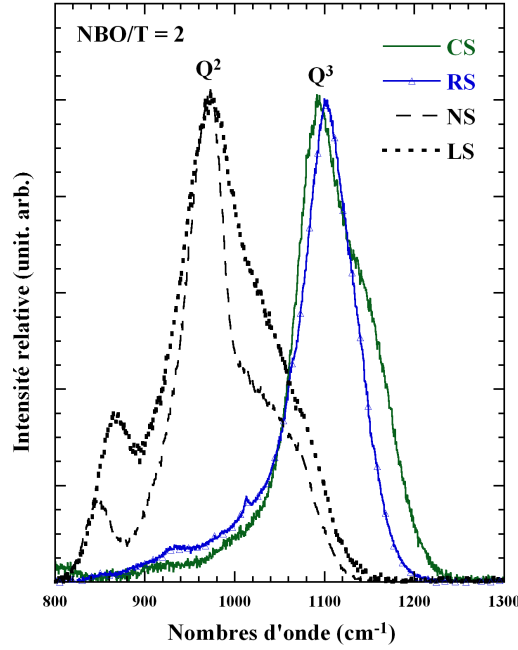


FIG. 1 – Spectres Raman des compositions XS dans la région 800–1300 cm^{-1}

cas, une unique bande très intense à 1100 cm^{-1} est visible. Selon les interprétations que nous avons faites dans le chapitre 7, ces différentes bandes sont attribuées aux espèces Q^1 , Q^2 et Q^3 pour LS et NS et seulement aux espèces Q^3 pour les verres RS et CS. Cette observation n'est donc pas en accord avec la prévision de la valeur du NBO/T qui prévoyait principalement des espèces Q^2 dans la structure des verres, quelle que soit la nature de l'alcalin modificateur de réseau. Nous devons donc comprendre pourquoi les espèces Q^n varient en fonction de la nature de l'alcalin. Pour le calcul du NBO/T, nous nous basons uniquement sur la compensation de la charge introduite dans la structure du verre, quel que soit le cation considéré. Pourtant, les cations n'ont pas tous le même comportement quand ils sont introduits dans le réseau silicaté. Par exemple, le lithium est en coordinence 4 dans les verres silicatés, alors que le césium est en coordinence 8 [110]. Le calcul du NBO/T ne prend pas en compte cette différence d'environnement. La variation de la taille des alcalins et les effets stériques qu'elle engendre peuvent expliquer la différence de coordinence. Le rayon ionique du lithium est de $0,59 \text{ \AA}$ alors que celui du césium est de $1,74 \text{ \AA}$ [110, 179, 180]. La différence des rayons ioniques implique que les valeurs des forces de liaison, pour les différents alcalins, soient différentes et évoluent dans

le sens $s_{Cs} \lesssim s_{Rb} \lesssim s_K < s_{Na} < s_{Li}$ [110]. Ces valeurs différentes des forces de liaison ne sont pas prises en compte, elles non plus, lors du calcul du NBO/T. Pourtant, Hess (1991) a montré qu'elles permettaient de juger du comportement formateur ou modificateur d'un cation [181]. La question que nous devons nous poser ici est : le NBO/T est-il un paramètre pertinent pour prédire la dépolymérisation du réseau d'un verre ? Il est difficile de répondre à cette question sans être sûr que les interprétations que nous faisons à partir de l'attribution des bandes Raman soient justes. Cependant, il est certain que l'environnement du cation introduit dans le verre doit être pris en compte pour comprendre comment il dépolymérise le verre.

L'étude de la structure des verres par spectroscopie Raman nous a montré que cette technique est particulièrement sensible aux variations structurales. Les modifications de composition des verres que nous avons faites ont pu être suivies par de grandes variations des spectres Raman. Cependant, cette technique souffre d'un inconvénient majeur. Actuellement, nous ne connaissons pas les formes exactes des différentes contributions formant les spectres Raman. Par exemple, à la différence de la spectroscopie Mössbauer pour laquelle nous connaissons la forme des différentes contributions, il est impossible d'être sûr d'attribuer les variations des intensités relatives ou des positions des bandes Raman à une unique contribution. Comme nous l'avons dit précédemment, la région des hauts nombres d'onde est généralement décomposée à l'aide de Gaussiennes afin de suivre les évolutions des espèces Q^n et de calculer leur proportion respective, ou simplement de suivre leur évolution. Néanmoins, de récentes études théoriques et expérimentales sur des systèmes binaires Na_2O-SiO_2 et K_2O-SiO_2 ont montré que la forme des contributions Raman est plus complexe qu'une Gaussienne [130, 155, 163, 182], malgré le fait qu'il n'y ait qu'un type de cation modificateur de réseau. La controverse sur la forme des contributions Raman signifie que cette approximation est trop forte pour être appliquée directement, et dans tous les cas de figure, à l'étude de la région des hauts nombres d'onde des spectres Raman. Cela est d'autant plus vrai quand les systèmes étudiés sont formés de plus de deux oxydes. La figure 2 (de cette discussion) présente les spectres Raman dans la région comprise entre 800 et 1300 cm^{-1} pour les compositions XMS2 et XMS3. Pour une même valeur du NBO/T, nous observons, comme montré avec la figure 1 (de cette discussion), que les spectres Raman ne présentent pas la même distribution d'espèces Q^n en fonction des cations dans la

composition des verres. Cependant, il est difficile d'attribuer les modifications de cette région à

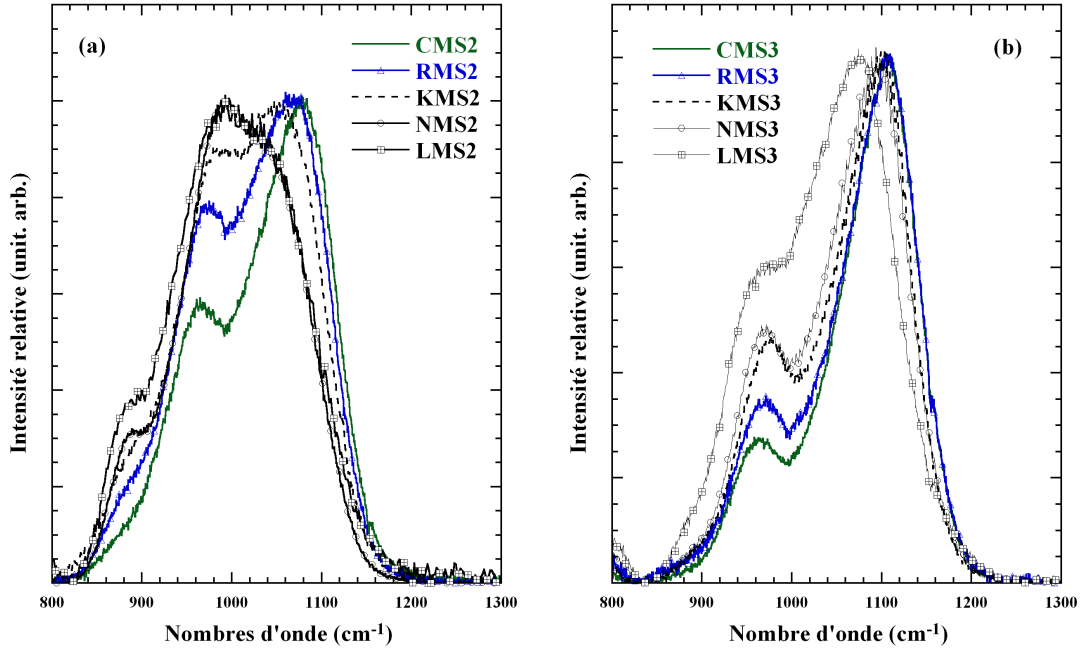


FIG. 2 – Spectres Raman pour les compositions XMS2 (a) et XMS3 (b) dans la région 800–1300 cm^{-1}

l'un des cations (alcalin ou magnésium) par simple comparaison des spectres Raman entre eux. De plus, nous avons déterminé par absorption des rayons X que le magnésium pouvait changer de coordinence en fonction de l'alcalin considéré. Cela doit être pris en considération pour suivre la distribution des espèces Q^n , comme nous venons de le voir pour les verres de composition XS (Fig. 1 de cette discussion). Dès lors, l'interprétation des variations des spectres Raman peut être délicate. Comme dans le cas de la spectroscopie d'absorption des rayons X, la compréhension totale de cette technique nécessiterait l'utilisation de calculs de spectres Raman pour attribuer les variations des bandes Raman à des modifications structurales. Cela a été montré par M. Lazzeri et ses collaborateurs pour les spectres Raman du quartz [183] ou encore du spinelle pour lequel il a pu relier l'apparition d'une bande Raman au désordre structural [184]. L'utilisation de calculs de spectres Raman pourrait nous permettre de déterminer si les bandes Raman sont indépendantes de la composition, comme cela est classiquement admis, ou si nous devons calculer le spectre Raman pour chaque composition comme dans le cas de l'absorption des rayons X.

Grâce à l'utilisation de l'absorption des rayons X au seuil K du magnésium, nous avons montré que la coordinence du magnésium restait constante quel que soit le degré de dépolymérisation du verre, dans des verres sodo-silicatés contenant du magnésium. La même technique nous a permis de montrer que la coordinence du magnésium évoluait en fonction de la nature de l'alcalin en présence. Nous pouvons en déduire que l'environnement du magnésium est influencé par l'alcalin. Une compétition entre l'alcalin et le magnésium semble exister pour imposer son environnement. En comparant la valeur de l'électronégativité de chaque cation, nous pouvons montrer que l'évolution est dans le sens : $\chi_{Cs} \lesssim \chi_{Rb} \lesssim \chi_K < \chi_{Na} \lesssim \chi_{Li} < \chi_{Mg}$ [111]. L'électronégativité du magnésium (8,0) est deux fois plus importante que celle du potassium, du rubidium et du césium (en moyenne 4,2). Cela impliquerait que le magnésium choisisse son environnement en premier, et se place en coordinence 4. En revanche, le rapport d'électronégativité entre le lithium et le magnésium est de 1,3 et de 1,5 entre le sodium et le magnésium. Dans les verres contenant du lithium ou du sodium, le magnésium serait en coordinence 5. La différence de coordinence du magnésium pourrait être interprétée comme le résultat d'une compétition entre les alcalins et le magnésium pour imposer leur environnement. Bien que le magnésium semble être en coordinence 5, une distribution peut être envisagée. Cela est en accord avec une étude RMN pour des liquides silicatés du système $\text{Na}_{0,28}\text{Mg}_{0,18}\text{Si}_{0,54}\text{O}_{1,54}$ qui montre un mélange à 75 : 25 de magnésium respectivement en coordinence 5 et 4 [16]. Il en résulterait un plus grand désordre de la structure car le réseau silicaté doit encaisser en se déformant le fait que l'alcalin et le magnésium luttent pour imposer leur environnement. Pour les spectres Raman, une distribution de coordinences expliquerait la plus grande largeur des bandes Raman pour les verres des systèmes $\text{Li}_2\text{O-MgO-SiO}_2$ et $\text{Na}_2\text{O-MgO-SiO}_2$ (Fig. 2 de cette discussion).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dix références cristallines contenant du magnésium dans différents environnements ont été étudiées par absorption des rayons X au seuil K du magnésium. Nous avons montré que l'utilisation de la méthode de l'"empreinte digitale" ne nous permet pas de relier les modifications des spectres XANES aux modifications structurales de l'environnement du magnésium. L'utilisation d'une méthode de calcul fondée sur les codes de calcul de structure de bande nous a permis de faire une analyse plus fine des spectres d'absorption des rayons X. Nous avons pu relier la distorsion des sites du magnésium aux déplacements du premier pic des spectres XANES des composés de référence où le magnésium était en coordinence 6. Nous avons également montré que les calculs basés sur l'approximation dipolaire électrique permettent de reproduire les pré-pics des spectres XANES. Cependant, il reste encore à comprendre la raison exacte de la présence de ces pré-pics. Nous devons également vérifier l'interprétation selon laquelle la disparition du pic C de certaines références cristallines serait liée à la présence de fer. Ces interrogations restent à étudier en utilisant des calculs plus spécifiques. Pour expliquer la disparition du pic C, nous devons réaliser des calculs en substituant dans les structures des atomes de magnésium par des atomes de fer. Ces calculs se feront en collaboration avec Delphine Cabaret de l'IMPMC.

La spectroscopie d'absorption des rayons X nous a permis d'étudier l'environnement du magnésium dans les verres silicatés. Comme pour les références cristallines, l'utilisation de calculs est nécessaire pour faire une analyse plus poussée des spectres XANES. La réalisation de calculs de spectres XANES de verres nécessite d'avoir des modèles structuraux représentatifs du verre à étudier. Pour cela, nous avons simulé des structures de verres silicatés par dynamique moléculaire classique, que nous avons par la suite relaxées par un code *ab initio*. L'utilisation de la théorie des forces de liaison nous a permis de tester la plausibilité des structures ainsi obtenues. Il a été montré que la relaxation *ab initio* permettait d'obtenir une structure en meilleur accord avec la théorie des forces de liaison. Néanmoins, nous avons également observé que la simulation de la structure des verres par dynamique moléculaire classique pouvait entraîner des états non admissibles par le matériau (magnésium en coordinence 3). Il faut donc améliorer cette étape de la simulation pour éviter ces états fictifs en ajustant les potentiels des ions ou en utilisant

un autre code. En combinant le calcul des spectres XANES des verres silicatés avec la théorie des forces de liaison, nous avons pu déterminer la coordinence du magnésium. Les variations de la position du premier pic des spectres XANES des verres indiquent que le magnésium est en coordinence 4 avec le potassium, le rubidium et le césium, alors qu'il a une coordinence supérieure avec le lithium et le sodium. Il reste à réaliser des calculs sur d'autres systèmes afin de confirmer les attributions de la coordinence du magnésium. De plus, nous avons montré que le pic C des spectres XANES des verres silicatés semble être directement lié à la nature de l'alcalin. Des calculs pour différents alcalins nous permettraient de confirmer cette interprétation. Pour aller plus loin, il nous faudrait également étudier l'environnement des alcalins dans les mêmes systèmes. En effet, si la coordinence du magnésium ne change pas en fonction de la variation de la polymérisation pour les verres $\text{NaMS}\alpha$, l'environnement du sodium doit changer pour expliquer l'augmentation non linéaire de la température de transition vitreuse déterminée par Branda et ses collaborateurs [22]. Ces études pourraient être réalisées grâce à l'absorption des rayons X sur la ligne LUCIA avec la collaboration d'Anne-Marie Flank et de Pierre Lagarde durant mon post-doctorat au synchrotron SOLEIL.

Les verres silicatés contenant du magnésium ont également été étudiés par spectroscopie Raman. L'utilisation de la spectroscopie Raman nous a montré que cette technique expérimentale est particulièrement sensible aux modifications structurales des verres silicatés. Elle nous a permis de suivre les modifications structurales à moyenne distance par le suivi de la variation de la valeur des angles inter-tétraédriques et de la taille des anneaux de silicium. De plus, la spectroscopie Raman donne des informations sur la connectivité du réseau. Nous avons montré que cette dernière dépend de la nature de l'alcalin modificateur de réseau. Les petits alcalins (lithium, sodium) semblent plus dépolymériser la structure que les grands alcalins (potassium, rubidium, césium). La présence de magnésium ne semble pas avoir le même effet selon la nature de l'alcalin. Ce comportement pourrait être relié à son changement de coordinence. Pour aller plus loin dans l'interprétation des spectres Raman, nous avons besoin de connaître la forme des différentes composantes formant les spectres Raman. L'utilisation de calculs de spectres Raman est nécessaire pour obtenir ces informations et attribuer convenablement les différentes bandes Raman. Ces calculs pourraient être réalisés directement à partir des boîtes de dynamique mo-

léculaire relaxées que nous avons obtenues pour les verres de composition $\text{K}_2\text{O-MgO-2SiO}_2$ et $\text{K}_2\text{O-MgO-3SiO}_2$.

Bibliographie

- [1] N. T. Arndt and E. G. Nisbet. Ultramafic magma. *Science*, 219(4589) :1213–1214, 1983.
- [2] D. B. Dingwell. Relaxation in silicate melts : Some applications. *Reviews in Mineralogy*, 32 :21–66, 1995.
- [3] Y. Lefrère. *Propriétés d'absorption optique du Fe^{2+} et du Fe^{3+} dans des verres d'intérêt industriel : mesure, modélisation et implications structurales*. PhD thesis, Université Denis Diderot, april 2002.
- [4] Munier Isabelle. *Impact de la pollution atmosphérique urbaine sur l'altération de verres modèles de faible durabilité*. PhD thesis, Université Paris XII, 2000.
- [5] G. Libourel, J. Sterpenich, P. Barbey, and M. Chaussidon. *Le Matériau vitreux : verre et vitraux*. 1998.
- [6] G. H. Koenderink, R. H. Brzesowsky, and A. R. Balkenende. Effect of the initial stages of the leaching on the surface of the alkaline earth sodium silicate glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 262 :80–98, 2000.
- [7] E. Curti. Glass dissolution parameters : Update for "Entsorgungsnachweis". *Technical Report NTB*, pages 02–21, 2003.
- [8] E. Jallot. Role of magnesium during spontaneous formation of a calcium phosphate layer at the periphery of a bioactive glass coating doped with MgO. *Applied surface science*, 211 :89–95, 2003.
- [9] J. M. Oliveira, R. N. Correia, and M. H. Fernandes. Effects of Si speciation on the in vitro bioactivity of glasses. *Biomaterials*, 23 :371–379, 2002.
- [10] Y. Ebisawa, T. Kokubo, K. Ohura, and T. Yamamuro. Bioactivity of CaO–SiO₂-based

- glasses : in vitro evaluation. *Jouranl of Materials Science. Materials in Medecine*, 1 :239–244, 1990.
- [11] T. Kasuga, K. Nakagawa, M. Yoshida, and E. Miyade. Compositional dependence of formation of an apatite layer on glass-ceramics in simulated physiological solution. *Journal of Materials Science*, 22 :3721–3724, 1987.
- [12] J. S. Moya, A. P. Tomsia, A. Pazo, C. Santos, and F. Guitian. In vitro formation of hydroxylapatite layer in a MgO-containing glass. *Journal of Materials Science. Materials in Medecine*, 5 :529–532, 1994.
- [13] S. Kroeker and J. F. Stebbins. Magnesium coordination environments in glasses and minerals : New insight from high-field magnesium-25 MAS NMR. *American Mineralogist*, 85 :1459–1464, 2000.
- [14] P. Ildefonse, G. Calas, A.-M. Flank, and P. Lagarde. Low Z elements (Mg, Al, and Si) K-edge X-ray absorption spectroscopy in minerals and disordered systems. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 97 :172–175, 1995.
- [15] K. Shimoda, Y. Tobu, M. Hatakeyama, T. Nemoto, and K. Saito. Structural investigation of Mg local environments in silicate glasses by ultra-high field ^{25}Mg 3QMAS NMR spectroscopy. *American mineralogist*, 92 :695–698, 2007.
- [16] P. S. Fiske and J. F. Stebbins. The structural role of Mg in silicate liquids : A high-temperature ^{25}Mg , ^{23}Na and ^{29}Si NMR study. *American Mineralogist*, 79 :848–861, 1994.
- [17] V. V. Gorbachev, A. S. Bystrikov, S. K. Vasiel'ev, and L. V. Bogomolova. An X-ray spectra study of the state of magnesium ions in sodium magnesium and sodium calcium magnesium silicate glasses. *Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry*, 9 :447–452, 1983.
- [18] S. A. Brawer and W. B. White. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses (II). Soda-alkaline earth-alumina ternary and quaternary glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 23 :261–278, 1977.
- [19] F. Gervais, A. Blin, D. Massiot, J.P. Coutures, M.H. Chopinet, and F. Naudin. Infrared reflectivity spectroscopy of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 89 :384–401, 1987.

- [20] C. I. Merzbacher and W. B. White. The structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 130 :18–34, 1991.
- [21] D. R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, P. Florian, F. Millot, J.-C. Rifflet, and D. Massiot. Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses : ^{27}Al NMR and Raman spectroscopy investigations. *American Mineralogist*, *Accepté*.
- [22] F. Branda, A. Buri, D. Caferra, and A. Marotta. The effect of mixing of network-modifiers on the transformation temperature of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 54 :193–198, 1983.
- [23] B. Mysen and P. Richet. *Silicate Glasses And Melts : Properties And Structure*, volume 10. 2nd edition, 2005.
- [24] F. Farges. Crystal chemistry of iron in natural grandidierites : an X-ray absorption fine-structure spectroscopy study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28 :619–629, 2001.
- [25] F. Brunet and D. Vielzeuf. The farringtonite / $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -II transformation : A new curve for pressure calibration in piston-cylinder apparatus. *European Journal of Mineralogy*, 8 :221–468, 1996.
- [26] L. de Broglie. L’absorption des rayons X par la matière. *C. R. Acad. Sci.*, 171 :1137, 1920.
- [27] G. E. Brown Jr., F. D. Dikmen, and G.A. Waychunas. Total electron yield *K*-XANES and EXAFS investigation of aluminium in amorphous alumino-silicates. *Stanford Synchrotron Radiation Laboratory*, rep. 83/01 :146–147, 1983.
- [28] A.-M. Flank, G. Cauchon, P. Lagarde, S. Bac, M. Janousch, R. Wetter, J.-M. Dubuisson, M. Idri, F. Langlois, T. Moreno, and D. Ventelon. LUCIA, a microfocus soft XAS beamline. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 246 :269–274, 2006.
- [29] J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown, and P. Eisenberger. Fluorescence detection of EXAFS : sensitivity enhancement for dilute species and thin films. *Solid State Communications*, 23 :679–682, 1977.
- [30] R. Carboni, S. Giovannini, G. Antonioli, and F. Boscherini. Self-absorption correction

- strategy for fluorescence-yield soft X-ray near edge spectra. *Physica Scripta*, T115 :986–988, 2005.
- [31] L. Tröger, D. Arvanitis, and K. Baberscheke. Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended X-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*, 46(6) :3283–3289, 1992.
- [32] C. H. Booth and F. Bridges. Improved self-absorption correction for extended X-ray absorption fine-structure measurements. *Physica Scripta*, T115 :202–204, 2005.
- [33] E. Curis, J. Osán, G. Falkenberg, S. Bénazeth, and S. Török. Simulation systematic errors in X-ray absorption spectroscopy experiments : Sample and beam effects. *Spectrochimica Acta Part B*, 60 :841–849, 2005.
- [34] P. Pfalzer, J.-P. Urbach, M. Klemm, and S. Horn. Elimination of self-absorption in fluorescence hard-x-ray absorption spectra. *Physical Review B*, 60(13) :9335–9339, 1999.
- [35] D. Haskel, 1999. FLUO package <http://www.aps.anl.gov/xfd/people/haskel/fluo.html>.
- [36] M. Winterer. XAFS - A data analysis program for materials science. *J. Physique IV* 7, C2 :243–244, 1997.
- [37] Calculs réalisés avec PARATEC (PARAllel Total Energy Code) de B. Pfrommer, D. Raczkowski, A. Canning, S.G. Louie, Lawrence Berkeley National Laboratory (avec la collaboration de F. Mauri, M. Cote, Y. Yoon, Ch. Pickard and P. Haynes). Pour plus d'informations voir www.nersc.gov/projects/paratec.
- [38] D. Cabaret, E. Gaudry, M. TAILLEFUMIER, F. Sainctavit, and F. Mauri. XANES calculation with an efficient "non muffin-tin" method : application to the angular dependence of the Al K-edge in corundum. *Physica Scripta*, T115 :131–133, 2005.
- [39] D. Cabaret, F. Mauri, and G. S. Henderson. Oxygen K-edge XANES of germanates investigated using first-principles calculations. *Physical Review B*, 75 :184205, 2007.
- [40] Amelie Juhin, Georges Calas, Delphine Cabaret, Laurence Galois, and Jean-Louis Hazemann. Structural relaxation around substitutional Cr^{3+} in MgAl_2O_4 . *Physical Review B*, 76 :054105, 2007.
- [41] M. TAILLEFUMIER, D. Cabaret, A.-M. Flank, and F. Mauri. X-ray absorption near-edge

- structure calculations with the pseudopotentials : Application to the K edge in diamond and alpha-quartz. *Physical Review B*, 66 :195107 (1–8), 2002.
- [42] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B*, 58 :7565–7576, 1998.
- [43] N. Trcera, D. Cabaret, F. Farges, A.-M. Flank, P. Lagarde, and S. Rossano. Mg K-edge XANES spectra in crystals and oxide glasses : experimental vs. theoretical approaches. In *X-ray Absorption Fine Structure XAFS13*, pages 226–228. B. Hedman and P. Pianetta, 2007.
- [44] E. Gaudry. *Structure locale autour des impuretés dans les gemmes, étudiée par spectroscopie et calculs ab initio*. PhD thesis, Université Paris VI, 2004.
- [45] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140 :A1133–A1138, 1965.
- [46] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45 :566–569, 1980.
- [47] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. operators for fast iterative diagonalization. *Physical Review B*, 43(11) :8861–8869, Apr 1991.
- [48] D. Cabaret. *Théorie de la diffusion multiple comme modèle de l’absorption des rayons X. Applications aux seuils K de l’aluminium et du magnésium dans les géomatériaux*. PhD thesis, Université Paris VI, 1997.
- [49] D. Andrault, D. R. Neuville, A.-M. Flank, and Y. Wang. Cation sites in Al-rich MgSiO_3 perovskites. *American Mineralogist*, 83 :1045–1053, 1998.
- [50] D. Li, M. Peng, and T. Murata. Coordination and local structure of magnesium in silicate minerals and glasses : Mg K-edge XANES study. *Canadian Mineralogist*, 37 :199–206, 1999.
- [51] T. Shiono, T. Minagi, H. Aritani, S. Okumura, and T. Nishida. Mg K-edge XANES study of crystallization of MgAl_2O_4 spinel prepared from a mixture of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ activated mechanically by wet milling. *UVSOR Act. Rep.*, 2001 :192–193, 2002.

- [52] D. Cabaret, P. Saintavit, P. Ildefonse, and A.-M. Flank. Full multiple scattering calculations of the X-ray absorption near edge structure at the magnesium K-edge in pyroxene. *American Mineralogist*, 83 :300–304, 1998.
- [53] Z. Y. Wu, A. Mottana, E. Paris, G. Giuli, and G. Cibin. X-ray absorption near-edge structure at the Mg K-edge in olivine minerals. *Physical Review B*, 69 :104106, 2004.
- [54] T. Yamanaka and Y. Takeuchi. Order-disorder transition in MgAl_2O_3 spinel at high temperatures up to 1700°C. *Zeitschrift für Kristallographie*, 165 :65–78, 1983.
- [55] D. A. Stephenson and P. B. Moore. The crystal structure of grandidierite, $(\text{Mg,Fe})\text{Al}_3\text{SiO}_9$. *Acta Crystallographica B*, 24 :1518–1522, 1968.
- [56] M. Cameron, S. Sueno, C. T. Prewitt, and J. J. Papike. High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene and ureyite. *American Mineralogist*, 58 :594–618, 1973.
- [57] R. M. Hazen and Finger L. W. High-pressure crystal chemistry of andradite and pyrope : Revised procedures for high-pressure diffraction experiments. *American Mineralogist*, 74 :352–359, 1989.
- [58] L. H. Fuchs, E. Olsen, and Gebert E. New X-ray and compositional data for farringtonite, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. *American Mineralogist*, 58 :949–951, 1973.
- [59] D. Boström. Single-crystal X-ray diffraction studies of synthetic Ni-Mg olivine solid solutions. *American Mineralogist*, 72 :965–972, 1987.
- [60] J.. Hawthorne, R. M. and Ito. Synthesis and crystal-structure refinement of transition-metal orthopyroxenes I : Orthoenstatite and (Mg, Mn, Co) orthopyroxene. *Canadian Mineralogist*, 15 :321–338, 1977.
- [61] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20) :1425–1428, May 1982.
- [62] S.-D. Mo and W. Y. Ching. Ab initio calculation of the core-hole effect in the electron energy-loss near-edge structure. *Physical Review B*, 62 :7901–7907, 2000.
- [63] T. Sharp, Z. Wu, F. Seifert, B. Poe, M. Doerr, and E. Paris. Distinction between six- and four-fold coordinated silicon in SiO_2 polymorphs via electron loss near edge structure (ELNES) spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23(1) :17–24, 1996.

- [64] D. Li, G. M. Brancroft, M. E. Fleet, X. H. Feng, and Y. Pan. Al K-edge XANES spectra of aluminosilicate minerals. *American Mineralogist*, 80 :432–440, 1995.
- [65] Ph. Ildefonse, D. Cabaret, Ph. Sainctavit, G. Calas, A.-M. Flank, and P. Lagarde. Local aluminium environment in Earth’s surface minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25 :112–121, 1998.
- [66] K. Robinson, G. V. Gibbs, and P. H. Ribbe. Quadratic elongation : A quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. *Science*, 172 :567–570, 1971.
- [67] S. Quartieri, F. Boscherini, C. Dalconi, G. Iezzi, C. Meneghini, and R. Oberti. Magnesium K-edge EXAFS study of bond-length behavior in synthetic pyrope-grossular garnet solid solutions. *American Mineralogist*, 93 :495–498, 2008.
- [68] F.M.F. de Groot. Novel techniques and approaches to unravel the nature of X-ray absorption spectra. In B. Hedman and P. Pianetta, editors, *X-ray Absorption Fine Structure–XAFS13*, volume 882 of *AIP conference proceedings*, pages 37–43, 2007.
- [69] M. Benoit and .W Kob. The vibrational dynamics of vitreous silica : Classical force fields *vs.* first principles. *Europhysics Letters*, 60(2) :269–275, 2002.
- [70] A. N. Cormack, J. Du, and T. R. Zeitler. Sodium ion migration mechanisms in silicate glasses probed by molecular dynamics simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323 :147–154, 2003.
- [71] W. Smith, G. N. Greaves, and M. J. Gillan. Computer simulation of sodium disilicate glass. *Journal of Chemical Physics*, 103(8) :3091–3097, 1995.
- [72] B. Guillot and N. Sator. A computer simulation study of natural silicate melts. Part I : Low pressure properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 :1249–1265, 2007.
- [73] B. Guillot and N. Sator. A computer simulation study of natural silicate melts. Part II : High pressure properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 :4538–4556, 2007.
- [74] J. Du and L. R. Corrales. Structure, dynamics and electronic properties of lithium disilicate melt and glass. *Journal of chemical physics*, 125 :114702 1–12, 2006.
- [75] P. Ganster. *Modélisation de verres intervenant dans le conditionnement des déchets radioactifs par dynamiques moléculaires classique et ab initio*. PhD thesis, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2004.

- [76] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson. A computer-simulation method for the calculation of equilibrium-constants for the formation of physical clusters of molecules - Application to small water clusters. *Journal of Chemical Physics*, 76(1) :637–649, 1982.
- [77] J.-M. Delaye and D. Ghaleb. Molecular dynamics simulation of a nuclear waste glass matrix. *Materials Science and Engineering*, B37 :232–236, 1996.
- [78] M. L. Huggins and J. E. Mayer. Interatomic distances in crystal of the alkali halides. *Journal of Chemical Physics*, 1 :643–646, 1933.
- [79] T. F. Soule. Molecular dynamic calculations of glass structure and diffusion in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 49 :29–52, 1982.
- [80] J.-M. Delaye and D. Ghaleb. Molecular dynamics simulation of $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{ZrO}_2$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 195 :239–248, 1996.
- [81] L. Cormier, D. Ghaleb, J.-M. Delaye, and G. Calas. Competition for charge compensation in borosilicate glasses : wide angle X-ray scattering and molecular dynamics calculation. *Physical Review B*, 61 :14495, 2000.
- [82] J.-M. Delaye, L. Cormier, D. Ghaleb, and G. Calas. Investigation of multi-component silicate glasses by coupling WAXS and molecular dynamic. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 290 :293–295, 2001.
- [83] D. K. Belashchenko. Computer simulation of non-crystalline oxides MeO and Me_2O_3 . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 205–207 :212–215, 1996.
- [84] J. Garofalini. Behavior of atoms at the surface of $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass. A molecular dynamics simulation. *Journal of the american ceramic society*, 67 :133, 1984.
- [85] B. Hatalova and M. Liska. The bimodality in the SiOSi bond angle distribution in simulated sodium silicate system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 146 :218–224, 1992.
- [86] L. Cormier, D. Ghaleb, D. R. Neuville, J.-M. Delaye, and G. Calas. Chemical dependance of the network topology of calcium aluminosilicate glasses : a computer simulation study. *Journal of Non Crystalline Solids*, 332 :255–270, 2003.
- [87] O Gedeon, M. Liska, and J. Machaácek. Connectivity of Q-species in binary sodium-silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 :1133–1136, 2008.

- [88] J. Machacek and O. Gedeon. Q-species in alkali-disilicate glasses. *Ceramics - Silikáty*, 47(2) :45–49, 2003.
- [89] T. F. Soule. A molecular dynamic calculation of the structure of sodium silicate glasses. *Journal of Chemical Physics*, 71(11) :4570–4578, 1979.
- [90] S. Rossano, F. Farges, A. Ramos, J.-M. Delaye, and Jr. G. E. Brown. Bond valence in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 304 :167–173, 2002.
- [91] L. Pauling. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *Journal of the american chemical society*, 51 :1010–1026, 1929.
- [92] I. D. Brown and D. Altermatt. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallographica B*, 41 :244–247, 1985.
- [93] N. E. Brese and M. O’Keeffe. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallographica B*, 47 :192–197, 1991.
- [94] M. Benoit, S. Ispas, P. Jund, and R. Jullien. Model of silica glass from combined classical and ab initio molecular-dynamics simulations. *European Physical Journal B*, 13 :631–636, 2000.
- [95] S. Ispas, M. Benoit, P. Jund, and R. Jullien. Structural properties of glassy and liquid sodium tetrasilicate : comparison between ab initio and classical molecular dynamics simulations. *Journal of Non Crystalline Solids*, 307–310 :946–955, 2002.
- [96] M. C. Wilding, C. J. Benmore, J. A. Tangeman, and S. Sampath. Coordination changes in magnesium silicate glasses. *Europhysics Letters*, 67(2) :212–218, 2004a.
- [97] M. C. Wilding, Y. Badyal, and A Navrotsky. The local environment of trivalent lanthanide ions in sodium silicate glasses : A neutron diffraction study using isotopic substitution. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 :4792–4800, 2007.
- [98] S. Balasubramanian and K. J. Rao. A molecular dynamics study of the mixed alkali effect in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 181 :157–174, 1995.
- [99] J. Machaïek and O. Gedeon. Structure of binary alkali silicate glasses - structural modifications caused by various alkali ions. *Physics and Chemistry of Glasses*, 44(4) :308–312, 2003.

- [100] A. Pedone, G. Malavasi, N. Cormack, A., U. Segre, and M. C. Menziani. Insight into elastic properties of binary alkali silicate glasses ; prediction and interpretation through atomistic simulation techniques. *Chemistry of Materials*, 19(13) :3144–3145, 2007.
- [101] M. Guignard and L. Cormier. Environment of Mg and Al in MgO–Al₂O₃–SiO₂ glasses : a study coupling neutron and X-ray diffraction and Reverse Monte Carlo modeling. *Chemical Geology*, *Accepté*.
- [102] S. Balasubramanian and K. J. Rao. Molecular dynamics investigation of structure and transport in the K₂O–2SiO₂ system using a partial charge based model potential. *Journal of Physical Chemistry*, 98 :10871–10880, 1994.
- [103] A. C. Hannon, B. Vessal, and J. M. Parker. The structure of alkali silicate glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 150 :97–102, 1992.
- [104] G. N. Greaves, S. J. Gurman, C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, S. Houde-Water, B. Dobson, and C. M. B. Henderson. A structural basis for ionic-diffusion in oxide glasses. *Philosophic Magazine A*, 64 :1059–1072, 1991.
- [105] G. N. Greaves, A. V. Chadwick, M. C. Jermy, M. C. Smith, and R. Zhu. Changing Debye-Waller factors in mixed alkali K_xCs_(1-x)Si₂O₅ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 235–237 :766–771, 1998.
- [106] H. Kawazoe, H. Kokumai, T. Kanazawa, and Y. Gohshi. Coordination of Mg²⁺ in oxide glasses determined by X-ray emission spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 42 :579–581, 1981.
- [107] A. M. George and J. F. Stebbins. Structure and dynamics of magnesium in silicate melts : A high-temperature ²⁵Mg NMR study. *American Mineralogist*, 83 :1022–1029, 1998.
- [108] S. Kroeker, P. S. Neuhoﬀ, and J. F. Stebbins. enhanced resolution quantitation from "ultrahigh" field NMR spectroscopy of glasses. *Journal of Non-Crystallines Solids*, 293–295 :440–445, 2001.
- [109] C.R. Natoli. Distance dependence of continuum and bound state of excitonic resonances in X-ray absorption near-edge structures (XANES). In *EXAFS and Near Edge Structure III. Springer Proc. Physics 2*, pages 38–42. K.O. Hodgson and B. Herman and J.E. PennerHahn, 1984.

- [110] G. E. Jr Brown, F. Farges, and G. Calas. X-ray scattering and X-ray spectroscopy studies of silicate melts. *Reviews in Mineralogy*, 32 :317–410, 1995.
- [111] P. C. Hess. Thermodynamic mixing properties and the structure of silicate melt. *Reviews in Mineralogy*, 32 :145–189, 1995.
- [112] H. V. Alberto, J. L. Pinto da Cunha, B. O. Mysen, J. M. Gil, and N. A. de Campos. Analysis of Mössbauer spectra of silicate glasses using a two dimensional Gaussian distribution of hyperfine parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 194 :48–57, 1996.
- [113] Ö Helgason, S. Steinthorsson, and S. Morup. Rates of redox reactions in basaltic melts determined by Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interact*, 70 :985–988, 1992.
- [114] S. Rossano, E. Balan, G. Morin, J.-P. Bauer, G. Calas, and C. Brouder. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of tektites. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26 :530–638, 1999.
- [115] B. Spiering and F. A. Seifert. Iron in silicate glasses of granitic composition : a Mössbauer spectroscopic study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 90 :63–76, 1985.
- [116] Emilie Gaudry, Delphine Cabaret, Christian Brouder, Isabelle Letard, Andrei Rogalev, Fabrice Wilhlem, Nicolas Jaouen, and Philippe Sainctavit. Relaxations around the substitutional chromium site in emerald : X-ray absorption experiments and density functional calculations. *Physical Review B*, 76 :094110, 2007.
- [117] W. B. White. *Encyclopedia of Materials Characterization : Surfaces, Interfaces, Thin Films*. 1st edition, 1992.
- [118] D. A. Long. *Raman Spectroscopy*. New York, 1977.
- [119] Alan Thownshend, editor. *Encyclopedia of analytical science*, volume 7. Academic Press, 1995.
- [120] D. A. Skoog and J. J. Leary. *Pinciples of instrumental analysis*. Sounders College Publishing, 4 edition, 1992.
- [121] P. F. McMillan and G. H. Wolf. Vibrational spectroscopy of silicate liquids. *Reviews in Mineralogy*, 32 :247–315, 1995.
- [122] C Chemarin and B. Champagnon. Medium range order in sodium silicate glasses : role of the network modifier. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243 :281–284, 1999.

- [123] T. Furukawa and W. B. White. Vibrational spectra and glass structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 38–39 :87–92, 1980.
- [124] D. W. Matson, S. K. Sharma, and J. A. Philpotts. The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 58 :323–352, 1983.
- [125] P. F. McMillan. Structural studies of silicate glasses and melts—applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 69 :622–644, 1984.
- [126] P. F. McMillan. A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO-MgO-SiO₂. *American Mineralogist*, 69 :645–659, 1984.
- [127] P. F. McMillan, A. Grzechnik, and H. Chotalla. Structural characterization of SiO₂-CsAlO₂ and SiO₂-RbAlO₂ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 226 :239–248, 1999.
- [128] B. O. Mysen, L. W. Finder, D. Virgo, and F. A. Seifert. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses. *American Mineralogist*, 67 :686–695, 1982.
- [129] N. Ollier, T. Charpentier, B. Boizot, G. Wallez, and D. Ghaleb. A Raman and MAS NMR study of mixed alkali NaK and NaLi aluminoborosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 341 :26–34, 2004.
- [130] W. J. Malfait, V. P. Zakaznova-Herzog, and W. E. Halter. Quantitative Raman spectroscopy : High-temperature speciation of potassium silicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 :4029–4042, 2007.
- [131] W. J. Malfait and W. E. Halter. Structural relaxation in silicate glasses and melts : High-temperature Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 77 :014201, 2008.
- [132] J. C. Mikkelsen Jr and F. L. Galeener. Thermal equilibration of Raman active defects in vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 37 :71–84, 1980.
- [133] D. R. Neuville. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chemical Geology*, 229 :28–41, 2006.
- [134] J. You, G. Jiang, and K. Xu. High-temperature Raman spectra of sodium disilicate crystal, glass and its liquid. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 282 :125–131, 2001.

- [135] K. Awazu and H. Kawazoe. Strained Si-O-Si bonds in amorphous SiO₂ materials : a family member of active centers in radio, photo, and chemical responses. *Applied physics reviews*, 94 :6243–6262, 2003.
- [136] D. J. Durben, P. F. McMillan, and G. H. Wolf. Raman study of the high-pressure behavior of forsterite Mg₂SiO₄ crystal and glass. *American Mineralogist*, 78 :1143–1148, 1993.
- [137] R. J. Hemley, H. K. Mao, P. M. Bell, and B. O. Mysen. Raman spectroscopy of SiO₂ glass at high pressure. *Physical Review Letters*, 57(6) :747–750, 1986.
- [138] N. Kitamura, K. Fukumi, H. Mizoguchi, M. Makihara, A. Higuchi, N. Ohno, and T. Fukunaga. High pressure densification of lithium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 274 :244–248, 2000.
- [139] J. D. Kubicki, R. J. Hemley, and A. M. Hofmeister. Raman and infrared study of pressure-induced structural changes in MgSiO₃, CaMgSi₂O₆ and CaSiO₃ glasses. *American Mineralogist*, 77 :258–269, 1992.
- [140] P. McMillan, B. Piriou, and R. Couty. A Raman study of pressure-densified vitreous silica. *Journal of Chemical Physics*, 81 :4234–4236, 1984.
- [141] B. T. Poe, C. Romano, and G. Henderson. Raman and XANES spectroscopy of permanently densified vitreous silica. *Journal of Non Crystalline Solids*, 341 :162–169, 2004.
- [142] G. E. Walrafen and P. N. Krishnan. Raman spectrum of pressure compacted fused silica. *Journal of Chemical Physics*, 74 :5328–5330, 1981.
- [143] X. Xue, J. F. Stebbins, M. Kanzaki, P. F. McMillan, and P. Brent. Pressure-induce silicon coordination and tetrahedral strucural changes in alkali oxide-silica melts up to 12 GPa : NMR, Raman, and infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, 76 :8–26, 1991.
- [144] S. A. Brawer and W. B. White. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. I. the binary alkali silicates. *Journal of Chemical Physics*, 63(6) :2421–2432, 1975.
- [145] F. L. Galeener. Planar rings in vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 49 :53–62, 1982.
- [146] F. L. Galeener, R. A. Barrio, E. Martnez, and R. J. Elliot. Vibrational decoupling of rings in amourphous solids. *Physical Review Letters*, 53(25) :2429–2432, 1984.

- [147] A. Pasquarello and R. Car. Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica. *Physical Review Letters*, 80(23) :5145–5147, 1998.
- [148] A. Rahmani, M. Nenoit, and C. Benoit. Signature of small rings on the Raman spectra of normal and compressed amorphous silica : A combined classical and *ab initio* study. *Physical Review B*, 68 :184202, 2003.
- [149] P. Umari and A. Pasquarello. Modeling of the Raman spectrum of vitreous silica : concentration of small ring structures. *Physica B*, 316–317 :572–574, 2002.
- [150] P. Umari, X Gonze, and A. Pasquarello. Concentration of small ring structures in vitreous silica from a first-principles analysis of the Raman spectrum. *Physical Review Letters*, 90(2) :027401, 2003.
- [151] F. Holtz, J.-M. Bény, B. O. Mysen, and M. Pachavant. High-temperature Raman spectroscopy of silicate and aluminosilicate hydrous glasses : Implications for water speciation. *Chemical Geology*, 128 :25–39, 1996.
- [152] A. G. Kalampounias, S. N. Yannopoulos, and G. N. Papatheodorou. A high-temperature Raman spectroscopic investigation of the potassium tetrasilicate in glassy, supercooled, and liquid states. *Journal of Chemical Physics*, 125 :164502 (1–8), 2006.
- [153] N. Zotov. Effects of composition on the vibrational properties of sodium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 287 :231–236, 2001.
- [154] Y. Q. Wu, G. C. Jiang, J. L. You, H. Y. Hou, H. Chen, and K. D. Xu. Theoretical study of the local structure and Raman spectra of CaO-SiO₂ binary melts. *Journal of Chemical Physics*, 121(16) :7883–7895, 2004.
- [155] V. P. Zakaznova-Herzog, W. J. Malfait, F. Herzog, and Halter W. E. Quantitative Raman spectroscopy : High-temperature speciation of potassium silicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 :4015–4028, 2007.
- [156] M. J. Duer, S. R. Elliot, and L. F. Gladden. An investigation of the structural units in sodium disilicate glass : a 2-D ²⁹Si NMR study. *Journal of Non Crystalline Solids*, 189 :107–117, 1995.
- [157] W. J. Malfait, W. E. Halter, Y. Morizet, B. H. Meier, and R. Verel. Structural control on

bulk melt properties : Single and double quantum ^{29}Si NMR spectroscopy on alkali-silicate glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 :6002–6018, 2007.

- [158] T. Schaller, J. F. Stebbins, and M. C. Wilding. Cation clustering and formation of free oxide ions in sodium and potassium lanthanum silicate glasses : nuclear magnetic resonance and raman spectroscopic findings. *Journal of Non Crystalline Solids*, 243 :146–157, 1999.
- [159] T. Furukawa, K. E. Fox, and W. B. White. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. *Journal of chemical physics*, 75(7) :3226–3237, 1981.
- [160] V. Martinez, C. Martinet, B. Champagnon, and R. le Parc. Light scattering in SiO_2 – GeO_2 glasses : quantitative comparison of Rayleigh, Brillouin and Raman effects. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345 :315–318, 2004.
- [161] J. Oviedo and J. F. Sanz. Molecular dynamics simulations of $(\text{Na}_2\text{O})_x$ – $(\text{SiO}_2)_{1-x}$ glasses : Relation between distribution and diffusive behavior of na atoms. *Physical Review B*, 58(14) :9047–9053, 1998.
- [162] M. Okuno, B. Reynard, Y. Shimada, Y. Syono, and C. Willaime. A Raman spectroscopic study of shock-wave densification of vitreous silica. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26 :304–311, 1999.
- [163] N. Zotov, M. Marinov, and L. Konstantinov. Degree of structural disorder on sodium metasilicate glass : model for Raman spectra. *Journal of Non Crystalline Solids*, 197 :179–191, 1996.
- [164] J. Du and A. N. Cormack. The medium range structure of sodium silicate glasses : a molecular dynamics simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 194 :155–162, 1996.
- [165] J. F. Stebbins. Identification of multiple structure species in silicate glasses by ^{29}Si NMR. *Nature*, 330 :–, 1987.
- [166] R. Dupree, D. Holland, and D. S. Williams. The structure of binary alkali silicate glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 81 :185–200, 1986.
- [167] R. Dupree, D. Holland, P. W. McMillan, and R. F. Pettifer. Structure of soda-silica glasses : a MAS NMR study. *Journal of Non Crystalline Solids*, 68 :399–410, 1984.

- [168] J. F. Emerson, P. E. Stallworth, and P. J. Bray. High-field ^{29}Si NMR studies of alkali silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 113 :253–259, 1989.
- [169] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, and T. Yokokawa. The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 127 :53–64, 1991.
- [170] S. K. Sharma, B. Simons, and H. S. Jr. Yoder. Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene, and gehlenite in crystalline and glassy states. *American Mineralogist*, 68 :1113–1125, 1983.
- [171] S. K. Sharma and Z. Wang. Raman spectroscopy of oxide glasses at high pressure and high temperature. *Journal of Raman spectroscopy*, 27 :739–746, 1996.
- [172] A. Tilocca, N. H. de Leeuw, and A. N. Cormack. Shell model molecular dynamics calculations of modified silicate glasses. *Physical Review B*, 73 :104209, 2006.
- [173] B. Mihailova, N. Zotov, M. Martinov, J. Nikolov, and L. Konstantinov. Vibrational spectra of rings in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 168 :265–274, 1994.
- [174] H. Doweidar. The density of alkali silicate glasses in relation of the microstructure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 194 :155–162, 1996.
- [175] R. Dupree, D. Holland, and Mortuza M. G. A MAS-NMR investigation of lithium silicate glasses and glass ceramics. *Journal of Non Crystalline Solids*, 116 :148–160, 1990.
- [176] A. R. Jones, R. Winter, G. N. Greaves, and I. H. Smith. MAS NMR study of soda-lime-silicate glasses with variable degree of polymerisation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293–295 :87–92, 2001.
- [177] T. Fuss, A. Mogus-Milanković, C.S. Ray, C.E. Lesher, R. Youngman, and D.E. Day. Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure. *Journal of Non Chrystalline Solids*, 352 :4101–4111, 2006.
- [178] J. You, G. Jiang, C. Hui, and K. Xu. Raman spectra and structure study of silicate glasses and their liquids. *Rare Metals*, 25(5) :431, 2006.
- [179] R. D. Shannon and C. T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica B*, 25 :925–945, 1969.

- [180] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halites and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 32 :751–767, 1976.
- [181] P. C. Hess. *The role of high field strength cations in silicate melts. In : Physical Chemistry of Magmas*. Springer-Verlag, 1991.
- [182] N. Zotov, I. Ebbsjö, D. Timpel, and Keppler H. Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses : Comparison between $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ and SiO_2 glasses. *Physical Review B*, 60(9) :6383–6397, 1999.
- [183] M. Lazzeri and F. Mauri. First-principles calculation of vibrational Raman spectra in large systems : signature of small rings in crystalline SiO_2 . *Physical Review Letters*, 90(3) :036401 (1–4), 2003.
- [184] M. Lazzeri and T. Charpentier. *Ab initio* Raman spectrum of the normal and disordered MgAl_2O_4 spinel. *Physical Review B*, 74(14) :140301 (1–4), 2006.

Abstract

The magnesium is an important alkali-earth in silicate oxide glass (up to 30 wt% in komatiite, natural ultramafic glass from archean age). Its presence influences largely glass and melt properties and especially durability. However, previous studies are controversial. NMR studies described the magnesium environment as tetrahedral or octahedral while Neutron spectroscopy and X-ray diffraction measurements proposed that magnesium is 5-fold coordinated to oxygen. To help raising these controversies, we have investigated the structure of magnesio-silicate glasses by using two complementary spectroscopic methods : Raman spectroscopy and the X-ray absorption spectroscopy. The Raman spectroscopy allows to obtain information on the silicate network, especially on the network connectivity, the variation of the Si-O-Si angles or the ring size. The variations of the region between 800 and 1400 cm^{-1} show the evolution of the polymerization degree as a function of the magnesium rate, silicon rate and the nature of the alkali. The results show that the alkali influences the network depolymerization. The local environment of the magnesium has been investigated by X-ray absorption spectroscopy at the Mg *K*-edge. The XANES spectra have been compared with the spectra of model compounds containing magnesium in different environments and with various neighbours. As it is not straightforward to extract relevant structural information of crystalline model compound spectra by the fingerprint method, we have used *ab initio* calculations based on the reciprocal-space non muffin-tin plane-wave method. The results obtained by calculations have allowed us to connect relevant structural characteristics with the positions of the XANES features. For the silicate glasses, the structural models have been obtained by classical molecular dynamics relaxed by *ab initio* force calculation. We have observed that magnesium environment (coordination number/distortion) varies as a function of the glass composition. This implies that the classical interpretations done by Raman spectroscopy must be cautiously considered.

Keywords: magnesium, silicate glasses, X-ray absorption spectroscopy, XANES, Raman spectroscopy, *ab initio* calculations, molecular dynamics

Résumé

Le magnésium est présent dans différentes proportions dans les verres industriels et naturels (jusqu'à 30 poids% dans les komatites, verres ultramafiques d'âge archéen). Sa présence influence les propriétés physico-chimiques des verres et tout spécialement leur durabilité. La compréhension de ces propriétés passe par une connaissance de l'environnement du magnésium dans les verres. L'environnement du magnésium a été relativement peu étudié dans les verres et les quelques études existantes ont conduit à des contradictions (coordination 4 et 6 par RMN et en coordination 5 par diffraction des neutrons par exemple). Dans le but de lever ces contradictions, l'étude de la structure des verres magnésio-silicatés et de l'environnement du magnésium a été réalisée en utilisant deux méthodes complémentaires : la spectrométrie Raman et la spectroscopie d'absorption des rayons X. La spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations sur la structure des verres telles que la connectivité du réseau silicaté, la variation des angles Si-O-Si ou la modification de la taille des anneaux de silicium. Les variations de la région des spectres Raman entre 800 et 1400 cm^{-1} illustrent l'évolution du degré de polymérisation des verres en fonction du taux de magnésium, du taux de silicium et de la nature de l'alcalin modificateur de réseau. Les résultats obtenus montrent que la nature de l'alcalin a une influence sur la polymérisation du verre et sur le comportement du magnésium. La spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du magnésium nous a permis d'accéder à l'environnement autour de cet ion. Les spectres XANES des verres ont été comparés à ceux de références cristallines contenant du magnésium dans différents environnements (coordination et nature des voisins notamment). Pour aller au-delà de la méthode dite « d'empreinte digitale », et extraire des informations structurales pertinentes, les spectres XANES des cristaux et des verres ont été calculés. Les calculs ont été réalisés avec un code basé sur une méthode en ondes planes avec l'utilisation de potentiels non muffin-tin. L'utilisation des calculs a permis de mettre en évidence des paramètres structuraux pertinents pour expliquer la position des structures XANES. Pour les verres, les structures initiales utilisées pour les calculs ont été obtenues par dynamique moléculaire classique relaxée de façon *ab initio*. L'environnement du magnésium (coordination/distorsion) peut varier en fonction de la composition du verre. De ce fait, les interprétations classiquement réalisées des spectres Raman des verres doivent être considérées avec précaution.

Mots-clés: magnésium, verres silicatés, spectroscopie d'absorption des rayons X, XANES, spectroscopie Raman, calculs *ab initio*, dynamique moléculaire