



**HAL**  
open science

# Etude de la séparation de phase dans des verres silicatés par résonance magnétique nucléaire haute résolution solide et microscopie électronique

Laura Martel

## ► To cite this version:

Laura Martel. Etude de la séparation de phase dans des verres silicatés par résonance magnétique nucléaire haute résolution solide et microscopie électronique. Autre. Université d'Orléans, 2011. Français. NNT : 2011ORLE2034 . tel-01065654

**HAL Id: tel-01065654**

**<https://theses.hal.science/tel-01065654>**

Submitted on 18 Sep 2014

**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.



**UNIVERSITÉ D'ORLÉANS**



**ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

**THÈSE** présentée par :

**Laura MARTEL**

soutenue le : **05 Décembre 2011**

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

Discipline : Physique et Chimie des matériaux

**Etude de la séparation de phase dans des  
verres silicatés par Résonance Magnétique  
Nucléaire haute résolution solide et  
microscopie électronique.**

**THÈSE dirigée par :**

**Dominique MASSIOT** Directeur de recherche, CEMHTI Orléans

**RAPPORTEURS :**

**Bruno BUREAU** Professeur, SCR Rennes

**Laurent DELEVOYE** Directeur de Recherche, UCCS Lille

---

**\_JURY**

**Bruno BUREAU**

**Laurent DELEVOYE**

**Thibault CHARPENTIER**

**Michaël DESCHAMPS**

**Dominique MASSIOT**

Professeur, SCR Rennes

Directeur de Recherche, UCCS Lille

Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay(Président)

Maître de Conférence, CEMHTI Orléans

Directeur de Recherche, CEMHTI Orléans

A ma mamie,

ma maman

et ma sœur

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire « Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation »(CEMHTI) du CNRS à Orléans, sous la direction de Dominique MASSIOT et de Michaël Deschamps. Je les remercie tous les deux de m'avoir fait confiance pour la gestion de ma thèse et de m'avoir aidé pendant ces trois années.

Je remercie également Bruno Bureau et Laurent Delevoye d'avoir accepté d'être rapporteurs pour ce document et à Thibault Charpentier d'avoir présidé lors de la soutenance.

Je voudrais également remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées au laboratoire durant ces trois années car cela a été un vrai plaisir de travailler ici. Dans la suite de ces remerciements je paraîtrais un peu bisounours, mais tout le monde a été très gentil avec moi donc un grand merci.

Merci à Vincent (tchipp !), Sandra (maman 2), Manu (mon binôme de thèse) et Francis pour leur amitié, leur aide, leur gentillesse et leur bonne humeur quotidienne.

Merci à Mathieu et Sylvian (mon maître Yoda) pour la grande aide qu'ils m'ont chacun apporté au niveau professionnel mais aussi pour leur grande patience. Merci à Franck pour ses « simulating conversations », l'aide sans fin et bien sur l'humour particulier... mais désopilant. Merci à Aydar pour l'aide technique en RMN, mais aussi pour ses nombreux conseils et sa gentillesse.

Merci à Patrick E. Ca y est je l'ai fini ! Merci pour ta bonne humeur quotidienne ainsi que ton soutien. Merci à Catherine pour l'aide et la grande gentillesse dont elle a fait preuve à mon égard.

Merci à Valérie et Anne Laure pour leur patience, leur gentillesse et leurs nombreux conseils extra professionnels.

Merci à Ludovic, Marie France et François pour tout le support autour de la thèse, leur grande disponibilité et leur gentillesse.

Merci à mes Libanais préférés Louis et Georges qui ont toujours été présents pour moi.

Merci beaucoup à Mohamed N., Thierry, Mohamed M., Mohamed R., Ophélie, Cédric, Thomas, Pierre, Séverine, Rachelle, Abdo, Yeni, Julien, Sébastien, Stéphanie, Myriam C., Myriam E., Olivier, Abdel, Haruaki, Zalfa, Mounesha, Anne Marie, Marina d'avoir fait parti de mon quotidien et pour nos discussions plus ou moins longues...

Je tiens également à remercier ma deuxième famille : mes amis. Je ne donnerai ici qu'une liste (non exhaustive...) de ceux qui ont fait partie intégrante de ma vie de plus ou moins loin et qui sont également une partie de cette thèse. Je ne remercierais donc pas Sainte Catherine d'avoir veillée sur nous et je ne parlerais pas de nos antiques sorties en Provence. Merci à vous : Aurore Saucisse, Aurore Tyler, Axelle, Benjamin Benjo, Benjamin Ben, Caroline Carotte, Caroline Cawotte, Charlotte Foresti, Edouard Doudou, Edith Picon, Fabien Bibou, Fanny Stéphanie, Garry Yaourt, Georges Haiklaken, Jean Bernard, Jessica Cra, Louis, Mathieu, Manu Plus, Manue Moins, Nadia Champagne, Nicolas Tubois Du Cognac, Nolwenn Nnette, Paul Elmaleh, Romain Boigelopas, Sébastien Texas Houston, Wendy, Xavier.

Toutes les bonnes choses ayant une fin, adan on dot soley...



# Sommaire

## Chapitre I, Partie I :

### **La RMN : Une sonde de l'échelle atomique**

I.	Introduction générale à la Résonance Magnétique Nucléaire.....	24
II.	Les interactions nucléaires.....	24
II.1.	Etude du spin libre en RMN et effet Zeeman.....	24
II.2.	L'expérience de base à une dimension.....	26
II.3.	Représentation des interactions en tenseurs irréductibles sphériques.....	27
II.4.	Les différents référentiels utilisés en RMN.....	28
II.5.	Angles d'Euler et matrices de Wigner.....	30
II.5.1.	Les angles d'Euler $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma^{[3]}$ .....	30
II.5.2.	Matrices de Wigner et polynômes de Legendre.....	31
II.6.	Ecrantage électronique et déplacement chimique.....	33
II.7.	Interaction dipôle-dipôle indirecte : le couplage-J.....	35
II.8.	Interaction dipôle-dipôle directe : couplage dipolaire.....	35
II.9.	L'interaction quadripolaire.....	37

III. RMN du solide à haute résolution : Rotation à l'angle magique.....	44
III.1. La rotation à l'angle magique.....	44
III.2. Interactions anisotropes et bandes de rotation.....	47
III.2.1.L'interaction dipolaire en MAS.....	47
III.2.2.L'interaction quadripolaire.....	48
III.3. Réglages de l'angle magique.....	49
IV. Les séquences RMN.....	51
IV.1. Calibration d'une expérience à une dimension.....	51
IV.1.1. A l'état liquide.....	51
IV.1.2. A l'état solide.....	52
IV.2. Haute résolution des noyaux quadripolaires : L'expérience MQMAS.....	53
IV.2.1. L'expérience.....	53
IV.2.2. Analyse d'une expérience MQMAS.....	55
IV.3. Mesure de J.....	58
IV.4. INADEQUATE refocalisée.....	60
IV.5. Expérience de polarisation croisée.....	62
IV.6. Recouplage dipolaire à l'angle magique.....	64
IV.6.1. Généralités sur les séquences de recouplage dipolaire de type $RN_n^v$ .....	65
IV.6.2. Une séquence de type recouplage dipolaire homonucléaire : la $SR26_4^{1[82]}$ .....	66
IV.6.3. Recouplage dipolaire hétéronucléaire : La séquence $SR4_2^{1[88]}$ .....	67

## Chapitre I, Partie II :

### **Techniques de caractérisation complémentaires**

I. Introduction.....	75
II. Diffraction des Rayon X (DRX).....	75
III. Microscopie électronique.....	77
IV. Analyse thermique .....	78
V. Conclusion .....	79

## Chapitre II:

### **Influence du recouplage dipolaire hétéronucléaire sur le spectre du noyau quadripolaire du sodium-23**

I. Introduction.....	83
II. Partie expérimentale.....	84
II.1. Préparation du cristal .....	84
II.2. Caractérisation de l'échantillon par RX .....	84
III. Structure des cristaux et paramètres RMN: Approche classique et théorique.....	86
III.1. Paramètres d'acquisition des spectres .....	86
III.2. RMN MAS du silicium-29 .....	87
III.2.1.Nomenclature.....	87
III.2.2.Spectre MAS du silicium-29 de notre échantillon.....	89
III.3. RMN MAS du sodium-23 .....	91

IV. Expérience de corrélation $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$ utilisant le recouplage dipolaire .....	97
IV.1. Effet de la vitesse de rotation sur le spectre .....	97
IV.2. Spectre de corrélation hétéronucléaire $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$ utilisant un recouplage dipolaire ..	98
IV.3. Le logiciel SPINEVOLUTION et son interface.....	99
IV.4. Simulations des spectres obtenus après un recouplage hétéronucléaire $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$ en utilisant la séquence $\text{SR4}_1^2$ .....	102
IV.4.1. Variations de l'orientation du vecteur dipolaire et du tenseur quadripolaire pour le cristal $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .....	102
IV.4.1.1. Le système à deux spins .....	102
IV.4.1.2. Simulations d'échantillons enrichis en $^{29}\text{Si}$ .....	106
IV.4.1.3. Etude des cristaux avec leurs paramètres réels .....	107
V. Conclusion .....	111

### Chapitre III :

## **Thermodynamique et bibliographie de la séparation de phase**

I. Introduction.....	123
II. Thermodynamique de la séparation de phase et morphologie.....	124
II.1. Introduction .....	124
II.2. Nucléation-croissance et décomposition spinodale.....	126
II.3. Immiscibilité liquide-liquide stable ou métastable .....	132

III. Etudes macroscopique, microscopique et atomique de la séparation de phase .....	134
III.1. Approche par microscopie.....	134
III.1.1.La microscopie électronique.....	134
III.1.2.La microscopie à force atomique.....	136
III.2. Séparation de phase et RMN .....	137
III.2.1.Effet de la démixtion sur la relaxation longitudinale.....	137
III.2.2.Nouvelles séquences RMN et séparation de phase .....	139
IV. Conclusion .....	140

## Chapitre IV :

### **Prémices de la séparation de phase : Du verre au cristal**

I. Introduction.....	146
II. Préparation et présentation des verres.....	147
II.1. Synthèse .....	147
II.2. Verres obtenus et analyse AFM.....	149
II.2.1. Etude macroscopique .....	149
II.2.2. Etude microscopique : AFM.....	151
III. RMN MAS et 2D pour détecter la séparation de phase.....	154
III.1. Bibliographie RMN dans les silicates de sodium .....	154

III.1.1.	Etude de la séparation de phase par RMN du $^{29}\text{Si}$ en utilisant les temps de relaxation $T_1$ . <sup>[3]</sup> .....	154
III.1.2.	Etude des silicates de sodium binaire par RMN à deux dimensions. <sup>[27]</sup> .....	156
IV.	Analyse 1D et 2D de nos échantillons .....	159
IV.1.	Première série de verres séparés en phase : $^{29}\text{Si}$ en abondance naturelle .....	159
IV.1.1.	RMN MAS du $^{23}\text{Na}$ .....	159
IV.1.1.1.	Evolution avec le temps de recuit .....	159
IV.1.1.2.	RMN MAS du $^{23}\text{Na}$ : une sonde de l'hydratation.....	161
IV.1.2.	RMN MAS du $^{29}\text{Si}$ en abondance naturelle .....	162
IV.1.2.1.	Expérience CPMG sur le $^{29}\text{Si}$ .....	162
IV.1.2.2.	Evolution du $^{29}\text{Si}$ avec le temps de recuit .....	164
IV.2.	Verres séparés en phase et enrichis en $^{29}\text{Si}$ .....	169
IV.2.1.	Expériences MAS dans ces verres .....	169
IV.2.2.	RMN MAS du $^{29}\text{Si}$ .....	170
IV.2.3.	RMN MAS du $^{23}\text{Na}$ .....	172
IV.2.4.	Expérience de corrélation homonucléaire $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ en utilisant le couplage J.....	174
IV.2.5.	Expérience de corrélation homonucléaire $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ en utilisant le couplage dipolaire	179
V.	Expérience d'écho sélectif couplé à de la diffusion de spin : Une nouvelle technique pour différentier les hétérogénéités dans les matériaux.....	183
VI.	Conclusion .....	188

## Chapitre V :

# **Contrôle de la taille de nano-domaines dans des verres d'aluminosilicates de calcium**

I.	Introduction.....	196
II.	Synthèse des échantillons .....	198
II.1.	Atteindre de très hautes températures .....	198
II.1.1.	Le chauffage laser par lévitation aérodynamique .....	198
II.1.2.	Conditions optimales pour la préparation des échantillons .....	200
II.2.	Synthèse de verres au four .....	202
II.3.	Echantillons synthétisés .....	203
III.	Diminution de la séparation de phase dans les verres d'aluminosilicate de calcium : Du visible à l'invisible .....	204
III.1.	Evolution macroscopique de la séparation de phase dans les verres .....	205
III.2.	Etude des échantillons obtenus pour la série AX-Si/Ca4 par microscopie électronique .....	206
III.3.	Etude MET des échantillons obtenus pour la série AX-Si/Ca9 .....	210
IV.	Echelle atomique et séparation de phase .....	213
IV.1.	Nomenclature en RMN .....	213
IV.1.1.	RMN MAS de l'Aluminium-27 .....	213
IV.1.2.	RMN MAS du silicium-29 dans les aluminosilicates .....	216

IV.2.	Etude de la séparation de phase pour la série de verres de composition AX-Si/Ca4	221
IV.2.1.	Le verre 21CaO-79SiO <sub>2</sub> (A0-Si/Ca4) .....	221
IV.2.2.	Spectres MAS quantitatifs du silicium-29 obtenus pour la série AX-Si/Ca4.....	224
IV.2.2.1.	Etude globale .....	224
IV.2.2.2.	Détermination de chacune des espèces Q <sup>n</sup> (mAl) : Expérience de polarisation croisée <sup>27</sup> Al- <sup>29</sup> Si.....	224
IV.2.2.3.	Evolution des spectres MAS de l'Aluminium-27 obtenus pour la série AX-Si/Ca4	230
IV.3.	Etude de la séparation de phase pour la série de verres de composition AX-Si/Ca9	234
IV.3.1.	Evolution des spectres MAS du silicium-29 pour les verres de composition AX-Si/Ca9	234
IV.3.2.	Evolution des spectres MAS de l'aluminium-27 obtenus pour la série AX-Si/Ca9	237
V.	Conclusion .....	240

# Introduction Générale :

## Ordre ou désordre ?

What your research supposedly looks like:

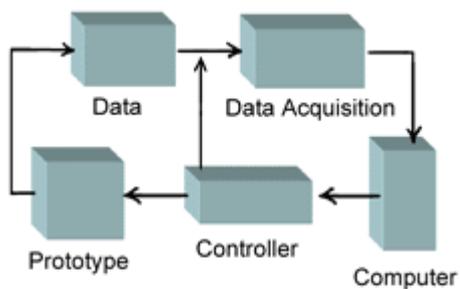


Figure 1. Experimental Diagram

What your research *actually* looks like:



Figure 2. Experimental Mess

Le verre est défini simplement comme un matériau amorphe, c'est-à-dire que, comme dans le liquide, l'agencement des atomes ne respecte aucun ordre structural à longue distance.<sup>[1]</sup> A l'inverse, un cristal est défini comme un matériau ayant une structure ordonnée à courte et à longue distance.<sup>[2]</sup> Nous venons d'employer le terme distance deux fois, mais à quoi correspondent donc ces distances ? A l'heure actuelle, leur détermination fait l'objet de nombreuses recherches scientifiques. Par exemple, il est bien connu que le cristal est organisé. Maintenant, si l'on se pose la question : « Combien d'atomes sont nécessaires pour définir cette ordre ? » alors cette notion d'organisation deviens moins évidente. Cette interrogation induit à nouveau un questionnement : « Un verre est-il vraiment totalement désordonné ? ».

La définition d'un verre comme étant un matériau totalement désordonné a été postulée par Zacchariasen.<sup>[3]</sup> Certaines contre-théories ont été avancées. C'est le cas, entre autre, de la théorie des cristallites proposée par Lebedev.<sup>[4]</sup> En effet, si l'on considère que le réseau vitreux est complètement désordonné, la présence de certains motifs élémentaires à pression atmosphérique, comme les unités tétraédriques de type  $\text{SiO}_4$ , est en contradiction avec un désordre complet. Il faut aussi relever, qu'un silicium n'est entouré que d'atomes d'oxygène et pas d'autres atomes de silicium par exemple. Ce sont ces observations qui ont mené au postulat selon lequel il y aurait la présence d'un ordre cristallin à courte distance dans les verres. Ainsi, plusieurs régions faiblement organisées et de composition différentes seraient à l'origine du réseau vitreux. Des expériences de rayons X ont permis de confirmer cette hypothèse.<sup>[1, 5]</sup>

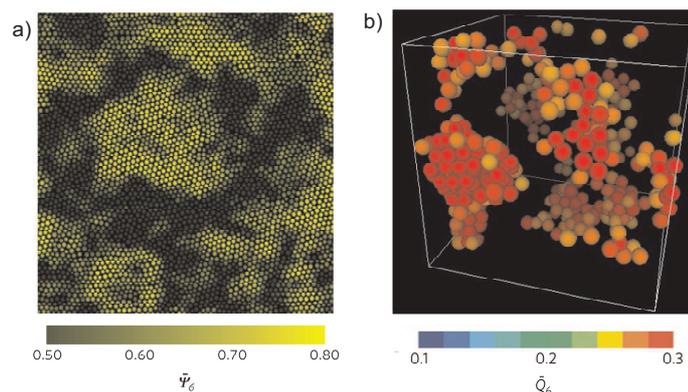


Figure 1 : Simulation numérique a) 2D et b) 3D modélisant l'apparition de l'ordre structural dans des liquides formateurs de verres.<sup>[6-7]</sup>  $\bar{\Psi}_6$  et  $\bar{Q}_6$  sont des paramètres d'ordre local, plus ils seront élevés et plus le liquide surfondu sera ordonné.

Un exemple, d'ordre structural dans les liquides surfondus, beaucoup plus récent, a été observé par simulations numériques sur des verres de particules modèles. <sup>[6-7]</sup> Le liquide surfondu est le liquide à l'origine du verre qui se situe entre la température de fusion ( $T_f$ ) et la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). C'est en voulant comprendre le ralentissement de la viscosité au niveau de  $T_g$  que la présence d'hétérogénéités spatiales dans le liquide surfondu ont été trouvées. <sup>[8-18]</sup> Ces simulations ont permis de montrer qu'apparaissait un ordre cristallin à moyenne distance comme présenté en Figure 1. <sup>[19]</sup> Les zones les plus sombres correspondent zones désordonnées et dans les zones les plus claires, un arrangement pseudo-cristallin des particules est observé (mais celles-ci ne sont pas cristallisées). Le verre étant un liquide surfondu figé, l'identification de cet ordre structural expérimentalement dans les verres conforterait la théorie et représenterait une avancée significative dans le milieu de la recherche sur les matériaux vitreux.

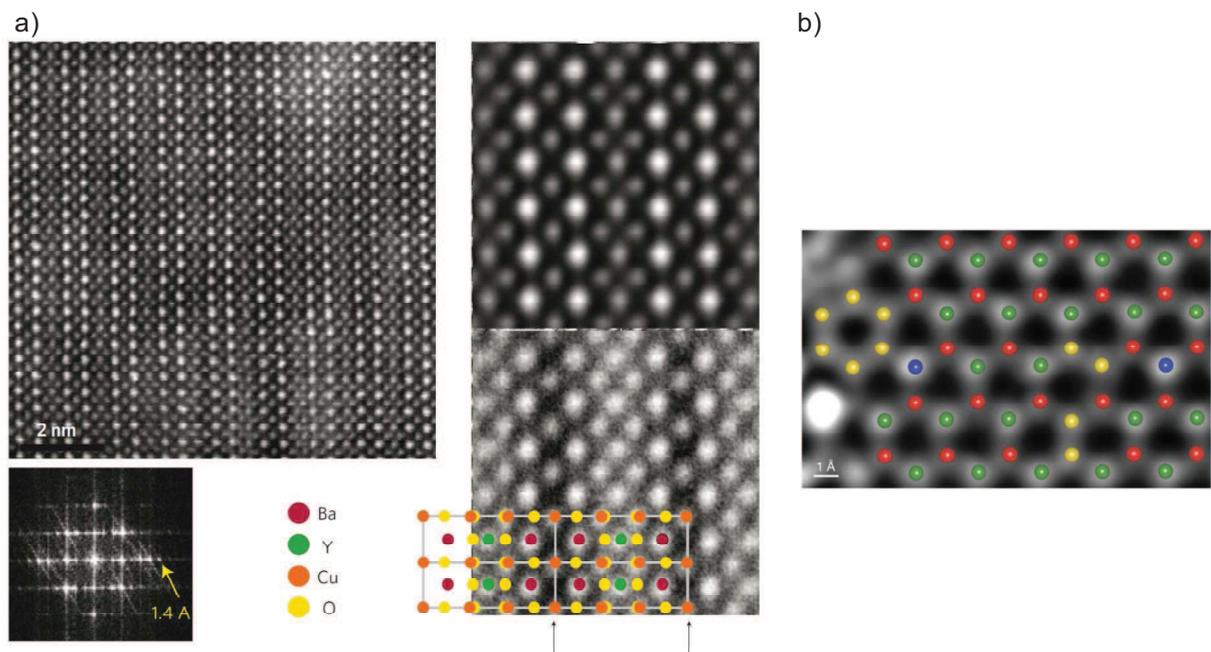


Figure 2 : Image MET et identification atomique pour un cristal a) de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  présentant un ordre chimique <sup>[20]</sup> et b) de nitrure de bore non totalement pur présentant un désordre chimique (Les atomes sont le bore (rouge), le carbone (jaune), l'azote (vert) et l'oxygène (bleu)) <sup>[21]</sup>.

En plus de l'ordre structural, l'ordre chimique a aussi son importance. Avec l'évolution de la microscopie électronique et grâce à un traitement spécial de l'image, une attribution de la nature de chacun des atomes d'un cristal est maintenant possible. Ainsi, en Figure 2a, les natures des atomes occupant chaque positions dans un cristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ont été identifiées permettant de rendre compte d'un agencement cristallin parfait. <sup>[20]</sup> Cependant, ordre structural et ordre chimique ne vont pas toujours de paire. En effet, bien

qu'un cristal soit ordonné, Krivanek et al. ont montré en utilisant le même procédé que précédemment, la présence d'un désordre chimique dans des monocouches cristallines de nitrure de bore possédant des défauts de substitution.<sup>[21]</sup> Nous reportons ses résultats en Figure 2b. Certains défauts chimiques sont bien visibles. L'un des plus flagrants, est le cyclohexane carboné à gauche de la figure. Ces substitutions sont à l'origine de faibles distorsions dans le réseau.

Les verres sont considérés comme structurellement désordonnés, mais un ordre chimique a été identifié dans la plupart de ceux-ci depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle. Ceci nous amène à considérer la présence de plusieurs phases dans les matériaux vitreux. Un des premiers à publier des résultats sur ce phénomène est Greig.<sup>[22]</sup> Celui-ci a identifié dans des verres de silicates d'alcalino-terreux la présence dans un même verre d'au moins deux phases vitreuses de compositions différentes. Ce phénomène est appelé la *séparation de phase* ou *démixtion* ou encore *immiscibilité liquide-liquide*. Néanmoins, c'est l'analyse de ce type de verres par microscopie électronique qui leurs a donné toute leur renommée. En effet, Vogel a pu mettre en évidence, ces phases de composition différentes, à une taille de l'ordre du micron.<sup>[23]</sup> De ce fait, dans des verres de borosilicates de sodium, une attaque acide permet de ne garder que la phase riche en silice pure (98%) et ainsi de synthétiser des verres ayant une bonne durabilité. C'est le principe du procédé de synthèse des verres Vycor®. C'est ce dernier type d'ordre qui fera l'objet de cette thèse.

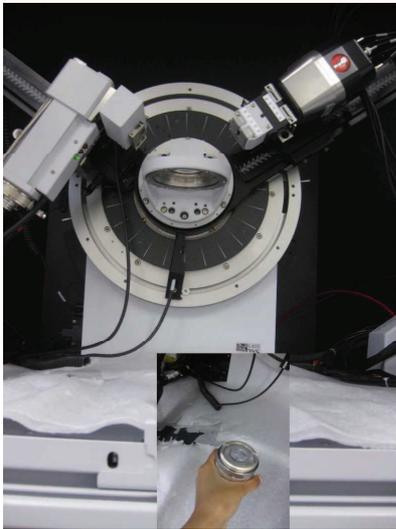
Ce manuscrit a été divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre sera une introduction aux techniques spectroscopiques utilisées pour l'analyse de nos matériaux. Dans le second chapitre, une étude des causes de la présence de distorsions sur les spectres du <sup>23</sup>Na après une expérience de corrélation <sup>23</sup>Na-<sup>29</sup>Si utilisant un recouplage dipolaire hétéronucléaire a été menée. La compréhension de ces déformations a pu être faite par le biais de simulations de spectres RMN. Le troisième chapitre propose une introduction à la séparation de phase. Nous y montrons l'étude thermodynamique qui a été faite pour comprendre ce phénomène, ainsi que les principales expériences menées dans ces verres. Dans le quatrième chapitre, la séparation de phase dans les silicates de sodium a été réétudiée sous un nouveau jour, par le biais d'expérience de corrélation homonucléaire <sup>29</sup>Si-<sup>29</sup>Si. Enfin, le dernier chapitre, est consacré à la séparation de phase dans les aluminosilicates de calcium. Une combinaison entre la synthèse d'échantillons à très haute température, la microscopie électronique et la RMN nous a permis d'obtenir et d'analyser ces matériaux nano-structurés ayant des tailles de nano-domaines contrôlées.



# Références

1. Varshneya, A.K., *Fundamentals of Inorganic Glasses*. 1994.
2. Eberhart, J.P., *Analyse structurale et chimique des matériaux*, ed. Dunod. 1997, Paris.
3. Zachariasen, W.H., *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841-3851 (1932).
4. Lebedev, A., *Trans. Opt. Inst. Petrograd.* **10**, 2 (1910).
5. Porai-koshits, E.A., *J. Non-Cryst. Solids.* **123**, 1-13 (1990).
6. Kawasaki, T., Araki, T., Tanaka, H., *Phys. Rev. Lett.* **99**, (2007).
7. Tanaka, H., Kawasaki, T., Shintani, H., Watanabe, K., *Nat. Mater.* **9**, 324-331 (2010).
8. Cicerone, M.T., Ediger, M.D., *J. Chem. Phys.* **103**, 5684-5692 (1995).
9. Cicerone, M.T., Ediger, M.D., *J. Chem. Phys.* **104**, 7210-7218 (1996).
10. Mel'cuk, A.I., Ramos, R.A., Gould, H., Klein, W., Mountain, R.D., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2522-2525 (1995).
11. Hurley, M.M., Harrowell, P., *J. Chem. Phys.* **105**, 10521-10526 (1996).
12. Perera, D.N., Harrowell, P., *J. Chem. Phys.* **104**, 2369-2375 (1996).
13. Perera, D.N., Harrowell, P., *Phys. Rev. E.* **54**, 1652-1662 (1996).
14. Donati, C., Glotzer, S.C., Poole, P.H., Kob, W., Plimpton, S.J., *Phys. Rev. E.* **60**, 3107-3119 (1999).
15. Böhmer, R., Hinze, G., Diezemann, G., Geil, B., Sillescu, H., *Europhys. Lett.* **36**, 55-60 (1996).
16. Wang, C.Y., Ediger, M.D., *J. Phys. Chem. B.* **103**, 4177-4184 (1999).
17. Vidal Russell, E., Israeloff, N.E., *Nature.* **408**, 695-698 (2000).
18. Ediger, M.D., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99-128 (2000).
19. Tracht, U., Wilhelm, M., Heuer, A., Feng, H., Schmidt-Rohr, K., Spiess, H.W., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2727-2730 (1998).
20. Zhu, Y., Inada, H., Nakamura, K., Wall, J., *Nat. Mater.* **8**, 808-812 (2009).
21. Krivanek, O.L., Chisholm, M.F., Nicolosi, V., Pennycook, T.J., Corbin, G.J., Dellby, N., Murfitt, M.F., Own, C.S., Szilagy, Z.S., Oxley, M.P., Pantelides, S.T., Pennycook, S.J., *Nature.* **464**, 571-574 (2010).
22. Greig, J.W., *Am. J. Sci.* **13**, 1-44 (1927).
23. Vogel, W., *J. Non-Cryst. Solids.* **25**, 170-214 (1977).

# Chapitre I



# Partie I:

## **La RMN :**

### **Une sonde de l'échelle atomique**



## Table des matières



I.	Introduction générale à la Résonance Magnétique Nucléaire.....	24
II.	Les interactions nucléaires .....	24
II.1.	Etude du spin libre en RMN et effet Zeeman .....	24
II.2.	L'expérience de base à une dimension .....	26
II.3.	Représentation des interactions en tenseurs irréductibles sphériques .....	27
II.4.	Les différents référentiels utilisés en RMN.....	28
II.5.	Angles d'Euler et matrices de Wigner.....	30
II.5.1.	Les angles d'Euler $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ <sup>[3]</sup> .....	30
II.5.2.	Matrices de Wigner et polynômes de Legendre .....	31
II.6.	Ecrantage électronique et déplacement chimique.....	33

II.7.	Interaction dipôle-dipôle indirecte : le couplage-J .....	35
II.8.	Interaction dipôle-dipôle directe : couplage dipolaire .....	35
II.9.	L'interaction quadripolaire .....	37
III.	RMN du solide à haute résolution : Rotation à l'angle magique .....	44
III.1.	La rotation à l'angle magique .....	44
III.2.	Interactions anisotropes et bandes de rotation .....	47
III.2.1.	L'interaction dipolaire en MAS .....	47
III.2.2.	L'interaction quadripolaire .....	48
III.3.	Réglages de l'angle magique .....	49
IV.	Les séquences RMN .....	51
IV.1.	Calibration d'une expérience à une dimension .....	51
IV.1.1.	A l'état liquide .....	51
IV.1.2.	A l'état solide .....	52
IV.2.	Haute résolution des noyaux quadripolaires : L'expérience MQMAS .....	53
IV.2.1.	L'expérience .....	53
IV.2.2.	Analyse d'une expérience MQMAS .....	55
IV.3.	Mesure de J .....	58
IV.4.	INADEQUATE refocalisée .....	60
IV.5.	Expérience de polarisation croisée .....	62
IV.6.	Recouplage dipolaire à l'angle magique .....	64

IV.6.1.	Généralités sur les séquences de recouplage dipolaire de type $RN_n^v$ .....	65
IV.6.2.	Une séquence de type recouplage dipolaire homonucléaire : la $SR26_4^{11[82]}$ .....	66
IV.6.3.	Recouplage dipolaire hétéronucléaire : La séquence $SR4_2^{1[88]}$ .....	67

## I. Introduction générale à la Résonance Magnétique Nucléaire

Dans cette première partie du Chapitre I, nous présenterons la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) qui est la technique principale utilisée durant cette thèse. Elle permet d'obtenir des informations détaillées sur la matière dans ses différents états (solide, liquide ou gaz). Elle réside en l'étude du *spin* ( $\mathbf{I}$ ) en présence d'un champ magnétique statique  $\mathbf{B}_0$ . Ainsi, en prédisant l'état des spins par le biais de calculs et de données physiques (approche semi-classique ou mécanique quantique), la structure atomique de la matière peut être dévoilée. D'abord, nous décrirons les différentes interactions donnant une information structurale des matériaux. Puis, nous ferons une introduction à la RMN du solide haute résolution possible grâce à la rotation à l'angle magique. Et enfin, nous présenterons la majeure partie des expériences utilisées au cours de cette thèse.

## II. Les interactions nucléaires

### II.1. Etude du spin libre en RMN et effet Zeeman

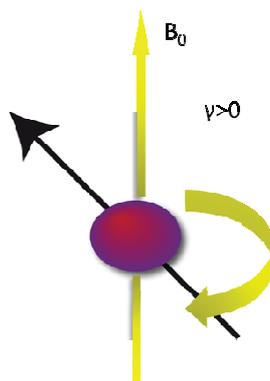


Figure 3: Représentation schématique d'un spin qui précesse autour d'un champ magnétique statique  $B_0$ .<sup>[1]</sup>

Le spin est une propriété quantique qui possède des degrés de liberté *intrinsèques* c'est-à-dire qu'ils ne dépendent pas de sa position spatiale. La particularité du spin, c'est qu'il n'a pas d'équivalent en mécanique classique, c'est donc un concept très abstrait. Cependant, il peut être imaginé simplement comme un objet tournant sur lui-même comme une toupie comme présenté en Figure 3. Cette image commode pour se donner une représentation classique de ce degré de liberté, ne doit pas être poussée trop loin car le spin est une propriété purement quantique des particules. Ainsi, le spin peut être considéré comme un dipôle magnétique possédant un moment magnétique nucléaire ( $\mu$ ) qui est caractérisé comme suit<sup>[1]</sup> :

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \frac{h}{2\pi} \mathbf{I} \quad \text{Équation 1}$$

avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique du noyau et  $h$  la constante de Planck.  $\gamma I$  est appelé le moment cinétique. Lorsque ce dipôle est mis en présence d'un champ magnétique statique  $B_0$ , il se met à tourner à la *fréquence de Larmor* ( $\nu_0 = \frac{-\gamma B_0}{2\pi}$ ) autour de la direction de l'axe principal de  $B_0$  (Figure 3). Ainsi, le rapport gyromagnétique peut être positif ou négatif en fonction du sens de *précession* du spin autour du champ magnétique. Il sera positif si le spin tourne dans le sens des aiguilles d'une montre autour de  $B_0$  et négatif dans l'autre cas. Pour pouvoir étudier un noyau en RMN il faut que ce dipôle magnétique soit non nul. Cette condition peut être vérifiée simplement en regardant le *nombre de masse*  $A$  et le *numéro atomique*  $Z$ , si ils sont simultanément pairs alors le spin est nul. Le nombre de masse et le numéro atomique permettent également de savoir si le spin est entier ou non. En effet, si  $A$  est impair le spin est un demi-entier et si  $A$  pair et  $Z$  impair alors le spin est un entier.

L'interaction entre le champ magnétique  $B_0$  et le moment magnétique de ce dipôle  $\mu$  est à l'origine de ce qu'on appelle l'effet Zeeman. Cette interaction possède une énergie potentielle qui dans l'approche classique possède la forme suivante<sup>[1]</sup> :

$$E_z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 \quad \text{Équation 2}$$

L'approche classique permet d'expliquer simplement les expériences comme celles à simple impulsion (II.2), mais lorsqu'il s'agit d'expériences nécessitant une manipulation plus complexe des spins (IV.2 à IV.6) l'approche quantique c'est révélée beaucoup plus appropriée. En mécanique quantique, le noyau est considéré comme une particule et les résultats donnés par les différentes observables sont quantifiés. En l'absence de champ magnétique, le moment magnétique du noyau ne s'oriente pas selon une direction privilégiée et tous ses niveaux d'énergie sont *dégénérés*. Si on le place en présence d'un champ magnétique, il y a levée de dégénérescence, c'est-à-dire que les états propres de l'Hamiltonien n'ont plus tous la même énergie. L'énergie du système sera maintenant obtenue grâce à l'*Hamiltonien de Zeeman*  $H_z$  en remplaçant le moment magnétique nucléaire  $\mu$  par son équivalent quantique  $\gamma I$ <sup>[1]</sup> :

$$H_z = -\gamma B_0 I_z \quad \text{Équation 3}$$

$I$  représente l'opérateur de spin.

Les orientations du spin par rapport au champ  $B_0$  sont décrites par différentes valeurs du nombre quantique magnétique  $m$  du spin quantifié le long du champ. Le nombre quantique  $m$  varie par pas d'une unité entre  $-I$  et  $+I$  et peut donc prendre  $2I+1$  valeurs. L'Hamiltonien Zeeman possède donc  $2I+1$  niveaux d'énergie distinct et équidistants, séparés de la fréquence de Larmor  $\nu_0$ . L'application d'un champ radiofréquence sur le spin est à l'origine de transitions entre les niveaux d'énergie. Si on considère un spin  $1/2$ , la transition entre les niveaux  $+1/2$  et  $-1/2$  est appelée transition 1 quantum (1Q).

## II.2. L'expérience de base à une dimension

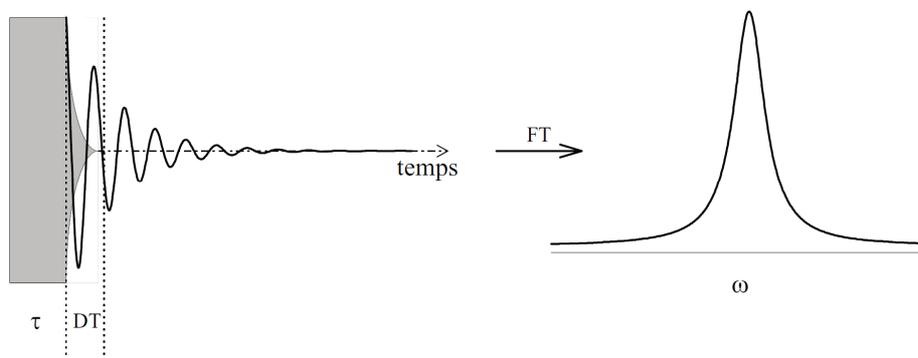


Figure 4 : Représentation schématique d'une expérience RMN à une dimension.

Quand les spins sont mis en présence d'un champ magnétique, tous les états n'ont plus la même énergie, et la distribution de population ne va plus être uniforme, un léger excès de population se trouvant dans l'état de plus basse énergie. A l'équilibre, cet excès de population va créer une aimantation  $M_0$ . L'observation d'une « cohérence de phase » ou transition 1-quantum que nous avons introduite ci-dessus, peut être décrite par l'approche classique comme suit. En appliquant une impulsion radiofréquence (RF), l'aimantation va basculer d'un angle  $\omega_{RF}\tau$ . Dans le plan  $xy$ , elle va précesser à la fréquence de Larmor  $\nu_0$ . Ce mouvement est amorti progressivement par la relaxation transversale ( $T_2$ ) et l'aimantation va retourner à l'équilibre suivant  $z$ . La précession de l'aimantation est détectable par la bobine qui a servi à émettre le champ radiofréquence d'excitation et donne un signal sinusoïdal qui décroît exponentiellement et est appelée signal de précession libre -en anglais : *Free Induction Decay* (FID)-. Une représentation schématique de ce phénomène est montré en Figure 4a. Cette expérience peut être répétée plusieurs fois afin d'accumuler du signal. Entre chaque expérience, un temps de recyclage est laissé pour permettre à toute l'aimantation longitudinale

( $M_z$ ) de retourner à l'équilibre ( $M_z = M_0$ ). Ce temps de recyclage est généralement pris entre 1 et  $5 \times T_1$  (avec  $T_1$  le temps de relaxation longitudinal caractérisant le retour à l'équilibre de l'aimantation).<sup>[2]</sup> Le signal final est constitué d'une somme de signaux appartenant aux différents spins présents dans l'échantillon. Afin d'analyser plus simplement les spectres, une opération mathématique appelée transformée de Fourier est appliquée permettant ainsi de passer d'un signal en fonction du temps à un signal en fonction de la fréquence. Ainsi à chacun des signaux de précession libre correspond un pic.

En plus de l'interaction Zeeman, d'autres interactions peuvent être détectées en RMN donnant des informations sur l'environnement local. Celles-ci seront présentées dans la partie suivante.

### II.3. Représentation des interactions en tenseurs irréductibles sphériques

Quatre autres interactions sont communément observées en RMN celles-ci ont lieu entre :

- Les électrons entourant le noyau et le champ magnétique  $B_0$  : *l'écrantage électronique.*
- Deux spins de natures similaires ou différentes à travers l'espace : *Interaction dipôle-dipôle ou dipolaire ou de couplage direct.*
- Deux spins de natures similaires ou différentes à travers les liaisons : *Interaction de couplage  $J$  ou de couplage indirect.*
- Le gradient de champ électrique et le moment quadripolaire dans le cas de spin  $>1/2$  : *Interaction quadripolaire.*

Chacune de ces interaction nucléaire  $\lambda$  peut être exprimée par le produit scalaire entre deux tenseurs sphériques de rang 1 qui permettent de séparer la partie spatiale ( $A_{l,m}^\lambda$ ) et la partie de spin ( $T_{l,m}^\lambda$ ) de chacune des interactions :<sup>[3]</sup>

$$H^\lambda = \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^l (-1)^m A_{l,m}^\lambda T_{l,m}^\lambda \quad \text{Équation 4}$$

Chacun de ces tenseurs sphériques a été décrit en fonction de l'interaction mise en jeu en référence [3]. Dans ce formalisme, les tenseurs cartésien se décomposent sous la forme d'une somme de trois tenseurs sphériques : un tenseur irréductible de rang 0 ( $l = 0$ ) décrivant la

partie isotrope de l'interaction, un tenseur irréductible de rang 1 ( $l = 1$ ) décrivant la partie antisymétrique de l'interaction qui ne donne pas lieu à des effets observables et un tenseur irréductible de rang 2 symétrique de trace nulle ( $l = 2$ ) décrivant la partie anisotrope de l'interaction.

Un tenseur est décrit dans un référentiel qui lui est propre. Une définition précise des différents référentiels utilisés pour décrire une interaction est donc essentielle et fait l'objet de la partie suivante.

#### II.4. Les différents référentiels utilisés en RMN

Les principaux référentiels dans lesquels la forme exacte des tenseurs sphériques est décrite sont présentés en (Figure 5).

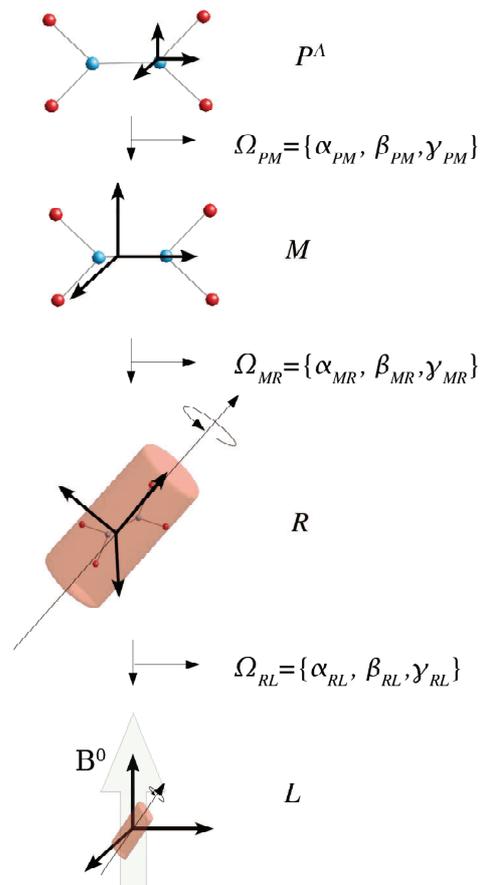


Figure 5: Les différents référentiels utilisés en RMN.<sup>[4]</sup>

Le premier référentiel est le système d'axes principal ou encore *Principal Axis System* (*PAS*). Chaque interaction  $\Lambda$  possède son propre système d'axes principal  $P^\Lambda$  défini comme étant le référentiel de référence dans lequel se trouve le tenseur décrivant cette interaction

Le second référentiel est le *référentiel moléculaire*  $M$ . Celui-ci permet de décrire l'orientation de la molécule et il est choisi arbitrairement. Le référentiel  $PAS$  est relié au référentiel  $M$  par un jeu d'angles d'Euler  $\Omega_{PM}^\Lambda = \{\alpha_{PM}^\Lambda, \beta_{PM}^\Lambda, \gamma_{PM}^\Lambda\}$ . Ce jeu d'angles d'Euler permet de donner l'orientation de l'interaction par rapport à la molécule.

Le troisième référentiel est le référentiel du rotor  $R$ . Il s'agit du référentiel dans lequel la direction de l'axe  $z$  du référentiel moléculaire coïncide avec celle de l'axe du rotor. L'orientation relative entre  $R$  et  $M$  est également obtenue grâce à un jeu d'angles d'Euler  $\Omega_{MR}^\Lambda = \{\alpha_{MR}^\Lambda, \beta_{MR}^\Lambda, \gamma_{MR}^\Lambda\}$ . Si l'on considère un échantillon sous forme de poudres il y a de

nombreux angles d'Euler distribués au hasard alors que dans un monocristal, toutes les molécules équivalentes cristallographiquement ont ce même jeu d'angles d'Euler.

Le dernier référentiel est le *référentiel du laboratoire L*. L'axe z de R est aligné dans la direction du champ magnétique externe. Les angles d'Euler  $\Omega_{RL}^\wedge = \{\alpha_{RL}^\wedge, \beta_{RL}^\wedge, \gamma_{RL}^\wedge\}$  permettent de décrire l'orientation entre R par rapport à L.

Dans la description des tenseurs sphériques d'un Hamiltonien de spin, la partie spatiale du tenseur est normalement décrite dans le PAS alors que la partie de spin est décrite dans le référentiel du laboratoire.

Dans la partie suivante, nous donnerons une définition plus précise des angles d'Euler que nous venons d'utiliser pour décrire le passage d'un référentiel à un autre.

## II.5. Angles d'Euler et matrices de Wigner

### II.5.1. Les angles d'Euler $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ <sup>[3]</sup>

Pour décrire l'orientation d'un tenseur en RMN, tout dépend du référentiel dans lequel on se place (voir paragraphe suivant II.4). Pour passer d'un référentiel (X, Y, Z) à un autre référentiel (x, y, z) possédant la même origine, le système d'angles d'Euler a été utilisé.<sup>[5]</sup> Une représentation schématique de ces rotations est présentée en Figure 6. De nombreuses définitions des angles d'Euler ont été données,<sup>[6-14]</sup> nous utiliserons celle donnée par Mehring en référence [3].

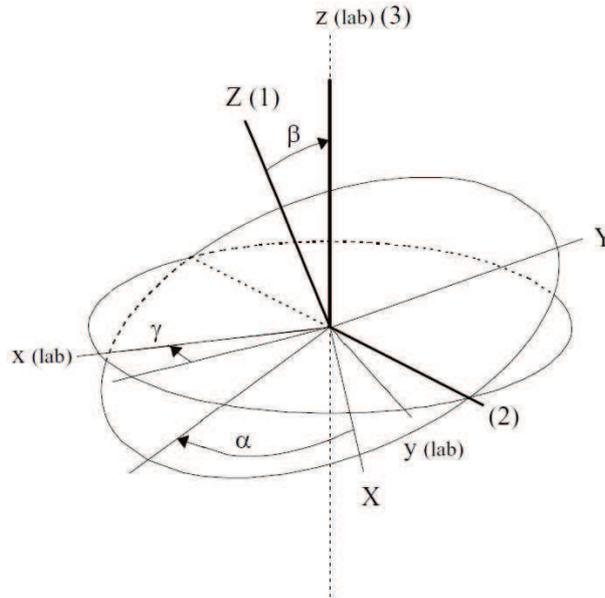


Figure 6 : Représentation des angles d'Euler comme décrit en référence [5].

Il faut d'abord se placer dans un système d'axes  $(x_1, y_1, z_1)$  qui est le même que le système d'axes principal  $(X, Y, Z)$ . Ce référentiel est d'abord tourné d'un angle  $\alpha$  dans le sens inverse des aiguilles d'une montre dans le plan  $OXY$  et on obtient ainsi le référentiel 2  $(x_2, y_2, z_2)$ . Ce dernier est lui-même tourner d'un angle  $\beta$  également dans le sens inverse des aiguilles d'une montre mais cette fois-ci par rapport à l'axe  $y_2$  pour générer un troisième référentiel  $(x_3, y_3, z_3)$ . La dernière rotation permet au référentiel n°3 de tourner d'un angle  $\gamma$  autour de l'axe  $z_3$  permettant d'obtenir la position finale du référentiel en  $(x, y, z)$ . La rotation globale qui vient d'être effectuée peut ainsi être décomposée comme étant le produit de trois rotations individuelles :

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \hat{R}_z(\alpha) \hat{R}_y(\beta) \hat{R}_z(\gamma) \quad \text{Équation 5}$$

La partie suivante présente les matrices de Wigner qui permettent d'effectuer des rotations des composantes sphériques irréductibles du tenseur  $R_\lambda$ .

### II.5.2. Matrices de Wigner et polynômes de Legendre

Elles sont notées  $D_{n,m}^l(\alpha, \beta, \gamma)$  et permettent d'effectuer des transformations de rotation de tenseur afin de pouvoir passer d'un référentiel à l'autre. Ainsi, les composantes sphériques d'un tenseur irréductible du référentiel orthonormé  $(x, y, z)$  pourront passer vers un référentiel

orthonormé  $(x', y', z')$  en appliquant la transformation unitaire  $\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma)$ . Par exemple, le tenseur sphérique  $A'_{l,m}$  appartenant à  $(x', y', z')$  peut être obtenu par rotation du tenseur sphérique  $A_{l,n}$  appartenant à  $(x, y, z)$  comme suit :

$$A'_{l,m} = \sum_{n=-l}^{+l} A_{l,n} D_{n,m}^l(\alpha, \beta, \gamma) \quad \text{Équation 6}$$

Les matrices de Wigner s'expriment en termes d'exponentielles et d'éléments de matrices réduites de rotation de Wigner. Chacun de ces facteurs dépend d'un des angles d'Euler et ces matrices sont de la forme :

$$D_{n,m}^l(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{m,n}^l(\beta) e^{-im'\gamma} \quad \text{Équation 7}$$

Pour une expérience RMN, quand il n'y a pas de rotation macroscopique de l'échantillon l'angle  $\gamma$  ne joue aucun rôle car il correspond à une rotation de l'axe Oz (direction du champ  $B_0$ ). Ainsi les matrices de Wigner prennent la forme suivante :

$$D_{n,0}^l(\alpha, \beta, 0) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_n^l(\alpha, \beta) \quad \text{Équation 8}$$

$Y_n^l(\alpha, \beta)$  sont appelées des harmoniques sphériques et sont particulièrement utiles pour résoudre des problèmes invariants par rotation. Dans le cas où  $n=0$ , celles-ci peuvent être directement reliées aux polynômes de Legendre selon l'équation :

$$Y_0^l(\alpha, \beta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta) \quad \text{Équation 9}$$

Ces polynômes sont particulièrement importants pour décrire l'orientation de l'échantillon par rapport au champ statique  $B_0$  et sont directement liés à l'Hamiltonien de chaque interaction comme nous le verrons dans ce qui suit. Les principaux polynômes de Legendre utilisés sont ceux d'ordre 0, 2, et 4. Leurs valeurs respectives sont les suivantes :

$$P_0(\cos\theta) = 1 \quad \text{Équation 10}$$

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \quad \text{Équation 11}$$

$$P_4(\cos\theta) = \frac{1}{2}(5\cos^4\theta - 3\cos^2\theta) \quad \text{Équation 12}$$

Après avoir fait un point sur tous ces éléments nécessaires à l'utilisation des tenseurs, nous pouvons décrire les différentes interactions présentes en RMN.

## II.6. Ecrantage électronique et déplacement chimique

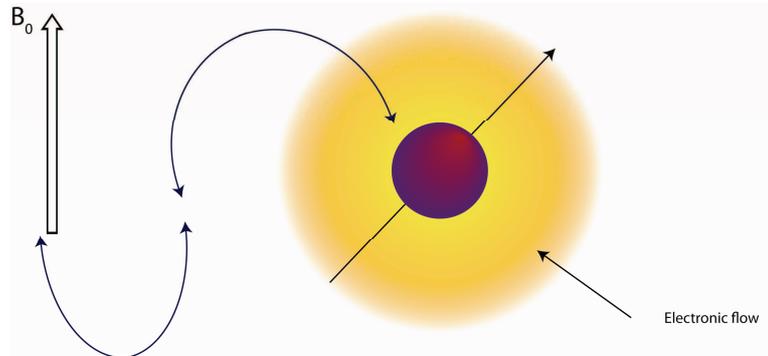


Figure 7 : Représentation schématique de l'interaction d'écrantage électronique.

Le champ magnétique  $B_0$  induit des courants dans le nuage électronique qui entoure les noyaux. Une représentation schématique de cet effet est présentée en Figure 7. Cette circulation des courants produit un champ magnétique induit ( $B_j^{induit}$ ) qui est additionné au champ magnétique principal  $B_0$  [1, 15] :

$$B_j^{induit} = \sigma_j \cdot B_0 \quad \text{Équation 13}$$

avec  $\sigma_j$  un tenseur de rang 2 appelé tenseur d'écrantage électronique (en anglais « chemical shielding ») du noyau  $j$ . [15] L'Hamiltonien qui décrit l'interaction d'écrantage électronique peut se mettre sous la forme [16] :

$$H_{CS} = \gamma_I \vec{I} \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_0 \quad \text{Équation 14}$$

L'Hamiltonien correspondant peut également être décomposé en termes de tenseurs irréductibles sphériques dans le référentiel propre de l'interaction sous la forme: [3]

$$H_{CS} = \gamma B_0 \sum_{l=0,2} \sum_{m=-2}^{+2} (-1)^m A_{l,m} T_{l,-m} \quad \text{Équation 15}$$

Les différentes valeurs de ces deux tenseurs sphériques dans le cas d'une interaction de type déplacement chimique pourront être trouvées en référence [3]. A partir de cet Hamiltonien, il a été montré que le tenseur d'écrantage pouvait être développé sous la forme de trois autres tenseurs (le rang de chacun des tenseurs a été porté en exposant) [3, 15] :

$$\sigma = \sigma^{(0)} + \sigma^{(1)} + \sigma^{(2)} \quad \text{Équation 16}$$

avec  $\sigma^{(0)} \equiv \sigma_{CS}^{iso}$  sa partie isotrope,  $\sigma^{(1)}$  sa partie antisymétrique (celle-ci peut être ignorée dans l'approximation des haut champs) et  $\sigma^{(2)}$  sa partie anisotrope. Pour le tenseur de rang-2<sup>[3, 17]</sup> :

$$\begin{aligned} \sigma_0^{(2)} &= \sqrt{\frac{3}{2}} \sigma_{CSA} \\ \sigma_{\pm 2}^{(2)} &= \frac{1}{2} \eta_{CSA} \sigma_{CSA} \end{aligned} \quad \text{Équation 17}$$

$\sigma_{CSA}$  et  $\eta_{CSA}$  représentent respectivement l'écrantage anisotrope et le paramètre d'asymétrie anisotrope correspondant à l'écart par rapport à la symétrie cylindrique (CSA porté en indice vient de l'anglais et correspond au sigle « Chemical Shift Anisotropy »). Les valeurs de  $\sigma_{CS}^{iso}$ ,  $\sigma_{CSA}$  et  $\eta_{CSA}$  ont été reportés en Tableau 1. Dans le cas de la convention d'Haerberlen,<sup>[18]</sup> ces paramètres ne sont vrais que si  $|\sigma_{33} - \sigma_{CS}^{iso}| > |\sigma_{22} - \sigma_{CS}^{iso}| > |\sigma_{11} - \sigma_{CS}^{iso}|$ .<sup>[15]</sup>

Tableau 1 : Valeurs des parties isotropes et anisotropes du tenseur de blindage.<sup>[3, 17]</sup>

Blindage isotrope	Blindage anisotrope	Paramètre d'asymétrie anisotrope
$\sigma_{CS}^{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$	$\sigma_{CSA} = \sigma_{33} - \sigma_{CS}^{iso}$	$\eta_{CSA} = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\sigma_{33} - \sigma_{CS}^{iso}}$

Dans la littérature, l'utilisation du déplacement chimique est plus communément utilisée pour décrire cette interaction entre le champ magnétique  $B_0$  et le nuage électronique. La fréquence d'un noyau X - $\nu(X)$ - est liée au blindage selon la relation suivante<sup>[1, 15]</sup> :

$$\nu(X) = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 [1 - \sigma_{iso}(X)] \quad \text{Équation 18}$$

Le déplacement chimique est lui-même lié à cette fréquence par<sup>[1, 15]</sup> :

$$\delta_{iso}(X) = \frac{\nu(X) - \nu_{réf}(X)}{\nu_{réf}(X)} \quad \text{Équation 19}$$

$\nu_{réf}$  correspond à la fréquence de référence prise pour le noyau X. Par exemple, en RMN du <sup>29</sup>Si, c'est le tétraméthylsilane (TMS) qui est utilisé comme référence à  $\delta = 0$  ppm.

## II.7. Interaction dipôle-dipôle indirecte : le couplage-J

Lorsque différents atomes sont liés chimiquement dans une molécule, les spins nucléaires de ces atomes sont aussi couplés par l'influence des électrons liants. Cette interaction à travers les liaisons est appelée *couplage spin-spin indirect* ou *couplage-J*. L'Hamiltonien correspondant à l'interaction de couplage-J entre un spin  $i$  et un spin  $j$  peut être écrit en terme de tenseur sphérique irréductible comme suit: <sup>[3]</sup>

$$H_J = A_{00} T_{00} \quad \text{Équation 20}$$

Un tenseur de couplage indirect,  $\mathbf{J}$ , a été défini. Il peut être décomposé en trois tenseurs irréductibles de rang 0, 1 et 2 (en exposant): <sup>[1]</sup>

$$\mathbf{J} = J^{(0)} + J^{(1)} + J^{(2)} \quad \text{Équation 21}$$

$J^{(0)}$  est la partie isotrope du couplage  $\mathbf{J}$ ,  $J^{(1)}$  la partie antisymétrique (elle peut être ignorée) et  $J^{(2)}$  représente la partie anisotrope. L'Hamiltonien correspondant au tenseur de rang zéro a la forme suivante <sup>[1]</sup> :

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

$J_{jk}$  est appelé le couplage-J isotrope.

Le tenseur de rang 2 ( $J^{(2)}$ ), est souvent ignoré car il est très faible et qu'il est très difficile de le différencier du couplage dipôle-dipôle direct, qui est généralement, plus élevé. <sup>[1]</sup>

## II.8. Interaction dipôle-dipôle directe : couplage dipolaire

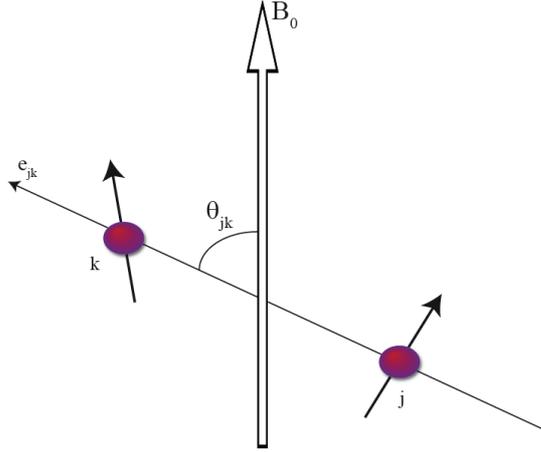


Figure 8: Représentation du vecteur unitaire dipolaire  $\mathbf{e}_{jk}$  et de l'angle fait avec le champ magnétique  $\theta_{jk}$ .

Un spin nucléaire génère un champ magnétique qui peut interagir avec celui d'autres spins nucléaires. Puisque cette interaction est mutuelle, le premier spin interagit aussi avec le champ magnétique produit par le second spin. Cette interaction propagée à travers l'espace est appelée couplage dipôle-dipôle ou plus communément interaction dipolaire. Une représentation schématique de cette interaction est présentée en Figure 8.

Cette interaction donne donc des informations sur les distances internucléaires et les connectivités entre espèces chimiques. L'Hamiltonien dipolaire peut être écrit en termes de tenseurs irréductibles sphériques :

$$H_{jk}^{DD} = \sum_{j < k} \mathbf{I}_j \mathbf{D}_{jk} \mathbf{I}_k \quad \text{Équation 22}$$

avec  $\mathbf{D}_{jk}$  un tenseur symétrique cartésien ayant une trace nulle<sup>[3]</sup>.

Cette équation peut également être écrite en fonction des opérateurs produits :

$$H_{jk}^{DD} = b_{jk} (3(\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{e}_{jk})(\mathbf{I}_k \cdot \mathbf{e}_{jk}) - \mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k) \quad \text{Équation 23}$$

avec  $\mathbf{e}_{jk}$  le vecteur unitaire dipolaire, et  $b_{jk}$  la constante de couplage dipôle-dipôle :

$$b_{jk} = \frac{-\mu_0 \hbar \gamma_j \gamma_k}{4\pi r_{jk}^3} \quad \text{Équation 24}$$

Si l'on considère l'approximation de haut champ ( $H_D \sim 10^4$  Hz et  $H_Z = 10^8$  Hz), seule la partie séculaire de l'Hamiltonien dipolaire est considérée. Comme la partie séculaire est

dépendante du type d'interaction, deux types d'interactions peuvent être différenciés en fonction de la nature du noyau : *dipolaire homonucléaire* et *dipolaire hétéronucléaire*.

L'Hamiltonien homonucléaire est de la forme:

$$H_{jk}^{DD} = \frac{b_{jk}}{2} (3\cos^2\theta_{jk} - 1) (3I_{jz} \cdot I_{kz} - I_j \cdot I_k) \quad \text{Équation 25}$$

avec  $\theta_{jk}$  l'angle entre le vecteur unitaire dipolaire  $e_{jk}$  et le champ magnétique statique (Figure 8).

Et celui de couplage hétéronucléaire:

$$H_{jk}^{DD} = b_{jk} (3\cos^2\theta_{jk} - 1) I_{jz} \cdot I_{kz} \quad \text{Équation 26}$$

La différence entre ces deux Hamiltoniens est due entre autre à la troncature des termes  $I_j \cdot I_k$  du à leur non-sécularité.

## II.9. L'interaction quadripolaire

Les noyaux ayant un spin supérieur à  $\frac{1}{2}$  sont appelés noyaux quadripolaires. Ils possèdent un moment quadripolaire (**Q**) qui réagit avec le gradient de champ électrique (**V**) -en anglais *Electric Field Gradient* (EFG)- résultant d'une distribution de charge non sphérique. Ce couplage entre **Q** et **V** est appelé l'interaction quadripolaire. Une représentation schématique d'un noyau quadripolaire possédant un moment quadripolaire positif est montrée en Figure 9. Cet exemple, montre un noyau quadripolaire présentant une distribution de charges électriques ellipsoïdale prolata. Cette géométrie correspond à moment quadripolaire positif.

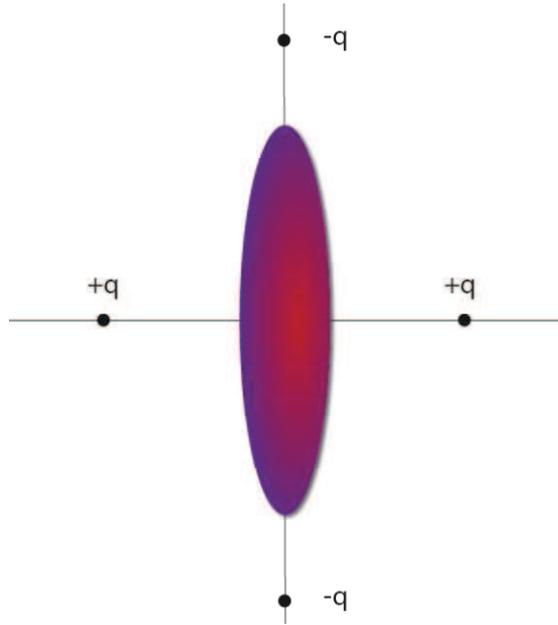


Figure 9: Distribution de charges électriques nucléaires de type ellipsoïdale : cas d'un spin  $I > 1/2$ .

Cette interaction est représentée en termes de tenseurs sphériques irréductibles par l'Hamiltonien suivant :

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \sum_{m=-2}^{m=2} A_{2,-m}^Q T_{2,m} \quad \text{Équation 27}$$

avec  $eQ$  le moment quadripolaire nucléaire. Les valeurs des tenseurs  $A_{2,-m}^Q$  et  $T_{2,m}$  peuvent être trouvées en référence [3]. Cet Hamiltonien, peut également être écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} H_Q &= \frac{eQ}{6I(2I-1)} I \cdot V \cdot I \\ &= \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha, \beta=x,y,z} V_{\alpha, \beta} \left( 3/2 (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I(I+1) \right) \end{aligned} \quad \text{Équation 28}$$

$V$  est le tenseur de gradient de champ électrique. Certaines conventions sont faites concernant les composantes principales du EFG dans le *système d'axes principal* (PAS) du tenseur quadripolaire ayant les coordonnées cartésiennes  $(x, y, z)$  avec :

$$V_{zz} \geq V_{yy} \geq V_{xx} \quad \text{Équation 29}$$

De plus, comme les charges à l'origine du gradient de champ électrique sont externes au noyau, on en déduit que :

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad \text{Équation 30}$$

Ainsi, le paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$  permettant de décrire la symétrie de l'environnement du noyau est lié aux composantes principales du EFG par :

$$\eta_Q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad \text{Équation 31}$$

ce paramètre respecte les conditions  $0 \leq \eta_Q \leq 1$ .

La constante quadripolaire permet de donner une idée de la symétrie autour du noyau est définie par :

$$C_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} = \frac{e^2qQ}{h} \quad \text{Équation 32}$$

avec  $eq = V_{zz}$ .

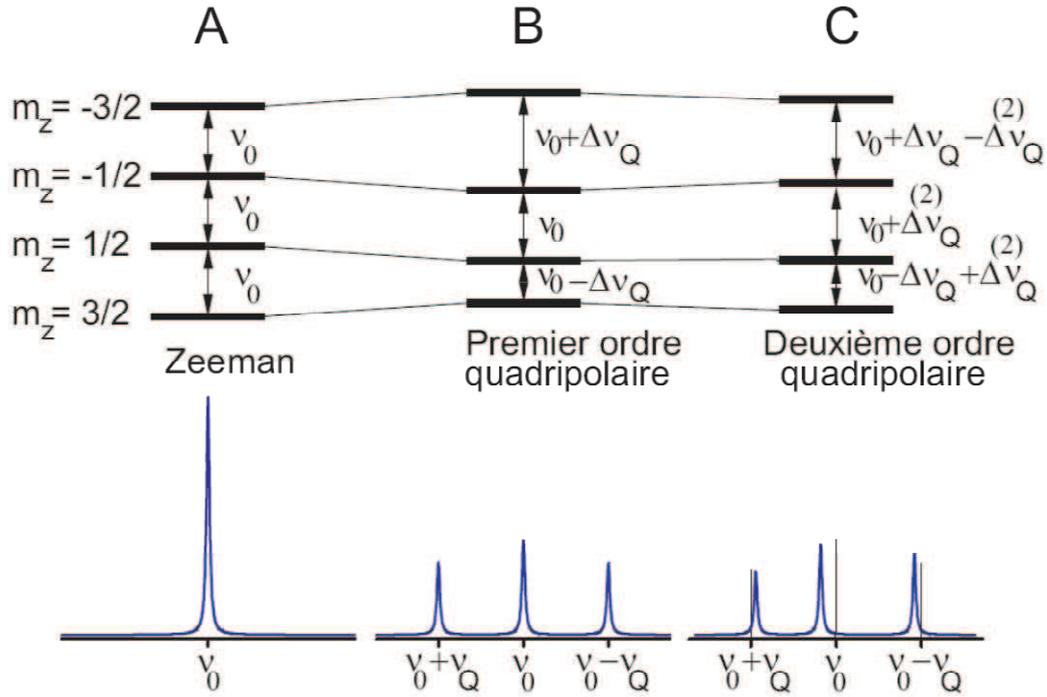


Figure 10 : Transitions et spectres RMN calculés pour un noyau de spin  $I=3/2$  dans les cas A) d'une interaction Zeeman sans perturbations, d'une interaction Zeeman en présence d'une perturbation quadripolaire B) du premier ordre et C) du second ordre.

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons aux noyaux quadripolaires dont le spin est un demi-entier. En Figure 10, est présenté l'effet de la perturbation quadripolaire sur les niveaux d'énergie du noyau. Lorsque l'interaction Zeeman est très grande devant l'interaction quadripolaire, on peut considérer l'interaction quadripolaire comme une perturbation de l'interaction Zeeman. On définit ainsi:

$$H_Q^1 = \frac{eQ}{2I(2I-1)} A_{2,0} T_{2,0} \quad \text{Équation 33}$$

$H_Q^1$  représente l'Hamiltonien quadripolaire de premier ordre qui possède la fréquence quadripolaire  $\omega_{m,n}^{Q(1)}$ :

$$\omega_{m,n}^{Q(1)} = \omega_0 - \frac{3C_Q}{8} \left( \frac{2m-1}{I(2I-1)} \right) \left( 3 \cos^2 \beta - 1 + \frac{1}{2} \eta \sin^2 \beta \cos 2\alpha \right) \quad \text{Équation 34}$$

La transition centrale ainsi que des transitions 3Q ( $3/2, -3/2$ ) et 5Q ( $5/2, -5/2$ ) ne seront pas affectées par le terme de premier ordre car pour celles-ci  $\omega_{m,n}^{Q(1)} = 0$  ( $2m-1=0$ ). Par contre pour

les transitions satellites comme  $2m-1 \neq 0$ , celles-ci seront affectées par cette interaction. Sur le spectre théorique du noyau de spin  $3/2$  (Figure 10B), cet effet est bien schématisé.

Afin d'expliquer la forme de raie observée dans le cas de forts couplages, le terme de second ordre doit être considéré, et celui-ci possède la forme suivante :

$$H_Q^2 = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (A_{2,-1}A_{2,1} \{4I(I+1) - 8I_z^2 - 1\} + A_{2,-2}A_{2,2} \{2I(I+1) - 2I_z^2 - 1\}) \quad \text{Équation 35}$$

avec la fréquence quadripolaire du second ordre :

$$\omega_{1/2,-1/2}^{Q(2)} = \frac{\hbar\omega_Q^2}{3\omega_0} (I(I+1) - 3/4)(2A_{21}A_{2,-1} + A_{22}A_{2,-2}) \quad \text{Équation 36}$$

Contrairement à l'interaction quadripolaire du premier ordre, cette interaction affecte aussi bien la transition centrale que les transitions satellites. Sur le spectre obtenu pour un spin  $3/2$  (Figure 10B), nous voyons que la fréquence de la transition centrale, dans le cas où seule l'interaction Zeeman serait mise en jeu, est maintenant modifiée.

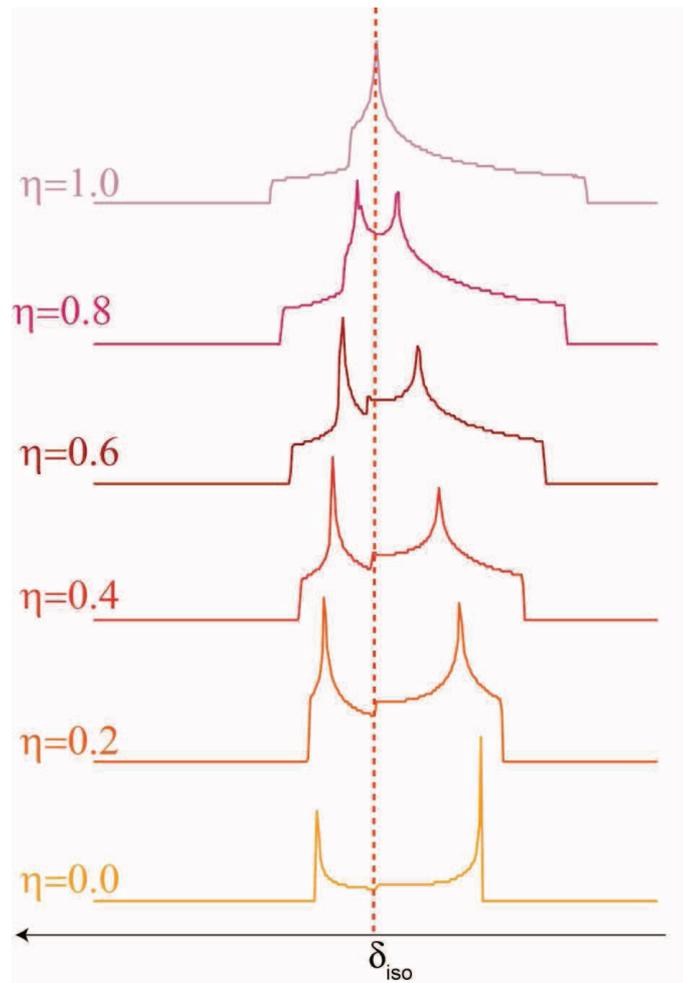


Figure 11: Variation du profil de raie quadripolaire en fonction du paramètre d'asymétrie ( $\eta$ ). La ligne en pointillé représente le déplacement chimique isotrope.

L'interaction quadripolaire du second ordre étant la seule à influencer sur la transition centrale, c'est elle qui est à l'origine de la forme de raie observée pour la transition centrale dans les cristaux. La Figure 11, présente la variation de la forme de raie quadripolaire théorique dans un système ordonné en fonction du paramètre d'asymétrie.

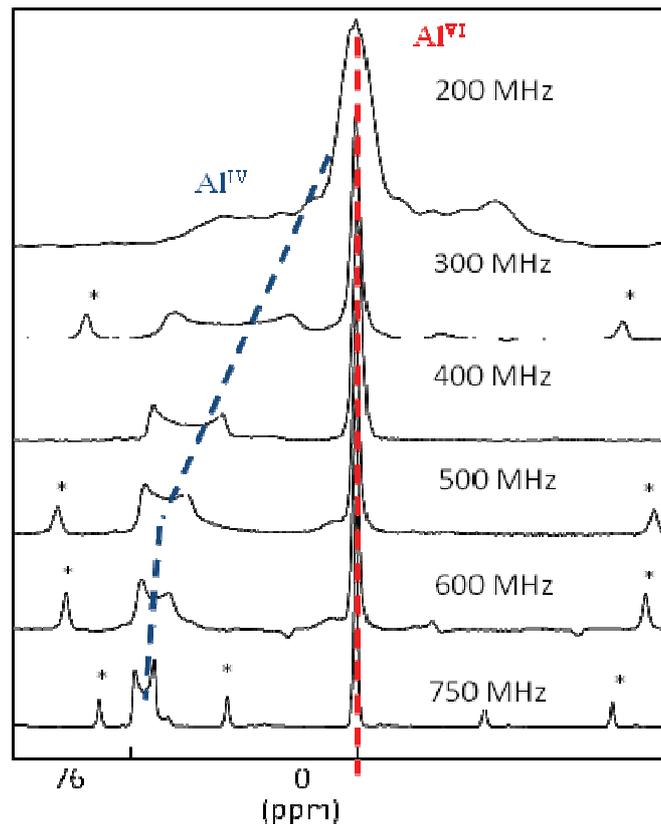
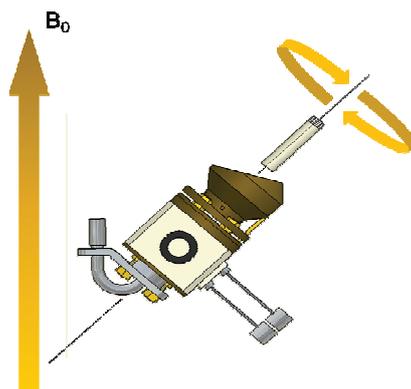


Figure 12: Variation des spectres MAS de l' $^{27}\text{Al}$  en fonction du champ magnétique pour un cristal d'aluminate d'yttrium ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) ayant une structure cristalline de type grenat (YAG).<sup>[19]</sup>

De plus, si l'on regarde plus précisément l'Équation 36, on constate que cette interaction est aussi inversement proportionnelle à la fréquence de Larmor ( $\omega_0=2\pi\nu_0$ ). Une des façons les plus simples de diminuer l'élargissement associé est donc d'augmenter le champ magnétique. Un exemple de cet effet est présenté en Figure 12.<sup>[19]</sup> Ainsi, pour un cristal de grenat d'aluminate d'yttrium possédant deux types d' $^{27}\text{Al}$ , nous pouvons constater une nette amélioration de la résolution du spectre MAS avec l'augmentation du champ magnétique. Celle-ci est due à une diminution de la largeur de raie de la transition centrale qui est beaucoup plus affectée par l'interaction quadripolaire de second ordre à 200 MHz qu'à 750 MHz.

Dans cette première partie, nous avons présenté les interactions observées en RMN de manière globale. Dans la suite de ce manuscrit, nous allons présenter la spécificité de la RMN du solide qui est la rotation à l'angle magique permettant d'obtenir des spectres à haute résolution.



### III. RMN du solide à haute résolution : Rotation à l'angle magique

#### III.1. La rotation à l'angle magique

En RMN du liquide, les interactions RMN sont moyennées à cause de la rapidité des mouvements des molécules (temps de corrélation de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^{-12}$  s). Par contre, en RMN du solide, chaque molécule possède une orientation différente à l'origine de larges spectres RMN. Ces élargissement inhomogènes sont dus à l'interaction dipolaire et à l'anisotropie de déplacement chimique pour les spins  $I = \frac{1}{2}$  et également à l'interaction quadripolaire pour les spins  $I > \frac{1}{2}$ .

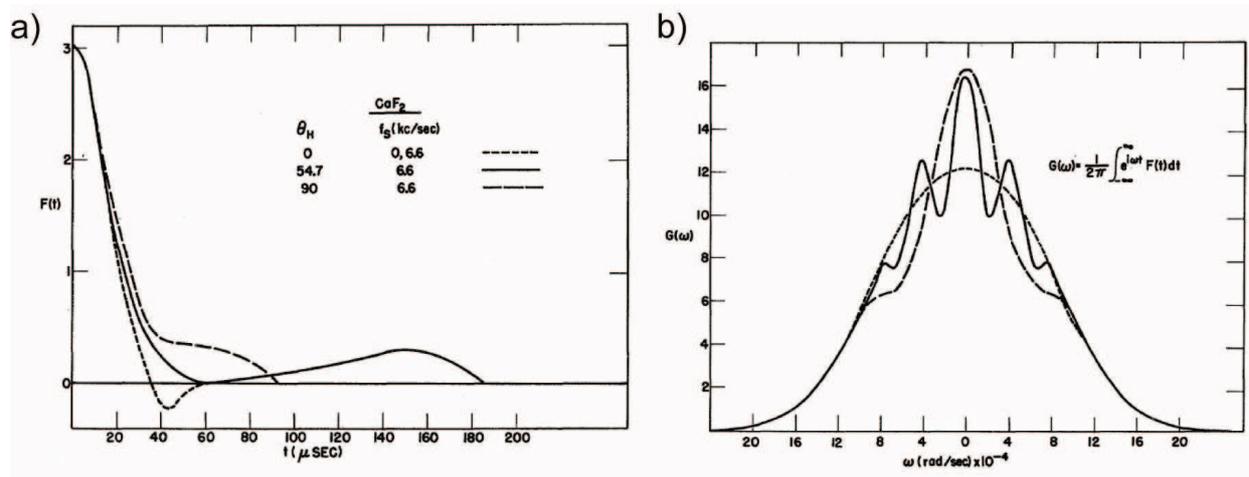


Figure 13: a) Signaux de précession libre en fonction du temps  $t$  ( $\mu\text{s}$ ) et b) transformées de Fourier correspondantes du signal RMN du  $^{19}\text{F}$  pour un échantillon de poudre de  $\text{CaF}_2$  à trois angles  $\theta_H = 0^\circ, 54.7^\circ$  et  $90^\circ$ . Aux vitesses de 0 pour  $\theta_H = 0$  et 6.6 kHz pour les trois angles.<sup>[20]</sup>

Andrew et al.<sup>[21-22]</sup> et Lowe<sup>[20]</sup> ont remarqués qu'une rotation rapide de l'échantillon autour d'un angle de  $\theta = \arccos(\sqrt{1/3}) = 54.74^\circ$  avec le champ  $B_0$  augmentait la résolution des spectres

RMN comme présenté en Figure 13. Grâce à cette rotation, les interactions de spins sont moyennées et la partie spatiale devient dépendante du temps. L'Hamiltonien de spin possède donc la forme suivante lorsque l'échantillon est mis en rotation<sup>[3, 17]</sup> :

$$A_{l,m}^{\lambda}(t) = \sum_{n=-l}^l D_{n,m}^l(\omega_r t, \beta, 0) \sum_{p=-l}^l D_{p,n}^l(\alpha^{\lambda}, \beta^{\lambda}, \gamma^{\lambda}) \rho_{l,p}^{\lambda} \quad \text{Équation 37}$$

avec  $\alpha^{\lambda}, \beta^{\lambda}, \gamma^{\lambda}$  les angles d'Euler qui décrivent le PAS de chacun des tenseurs dans le référentiel R. Si une vitesse de rotation infinie est considérée (i.e.  $\omega_r \gg 2\pi\Delta\nu$  avec  $\Delta\nu$  la largeur du spectre de poudre statique) alors les termes dépendant du temps s'annulent.

Dans ce cas, seule la partie indépendante du temps doit être considérée<sup>[3]</sup> :

$$A_{l,m}^{\lambda} = d_{0,m}^l(\beta) \sum_{p=-l}^l D_{p,n}^l(\alpha^{\lambda}, \beta^{\lambda}, \gamma^{\lambda}) \rho_{l,p}^{\lambda} \quad \text{Équation 38}$$

Et la fréquence d'une transition  $m \leftrightarrow m-1$  peut maintenant être écrite :

$$\omega_{m,m-1} = X_0 P_0(\cos\beta) + X_2(\alpha^{\lambda}, \beta^{\lambda}) P_2(\cos\beta) + X_4(\alpha^{\lambda}, \beta^{\lambda}) P_4(\cos\beta) \quad \text{Équation 39}$$

avec  $P_L$  les polynômes de Legendre (II.5.2) de degré  $l$  et  $X_l$  les coefficients qui sont dépendants de l'interaction et de l'orientation du site par rapport au rotor. Les valeurs prises par ces polynômes en fonction de l'angle  $\theta$  sont présentés en Figure 14

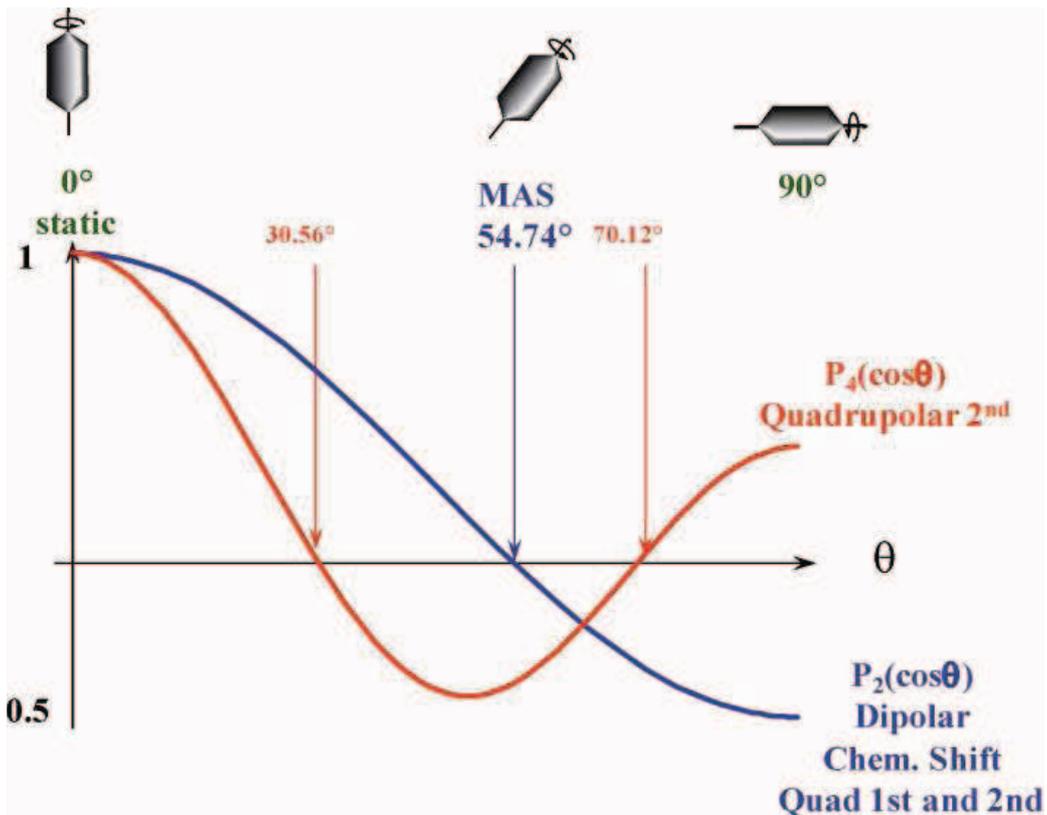


Figure 14: Variations des polynômes de Legendre de rang 2 et 4 en fonction de l'angle du rotor  $\theta$ .

Pour une interaction du premier ordre comme le déplacement chimique, l'interaction dipolaire ou l'interaction quadripolaire du premier ordre, l'Équation 39 se limite aux polynômes de degré 0 et 2. En rotation à l'angle magique, la partie anisotrope  $P_2(\cos(\theta))$  est donc nulle et on obtient un spectre isotrope. Dans le cas d'une interaction du second ordre, comme l'interaction quadripolaire du second ordre, le développement présenté en Équation 39 est étendu au polynôme de Legendre d'ordre 4. Ce dernier ne s'annule que si l'échantillon est placé simultanément aux deux angles  $30.56^\circ$  et  $70.42^\circ$ . L'anisotropie qui en résulte est donc conservée dans le cas de la rotation à l'angle magique.

Comme précisé précédemment, ces approximations ne sont valables que si l'on se place dans le cas d'une rotation à vitesse infinie. Le cas de la vitesse non infinie est présenté dans la partie suivante.

## III.2. Interactions anisotropes et bandes de rotation

Dans la plus part des cas, l'approximation de vitesse infinie n'est pas valide et il y a alors réintroduction de l'anisotropie. Des raies supplémentaires apparaissent sur le spectre, les *bandes de rotation* (sur la FID on parle d'échos rotationnels). Dans le cas des noyaux quadripolaires par exemple, l'interaction quadripolaire de premier ordre est souvent plus grande que la vitesse de rotation, et le signal des transitions satellites donne lieu à un large peigne de bandes de rotation.<sup>[23]</sup> Celles-ci sont séparées de  $\nu_R$  ( $\omega_R/2\pi$ ) en fréquence. Si l'on considère toutes les bandes de rotations, on peut noter que leur intensité reproduit la forme de raie observée dans le cas d'un spectre statique.<sup>[23]</sup>

### III.2.1. L'interaction dipolaire en MAS

Cette interaction est normalement moyennée par la rotation à l'angle magique, cependant, si l'interaction dipolaire est inférieure à la vitesse de rotation il y aura la présence de bandes de rotation. En Figure 15, un exemple de spectre mettant en jeu une paire  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  est présenté. Le couplage entre une paire de ce type est de 23 kHz. On voit donc clairement qu'à des vitesses inférieures à ce couplage, des bandes de rotations sont observées puisque l'interaction n'est pas moyennée.

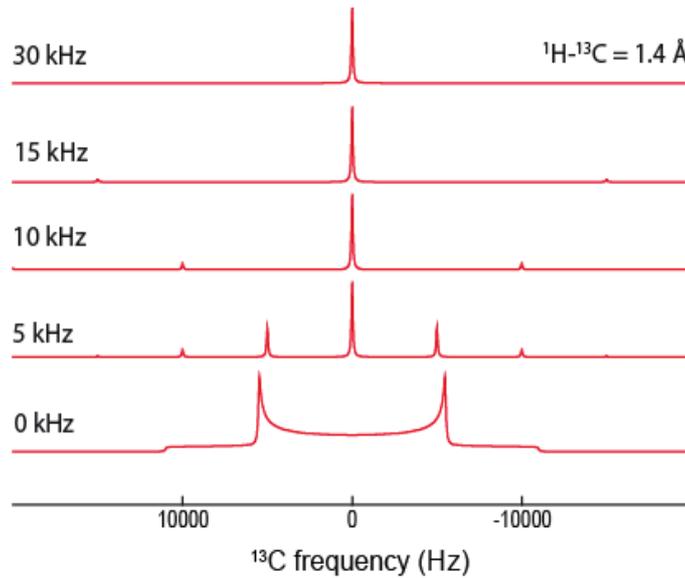


Figure 15: Variation du spectre théorique obtenu pour un couplage dipolaire entre un  $^{13}\text{C}$  et un  $^1\text{H}$  en fonction de la vitesse de rotation.

Dans le cas de nos composés inorganiques, cette interaction est dans la plupart des cas moyennée par la rotation à l'angle magique (par exemple  $D(^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}) \leq 2 \text{ kHz}$  et  $\nu_R > 5 \text{ kHz}$  dans notre cas). Cependant, celle-ci délivrant des informations sur l'environnement des noyaux, des expériences basées sur des séries d'impulsions ont été utilisées pour la réintroduire. Ceci est expliqué en partie IV.6.

### III.2.2. L'interaction quadripolaire

Pour obtenir un spectre sans bande de rotation pour la transition centrale, il suffit que la vitesse de rotation soit supérieure à l'intensité du couplage de second ordre ( $\omega_r > \omega_Q^2/\omega_0$ ). Cependant, le peigne de bandes de rotation du aux transitions satellites peut être observé si le terme quadripolaire de premier ordre est suffisamment élevé.

En cas de vitesse de rotation suffisamment élevée, la fréquence correspondant au premier ordre quadripolaire est de la forme :

$$\omega_{m,m-1}^{(1)\infty} = \frac{\hbar\omega_Q}{2} (m-1/2)P_2(\cos\theta) \left( (3\cos^2\beta^Q - 1) + \eta_Q \sin^2\beta^Q \cos 2\alpha^Q \right) \quad \text{Équation 40}$$

Comme  $m = 1/2$ , ce terme n'affecte pas la transition centrale.

La fréquence de l'interaction du second ordre a maintenant la forme :

$$\omega_{m,m-1}^{(2)\infty} = P_4(\cos\theta) \frac{\omega_Q^2}{\omega_0} [6I(I+1) - 13 - 34m(m-1)] \sqrt{\frac{\pi}{70}} \sum_{n=-4}^4 Y_n^4(\alpha, \beta) \sigma_{4,n} \quad \text{Équation 41}$$

Ce terme donne lieu à la forme particulière de la transition centrale avec des discontinuités bien définies fonction des paramètres quadripolaire  $C_Q$  et  $\eta_Q$ .

### III.3. Réglages de l'angle magique

Afin d'obtenir des spectres avec la meilleure résolution, l'angle magique doit être réglé le plus précisément possible. Oldfield et al.<sup>[24]</sup> ont observé que les bandes de rotation de noyaux ayant un spin demi entier étaient très sensibles à l'angle et que leur grande complexité ne s'exprimait qu'à proximité de l'angle magique. Ceci a donné l'idée à Frye et Maciel<sup>[25]</sup> d'utiliser cette dépendance à l'angle des bandes de rotation d'un noyau quadripolaire pour régler l'angle magique. Ce réglage est généralement effectué à partir d'un noyau quadripolaire abondant et avec une faible constante quadripolaire (i.e. symétrie cubique parfaite).<sup>[25-26]</sup> Le  $^{79}\text{Br}$  possède un spin nucléaire quadripolaire abondant avec un nombre quantique de spin demi entier ( $I=3/2$ ), un moment quadripolaire qui est moyen et un rapport gyromagnétique proche de celui du  $^{13}\text{C}$  donc détectable par les sondes utilisées en routine. Le cristal de KBr, possède une symétrie cubique à face centré à l'origine d'un signal RMN fin du à sa petite constante quadripolaire. Ce cristal est donc le candidat parfait pour le réglage de l'angle magique.

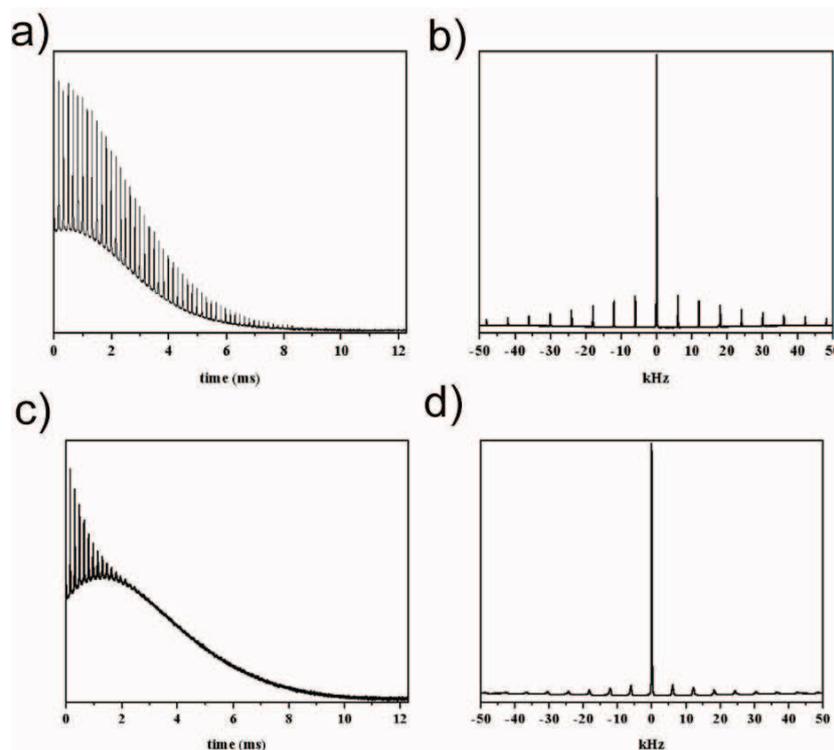


Figure 16: FID et spectres du  $^{79}\text{Br}$  dans KBr à une vitesse de 7 kHz effectués à l'angle magique -a) et b)- et hors de l'angle magique -c) et d)-. Les expériences sont effectuées à 9.4T avec un rotor de 4 mm.<sup>[4]</sup>

Un exemple de réglage de l'angle magique est présenté en Figure 16. Ce réglage peut être effectué aussi bien en regardant le signal obtenu en fonction du temps (Figure 16a et c) que celui acquis en fonction de la fréquence (Figure 16b et d). Les deux FID présentent un certain nombre d'échos rotationnel. Ces échos rotationnel sont séparés par une période de rotation ( $1/\nu_R$ ) et sont dus à la refocalisation périodique des interactions anisotropes à chaque période de rotor. Nous voyons donc qu'à l'angle magique le nombre d'échos ainsi que leur intensité est maximale. De même, en effectuant une transformée de Fourier de ce spectre (Figure 16b et d), on peut observer le signal de la transition centrale accompagné d'une série de bandes de rotations provenant des transitions satellites. Si l'axe de rotation s'écarte de l'angle magique, la refocalisation complète n'a pas lieu et les bandes de rotation sont élargies.

## IV. Les séquences RMN

### IV.1. Calibration d'une expérience à une dimension

#### IV.1.1. A l'état liquide

Nous avons vu au paragraphe II.2, comment obtenir une expérience RMN 1D. Avant d'effectuer cette dernière, il faut d'abord la calibrer en utilisant un composé de référence dont le déplacement chimique (en ppm) est connu de façon à calibrer le spectre. Les références que nous avons utilisées durant cette thèse sont le tétraméthylsilane (TMS) servant de référence interne pour le  $^{29}\text{Si}$ , le chlorure de sodium (NaCl) à 1M servant de référence pour le  $^{23}\text{Na}$  et nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  pour le  $^{27}\text{Al}$ , tous trois donnant un signal à 0 ppm.

En utilisant la référence, l'intensité du champ radiofréquence ( $B_1$ ) peut être calibrée en regardant la courbe de nutation de l'aimantation en fonction de la durée de l'impulsion (Figure 17).

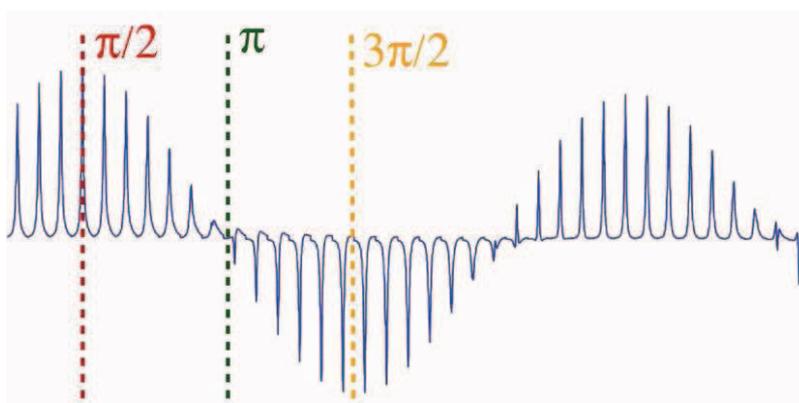


Figure 17 : Exemple de courbe de nutation de l'aimantation. Le maximum de signal est obtenu pour une impulsion de  $90^\circ$  et la perte de signal pour une impulsion de  $360+90^\circ$  indique souvent la présence d'une inhomogénéité de  $B_1$ .

Lorsque l'impulsion de  $90^\circ$  est obtenue, l'intensité du signal est maximale car l'aimantation est dans le plan  $xy$ . Expérimentalement, il est préférable de mesurer l'impulsion de  $360^\circ$  au niveau du deuxième passage à zéro lequel est moins affectée par les problèmes de relaxation longitudinale ( $T_1$  long et délai de répétition trop court) puis de diviser sa valeur par quatre pour obtenir le temps de l'impulsion  $90^\circ$ .

#### IV.1.2. A l'état solide

Pour les noyaux quadripolaires à l'état solide, deux cas sont possibles en fonction des intensités respectives de l'interaction quadripolaire ( $\nu_Q$ ) et du champ RF de l'impulsion ( $\nu_1$ ).

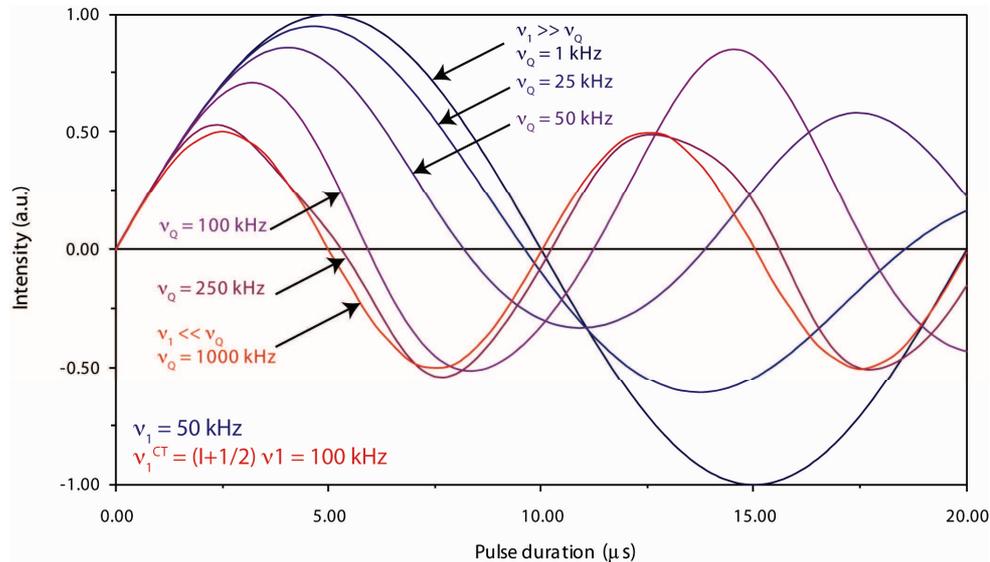


Figure 18 : Courbe de nutation pour la transition centrale d'un spin 3/2, avec un champ RF  $\nu_1 = 50$  kHz et différentes intensités d'interaction quadripolaire avec  $\eta_\theta = 0$ .

On peut distinguer deux cas : le régime « sélectif » ou  $\nu_1 \ll \nu_Q$  (basse puissance RF) pour lequel on a :<sup>[27-32]</sup>

$$\frac{\pi}{2}(\text{solide}) = \left( \frac{1}{I + \frac{1}{2}} \right) * \frac{\pi}{2}(\text{liquide}) \quad \text{Équation 42}$$

Deuxième cas : le régime non-sélectif, avec  $\nu_1 \gg \nu_Q$  pour lequel les durées d'impulsions sont les mêmes en liquide et en solide.

Ainsi, d'obtenir des spectres dont l'intensité ne dépend pas de la fréquence quadripolaire sur une large gamme, des impulsions très courtes devront être appliquées. Ainsi, expérimentalement, nous travaillerons avec une impulsion  $\pi/12$  pour le  $^{23}\text{Na}$  et  $\pi/18$  pour l' $^{27}\text{Al}$ .<sup>[28]</sup>

## IV.2. Haute résolution des noyaux quadripolaires : L'expérience MQMAS

### IV.2.1. L'expérience

Lorsque l'on travaille avec des noyaux quadripolaires, nous avons vu qu'un élargissement du signal était observé dû à l'interaction quadripolaire du second ordre. Une des techniques permettant de diminuer cette interaction, est l'utilisation de champs magnétiques de plus en plus élevés. Une autre est l'utilisation de l'expérience de corrélation multi-quantas proposée par Frydman et Harwood<sup>[33]</sup> qui peut être implémentée en routine : le MQMAS. La première séquence d'impulsion proposée est présentée en Figure 19.

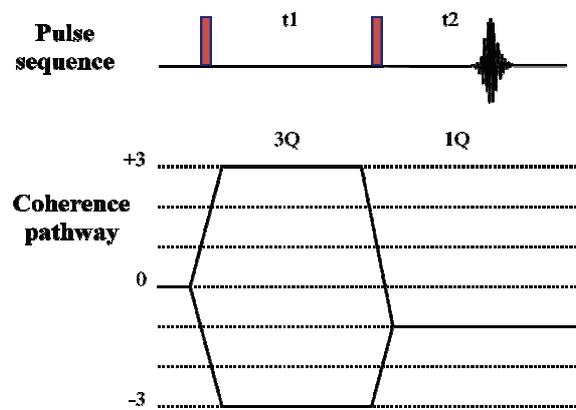


Figure 19: Représentation schématique d'une expérience 3QMAS (haut) et le chemin de cohérences correspondant (bas).<sup>[33]</sup>

Elle a été inspirée des expériences de type Dynamic Angle Spinning (DAS)<sup>[34-37]</sup> dans lesquelles une refocalisation totale des termes anisotropes est obtenue en tournant à deux angles différents choisis de telle sorte que l'égalité suivante soit respectée:

$$[P_2(\cos\beta_1)t_1, P_4(\cos\beta_1)t_1] + [P_2(\cos\beta_2)t_2, P_4(\cos\beta_2)t_2] = [0, 0] \quad \text{Équation 43}$$

Frydman s'est rendu compte que les transitions  $-I \leftrightarrow +I$  ne sont pas affectées par le premier ordre quadripolaire et que les coefficients  $\{C_m^S(I)\}_{m=0-4}$  dépendent seulement de ces transitions et du spin  $S$  considéré. Ainsi, comme dans les expériences de types DAS, on peut imaginer refocaliser l'évolution suivant la partie anisotrope du couplage quadripolaire de second ordre en laissant la cohérence multi-quantas évoluer pendant  $t_1$  et la cohérence 1-quantum pendant  $t_2$ , si l'équation suivante peut être vérifiée :

$$[C_2^S(I_1)P_2(\cos\beta)t_1, C_4^S(I_1)P_4(\cos\beta)t_1] + [C_2^S(I_2)P_2(\cos\beta)t_2, C_4^S(I_2)P_4(\cos\beta)t_2] = [0,0] \quad \text{Équation 44}$$

Les coefficients  $\{C_m^S(I)\}_{m=0-4}$  sont décrits au Tableau 2.

Tableau 2: Coefficients d'ordre zéro-, deux et quatre déterminant l'évolution quadripolaire  $-I \leftrightarrow +I$  pour un spin S. <sup>[33]</sup>

spin (S)	transition (I)	rank		
		zero (C <sub>0</sub> )	second (C <sub>2</sub> )	fourth (C <sub>4</sub> )
$3/2$	$1/2$	3	24	54
$3/2$	$3/2$	-9	0	-42
$5/2$	$1/2$	8	64	144
$5/2$	$3/2$	6	120	228
$5/2$	$5/2$	-50	-40	-300

Frydman a constaté que l'annulation de l'Équation 44 était possible si une évolution suivant deux ordres de cohérence différents était réalisée. Par exemple dans le cas d'un noyau  $3/2$ , il faut que l'évolution des cohérences 3Q et 1Q soient de signe opposé et donc que le chemin de cohérence  $p=0 \rightarrow +3 \rightarrow -1$  soit sélectionné.

Cette expérience représente une énorme avancée dans l'étude des noyaux quadripolaires car elle peut être effectuée sur n'importe quel spectromètre et n'est pas affectée par les nombreuses limitations techniques rencontrées lors de la rotation à deux angles employée jusqu'alors. De nombreuses variantes de cette séquence ont été proposées afin de l'améliorer. <sup>[38-57]</sup>. Concernant ce travail de thèse, les noyaux quadripolaire ont été étudiés à partir d'expériences MQMAS 2D avec filtre Z <sup>[58]</sup> ou avec acquisition d'un écho complet <sup>[59]</sup>. La technique d'écho complet est plus appropriée à l'étude des verres (Chapitre IV et V) alors que celle utilisant un filtre-Z à celle des cristaux (Chapitre II).

Bien que très efficace, certaines limitations concernant cette expérience peuvent être mentionnées. En effet, celle-ci n'est pas quantitative car l'efficacité de l'excitation et de la reconversion des cohérences 3Q dépend de l'intensité du couplage quadripolaire. Le transfert ne sera donc pas homogène pour des composés possédant plusieurs sites cristallographiques ou encore pour des milieux désordonnés comme les verres. De plus, dans le cas de couplage très forts, cette expérience ne sera pas faisable car il ne sera pas possible d'exciter les transitions 3Q.

#### IV.2.2. Analyse d'une expérience MQMAS

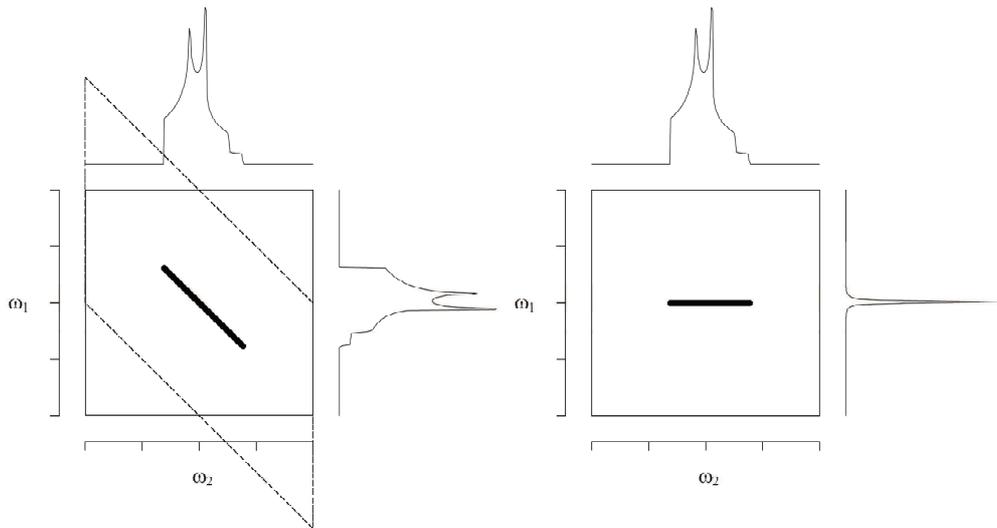


Figure 20 : Procédure de cisaillement (« shearing ») utilisée pour facilement interpréter un spectre MQMAS. A gauche : Spectre avant la procédure de cisaillement présentant dans la dimension directe le spectre MAS et dans la dimension indirecte le spectre 3Q. A droite : Spectre après la procédure de cisaillement présentant dans la dimension directe le spectre MAS et dans la dimension indirecte le spectre « isotrope ».<sup>[2]</sup>

Après une expérience de type MQMAS, les spectres 2D présentent dans la dimension indirecte un spectre correspondant à celui des 3Q et dans la dimension directe le spectre MAS classique. Pour simplifier leur analyse, la procédure de cisaillement du spectre (« shearing » en anglais) peut être appliquée.<sup>[59]</sup> Celle-ci est présentée en Figure 20. Elle permet d'obtenir dans la dimension indirecte le spectre isotrope et dans la dimension directe le spectre MAS. Les paramètres RMN tels que le déplacement chimique isotrope et les paramètres quadripolaires peuvent être maintenant extraits de cette 2D.

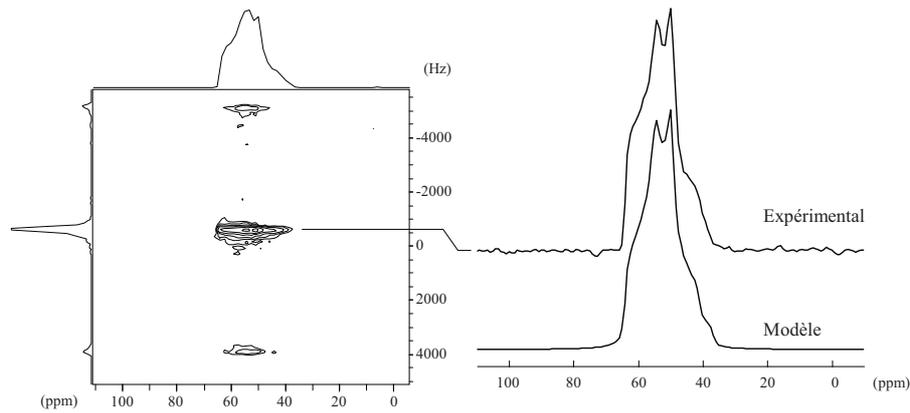


Figure 21: Spectre 3Q-MAS de l' $^{27}\text{Al}$  de l'albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (gauche) et spectres expérimental et simulés à partir des paramètres extraits du spectre 2D (droite). ( $B_0 = 7 \text{ T}$  et  $\omega_r = 4 \text{ kHz}$ )

Un exemple de spectre expérimental 3QMAS de l' $^{27}\text{Al}$  obtenu pour le cristal d'albite –  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  – est présenté en Figure 21.<sup>[60]</sup> Ce composé sert de référence pour cette expérience car il ne possède qu'un seul site donc est très simple à analyser, et parce que ces paramètres expérimentaux sont déjà connus<sup>[61]</sup>. Le spectre  $^{27}\text{Al}$  obtenu dans la dimension indirecte n'est plus élargi par l'interaction quadripolaire du second ordre. En simulant la 2D, les paramètres quadripolaires  $C_Q = 3.25 \text{ MHz}$  et  $\eta_Q = 0.64$  ont été extraits. Ceux-ci sont relativement proches de ceux obtenus pour la simulation de l'expérience MAS ( $C_Q = 3.22 \text{ MHz}$  et  $\eta_Q = 0.66$ ).

Dans le cas des verres, la caractérisation des distributions de paramètres RMN ( $\delta$ ,  $C_Q$ ,  $\eta$ ) devient plus compliquée. On définit les paramètres « moyens »  $\delta_{\text{iso}}$  et  $C_Q$ , mais aussi la largeur des distributions de déplacements chimiques, par exemple ( $d_{\text{CS}}$ ). La caractérisation des distributions de paramètres quadripolaires et de déplacements chimiques ne peut être obtenue qu'en effectuant une expérience MQMAS. En Figure 22, le spectre MQMAS du  $^{27}\text{Al}$  d'un verre de spinelle – $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ – amorphe est présenté. Trois signaux ont été identifiés correspondant à trois environnements aluminium différents (voir Chapitre IV section IV.1.1 pour la définition de ces environnements  $^{27}\text{Al}$ ). La distribution de déplacement chimique isotrope est représentée le long de la droite (1) et celle de  $C_Q$  le long de la droite (2).

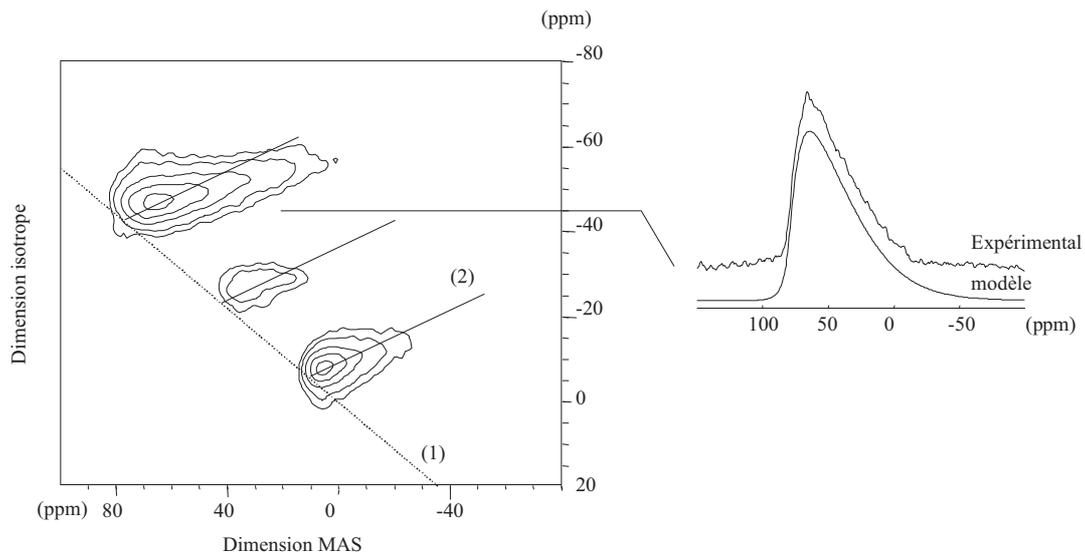


Figure 22 : Spectre MQMAS  $^{27}\text{Al}$  d'un précurseur amorphe du spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). ( $B_0 = 7\text{T}$ ,  $\omega_t = 10\text{ kHz}$ ) <sup>[62]</sup>

L'interaction quadripolaire extraite de ces spectres permet de donner une information sur la symétrie du polyèdre entourant l'atome central. Plus la constante quadripolaire sera élevée et plus la symétrie sera éloignée d'un polyèdre parfait comme présenté en Figure 23. <sup>[63]</sup>

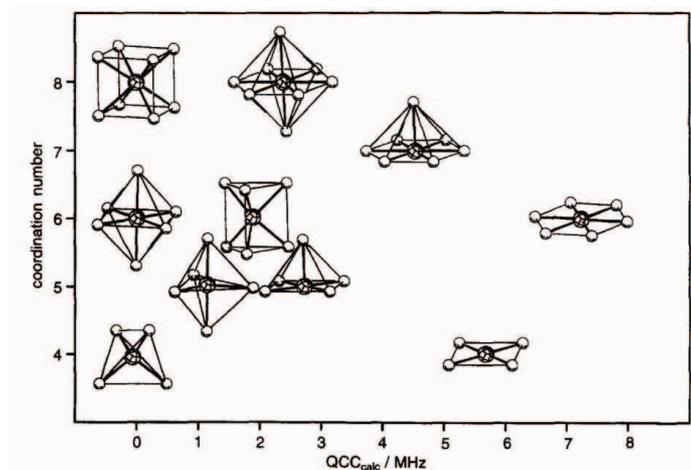


Figure 23: Corrélation entre la constante de couplage quadripolaire et la coordination dans le cas d'atome de sodium entouré par des oxygènes. <sup>[63]</sup>

De plus, pour une série de verres, lorsqu'un atome de  $^{27}\text{Al}$  ayant une symétrie tétraédrique ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ), est entouré de silicium en  $Q^4$  (i.e. un tétraèdre de silicium entouré de quatre autres tétraèdres de silicium), l'évolution de son déplacement chimique isotrope va diminuer avec l'ajout de la quantité de silice. <sup>[64-66]</sup> Ou encore, sans entrer dans les détails, si

l'atome d' $\text{Al}^{\text{IV}}$  est dans un environnement riche en sodium il possède une plus petite constante de couplage que s'il est entouré par des calciums <sup>[67]</sup>.

### IV.3. Mesure de J

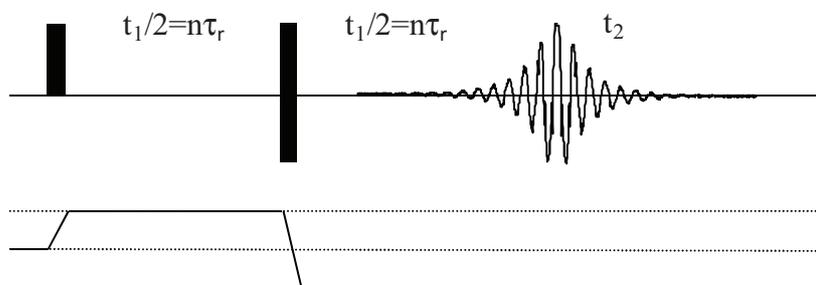


Figure 24 : Séquence d'impulsion utilisée pour effectuer un spectre J-résolu homonucléaire. <sup>[68]</sup>

La séquence d'impulsion utilisée pour l'expérience 2D de J-résolue est présentée en Figure 24. <sup>[68]</sup> Il s'agit d'une expérience d'écho de spin. Durant celle-ci, la matrice densité décrivant le système évolue selon le couplage J homonucléaire, alors que les déplacements chimiques sont refocalisés. Après cet écho, le temps de relaxation transverse déphasé  $T_2'$  obtenu n'est plus affecté par les inhomogénéités instrumentales et environnementales contrairement au temps de relaxation transverse apparent  $T_2^*$ . Cette expérience permet donc de calculer le  $T_2'$ . En faisant varier  $t_1$ , une expérience 2D est obtenue avec dans une dimension le spectre MAS et dans l'autre dimension, le couplage J qui est exprimé.

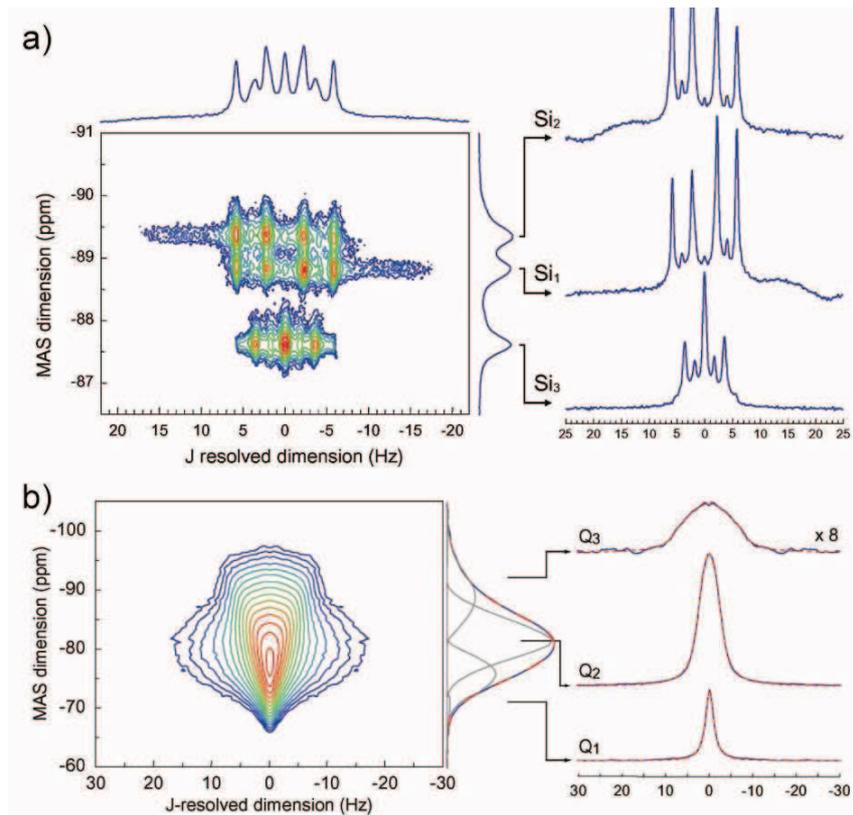


Figure 25 : Spectres J-résolus du  $^{29}\text{Si}$  obtenus pour a) un cristal de parawollastonite et b) un verre de wollastonite ( $B_0 = 7\text{T}$ ,  $w_r = 14\text{kHz}$ ).<sup>[69]</sup>

En Figure 25, est présenté un exemple de l'observation du couplage J dans des cristaux de parawollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) et du verre de même composition, en utilisant une version un peu plus complexe de l'expérience présentée ci-dessus. L'analyse des multiplets en dimension indirecte montre aussi un effet important du couplage scalaire « fort » (c'est-à-dire que la séparation en fréquence des résonances  $\delta\Delta$  n'est plus très supérieure au couplage J).

Il est intéressant de constater que plus l'unité  $Q^n$  ( $Q^3$ ,  $Q^2$ ,  $Q^1$ ) sera dépolymérisé (pour plus de détails sur cette notation voir le Chapitre III) et plus le couplage J sera faible, ce qui se caractérise par une diminution du couplage-J avec une augmentation du déplacement chimique.

#### IV.4. INADEQUATE refocalisée

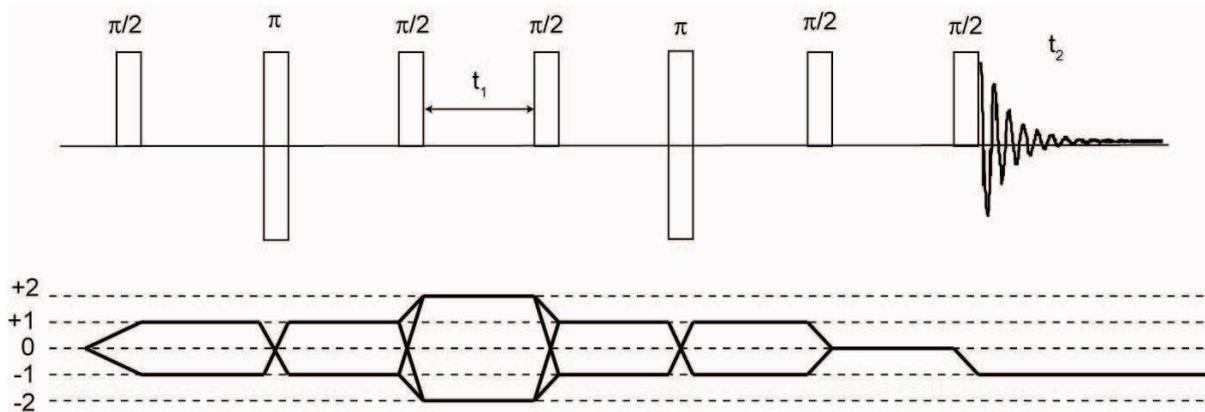


Figure 26 : Séquence d'impulsion de l'expérience d'INADEQUATE refocalisée avec filtre Z (haut) et chemins de cohérences (bas).<sup>[70-72]</sup>

Afin de déterminer les corrélations homonucléaires, dans notre cas  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ , à travers les liaisons, il a été montré, dans des systèmes enrichis en  $^{29}\text{Si}$ , que l'utilisation de la séquence INADEQUATE (Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment) refocalisée avec filtre-Z<sup>[72-76]</sup> était efficace dans les solides inorganiques.<sup>[73, 75]</sup> Une représentation schématique de celle-ci ainsi que les chemins de cohérences correspondants ont été portés en Figure 26. Nous ne rentrerons pas dans les détails de cette séquence, pour en savoir plus se référer à [74] et [77]. Cependant, nous pouvons dire que les connectivités à travers les liaisons sont déterminées par le biais du couplage-J. Il faudra donc, vérifier que ce dernier n'est pas nul en faisant au préalable une expérience J-Résolue (paragraphe IV.3). De plus, si l'on tient compte du chemin de cohérences, le spectre 2D sera une corrélation entre un spectre 2Q (dimension indirecte) et un spectre 1Q (dimension directe).

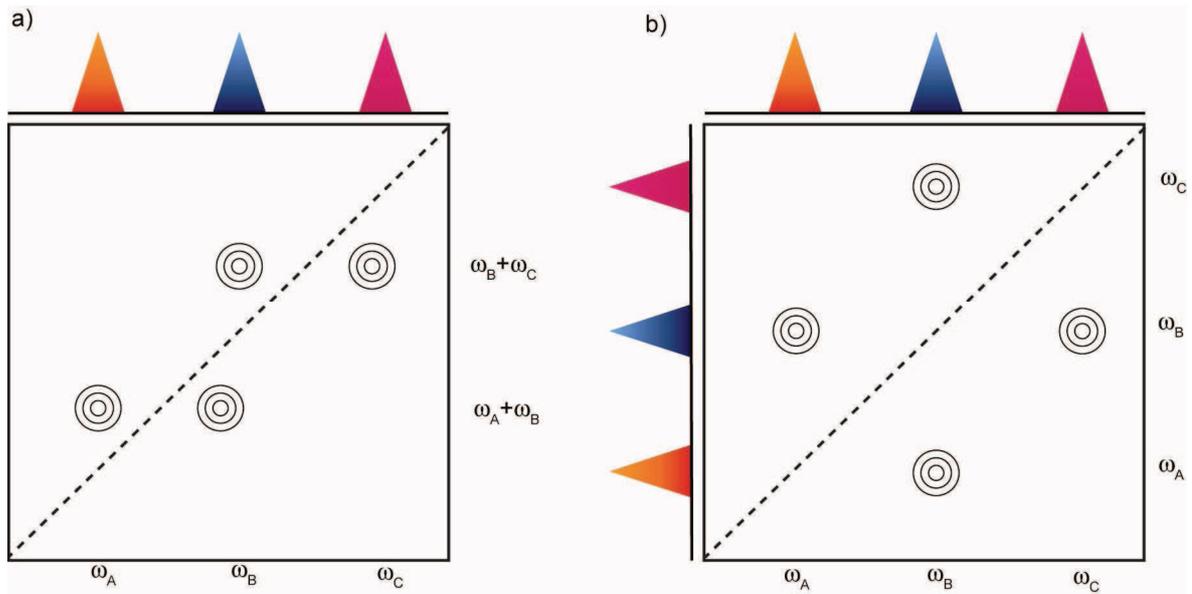


Figure 27 : Spectres 2D INADEQUATE a) non traité corrélations 2Q-1Q et b) traité avec la procédure de cisaillement corrélation 1Q-1Q.

En Figure 27, est donné un exemple de spectres INADEQUATE correspondant à trois spins A, B et C faiblement couplés. B étant couplé à A et C ( $J_{AB} \neq 0$ ,  $J_{BC} \neq 0$ ), et A et C n'étant pas couplés ( $J_{AC} = 0$ ). Comme nous venons de le relever, sur le spectre classique, une corrélation 2Q-1Q est visible (Figure 27a). Nous pouvons noter l'absence de diagonal résiduel (de pente 2) qui est caractéristique de ce type d'expérience. Par ailleurs, la présence des deux pics à égale distance de la diagonal à la fréquence  $\omega_A + \omega_B$ , par exemple, correspondent à la proximité entre les deux spins A et B. En effectuant une procédure de cisaillement (Figure 27b), un spectre de corrélation 1Q-1Q est obtenu permettant une simulation plus simple de ce dernier.

## IV.5. Expérience de polarisation croisée

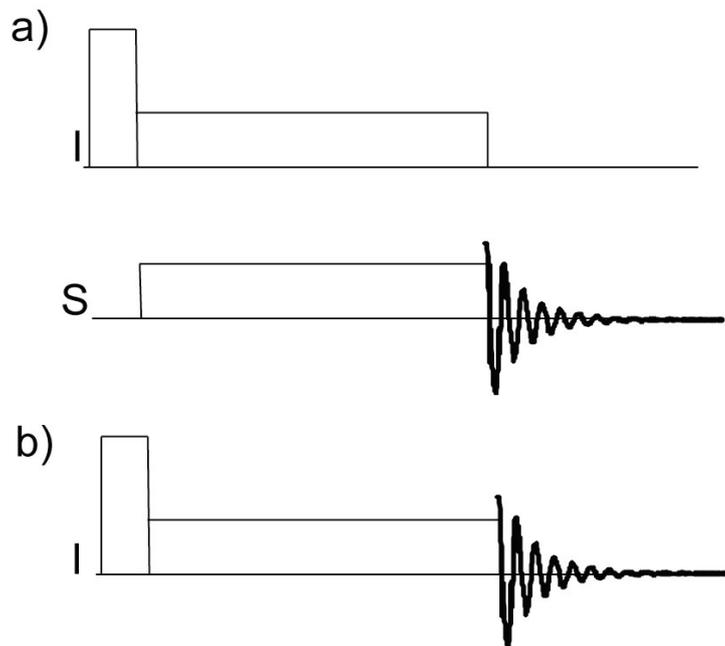


Figure 28 : a) Séquence d'impulsion pour l'expérience de polarisation croisée et b) Séquence d'impulsions pour l'expérience de verrouillage de spins.

Cette expérience permet de transférer l'aimantation d'un noyau abondant I ( $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ...) vers un noyau peu abondant S ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ...) via les couplages dipolaires hétéronucléaires entre I et S.<sup>[78]</sup> La séquence d'impulsion correspondante est présentée en Figure 28a. Elle est constituée d'une impulsion d'excitation de  $90^\circ$  sur le noyau I et de deux irradiations continues simultanément sur les noyaux I et S. L'aimantation ainsi créée est multipliée par un facteur  $\gamma_I/\gamma_S$  par rapport à l'aimantation que l'on aurait obtenue après une simple impulsion de  $\pi/2$ . De plus, comme l'interaction dipolaire hétéronucléaire est utilisée, cette expérience permet de rendre compte des proximités à travers l'espace entre ces deux noyaux. Dans la suite de cette partie, nous nous intéresserons particulièrement à l'expérience de polarisation croisée entre un noyau quadripolaire et un spin  $1/2$  car c'est celle qui sera utilisée au Chapitre III.

La séquence d'impulsion -  $90^\circ$ , irradiation continue - sur le noyau I est appelée verrouillage de spin (« *spin-lock* » ou «  $T_{1\rho}$  ») (Figure 28b). Afin d'obtenir les meilleurs conditions de spin-lock pour un spin quadripolaire, un paramètre d'adiabaticité  $\alpha$  a été défini.<sup>[78-80]</sup> Il peut être exprimé en fonction de la puissance du champ RF ( $\omega_1$ ), la vitesse de

rotation ( $\omega_r$ ) et de la fréquence quadripolaire  $\omega_Q$  ( $\omega_Q = 3e^2qQ/[2S(2S-1)\hbar]$ ). Son expression est donnée ci-dessous :

$$\alpha = \omega_1^2 / \omega_r \omega_Q \quad \text{Équation 45}$$

Lorsque  $\alpha \ll 1$ , le passage est dit *soudain* et ne permet pas de transfert de population. Les niveaux d'énergie restant inchangés sur une période de rotation, l'aimantation de la transition centrale reste verrouillée et le passage des transitions satellites à travers la fenêtre d'irradiation est trop rapide pour créer une perte d'efficacité du spin-lock. C'est cette condition qui permet d'obtenir le meilleur verrouillage de spin dans le cas des couplages quadripolaires élevés. Celle-ci est obtenue pour de hautes vitesses de rotation, et un champ RF peu intense.

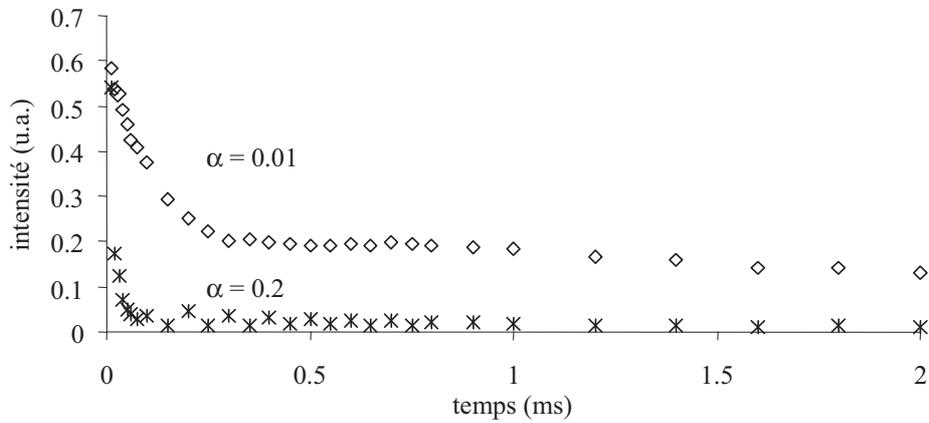


Figure 29 : Expérience de verrouillage de spin  $^{27}\text{Al}$  dans le cas de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .  $\nu_r = 10\text{kHz}$ ,  $\nu_Q = 800\text{kHz}$ ,  $\nu_1 = 7.5\text{kHz}$  ( $\alpha = 0.01$ ) (losanges),  $\nu_1 = 35.7\text{kHz}$  ( $\alpha = 0.2$ ) (croix). (Thèse Valérie Montouillout)

En Figure 29, est présentée une expérience de verrouillage de spin sur un noyau de  $^{27}\text{Al}$  dans un cristal de spinelle dans le cas d'une expérience CP MAS  $^1\text{H}-^{27}\text{Al}$ . Un bon spin-lock est obtenu pour  $\alpha=0.01$ , alors que pour  $\alpha=0.2$  ce n'est pas le cas. Ceci confirme expérimentalement la théorie introduite plus haut. Ayant obtenu les meilleurs conditions de verrouillage de spin, l'expérience de polarisation peut être effectuée. Pour permettre le transfert d'aimantation entre les deux noyaux I et S, les conditions de Hartmann et Hahn doivent être respectées. Dans le cas d'une paire de spins tournant à l'angle magique, deux conditions ont été détectées :

$$\varepsilon_I \omega_{I1} - \varepsilon_S \omega_{S1} = \pm n \omega_r \quad (\text{CP } 0\text{Q}) \quad \text{Équation 46}$$

$$\varepsilon_I \omega_{I1} + \varepsilon_S \omega_{S1} = \pm n \omega_r \quad (\text{CP } 2Q)$$

Équation 47

avec  $\omega_{S1}$  le champ RF sur S,  $\omega_{I1}$  le champ RF sur I et  $\omega_r$  la vitesse de rotation.  $\varepsilon_I$  ou  $\varepsilon_S$  ont les valeurs  $I+1/2$  ou  $S+1/2$  et  $n$  est un entier (dans le cas  $\alpha \ll 1$ ). Dans nos expériences  $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$  (Chapitre V), nous avons utilisé la condition 2Q, car celle-ci permet de travailler à plus basse puissance.

Afin d'augmenter l'intensité du signal de la transition centrale du noyau quadripolaire, une expérience dite de balayage à double fréquence (en anglais *Double Frequency Sweep* (DFS))<sup>[81]</sup> peut être placée en amont de l'expérience de polarisation croisée. Dans cette expérience, l'augmentation du signal est due à une saturation des transitions satellites.

#### IV.6. Recouplage dipolaire à l'angle magique

Le couplage dipolaire est moyenné lors de la rotation à l'angle magique, cependant, cette interaction donne d'importantes informations sur la structure locale (proximité spatiale, distances internucléaires ou encore les angles de liaison ou de torsion). Ce type d'information ne pouvant pas être négligé, des expériences impliquant des séries d'impulsion synchronisées avec la vitesse de rotation ont été implémentées afin de réintroduire cette interaction en MAS. Cette réintroduction du couplage dipolaire en rotation à l'angle magique est appelé le recouplage dipolaire.

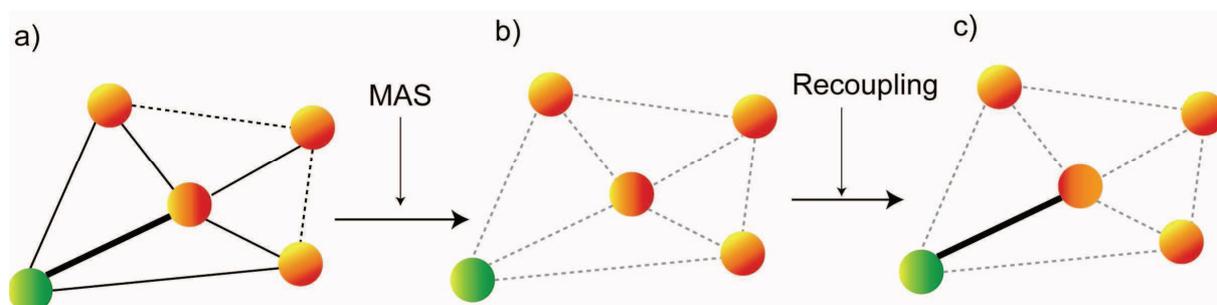


Figure 30: Représentation simplifiée du recouplage dipolaire hétéronucléaire en RMN MAS du solide. a) présence des couplages dipolaire homonucléaire et hétéronucléaire en statique, b) ces interactions sont éliminées par rotation à l'angle magique et c) l'interaction dipolaire hétéronucléaire est réintroduite par le biais de séquences d'impulsion permettant un recouplage dipolaire.<sup>[4]</sup>

En Figure 30, est présenté un schéma simplifié du recouplage dipolaire hétéronucléaire en MAS. Nous voyons que les interactions dipôle-dipôle (homo- et hétéronucléaires) qui sont présentes dans un échantillon statique (Figure 30a) sont moyennées par la rotation à l'angle

magique (Figure 30b). L'utilisation de ces séquences de recouplage permet donc de réintroduire sélectivement ce couplage direct à travers l'espace (Figure 30c). L'interaction dipolaire étant dépendante de la nature du spin étudié, ces expériences sont classées en deux catégories : les expériences homonucléaire et hétéronucléaire. Dans la suite de cette partie, nous présenterons les expériences de recouplage de type  $RN_n^v$  que nous avons utilisées durant cette thèse (Chapitres II et IV).

#### IV.6.1. Généralités sur les séquences de recouplage dipolaire de type $RN_n^v$

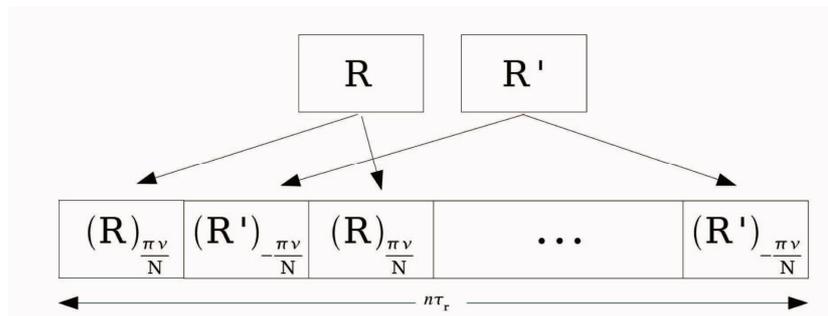


Figure 31 : Représentation schématique d'une séquence de recouplage de type  $RN_n^v$ .<sup>[4]</sup>

La forme générale de ce type de séquence est présentée en Figure 31. L'élément de base est une impulsion RF ou une combinaison d'impulsion RF (appelé en anglais « *composite pulse* ») permettant une rotation des spins nucléaire de  $180^\circ$  par rapport à l'axe z. N, v et n sont des entiers appelés nombres de symétrie et  $\tau_R$  est la période de rotation. Un nouvel élément de base noté R' qui peut être relié à R en changeant le signe de la phase est également ajouté. Ainsi, une séquence de type  $RN_n^v$  est obtenue en associant N/2 paires d'éléments notés  $R_\phi R'_{-\phi}$ , avec  $\phi$  la phase globale égale à  $\pi v/N$  radians. La séquence peut donc être simplement décrite comme suit :

$$RN_n^v = [(R)_{+\pi v/N} (R')_{-\pi v/N}]^{N/2} \quad \text{Équation 48}$$

Afin de rendre ce type d'expériences plus robustes, elles sont souvent supercyclées. Ces supercycles sont obtenus par addition d'autres bloc de type  $RN_n^v$  possédant une phase différente.

#### IV.6.2. Une séquence de type recouplage dipolaire homonucléaire : la SR26<sub>4</sub><sup>11</sup>[82]

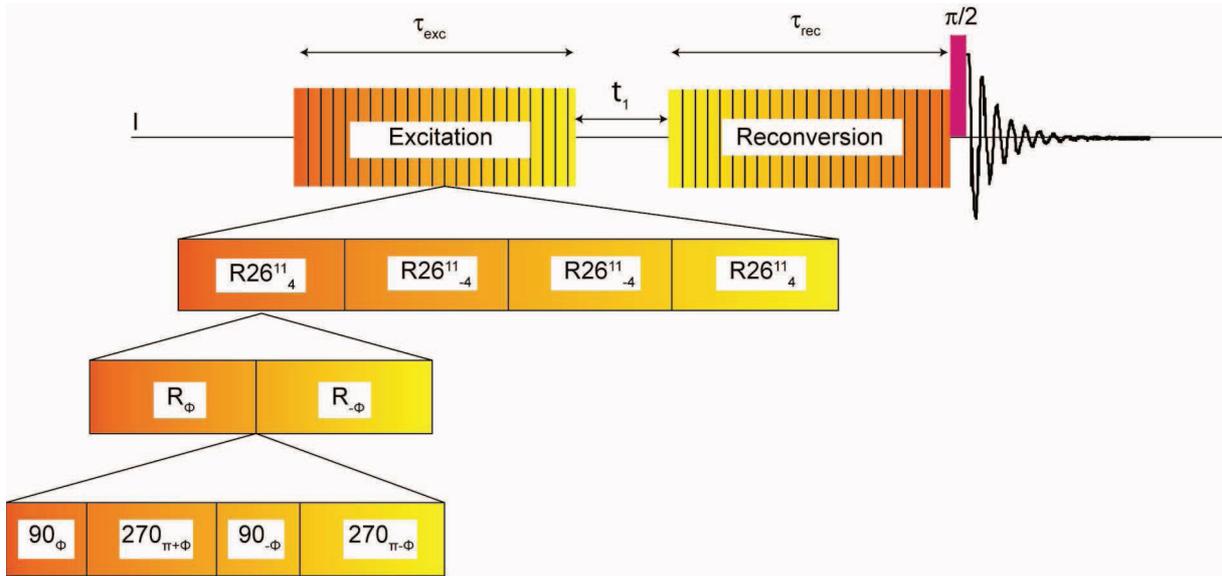


Figure 32 : Séquence d'impulsion utilisée pour l'expérience de recouplage homonucléaire SR26<sub>4</sub><sup>11</sup>. [83]

Le schéma représentant cette expérience est présenté en Figure 32. Elle a été développée afin d'augmenter la robustesse des séquences de type recouplage homonucléaire pour les noyaux avec de large anisotropie de déplacement chimique (CSA). Pour améliorer l'efficacité de ces séquences, la SR26<sub>4</sub><sup>11</sup> a été créée en combinant des séquences de recouplage basées sur des impulsions symétriques à des séquences non  $\gamma$ -encodées (la phase du signal 2Q, mais pas son amplitude, dépend du troisième angle d'Euler  $\gamma$ ) qui sont plus robustes pour de longues durées de recouplage. [84] L'élément de base  $R^0$  est un pulse composite [83, 85-86]  $(\pi/2)_0(3\pi/2)_\pi$  permettant de faire tourner le spin résonant de  $\pm\pi$ . Cet élément de base possède une phase  $\pi\nu/N = \pi*(11/26) \approx 76.15^\circ$  et est associé à un élément  $R'^0$  de phase opposée. La séquence de type  $RN_n^\nu$  est obtenue en associant  $N/2=13$  paires d'éléments  $R^0R'^0$ . D'où :

$$RN_n^\nu = [(R^0)_{76.15^\circ} (R'^0)_{76.15^\circ}]^{13} \quad \text{Équation 49}$$

Cette séquence a été super-cyclée afin d'éliminer à partir du second ordre les termes rotationnel  $(l, m, \lambda, \mu)$  générés par la séquence de base  $R26_4^{11}$ . Pour le CSA, ces termes sont tel que  $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$  et  $\mu_1 = -\mu_2$ . Le super cycle de la forme  $[R26_4^{11} R26_4^{-11}]_0$  permet de les éliminer à partir du second ordre [87]. Comme il reste des termes croisés CSA $\times$ CSA, ils sont éliminés en ajoutant un second bloc ayant une phase  $\pi$  :  $[R26_4^{11} R26_4^{-11}]_\pi$ . [83] L'ordre de ces cycles est changé dans la seconde phase de la séquence afin de réduire les interférences avec des termes

d'ordre plus élevés. La fréquence de nutation utilisée doit être égale à 6.5 fois la fréquence de rotation. Des basses vitesses de rotation sont donc préférées lors de l'utilisation de cette séquence.

Nous nous sommes également intéressés au recouplage dipolaire hétéronucléaire entre un noyau quadripolaire et un spin  $\frac{1}{2}$ .

#### IV.6.3. Recouplage dipolaire hétéronucléaire : La séquence $SR4_2^{1[88]}$

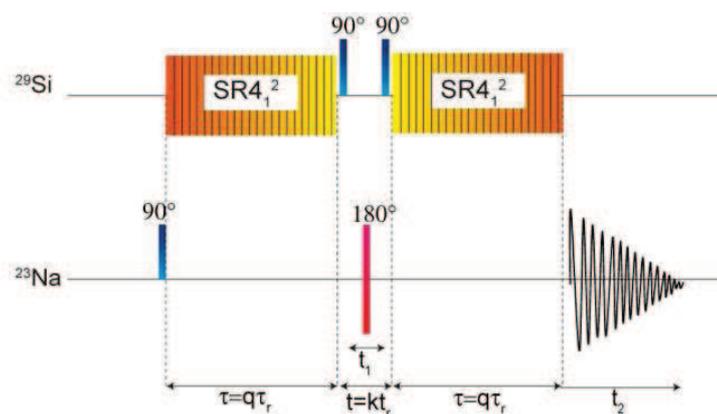


Figure 33: Séquence  $SR4_2^1$  permettant de réintroduire l'interaction dipolaire hétéronucléaire entre un spin  $\frac{1}{2}$  et un spin quadripolaire.

La séquence d'impulsion correspondante est présentée en Figure 33. Cette séquence est construite à partir de l'élément de base  $R4_1^2$  ( $R4_1^2 = 180_{90}180_{270}180_{90}180_{270}$ ) qui est synchronisée avec la période de rotation. L'élément de phase opposée  $R4_1^{-2}$  est associé à cet élément de base pour donner le bloc  $R4_1^2R4_1^{-2}$  qui sera super-cyclé pour augmenter la robustesse de la séquence. Le super-cycle utilisé est différent de celui utilisé pour une séquence de recouplage homonucléaire. En effet, dans ce cas la phase du bloc sera incrémentée par pas de  $120^\circ$  pour donner le super-cycle de type imbriqué  $SR4_1^2$ .<sup>[82, 89-90]</sup> Les super-cycles de type imbriqués permettent d'obtenir à partir d'un cyclage de phase certains chemins de cohérences.<sup>[91]</sup> Dans ce type d'expériences, le champ radiofréquence n'est proportionnel qu'à deux fois la vitesse de rotation permettant d'utiliser des vitesses de rotation plus élevées que dans le cas de la séquence  $SR26_4^{11}$ . Il est important que la séquence de recouplage soit appliquée sur le spin  $\frac{1}{2}$  afin d'être bien sélectif des cohérences  $2Q$  de la transition centrale.

Nous avons choisi cette séquence d'impulsion pour faire nos expériences car elle est très robuste et relativement simple à mettre en place.<sup>[92]</sup> Nous présenterons dans le Chapitre II les précautions à prendre lors de l'étude de spectres obtenus par recouplage de l'interaction dipolaire hétéronucléaire.

# Tableaux

Tableau 1 : Valeurs des parties isotropes et anisotropes du tenseur de blindage. <sup>[3, 17]</sup> .....	34
Tableau 2: Coefficients d'ordre zéro-, deux et quatre déterminant l'évolution quadripolaire - I $\leftrightarrow$ +I pour un spin S. <sup>[33]</sup> .....	54

# Références

1. Levitt, M.H., *Symmetry-based pulse sequences in Magic Angle Spinning solid-state NMR*. Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance. Vol. 9. 2002. 165.
2. Ernst, R.R., Bodenhausen, G., Wokaun, A., *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, ed. O.U. Press. 1994.
3. Mehring, M., *Principles of High Resolution NMR in Solids*. Springer, Berlin. 1983.
4. Montesinos, I.M., *New recoupling techniques in solid-state NMR*, in Southampton, England. 2007.
5. Rose, M.E., *Elementary Theory of Angular Momentum*, ed. W.N. York. 1957.
6. Arfken, G., *Mathematical Methods for Physicists*, 3rd. ed. Academic Press: New York 1985.
7. Spiess, H.W., *NMR Basic Principles and Progress*. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds.; Springer Verlag, Berlin, . Vol. 15. 1978.
8. Schmidt-Rohr, K., Spiess, H.W., *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, . Academic Press: London 1994.
9. Mehring, M., (1983).
10. Narita, K., Umeda, J.-I., Kusumoto, H., *J. Chem. Phys.* **44**, 2719 (1966).
11. Freude, D., Haase, J., *NMR Basic Principles and Progress*. P. Diehl, E. Fluck, H. Guenther, R. Kosfeld, J. Seelig, Eds.; Springer Verlag, Berlin. Vol. 29. 1993.
12. Dye, J.L., Ellaboudy, A.S., Kim, J. **11**, 217-322 (1991).
13. Baugher, J.F., Taylor, P.C., Oja, T., Bray, P.J., *J. Chem. Phys.* **50**, 4914-& (1969).
14. Power, W.P., Wasylishen, R.E., Mooibroek, S., Pettitt, B.A., Danchura, W., *J. Phys. Chem.* **94**, 591-598 (1990).
15. Harris, R.K., Becker, E.D., De Menezes, S.M.C., Granger, P., Hoffman, R.E., Zilm, K.W., *Pure Appl. Chem.* **80**, 59-84 (2008).
16. Abragam, A., *The principles of nuclear magnetism*. Clarendon Press, Oxford. 1961.
17. Fayon, F., *Caractérisation du rôle structural du plomb dans les matrices vitreuses: Approche par RMN haute résolution solide mono- et bidimensionnelle* in Orléans, France. 1998.
18. Haeberlen, U., *High resolution NMR in solids: Selective averaging*. Adv. Magn. Reson. Suppl. 1, Academic Press, New York (1976).
19. Massiot, D., Montouillout, V., Magnenet, C., Bessada, C., Coutures, J.P., Forster, H., Steuernagel, S., Mueller, D., *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II C.* **1**, 157-162 (1998).
20. Lowe, I.J., *Phys. Rev. Lett.* **2**, 285-287 (1959).
21. Andrew, E.R., Bradbury, A., Eades, R.G., *Nature.* **183**, 1802-1803 (1959).
22. Andrew, E.R. *International Reviews in Physical Chemistry*. Vol. 1. 1981. 195
23. Maricq, M.M., Waugh, J.S., *J. Chem. Phys.* **70**, 3300-3316 (1979).
24. Oldfield, E., Kirkpatrick, R.J., *Science.* **227**, 1537-1544 (1985).
25. Frye, J.S., Maciel, G.E., *J. Magn. Reson.* **48**, 125-131 (1982).
26. Taylor, R.E., *Concepts Magn. Reson. Part A.* **22A**, 37-49 (2004).
27. Samoson, A., Lippmaa, E., *Phys. Rev. B.* **28**, 6567-6570 (1983).
28. Fenzke, D., Freude, D., Frohlich, T., Haase, J., *Chem. Phys. Lett.* **111**, 171-175 (1984).
29. Lippmaa, E., Samoson, A., Magi, M., *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1730-1735 (1986).
30. Man, P.P., Klinowski, J., Trokiner, A., Zanni, H., Papon, P., *Chem. Phys. Lett.* **151**, 143-150 (1988).
31. Taulelle, F., *NATO-ASI Summer School, Maratea, Italy*, (1988).
32. Massiot, D., Bessada, C., Coutures, J.P., Taulelle, F., *J. Magn. Reson. A.* **90**, 231-242 (1990).
33. Frydman, L., Harwood, J.S., *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5367-5368 (1995).
34. Samoson, A., Lippmaa, E., Pines, A., *Mol. Phys.* **65**, 1013-1018 (1988).
35. Llor, A., Virlet, J., *Chem. Phys. Lett.* **152**, 248-253 (1988).

36. Chmelka, B.F., Mueller, K.T., Pines, A., Stebbins, J., Wu, Y., Zwanziger, J.W., *Nature*. **339**, 42-43 (1989).
37. Mueller, K.T., Sun, B.Q., Chingas, G.C., Zwanziger, J.W., Terao, T., Pines, A., *J. Magn. Reson.* **86**, 470-487 (1990).
38. Larsen, F.H.,Nielsen, N.C., *J. Phys. Chem. A* **103** 10825 (1999).
39. Madhu, P.K., Goldbourt, A., Frydman, L., Vega, S., *J. Chem. Phys. A*. **112** 2377 (2000).
40. Goldbourt, A., Madhu, P.K., Vega, S., *Chem. Phys. Lett.* . **320**, 448 (2000).
41. Zhao, P., Neuhoff, P.S., Stebbins, J.F., *Chem. Phys. Lett.* . **344**, 325 (2001).
42. Morais, C.M., Lopes, M., Fernandez , C., Rocha, J., *Magn. Reson. Chem.* . **41**, 679 (2003).
43. Gu , J.,Power, W.P., *Solid State Nucl. Magn. Reson.* . **27**, 192 (2005).
44. Kentgens, A.P.M.,Verhagen, R., *Chem. Phys. Lett.* . **300**, 435 (1999).
45. Schafer, H., Iuga, D., Verhagen, R., Kentgens, A.P.M., *J. Chem. Phys.* **114**, 3073 (2001).
46. Iuga, D., Schafer, H., Verhagen, R., Kentgens, A.P.M., *J. Magn. Reson.* . **147**, 192 (2000).
47. Wu, G., Rovnyak, D., Griffin, R.G., *J. Am. Chem. Soc.* . **118**, 9326 (1996).
48. Madhu, P.K.,Levitt, M.H., *J. Magn. Reson.* . **155**, 150 (2002).
49. Kwak, H.T., Prasad, S., Yao, Z., Grandinetti, P.J., Sachleben, J.R., Emsley, L., *J. Magn. Reson.* . **150**, 71 (2001).
50. Kwak, H.-T., Prasad, S., Clark, T., Grandinetti, P.J., *J. Magn. Reson.* . **160**, 107 (2003).
51. Gan, Z., *J. Am. Chem. Soc.* . **122**, 3242 (2000).
52. Gan, Z.,Kwak, H.-T., *J. Magn. Reson.* . **168**, 346 (2004).
53. Amoureux, J.P., Delevoye, L., Steuernagel, S., Gan, Z., Ganapathy, S., Montagne, L., *J. Magn. Reson.* . **172**, 268 (2005).
54. Ivchenko, N., Hughes, C.E., Levitt, M.H., *J. Magn. Reson.* . **160**, 52 (2003).
55. Vosegaard, T., Florian, P., Massiot, D., Grandinetti, P.J., *J. Magn. Reson.* . **143**, 217 (2000).
56. Massiot, D., Touzo, B., Trumeau, D., Coutures, J.P., Virlet, J., Florian, P., Grandinetti, P.J., *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **6**, 73 (1996).
57. Brown, S.P.,Wimperis, S., *J. Magn. Reson.* . **124**, 279 (1997).
58. Amoureux, J.P., Fernandez, C., Steuernagel, S., *J. Magn. Reson. A*. **123**, 116 (1996).
59. Massiot, D., Touzo, B., Trumeau, D., Coutures, J.P., Virlet, J., Florian, P., Grandinetti, P.J., *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **6** 73 (1996).
60. Touzo, B., *Contribution à l'étude du système binaire CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par Résonance Magnétique Nucléaire de l'aluminium-27 : aspects haute résolution solide et haute température liquide*, (1995).
61. Samoson, A., *Chem. Phys. Lett.* **119**, 29-32 (1985).
62. Montouillout, V., Massiot, D., Douy, A., Coutures, J.P., *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3299-3304 (1999).
63. Kentgens, A.P.M., *Geoderma*. **80**, 271-306 (1997).
64. Neuville, D.R., Cormier, L., Massiot, D., *Geochim. Cosmochim. Acta*. **68**, 5071-5079 (2004).
65. Neuville, D.R., Cormier, L., Massiot, D., *Chem. Geol.* **229**, 173-185 (2006).
66. Neuville, D.R., Cormier, L., Montouillout, V., Massiot, D., *J. Non-Cryst. Solids*. **353**, 180-184 (2007).
67. Allwardt, J.R., Stebbins, J.F., Schmidt, B.C., Frost, D.J., Withers, A.C., Hirschmann, M.M., *Am. Miner.* **90**, 1218-1222 (2005).
68. Hahn, E.L. **80**, 580-594 (1950).
69. Florian, P., Fayon, F., Massiot, D., *J. Phys. Chem. C*. **113**, 2562-2572 (2009).
70. Bodenhausen, G., Kogler, H., Ernst, R.R., *J. Magn. Reson.* **58**, 370-388 (1984).
71. Lesage, A., Bardet, M., Emsley, L., *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10987-10993 (1999).
72. Fayon, F., Le Saout, G., Emsley, L., Massiot, D., *Chem. Commun.*, 1702-1703 (2002).
73. Hedin, N., Graf, R., Christiansen, S.C., Gervais, C., Hayward, R.C., Eckert, J., Chmelka, B.F., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9425-9432 (2004).
74. Nakai, T.,McDowell, C.A., *J. Magn. Reson. Ser. A*. **104**, 146-153 (1993).

75. Cadars, S., Lesage, A., Trierweiler, M., Heux, L., Emsley, L., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 92-103 (2007).
76. Gunne, J., Beck, J., Hoffbauer, W., Krieger-Beck, P., *Chem.-Eur. J.* **11**, 4429-4440 (2005).
77. Cadars, S., Sein, J., Duma, L., Lesage, A., Pham, T.N., Baltisberger, J.H., Brown, S.P., Emsley, L., *J. Magn. Reson.* **188**, 24-34 (2007).
78. Vega, A.J., *J. Magn. Reson.* **96**, 50-68 (1992).
79. Ashbrook, S.E., Wimperis, S., *J. Chem. Phys.* **120**, 2719-2731 (2004).
80. Ashbrook, S.E., Wimperis, S., *J. Chem. Phys.* **131**, (2009).
81. Kentgens, A.P.M., *J. Magn. Reson.* **95**, 619-625 (1991).
82. Kristiansen, P.E., Carravetta, M., Lai, W.C., Levitt, M.H., *Chem. Phys. Lett.* **390**, 1-7 (2004).
83. Carravetta, M., *Symmetry-Based Double Quantum Recoupling in Solid State NMR*, in *Stockholm University, Sweden*. 2002.
84. Pileio, G., Concistre, M., McLean, N., Gansmuller, A., Brown, R.C.D., Levitt, M.H., *J. Magn. Reson.* **186**, 65-74 (2007).
85. Levitt, M.H., Freeman, R., *J. Magn. Reson.* **33**, 473-476 (1979).
86. Levitt, M.H., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **18**, 61-122 (1986).
87. Brinkmann, A., Schmedt auf der Günne, J., Levitt, M.H., *J. Magn. Reson.* **156**, 79-96 (2002).
88. Brinkmann, A., Kentgens, A.P.M., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14758-14759 (2006).
89. Brinkmann, A., Eden, M., *J. Chem. Phys.* **120**, 11726-11745 (2004).
90. Brinkmann, A., Eden, M., Levitt, M.H., *J. Chem. Phys.* **112**, 8539-8554 (2000).
91. Levitt, M.H., *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. 2001. 618-622.
92. Hu, B., Trebosc, J., Amoureux, J.P., *J. Magn. Reson.* **192**, 112-122 (2008).



## Partie II:

# **Techniques de caractérisation complémentaires**



# Table des matières



I. Introduction.....	75
II. Diffraction des Rayon X (DRX).....	75
III. Microscopie électronique.....	77
IV. Analyse thermique .....	78
V. Conclusion .....	79

## Introduction

En complément de la RMN, nous avons utilisé plusieurs techniques analytiques propres à la caractérisation des matériaux : la diffraction des rayons X (RX), la microscopie électronique et la calorimétrie différentielle à balayage. Ce chapitre sera une présentation succincte de ces techniques et des informations qui peuvent en être tirées.

## Diffraction des Rayon X (DRX)

Un cristal est constitué de matière diffusante répartie périodiquement dans l'espace. En raison de cette périodicité, l'application d'une onde telle que les rayons X, mène à une diffusion intense dans des directions particulières. Cette forme de diffusion est appelée la diffraction.

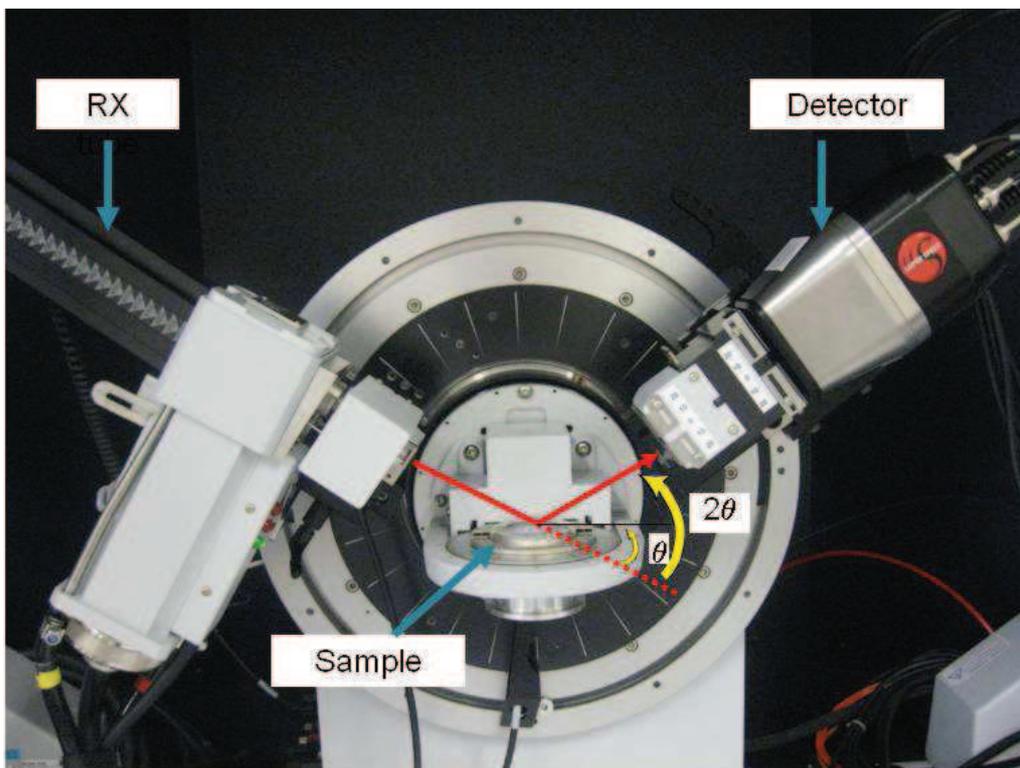


Figure 34 : Diffractomètre de type Bragg-Bentano.

Le laboratoire est équipé d'un diffractomètre "Bruker D8 Advance" muni d'un tube à rayons X fonctionnant avec une anticathode de cuivre ( $\lambda_{K_{\alpha}} = 1.54178 \text{ \AA}$ ). L'échantillon est

placé sur un support plan. La mesure est effectuée en utilisant un montage de type Bragg-Brentano présenté en Figure 34. Le rayonnement issu du tube à rayons X est diffracté par l'échantillon puis capté par le détecteur. Le détecteur tourne autour de l'échantillon à une vitesse angulaire double. De cette manière, l'angle de diffraction ( $2\theta$ ) est constamment égal au double de l'angle de réflexion ( $\theta$ ). Chaque fois que les conditions de Bragg sont réunies, le faisceau primaire est réfléchi par l'échantillon sur le détecteur. L'intensité du rayonnement réfléchi est mesurée à l'aide d'un détecteur raccordé à l'électronique de mesure en fonction de l'angle ( $2\theta$ ).

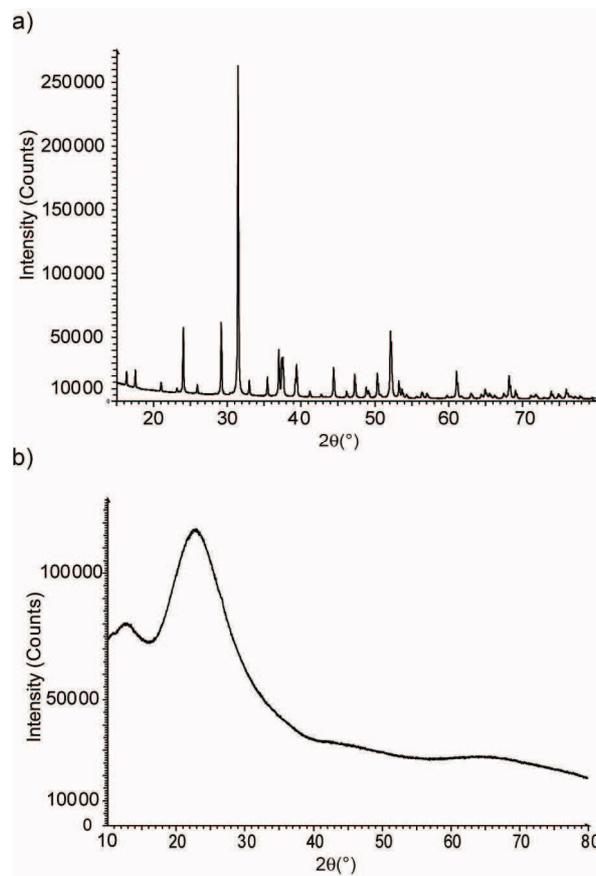


Figure 35 : Diffractogrammes obtenus pour a) un cristal et b) un verre de composition  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$ .

Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou encore *diffractogramme*. Deux diffractogrammes obtenus pour des aluminosilicates de calcium de composition  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$  sont présentés en Figure 35. Le premier d'entre eux (Figure 35a), a été acquis pour un échantillon cristallin et est donc constitué de pics de diffraction caractéristiques. Le second diffractogramme a été obtenu pour un verre (Figure 35b). Du à son absence d'organisation, un fond continu caractéristique de la diffusion est observé.

## Microscopie électronique

Deux types de microscopie électronique ont été utilisés durant cette thèse : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET). Ces deux techniques sont basées sur la diffraction des électrons par la matière.

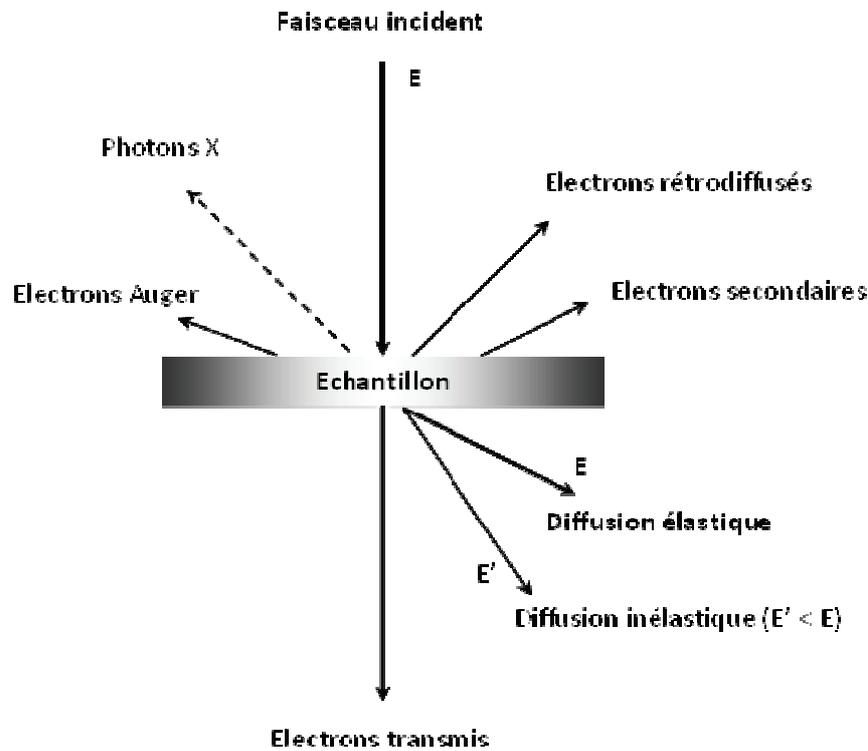


Figure 36 : Représentation de l'interaction électron matière dans le cas de la MET.

En Figure 36, sont schématisées les différentes interactions que peuvent faire les électrons avec la matière. Ainsi, l'application d'un faisceau d'électron permet d'obtenir des électrons rétrodiffusés -Back Scattered Electron(BSE)-, des rayons X, des électrons secondaires -Scattered Electron (SE)-, des électrons d'Auger et enfin des électrons transmis (si l'échantillon est suffisamment fin). Chacun de ces rayonnements, apportent une information différente sur la matière dont est constitué l'échantillon.

Pour le MEB, ce seront les électrons rétrodiffusés et les rayons X qui aideront à l'analyse de nos échantillons. En effet, les électrons rétrodiffusés donneront un contraste chimique car ils sont sensibles au numéro atomique des éléments à l'origine de la rétrodiffusion. Ainsi, les atomes les plus lourds renverront plus d'électrons que ceux qui sont

plus légers. Ceci est traduit sur l'image MEB par des zones plus brillantes pour les éléments lourds. Les photons X émis permettent de quantifier la composition des échantillons. Ceux-ci sont analysés à l'aide un spectromètre à dispersion en énergie -en anglais : *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS)-.

Pour le MET, ce sont les électrons transmis et les rayons X qui sont la source d'information. Ce sont les électrons transmis qui permettront cette fois-ci d'observer le contraste chimique. Contrairement au MEB, les éléments lourds seront représentés par des zones sombres et les éléments légers par des zones brillantes. Les rayons X auront exactement la même fonction qu'au MEB.

## Analyse thermique

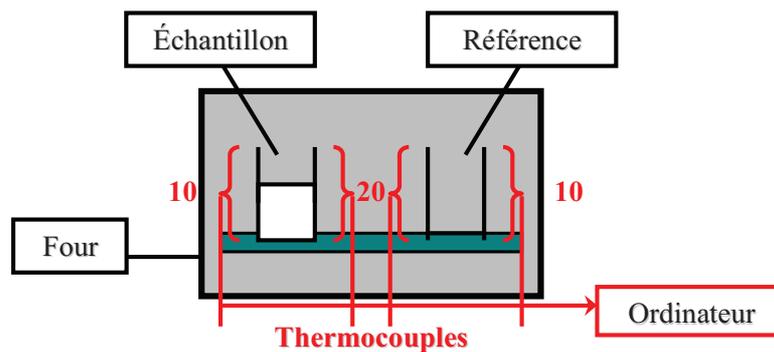


Figure 37 : Représentation schématique de l'enceinte d'un appareil DSC

L'analyse thermique a été menée avec un appareillage de calorimétrie différentielle à balayage -anglais : *Differential Scanning Calorimetry* (DSC)-. Elle mesure la différence de flux de chaleur en fonction du temps ou de la température entre l'échantillon à étudier et une référence. La DSC permet une mesure directe et quantitative des énergies mises en jeu lors des transformations. Une mesure des effets thermiques est possible par l'intermédiaire de thermocouples placés autour du creuset de référence (alumine) et de l'échantillon, eux-mêmes disposés dans une enceinte thermostatée. Une représentation schématique de cette enceinte est portée en Figure 37.

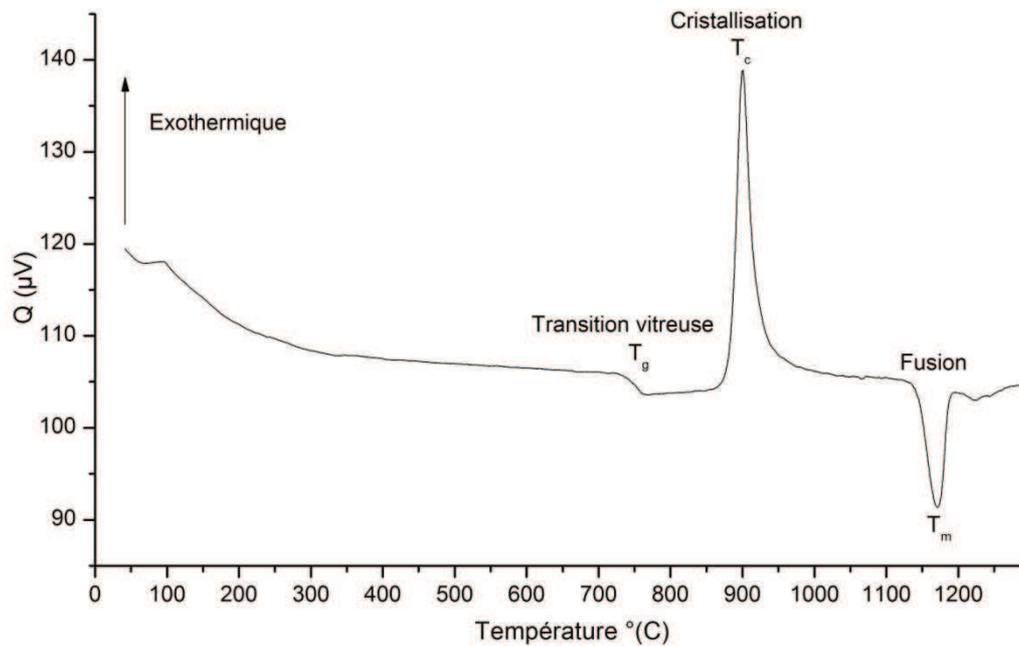


Figure 38 : Thermogramme représentant la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de cristallisation ( $T_c$ ) et la température de fusion ( $T_m$ ).  $Q$  est le flux thermique.

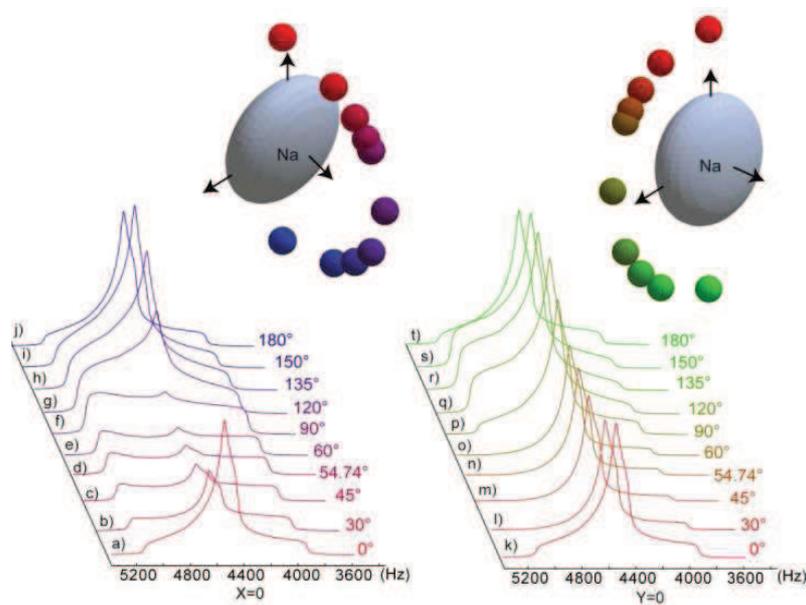
Le signal enregistré lors de cette expérience est appelé un *thermogramme*. Un exemple est présenté en Figure 38. Sur celui-ci, nous voyons trois transitions thermiques qui sont la transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de cristallisation ( $T_c$ ) et la température de fusion ( $T_m$  de l'anglais melt). Si le pic observé va vers le haut la réaction est dite exothermique (cas de la cristallisation) et s'il va vers le bas elle est endothermique (cas de la fusion).

## Conclusion

Chacune de ces techniques nous permet d'obtenir une information différente et complémentaire sur la structure de nos matériaux. C'est donc leur utilisation combinée qui nous a permis durant cette thèse d'étudier le plus efficacement nos verres séparés en phase.

## Chapitre II:

# Influence du recouplage dipolaire hétéronucléaire sur le spectre du noyau quadripolaire du sodium-23



Collaborateurs: Sylvain Cadars, Franck Fayon, Emmanuel Véron, Dominique Massiot et Michael Deschamps.

## Table des matières



I. Introduction.....	83
II. Partie expérimentale.....	84
II.1. Préparation du cristal .....	84
II.2. Caractérisation de l'échantillon par RX .....	84
III. Structure des cristaux et paramètres RMN: Approche classique et théorique.....	86
III.1. Paramètres d'acquisition des spectres .....	86
III.2. RMN MAS du silicium-29 .....	87
III.2.1.Nomenclature.....	87
III.2.2.Spectre MAS du silicium-29 de notre échantillon.....	89
III.3. RMN MAS du sodium-23 .....	91
IV. Expérience de corrélation $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$ utilisant le recouplage dipolaire .....	97
IV.1. Effet de la vitesse de rotation sur le spectre .....	97
IV.2. Spectre de corrélation hétéronucléaire $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$ utilisant un recouplage dipolaire ..	98

IV.3. Le logiciel SPINEVOLUTION et son interface.....	99
IV.4. Simulations des spectres obtenus après un recouplage hétéronucléaire $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$ en utilisant la séquence $\text{SR4}_1^2$ .....	102
IV.4.1. Variations de l'orientation du vecteur dipolaire et du tenseur quadripolaire pour le cristal $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .....	102
IV.4.1.1. Le système à deux spins .....	102
IV.4.1.2. Simulations d'échantillons enrichis en $^{29}\text{Si}$ .....	106
IV.4.1.3. Etude des cristaux avec leurs paramètres réels .....	107
<b>V. Conclusion .....</b>	<b>111</b>

## I. Introduction

L'objectif principal de cette étude était l'application d'une séquence de corrélation hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  utilisant le recouplage dipolaire de type  $\text{SR4}^2_1$  sur des silicates de sodium cristallisés. Cette expérience de référence permettrait, par la suite, d'étudier les systèmes plus complexes que sont nos verres de silicate de sodium séparés en phase (Chapitre IV). Elle ne devait donc au départ représenter qu'une partie du chapitre suivant. Cependant, l'analyse de ce spectre de corrélation ne s'étant pas révélée aussi évidente qu'attendu, nous avons finalement consacré tout ce chapitre à sa présentation.

Les nouvelles techniques de corrélation hétéronucléaire entre un noyau quadripolaire et un spin  $\frac{1}{2}$  sont de plus en plus développées en RMN du solide.<sup>[1-19]</sup> Comme nous l'avons vu en Chapitre I, ce type de corrélation peut être obtenu en RMN MAS par le biais du recouplage de l'interaction dipolaire. Afin d'effectuer un recouplage dipolaire hétéronucléaire efficace, nous avons choisi d'utiliser la séquence de type  $\text{SR4}^2_1$  qui est l'une des plus efficaces.<sup>[1-2]</sup> Les composés cristallins de référence que nous avons choisis d'étudier sont les silicates de sodium de composition  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  car leur structure cristallographique est bien connue.<sup>[20-27]</sup> De plus, de nombreuses expériences RMN ayant déjà été effectuées sur ces composés, leurs paramètres RMN du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{23}\text{Na}$  sont disponibles dans la littérature.<sup>[28-32]</sup> Des calculs théoriques des paramètres RMN ont également été effectués sur ces composés afin de confirmer les observations expérimentales.<sup>[33-34]</sup> Ainsi, ces cristaux sont de parfaits échantillons de référence.

Nous avons donc appliqué sur ces cristaux la séquence de corrélation hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  utilisant le schéma de recouplage  $\text{SR4}^2_1$ . Cependant, d'importantes distorsions spectrales ont été observées sur le spectre du  $^{23}\text{Na}$  du cristal  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . C'est donc la compréhension de ce phénomène qui fera l'objet de ce chapitre. Nous présenterons dans une première partie la synthèse de nos cristaux ainsi que leur caractérisation par RX. La deuxième partie portera sur une étude RMN classique corrélée à des calculs théoriques. La troisième partie présentera l'expérience de corrélation hétéronucléaire ainsi que tous les calculs qui ont été effectués afin d'interpréter les spectres obtenus.

## II. Partie expérimentale

### II.1. Préparation du cristal

Pour obtenir ce cristal, il faut d'abord synthétiser un verre de composition  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ . Nous avons vu dans l'Introduction Générale qu'une des façons les plus simples d'obtenir un verre était par la méthode de refroidissement rapide. C'est donc celle-ci que nous avons utilisée pour ce verre, mais aussi pour tous ceux synthétisés au cours de cette thèse. La synthèse de ce verre se fait à partir d'un mélange de poudres de carbonate de sodium,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , (99.0 %, Sigma Aldrich, France) et de silice,  $\text{SiO}_2$ , enrichie à 96.74% en isotope  $^{29}\text{Si}$  (Cortec, France). Cet enrichissement est nécessaire pour l'obtention de nos expériences, car l'abondance naturelle du  $^{29}\text{Si}$  est de 4% (isotope détectable par RMN). Ce mélange de poudre est placé dans un creuset en platine rhodié, puis fondu à  $900^\circ\text{C}$  pendant une heure. Ce temps écoulé, le fond du creuset est refroidi rapidement en le trempant dans de l'eau froide. Le verre est rebroyé et re-fondu à  $900^\circ\text{C}$  pour assurer une homogénéité macroscopique. Finalement, ce matériau amorphe (vérification par DRX) est laissé à recuire à  $700^\circ\text{C}$  pendant 10h et refroidi à la température ambiante à une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , pour permettre la cristallisation des différents phases de silicate de sodium.

### II.2. Caractérisation de l'échantillon par RX

La diffraction des rayons X est une technique de routine efficace pour l'analyse des composés cristallins et l'identification rapide de leur structure (Chapitre I Partie II). Nous avons donc commencé notre analyse en utilisant cette méthode.

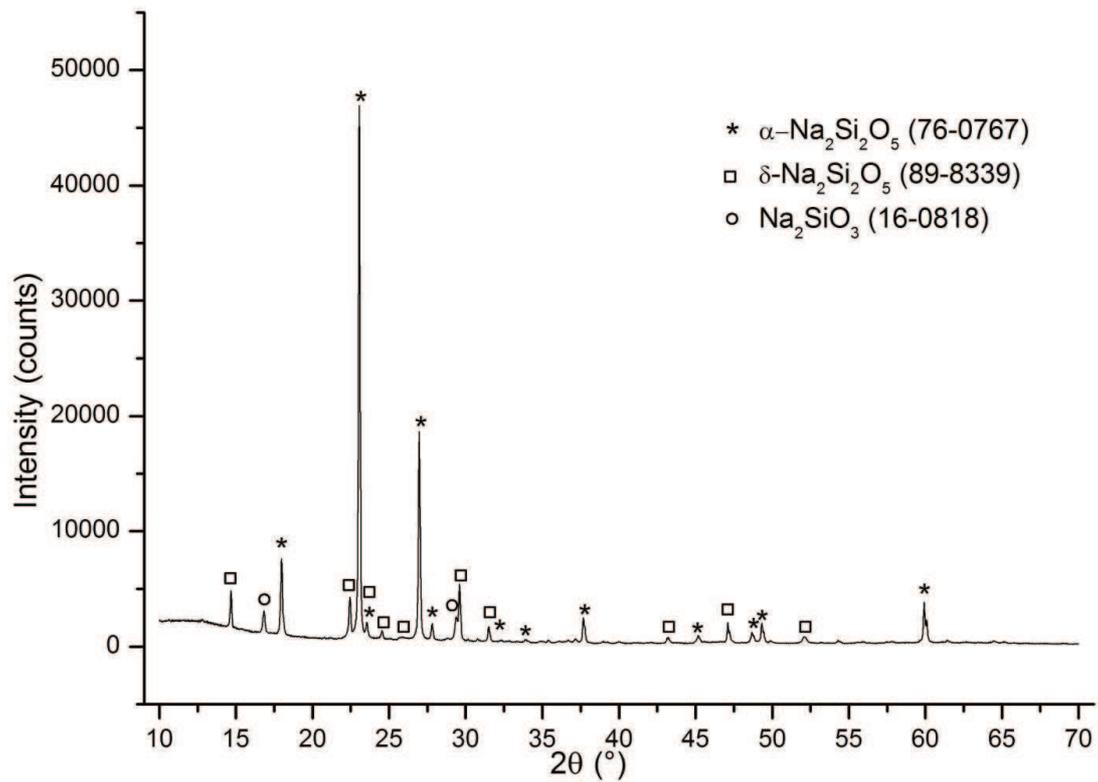


Figure 39: Diffractogramme de notre échantillon montrant la présence de trois phases cristallines :  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

En Figure 39 est présenté le diffractogramme obtenu pour notre échantillon. Trois cristaux ont été identifiés :  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Les cristaux  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  sont polymorphes. La présence de ces deux cristaux peut être expliquée grâce à la sensibilité thermique qui a été observée lors de leur synthèse.<sup>[30]</sup> Le cristal  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  provient sûrement d'une perte de silice due aux petites quantités d'échantillon synthétisées.

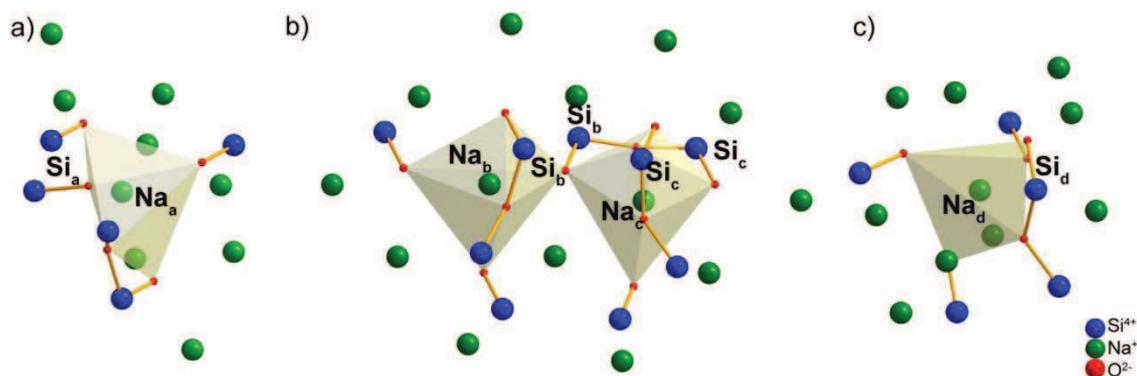


Figure 40: Sphères de coordination des sodiums dans les cristaux a)  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , b)  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et c)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

En Figure 40 est présentée la sphère de coordination autour du sodium pour chacun de ces cristaux. Comme le spectre RMN contient tous les sites présents dans les différentes phases cristallines, les différents atomes ont été distingués par une lettre en indice. Le premier cristal,  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $Pcnc$  (60). Il possède un site pour le silicium  $\text{Si}_a$  (Ici,  $\text{Si}_a$  correspond au site cristallographique  $\text{Si}_1$ ) et un site pour le sodium  $\text{Na}_a$  (qui désigne le site cristallographique  $\text{Na}_1$ ) (Figure 40a). [5, 6, 9, 12] Son polymorphe,  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $P121/n1$  (14), possède deux sites silicium  $\text{Si}_b$  et  $\text{Si}_c$  (correspondant aux sites cristallographiques  $\text{Si}_1$  et  $\text{Si}_2$  de cette structure) et deux sites sodium  $\text{Na}_b$  et  $\text{Na}_c$  (sites cristallographiques  $\text{Na}_1$  et  $\text{Na}_2$ ) (Figure 40b). [23] Le troisième cristal,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , cristallise dans le groupe d'espace  $Cmc21$  (36) qui est orthorhombique. Il possède un site silicium  $\text{Si}_d$  (site cristallographique  $\text{Si}_1$ ) et un site sodium  $\text{Na}_d$  (site cristallographique  $\text{Na}_1$ ) (Figure 40c). [22]

L'identification faite de chacune de ces phases facilite l'analyse RMN que nous allons présenter dans la partie suivante.

### III. Structure des cristaux et paramètres RMN: Approche classique et théorique

#### III.1. Paramètres d'acquisition des spectres

La majorité des expériences RMN ont été acquises sur un spectromètre Bruker ayant un champ statique de 17.6 T (750 MHz pour  $^1\text{H}$ ) et avec une sonde Bruker 4 mm triple résonance H-X-Y. Dans ces conditions, les fréquences de Larmor du  $^{23}\text{Na}$  et du  $^{29}\text{Si}$  valent 198.376 et 148.994 MHz respectivement. Les expériences ont été réalisées à température

ambiante à la fréquence MAS de 9 kHz. Les déplacements chimiques du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{23}\text{Na}$  ont été respectivement référencés à zéro par rapport au TMS et à une solution molaire aqueuse de NaCl. Les spectres MAS ont été acquis en utilisant des impulsions avec un champ  $B_1$  de 11 kHz (impulsion  $\pi/12$  solide de 1.79  $\mu\text{s}$ ) pour le  $^{23}\text{Na}$  et de 10 kHz (impulsion  $\pi/2$  de 25  $\mu\text{s}$ ) pour le  $^{29}\text{Si}$ . Une expérience MAS du  $^{29}\text{Si}$  a également été obtenue sur un spectromètre Bruker ayant un champ statique à 7 T et avec une sonde Bruker 4 mm double résonance H-X. Dans ces conditions, la fréquence de Larmor était de 59.591 MHz. Nous avons travaillé avec un champ  $B_1$  de 50 kHz (impulsion  $\pi/2$  de 5  $\mu\text{s}$ ).

Les séquences de recouplage  $\text{SR4}_1^2$  utilisées dans l'expérience HMQC dipolaire, ont été appliquées avec des fréquences de nutation  $\omega_1 = 2\omega_r = 18$  kHz (impulsion  $\pi/2$  de 13.7  $\mu\text{s}$ ) sur le canal  $^{29}\text{Si}$ . Le transfert optimum DQ fut obtenu pour  $\tau = 3,333$  ms ce qui correspond à 30 périodes de rotor (cinq super-cycles  $\text{SR4}_1^2$ ). Le délai de recyclage a été fixé à 1s. Tous ces paramètres étant maintenant définis, nous allons introduire la nomenclature utilisée pour le  $^{29}\text{Si}$  en RMN avant de présenter nos résultats.

## III.2. RMN MAS du silicium-29

### III.2.1. Nomenclature

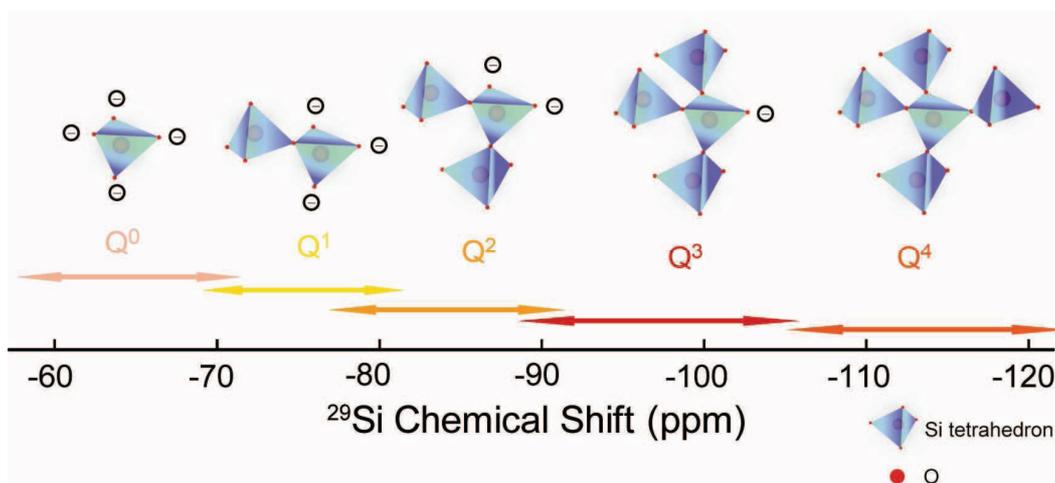


Figure 41 : Représentation de l'influence de la seconde sphère de coordination du silicium sur les déplacements chimiques isotropes en RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS pour les silicates.  $Q^n$  signifie qu'un atome de silicium ayant un environnement tétraédrique (Q) est lié à  $n$  autres atomes de silicium par un oxygène pontant.

La Figure 41 est une représentation schématisée des différentes entités pouvant être observées en RMN du  $^{29}\text{Si}$  dans des systèmes silicatés binaires. Les entités  $[\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{O}^-)_{4-n}]$  sont nommées  $Q^n$ . Q représente le tétraèdre de silicium central et  $n$  le nombre de tétraèdres de

silicium l'entourant ( $0 \leq n \leq 4$ ).<sup>[35-36]</sup> Par exemple, un tétraèdre de silicium entouré de quatre autres tétraèdres de silicium représente une espèce  $Q^4$ . Pour un verre de silice pur, seules les espèces  $Q^4$  sont présentes. L'ajout de cations dépolymérise le réseau et les espèces  $Q^3$ ,  $Q^2$ ,  $Q^1$  ou encore  $Q^0$  peuvent apparaître en fonction de la teneur en cations. L'environnement autour du tétraèdre variant, le déplacement chimique isotrope sera différent en fonction de l'espèce  $Q^n$  considérée. Ainsi, plus le réseau sera dépolymérisé et plus le déplacement chimique isotrope sera déplacé vers les hautes fréquences. Les gammes de déplacement chimique obtenues expérimentalement par Mägi et al.<sup>[35]</sup> sont reportées en Tableau 3.

Tableau 3: Gammes de déplacements chimique isotrope pour lesquelles on peut observer les différentes espèces  $Q^n$  en RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$ .<sup>[35]</sup>

Espèces $Q^n$	Gamme de déplacement chimique (ppm)
$Q^4$	-103/-114
$Q^3$	-97/-106
$Q^2$	-93/-100
$Q^1$	-88/-94
$Q^0$	-83/-87

Ainsi, les espèces  $Q^4$  possèdent une gamme de déplacements chimiques de plus basse fréquence (-103/-114ppm) que les espèces  $Q^0$  (-83/-87ppm) qui sont observées pour un réseau totalement dépolymérisé. Les gammes de déplacement chimique reportées dans ce tableau, sont à la base de l'identification d'espèces  $Q^n$  en RMN du  $^{29}\text{Si}$ .

### III.2.2. Spectre MAS du silicium-29 de notre échantillon

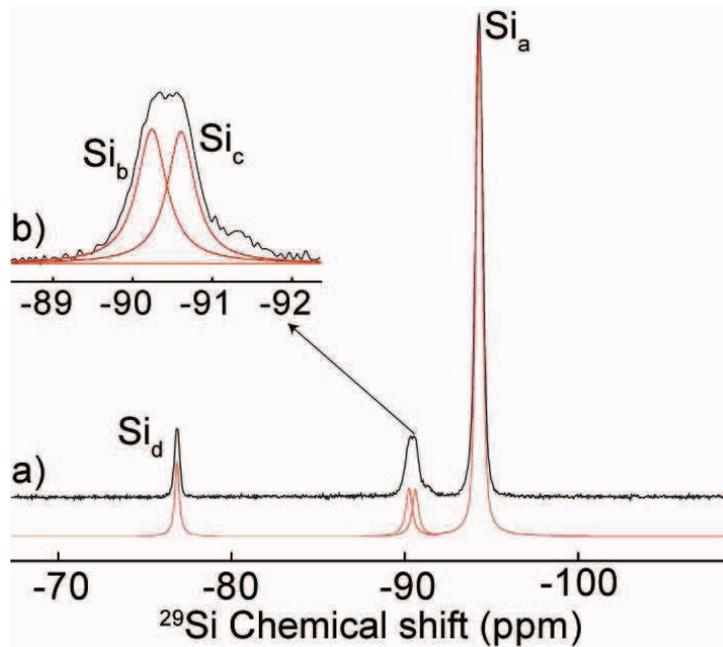


Figure 42: a) Spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  MAS de l'échantillon (trait noir) et la simulation correspondante (trait rouge).  
b) Zoom sur les deux sites Si ( $\text{Si}_c$  et  $\text{Si}_d$ ) de  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . ( $B_0 = 17.6\text{T}$ ,  $\omega_r = 9\text{ kHz}$ )

Le spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  est présenté en Figure 42. Quatre pics ont été identifiés sur celui-ci. Le pic situé à  $-94.27\text{ ppm}$  correspond à une unité  $\text{Q}^3$  et a été assigné à  $\text{Si}_a$  en se basant sur les études précédentes.<sup>[29,34]</sup> Il faut noter que pour ce pic, une faible distribution de déplacement chimique a été observée (le pic n'est pas parfaitement Lorentzien). Celle-ci peut être attribuée à du désordre résiduel dans la structure cristalline non détecté sur le diffractogramme RX (Figure 39). Les deux pics à  $-90.6$  et  $-90.2\text{ ppm}$  ont été attribués à  $\text{Si}_b$  et  $\text{Si}_c$  (à ce niveau de la rédaction, aucun de ces deux sites ne peut être attribué). Le dernier pic correspondant à une espèce  $\text{Q}^2$  avec un déplacement chimique de  $-76.8\text{ ppm}$  est attribué à  $\text{Si}_d$ . Les précédentes études sur ce cristal trouvent le même déplacement chimique.<sup>[29, 34]</sup>

Tableau 4: Déplacements chimiques expérimentaux du  $^{29}\text{Si}$  obtenus pour les trois phases cristallines:  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , dans cette thèse et dans la littérature.

Nom du cristal	Site $^{29}\text{Si}$	$\delta_{\text{iso}}(\text{ppm})$
$\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Si}_a$	-94.27 -94.2±0.2 <sup>[29]</sup>
	$\text{Si}_b$	-90.57
$\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Si}_c$	-90.21
	$\text{Si}_b$	-90.6 <sup>[31]</sup>
	$\text{Si}_c$	-90.6 <sup>[31]</sup>
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{Si}_d$	-76.84 -76.8±0.2 <sup>[29]</sup>

Si l'on revient sur le spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  du cristal  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  obtenu à 17.6 T (Figure 42b), nous avons pu identifier un pic pour chaque site silicium. Les précédentes expériences RMN effectuées à 9.4 T à une vitesse de 4 kHz avaient détecté la présence d'un seul pic ayant une largeur à mi-hauteur de 86 Hz et situé à -90.6 ppm. Les auteurs ont donc considérés que ces deux sites ne pouvaient pas être différenciés par RMN.<sup>[31] [37]</sup>

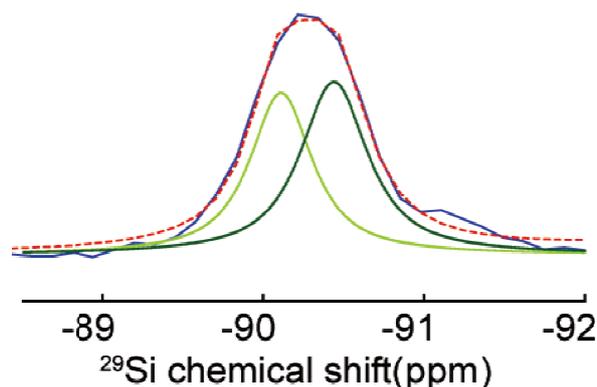


Figure 43 : Spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  du cristal  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  obtenu à 7 T et à une vitesse de rotation de 9 kHz.

En effectuant cette même expérience à un champ statique de 7 T et à une vitesse MAS de 9 kHz le spectre porté en Figure 43 est obtenu. Si l'on compare ce spectre avec celui présenté précédemment (Figure 42), il apparaît clairement que la résolution est améliorée en montant en champ. Ceci est possible grâce à une augmentation de la séparation en fréquence des deux pics (de 20 Hz à 55 Hz en passant de 9.4 T et 17.6 T) plus grande que celle de la largeur à mi-hauteur (de 30 à 70 Hz). Cette observation indique que, contrairement au cristal  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , cet élargissement est dû principalement à un effet de la relaxation et/ou à un mécanisme de décohérence de l'aimantation (en accord avec l'observation d'une raie Lorentzienne) plutôt qu'à une distribution de déplacement chimique. La RMN du silicium-29 est donc en parfait accord avec les RX.

### III.3. RMN MAS du sodium-23

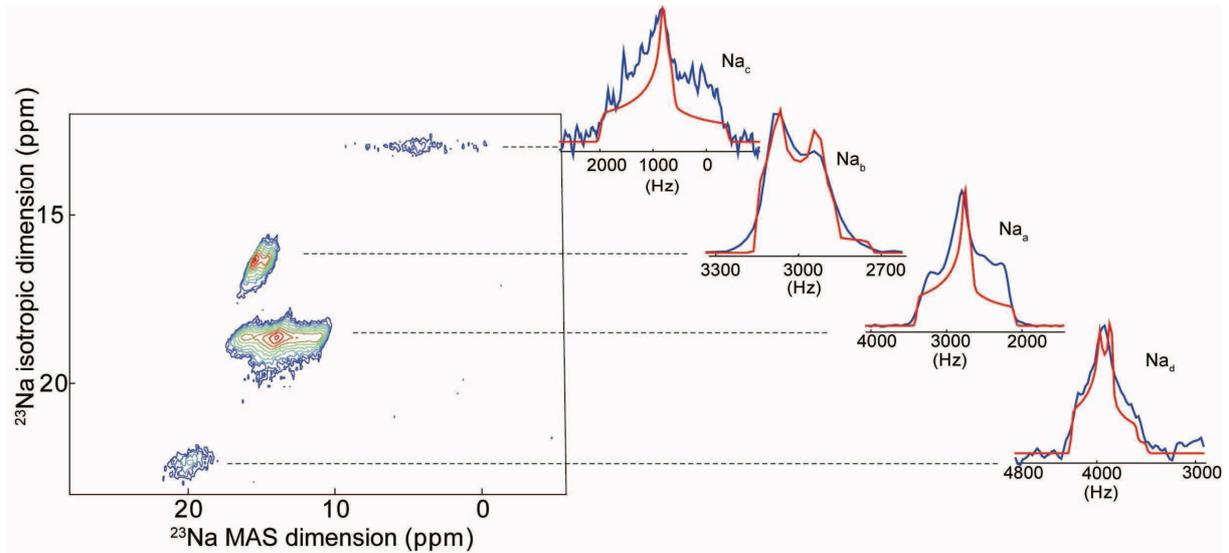


Figure 44 : Gauche : Spectre MQMAS avec filtre-z du  $^{23}\text{Na}$  pour l'échantillon multi-cristallin ayant les trois cristaux:  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{Na}_a)$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{Na}_b$  and  $\text{Na}_c)$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{Na}_d)$ . Droite: Spectres 1D correspondant à chacun des sites et leurs modèles extraits de l'expérience MQMAS. ( $B_0 = 17.6 \text{ T}$ ,  $\omega_r = 9 \text{ kHz}$ )

L'échantillon étant multi-cristallin, le spectre MAS du  $^{23}\text{Na}$  sera composé de plusieurs signaux qui se recouvrent. Afin de pouvoir identifier facilement chacun des sites  $^{23}\text{Na}$ , nous avons utilisé l'expérience de corrélation 3Q-1Q : le MQ-MAS.<sup>[31,38-39]</sup> Le spectre correspondant est montré en Figure 44. Les quatre atomes de sodium peuvent être maintenant facilement discriminés. Les paramètres RMN correspondant à chacun des sites  $^{23}\text{Na}$  ont été placés en Tableau 5. Ainsi, le site  $\text{Na}_a$  a été identifié à 17.1 ppm avec un  $C_Q$  de 1.820 MHz et un  $\eta = 1$ , le site  $\text{Na}_b$  à 10 ppm avec un  $C_Q = 2.442 \text{ MHz}$  et  $\eta = 1$ , le site  $\text{Na}_c$  à 15.9 ppm avec un  $C_Q$  de 1.100 MHz et  $\eta = 0.3$  et enfin le site  $\text{Na}_d$  à 21.6 ppm avec un  $C_Q = 1.510\text{MHz}$  et  $\eta = 0.7$ .

Tableau 5: Paramètres RMN expérimentaux du  $^{23}\text{Na}$ : le déplacement chimique isotrope ( $\delta_{\text{iso}}$ ), constant de couplage quadripolaire ( $C_Q$ ) et le paramètre d'asymétrie du gradient de champ électrique ( $\eta_Q$ ) pour les trois phases cristallines :  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Crystal name	$^{23}\text{Na}$ site	Experimental			ref
		$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$C_Q$ (MHz)	$\eta_Q$	
$\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_a$	17.1	1.82	1	
		$16.9 \pm 1.0$	$1.79 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.05$	[37]
		$17.4 \pm 0.1$	$1.82 \pm 0.05$	$1.0 \pm 0.05$	[29]
$\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_b$	10	2.44	1	
		$8.4 \pm 1$	$2.4 \pm 0.1$	$1 \pm 0.1$	[31]
	$\text{Na}_c$	15.9	1.1	0.3	
		$15.4 \pm 1.0$	$1.1 \pm 0.1$	$0.3 \pm 0.1$	[31]
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{Na}_d$	21.6	1.51	0.7	
		$22.1 \pm 0.5$	$1.40 \pm 0.1$	$0.7 \pm 0.1$	[40]
		$22.75 \pm 0.1$	$1.46 \pm 0.05$	$0.71 \pm 0.05$	[33]

Ces paramètres sont en accord avec ceux trouvés précédemment. [29, 31, 33-34, 37] Une petite distribution de déplacements chimiques peut être observée dans la dimension isotrope (dimension indirecte) de chaque espèce due sans doute à un petit désordre résiduel à l'échelle atomique dans l'échantillon cristallin. Ceci n'est cependant pas visible sur le spectre DRX (Figure 39).

Afin de corroborer nos résultats expérimentaux, nous avons également réalisé des calculs théoriques de paramètres RMN. La partie suivante présente ces résultats.

Confirmation de l'analyse expérimentale à partir de calculs théoriques.

Une confirmation des attributions expérimentales peut être faite en comparant les paramètres RMN obtenus expérimentalement avec ceux obtenus théoriquement par le calcul. Si une corrélation linéaire entre ces deux paramètres est obtenue, on peut en déduire que le calcul reproduit bien l'expérience. Ces paramètres RMN théoriques ont été obtenus en utilisant le code CASTEP<sup>[41-42]</sup>. Nous ne rentrerons pas ici dans les détails du code CASTEP car celui-ci ayant été utilisé comme un outil, seuls les résultats obtenus seront présentés. Le lecteur pourra consulter les références [41-42] pour plus de détails sur cette méthode de calcul de paramètres RMN. Les calculs ont donc été effectués sur quatre cristaux :  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . A notre connaissance, excepté les paramètres RMN du cristal  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , ceux de tous ces cristaux ont été calculés auparavant et donnés dans la littérature. [29,

<sup>33-34, 37]</sup> La différenciation entre les deux sites <sup>29</sup>Si n’ayant pas encore été faite, il nous a paru intéressant de vérifier si nos résultats étaient en accord avec les paramètres calculés.

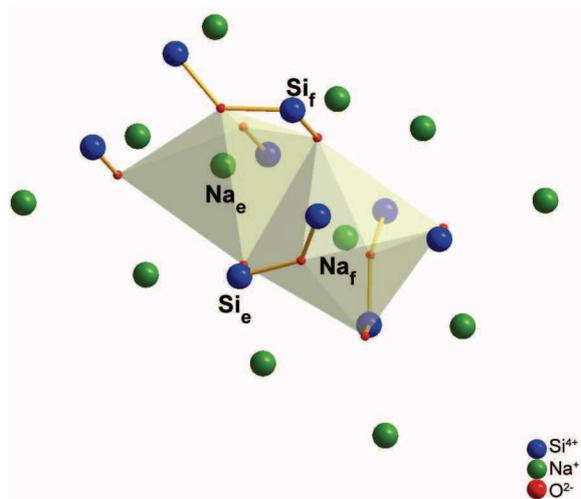


Figure 45 : Sphère de coordination du cristal  $\beta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Le cristal  $\beta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> n’est pas présent dans notre échantillon, cependant, ces paramètres RMN expérimentaux et calculés étant publiés, <sup>[24, 33-34]</sup> ceux-ci nous permettrons de renforcer la précision de nos calculs. Celui-ci cristallise dans une maille monoclinique et appartient au groupe d’espace P121/a1 (14). <sup>[24]</sup> Il possède deux sites silicium de type Q<sup>3</sup> nommés ci-après Si<sub>e</sub> et Si<sub>f</sub> (représentant les sites cristallographiques Si<sub>1</sub> et Si<sub>2</sub>). Deux sites sodium ont également été identifiés et seront définis comme étant Na<sub>e</sub> et Na<sub>f</sub> (représentant les sites cristallographiques Na<sub>1</sub> et Na<sub>2</sub>). La première sphère de coordination de ce cristal est présentée en Figure 45 et tous les paramètres RMN ont été placés dans le Tableau 4. <sup>[33-34]</sup>

Tableau 6: Paramètres RMN théoriques et expérimentaux pour le cristal  $\beta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> extraits des publications ayant les références <sup>[29, 33-34]</sup>.

Noyau		Calculs			Expérimental		
		$\delta_{iso}$ (ppm)	$C_Q$ (MHz)	$\eta_Q$	$\delta_{iso}$ (ppm)	$C_q$ (MHz)	$\eta_Q$
<sup>23</sup> Na	Na <sub>e</sub>	14.96 <sup>[34]</sup>	2.28 <sup>[34]</sup>	0.86v	15.6±1.5 <sup>[29]</sup>	2.29±0.1 <sup>[29]</sup>	0.85±0.05 <sup>[29]</sup>
	Na <sub>f</sub>	7.58 <sup>[34]</sup>	2.25	0.56 <sup>[34]</sup>	9.4 <sup>[29]</sup>	2.20±0.1 <sup>[29]</sup>	0.55±0.05 <sup>[29]</sup>
<sup>29</sup> Si	Si <sub>e</sub>	-85.85 <sup>[34]</sup>			-86.3±0.2 <sup>[29]</sup>		
	Si <sub>f</sub>	-87.64 <sup>[34]</sup>			-88.2±0.2 <sup>[29]</sup>		

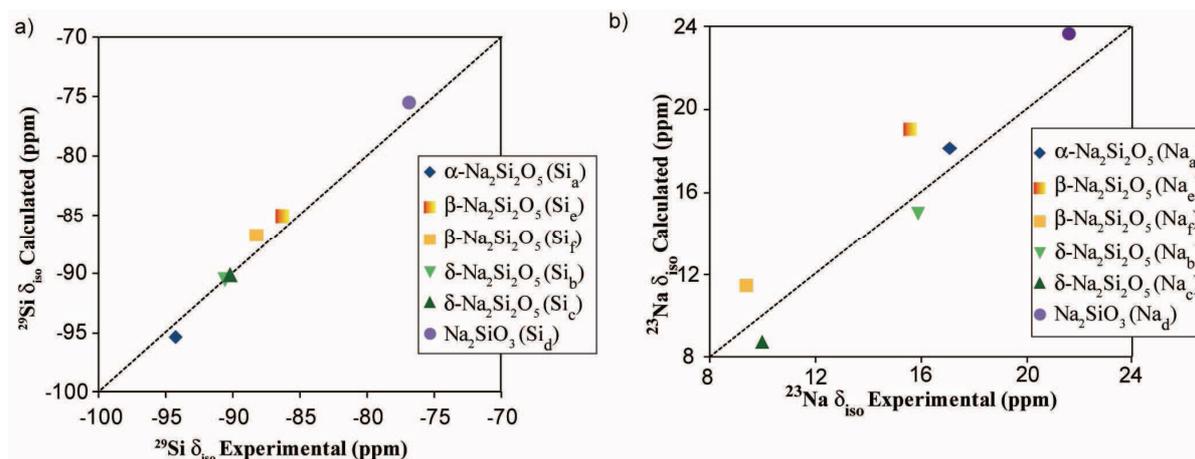


Figure 46: Graphiques représentant les corrélations entre déplacements chimiques isotopes théoriques et expérimentaux pour a) le  $^{29}\text{Si}$  et b) le  $^{23}\text{Na}$  dans les cristaux :  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

En Figure 46 sont présentées les corrélations entre les valeurs expérimentales et calculées pour les déplacements chimiques isotopes du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{23}\text{Na}$ . Les valeurs correspondantes ont été reportées dans le Tableau 5. Une bonne corrélation est observée entre les paramètres expérimentaux et calculés pour le déplacement chimique du  $^{29}\text{Si}$  malgré une erreur systématique due à la méthode de référence. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Charpentier et al. avec l'utilisation du code PARATEC (Tableau 4 et Tableau 5).<sup>[34]</sup> Concernant le cristal  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , les calculs attribuent le déplacement chimique à -90.6 ppm au site  $\text{Si}_b$  et celui à -90.1 ppm à  $\text{Si}_c$ . Expérimentalement, nous avons trouvé des valeurs relativement proches (Tableau 4). Les points ainsi obtenus suivent la variation linéaire déjà observée pour les déplacements chimiques du  $^{29}\text{Si}$  correspondant aux autres cristaux. Ainsi, en se basant sur ces calculs, nous avons attribué le pic à -90.57 ppm au site  $\text{Si}_b$  et celui à -90.21 ppm au site  $\text{Si}_c$ . Concernant les  $\delta_{\text{iso}}$  du  $^{23}\text{Na}$ , ils suivent également une corrélation linéaire si l'on tient aussi compte des incertitudes sur la mesure. Il y a donc une bonne relation entre le calcul et l'expérience.

Tableau 7: Paramètres RMN du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{23}\text{Na}$  calculés lors de cette étude et d'études précédentes pour les trois cristaux présents dans notre échantillon :  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  plus  $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

$^{29}\text{Si}$			$^{23}\text{Na}$			
Nom du cristal	Site	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Site	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$C_q$ (MHz)	$\eta_Q$
$\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Si}_a$	-95.4	$\text{Na}_a$	18.1	1.965	0.49
		-94.88 <sup>[34]</sup>		17.34 <sup>[34]</sup>	1.78 <sup>[34]</sup>	0.95 <sup>[34]</sup>
$\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Si}_b$	-90.6	$\text{Na}_b$	8.8	2.725	0.77
	$\text{Si}_c$	-90.1	$\text{Na}_c$	15.0	1.062	0.46
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{Si}_d$	-75.5	$\text{Na}_d$	23.7	1.409	0.79
		-75.05 <sup>[20]</sup>		24.12 <sup>[34]</sup>	1.35 <sup>[34]</sup>	0.82 <sup>[34]</sup>
$\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Si}_e$	-85.7	$\text{Na}_e$	19.0	2.454	0.55
	$\text{Si}_f$	-86.7	$\text{Na}_f$	11.4	1.921	0.79

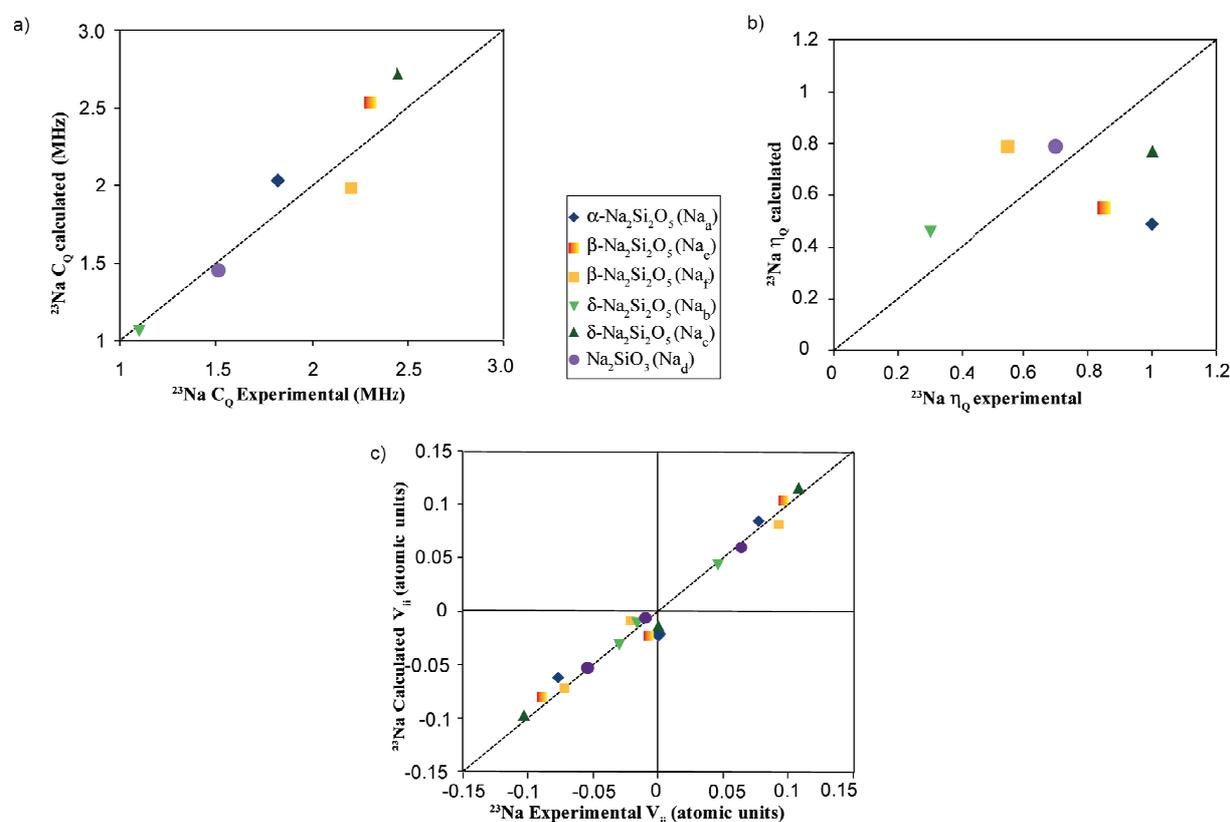


Figure 47: Graphiques représentant les corrélations entre les paramètres quadripolaires expérimentaux et calculés du  $^{23}\text{Na}$  avec a) la constante de couplage quadripolaire, b) le paramètre d'asymétrie et c) des principales composante du gradient de champ électrique ( $V_{zz}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{xx}$ ) pour les quatre cristaux  $\alpha\text{-}^{23}\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\beta\text{-}^{23}\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $^{23}\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\delta\text{-}^{23}\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

En Figure 47 sont présentés les trois graphiques montrant les corrélations obtenues entre les paramètres quadripolaires expérimentaux et calculés pour le  $^{23}\text{Na}$ . Si l'on tient

compte des constantes de couplage quadripolaire (Figure 47a), le calcul rend relativement bien compte de l'expérience. Par contre, concernant le paramètre d'asymétrie, une faible corrélation a été observée (Figure 47b). Celle-ci est due aux fortes incertitudes sur la mesure principalement liées à la définition de ce paramètre. Cet effet avait également été observé par Charpentier et al.<sup>[34]</sup> et Koller et al.<sup>[33]</sup>. Nous avons donc choisi de représenter les paramètres quadripolaire en utilisant les principales composantes du gradient de champ électrique ( $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$ ) (Figure 47c). Celles-ci sont définies dans le code CASTEP à partir de leur valeur absolue de la façon suivante :

$$|V_{zz}| = \frac{hC_Q}{eQ}$$

$$|V_{yy}| = (1 + \eta_Q)|V_{zz}|$$

$$|V_{xx}| = (1 - \eta_Q)|V_{zz}|$$

avec la condition  $V_{zz} \geq V_{yy} \geq V_{xx}$ . Le calcul des composantes principales du gradient de champ électrique est fait à partir de  $C_Q$  et  $\eta_Q$  en fixant la valeur du moment quadripolaire du  $^{23}\text{Na}$ ,  $Q$ , à 104 mb<sup>[43]</sup>. En utilisant ces paramètres, une parfaite corrélation est maintenant observée entre l'expérience et le calcul montrant que la faible corrélation précédemment observée pour  $\eta_Q$  est principalement due à l'incertitude liée à la définition des deux paramètres quadripolaire du  $^{23}\text{Na}$ .

## IV. Expérience de corrélation $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$ utilisant le recouplage dipolaire

### IV.1. Effet de la vitesse de rotation sur le spectre

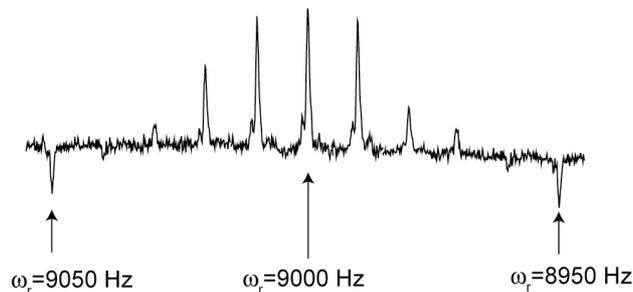


Figure 48: Variation de l'intensité du signal d'une expérience hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  optimisée utilisant le recouplage dipolaire de type  $\text{SR}4_1^2$  par rapport à la vitesse de rotation.

La séquence de recouplage utilisée pour réintroduire le couplage dipolaire hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  est la  $\text{SR}4_1^2$  [11] (Chapitre I, Figure 29). Ces séquences de recouplage dipolaire étant synchronisées avec la vitesse de rotation, une attention doit être portée à la régulation de cette dernière. En Figure 48, est présentée la variation du signal obtenu pour une expérience 1D de corrélation hétéronucléaire utilisant un recouplage dipolaire en fonction de la vitesse de rotation. [44-46] Nous constatons que dès  $\pm 20$  Hz, une importante diminution du signal est observée et que celui-ci est nul à  $\pm 40$  Hz. Ce type d'effets sur le spectre avait déjà été observé pour la séquence REAPDOR par Guillon et al. mais pour des variations des vitesses de rotation encore plus faibles. [44-45] Une bonne régulation de la vitesse de rotation est donc essentielle à l'obtention d'un recouplage dipolaire efficace.

## IV.2. Spectre de corrélation hétéronucléaire $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$ utilisant un recouplage dipolaire

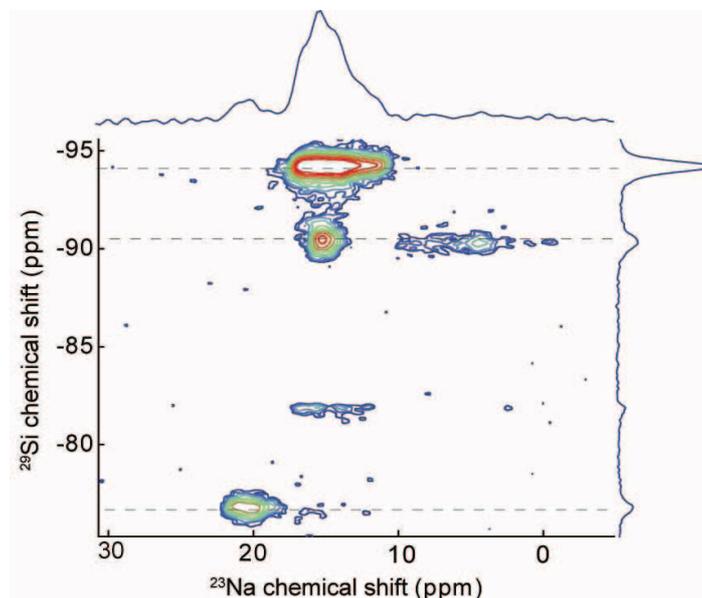


Figure 49: Spectre de notre échantillon obtenu après une expérience HMQC utilisant un recouplage hétéronucléaire de type  $\text{SR4}_1^2$ . Les trois sous spectres correspondent aux cristaux  $\alpha$ -  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\delta$ -  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . ( $B_0=17.6$  T,  $\omega_r = 9$  kHz).

Le spectre obtenu pour notre échantillon est présenté en Figure 49. Quatre pics y sont clairement visibles correspondant aux sites Si et Na appartenant à chacun des cristaux présents dans l'échantillon. En dimension directe, le spectre du  $^{23}\text{Na}$  est présenté et en dimension indirecte, c'est celui du  $^{29}\text{Si}$ . Nous avons simulé ce spectre en utilisant le logiciel dmfit<sup>[47]</sup> et plusieurs observations peuvent être faites. Pour la phase  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , les paramètres RMN des deux sites sont similaires à ceux trouvés par simulation des spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  et  $^{23}\text{Na}$  (Tableau 4, Tableau 5). Nous pouvons constater sur ce spectre que le signal du site  $\text{Na}_c$  est plus intense que celui de  $\text{Na}_b$ . Si l'on tient compte du fait que ce spectre de corrélation est obtenu par le biais de l'interaction dipolaire, il devrait être, en principe, possible de corrélérer l'intensité des pics aux distances atomiques correspondantes. En effet, l'atome  $\text{Si}_c$  étant plus proche des atomes  $\text{Na}_b$  et  $\text{Na}_c$  (distance de 3.1 Å et 3.15 Å respectivement) que ne l'est  $\text{Si}_b$  (3.61 Å et 3.02 Å respectivement), son interaction dipolaire avec ces atomes devraient être plus forte. C'est exactement ce qui est observé, car le signal moins intense du site  $\text{Na}_b$  signifie que celui-ci présente un pic de corrélation moins intense

avec un des deux sites Si, qui est en l'occurrence Si<sub>b</sub>. Ainsi, nous pouvons attribuer sans ambiguïté le déplacement chimique <sup>29</sup>Si du site Si<sub>c</sub> comme étant celui à -90.21 ppm et pour Si<sub>b</sub> celui à -90.61 ppm. Ceci est parfaitement en accord avec les calculs CASTEP effectués précédemment.

Plusieurs observations peuvent être faites à partir de l'analyse des deux autres cristaux. Tout d'abord, la simulation du spectre HMQC 2D du cristal Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> donne des paramètres RMN du <sup>23</sup>Na et du <sup>29</sup>Si qui sont relativement similaires à ceux extraits de l'analyse précédente.

Par contre, dans le cas du cristal α-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la forme de raie du pic de corrélation dans la dimension <sup>23</sup>Na présente d'importantes distorsions spectrales. Deux effets peuvent être à l'origine de ces distorsions. Le premier est lié à la présence de plusieurs polymorphes du cristal α-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> car sa synthèse est dépendante de la température et plusieurs polymorphes ont été identifiés : α<sub>I</sub>, α<sub>II</sub> et α<sub>III</sub>.<sup>[20, 30]</sup> Comme la structure cristalline d'une seule des phases est connue, il se pourrait que l'on soit en présence de plusieurs polymorphes. Cependant, la présence de ces polymorphes aurait pu être détectée sur les spectres 1D du <sup>29</sup>Si et/ou du MQ-MAS du <sup>23</sup>Na, et ce n'est pas le cas. Cette hypothèse peut donc être écartée. La seconde hypothèse, qui est la plus plausible, résulterait de l'orientation relative entre le tenseur quadripolaire du <sup>23</sup>Na et le vecteur dipolaire <sup>23</sup>Na-<sup>29</sup>Si à l'origine du transfert d'aimantation. Cela a déjà été montré auparavant.<sup>[48]</sup> Cet effet était traduit par une variation de la forme de raie du spin ½ en fonction de l'orientation du tenseur quadripolaire.<sup>[49]</sup> Afin de pouvoir observer l'effet de l'orientation du tenseur quadripolaire nous avons utilisé le logiciel de simulation SPINEVOLUTION.<sup>[50]</sup>

### IV.3. Le logiciel SPINEVOLUTION et son interface

Nous allons présenter de manière succincte dans cette partie l'interface du logiciel SPINEVOLUTION. Un exemple de programme est présenté en Figure 50. Cette interface relativement simple à prendre en main est divisée en quatre principales parties. Nous en avons utilisé trois que nous allons présenter ci-après :

➤ La première partie (*The system*) permet de renseigner toutes les informations sur le(s) noyau(x) que nous allons utiliser. Par exemple, nous pouvons voir que deux canaux correspondant aux noyaux <sup>23</sup>Na (X) et <sup>29</sup>Si (Y) vont être utilisés (partie *channels*) et que la

simulation sera effectuée sur six noyaux (partie *nuclei*). Dans le cas de systèmes multi-spins, l'utilisation d'un fichier *.cor* est nécessaire afin de décrire les différentes positions des atomes utilisés. Dans notre cas, nous avons utilisé les positions d'un ensemble d'atomes voisins obtenues à partir de la structure CASTEP optimisée. Les distances Na-Si extraites des fiches cristallographiques correspondantes à chaque cristal, ainsi que les positions et les distances optimisées par CASTEP ont été reportées en Annexe 1.

➤ La deuxième partie (*pulse sequence*) permet d'entrer la séquence d'impulsion utilisée. Il s'agit ici de la séquence de corrélation hétéronucléaire utilisant le recouplage dipolaire hétéronucléaire de type  $SR4_1^2$ . Le canal 1 correspond au  $^{29}\text{Si}$  et le canal 2 au  $^{23}\text{Na}$ , une forte similitude est ici remarquée avec une interface utilisée en routine avec les spectromètres RMN. Pour cette séquence d'impulsion huit colonnes sont utilisées. La première colonne correspond à la première séquence de recouplage  $SR4_1^2$  qui est donné dans le fichier *R421\_14286.pp* (Annexe 2). Il est constitué des durées des impulsions ( $\mu\text{s}$ ), de la puissance (kHz), de la phase de l'impulsion (en degrés) et de l'offset (en ppm). Il est important que la totalité de cette séquence soit synchronisée avec la vitesse de rotation (ce qui fait un traon d'impulsion de 420  $\mu\text{s}$  dans notre cas) et qu'un nombre entier de cycles soit utilisé. C'est pour cette raison que nous avons choisi de travailler à 14,286 kHz (un tour de rotor correspond à  $\sim 70 \mu\text{s}$ ) plutôt qu'à 9 kHz (un tour de rotor correspond à  $\sim 11,1 \mu\text{s}$ ). Après cette séquence d'impulsion, deux impulsions de  $90^\circ$  (100 kHz) et une de  $180^\circ$  (5 kHz) sont appliquées sur les canaux 2 et 1, respectivement. Les deux impulsions de  $90^\circ$  sont cyclés en phase pour sélectionner l'excitation et la reconversion de cohérences un-quantum sur le  $^{29}\text{Si}$ . La colonne 5 représente le deuxième bloc de la séquence  $SR4_1^2$ . En colonne 6 est porté la période d'échantillonnage (ou « dwell time » -DW- en anglais, avec  $DW=1/2$  largeur spectrale), celle-ci doit être synchronisée avec la vitesse de rotation. En avant-dernière colonne est portée la longueur du FID, et en dernière colonne, la phase du receveur (RCV).

```

*****
**          Solid HMQC 23Na - 29Si          **
***** The System *****
spectrometer(MHz)  750
spinning_freq(kHz) 14.286
channels          X(200 3/2) Y(130 1/2)
nuclei            X Y Y Y Y Y
atomic_coords     HMQC_5Si.cor
cs_isotropic      0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 ppm
csa_parameters    *
j_coupling        *
quadrupole        1 1820 1.0 0 0 0
dip_switchboard   *
csa_switchboard   *
exchange_nuclei   *
bond_len_nuclei   *
bond_ang_nuclei   *
tors_ang_nuclei   *
groups_nuclei     *
***** Pulse Sequence *****
CHN 1
timing(usec)       (420)      (2.5)  (50)  (2.5)  (420)  (35) 4096
power(kHz)         0          0      5      0      0      0
phase(deg)         0          0      0      0      0      0
freq_offs(kHz)     0          0      0      0      0      0
CHN 2
timing(usec) (R421_14286.pp) (2.5)  (50)  (2.5)  (R421_14286.pp) (35)
power(kHz)      *          100    0      100    *          0
phase(deg)       *          0      0      0      *          0
freq_offs(kHz)   *          0      0      0      *          0
phase_cycling_cos *          1313  *      1133  *          * 1331 (RCV)
phase_cycling_sin *          2424  *      1133  *          * 1331 (RCV)
***** Variables *****
***** Options *****
rho0             I1x
observables      I1m
EulerAngles      asgind100o
n_gamma          200
line_broaden(Hz) 30
zerofill         *
FFT_dimensions   1
options          -re -nHMQC_0_0_5Si -ws -t0 -split8
*****

```

Figure 50 : La séquence de recouplage dipolaire hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  écrite avec le logiciel SPINEVOLUTION. Exemple donné dans le cas d'un système à six spins un  $^{23}\text{Na}$  et cinq  $^{29}\text{Si}$ .

➤ La troisième partie (*Options*) représente les options permettant de définir les états de départ et les états détectés dans la matrice densité (*rho0*, *observables*), l'ensemble d'angles d'Euler (*EulerAngles*, *n\_gamma*), ou encore quel partie du spectre doit être sauvée (réelle ou complexe : -re) et dans quel fichier l'enregistrer (-nHMQC\_0\_0\_5Si). De nombreuses options peuvent être choisies et sont données dans la publication de référence [50].

## IV.4. Simulations des spectres obtenus après un recouplage hétéronucléaire $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$ en utilisant la séquence $\text{SR4}_1^2$

Afin de comprendre ces distorsions spectrales sur le spectre  $^{23}\text{Na}$  du cristal  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  obtenu après le recouplage dipolaire  $\text{SR4}_1^2$ , nous avons effectué plusieurs séries de simulations. Tout d'abord, nous avons effectué ces simulations pour le cristal  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  en variant l'orientation du vecteur dipolaire et en fixant le tenseur quadripolaire. Un système à deux spins (similaire avec un échantillon non-enrichi en  $^{29}\text{Si}$ ) a d'abord été simulé avec une variation de l'orientation du vecteur dipolaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$ . Puis, comme les échantillons sont enrichis en  $^{29}\text{Si}$ , nous avons également fait le même type de simulations pour un système à six spins (un  $^{23}\text{Na}$  entouré des cinq  $^{29}\text{Si}$  les plus proches en utilisant les coordonnées de la structure optimisées par CASTEP) en faisant cette fois-ci varier l'orientation du tenseur quadripolaire. Enfin, nous avons voulu vérifier s'il n'y avait pas également un effet du recouplage dipolaire hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  sur les spectres  $^{23}\text{Na}$  des autres cristaux.

### IV.4.1. Variations de l'orientation du vecteur dipolaire et du tenseur quadripolaire pour le cristal $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

#### IV.4.1.1. Le système à deux spins

Nous avons effectué cette première série de simulations afin de voir s'il y avait un effet de l'orientation du vecteur dipolaire sur la forme de raie quadripolaire. Pour cette première série de simulations, le référentiel PAS est aligné avec le référentiel moléculaire donc le tenseur quadripolaire  $^{23}\text{Na}$  a une orientation donnée par les angles d'Euler (0, 0, 0). C'est l'orientation du vecteur internucléaire ( $\mathbf{r}_{\text{Na-Si}}$ ) qui est variée. Ce vecteur, est représentatif de l'interaction dipolaire entre le  $^{23}\text{Na}$  et le  $^{29}\text{Si}$  et est donnée par les coordonnées sphériques ( $\theta, \varphi$ )

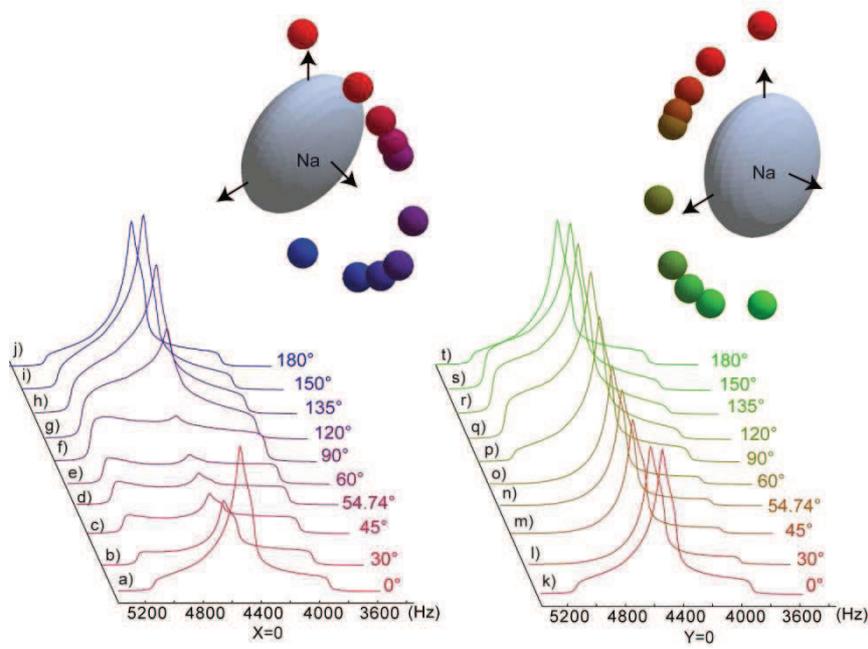


Figure 51: Spectres D-HMQC théoriques du  $^{23}\text{Na}$  simulés avec SPINEVOLUTION. Ceux-ci ont été obtenus après une expérience de corrélation hétéronucléaire utilisant une séquence de réintroduction de l'interaction dipolaire hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  de type  $\text{SR4}_1^2$ . Cette simulation a été faite dans le cas d'un système à deux spins.  $X=0$  correspond à  $\theta = 90^\circ$  et  $0 \leq \varphi \leq 180^\circ$  et  $Y=0$  correspond à  $\theta=0$  et  $0 \leq \varphi \leq 180^\circ$ .

En Figure 51 sont présentées les simulations effectuées pour ce système à deux spins.  $X=0$  correspond à  $\theta = \pi/2$  et  $0 \leq \varphi \leq \pi$ ,  $Y=0$  correspond à  $\theta=0$  et  $0 \leq \varphi \leq \pi$ , et  $Z=0$  correspond à  $0 \leq \theta \leq \pi$  et  $\varphi = \pi/2$ . Les valeurs utilisées ont été reportées en (Annexe 2 partie A2.2.). Dans le cas du cristal  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , le paramètre d'asymétrie est  $\eta = 1$ . Les deux ensembles de spectres  $X = 0$  et  $Z = 0$  sont donc les mêmes. En effet, celui ci peut être décrit par rapport aux principales composantes du gradient de champ électrique comme étant  $\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}$  avec

$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}$  et  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ . Ainsi, pour obtenir  $\eta = 1$ , ces composantes ont les valeurs  $V_{xx} = -V_{zz}$  and  $V_{yy} = 0$ . L'orientation du vecteur internucléaire  $r_{\text{Na-Si}}$  étant le même dans les plans XY et YZ, des spectres similaires sont attendus.

Cette série de simulations confirme qu'il y a bien un effet de l'orientation du vecteur internucléaire sur le spectre du  $^{23}\text{Na}$  obtenu après une expérience de recouplage dipolaire hétéronucléaire de type  $\text{SR4}_1^2$ . Nous avons voulu expliquer plus précisément ces distorsions spectrales en fonction de l'orientation des cristallites en fonction de leurs angles d'Euler  $\alpha_Q$  et  $\beta_Q$ . Pour cela, nous avons tenté de décrire la forme de raie quadripolaire en fonction de ses

quatre discontinuités identifiées à quatre fréquences théoriques différentes. <sup>[51]</sup> Le spectre théorique dans le cas  $\eta = 1$  est présenté en Figure 52.

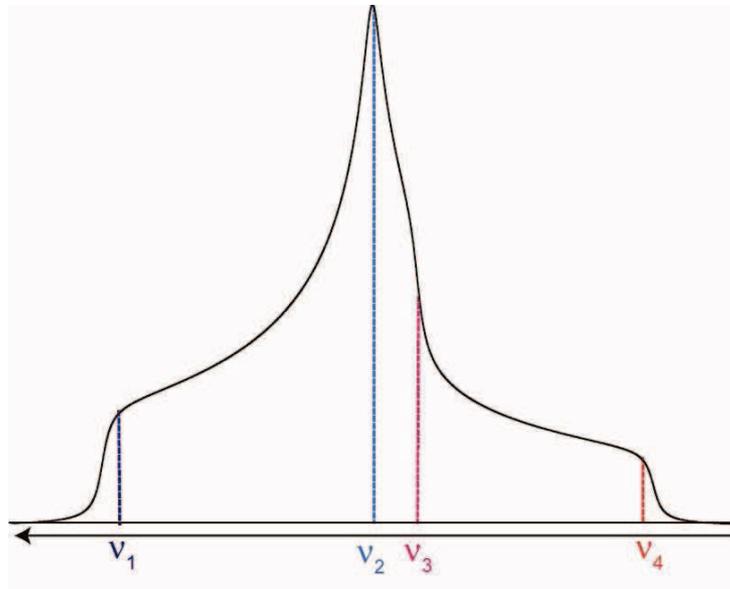


Figure 52: Représentation des quatre fréquences utilisées pour décrire la forme de raie théorique du  $^{23}\text{Na}$  dans le cas d'un paramètre d'asymétrie  $\eta=1$ .

Ainsi, ces quatre discontinuités sont définies par les deux flancs ( $\nu_1$  et  $\nu_4$ ), un épaulement ( $\nu_3$ ) et un pic ( $\nu_2$ ). Nous pouvons faire une analyse globale de ces spectres en se basant sur ces discontinuités. Dans les deux cas,  $X = 0$  et  $Y = 0$ , les principales variations spectrales sont observées pour les angles  $\varphi$  compris entre  $30^\circ$  et  $120^\circ$ . Pour les spectres de la série  $X = 0$ , ce sont les fréquences  $\nu_2$  et  $\nu_3$  qui sont le plus affectées. Pour ceux de l'autre série, c'est le signal correspondant à la fréquence  $\nu_1$  qui est carrément moyenné à zéro. Comme nous l'avons précisé ci-dessus, nous voulions savoir quelles orientations de cristallites étaient à l'origine de ces variations spectrales. Samoson et al. <sup>[51-53]</sup> ont montré que ces quatre fréquences pouvaient être directement liées à l'orientation des cristallites dans le rotor par le biais des angles d'Euler  $\alpha^Q, \beta^Q$  selon l'équation suivante <sup>[51-52]</sup> :

$$\nu_{1/2,-1/2} = -\frac{\nu_Q^2}{12\nu_L} \left[ I(I+1) - \frac{3}{4} \left[ \left( 1 + \frac{1}{3} \eta_Q^2 \right) - 3f(\alpha^Q, \beta^Q) \right] \right] \quad \text{Équation 50}$$

avec  $\nu_Q$  la fréquence quadripolaire et  $\nu_L$  la fréquence de Larmor,  $f(\alpha^Q, \beta^Q)$  est la fonction dépendante des angles et à la forme suivante <sup>[51-52]</sup> :

$$f_{v_i}(\alpha^Q, \beta^Q) = \sin\beta^Q \left(1 - \frac{7}{8}\sin^2\beta^Q\right) - \frac{1}{6}\eta_Q \sin^2\beta^Q \left(3 - \frac{7}{2}\sin^2\beta^Q\right) \cos^2\alpha^Q + \frac{1}{18}\eta_Q^2 \left[1 + \sin^2\beta^Q \left(1 - \frac{7}{4}\cos^2 2\alpha^Q\right)\right]$$

Équation 51

Ainsi, pour chacune des quatre fréquences théoriques, une fonction  $f_{v_i}(\alpha^Q, \beta^Q)$  pourra être obtenue ainsi qu'une série d'angles d'Euler  $(\alpha^Q, \beta^Q)$ . Les égalités correspondantes à ces fonctions ont été portées au Tableau 8.

Tableau 8: Caractéristiques de la forme de raie théorique de la transition centrale d'un noyau quadripolaire de spin demi-entier et de paramètre d'asymétrie  $\eta=1$ . La fréquence  $a$  est donnée par  $a = v_Q^2/(12v_L)*[I(I+1)-3/4]$  et  $v_Q$  et la fréquence quadripolaire et  $v_L$  la fréquence de Larmor.

Fréquence	Equation donnant les valeurs de $\alpha^Q$ et $\beta^Q$ correspondantes
$v_1 = v_2 = -\frac{7}{6}a$	$f_{v_1}(\alpha^Q, \beta^Q) = -\frac{7}{18} + \frac{4}{9}$
$v_3 = v_5 = -\frac{4}{7}a$	$f_{v_2}(\alpha^Q, \beta^Q) = -\frac{4}{21} + \frac{4}{9}$
$v_4 = -\frac{2}{3}$	$f_{v_3}(\alpha^Q, \beta^Q) = -\frac{2}{9}$
$v_6 = 0$	$f_{v_4}(\alpha^Q, \beta^Q) = \frac{4}{9}$

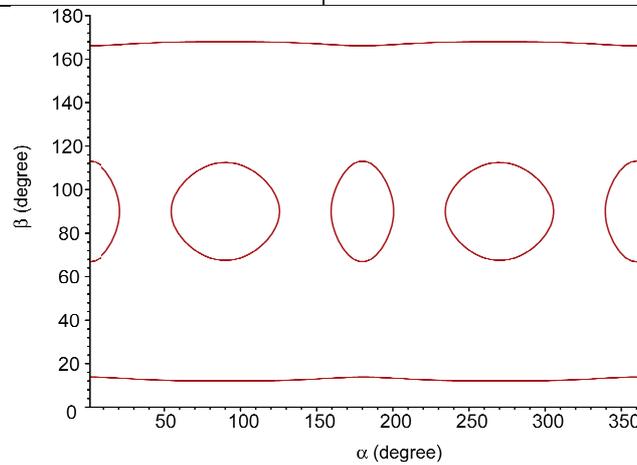


Figure 53: Représentation des angles  $\alpha_Q$  et  $\beta_Q$  donnant la fréquence  $v_2$ .

L'ensemble d'angles d'Euler  $(\alpha^Q, \beta^Q)$  donnant une fréquence  $v_2$  est représentée dans la Figure 53. Pour cette fréquence, les cristallites possédant un angle  $\beta_Q$  autour de  $90^\circ$ , auront un angle  $\alpha_Q$  autour de  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  ou  $270^\circ$ . Si  $\beta_Q = 15^\circ$  ou  $165^\circ$ , les angles  $\alpha_Q$  sont compris entre  $0^\circ$  et  $180^\circ$ . Ainsi, nous pouvons avoir une idée plus précise de la raison pour laquelle il y a une

atténuation du signal pour la série  $X=0$  ( $\theta = 45-120^\circ$  and  $\phi = 90^\circ$ ). En effet, quand  $\beta^Q = 90^\circ$  et  $\alpha^Q = 90^\circ$  ou  $270^\circ$ , l'axe MAS sera aligné avec le vecteur dipolaire  $r_{\text{Na-Si}}$ , et ces orientations ne pourront donc pas être à l'origine d'un transfert dipolaire. Le même type d'analyse peut être fait avec les trois autres fréquences, cependant, à cause de la complexité des nombreuses manipulations de référentiels nécessaires à cette étude, nous avons limité notre description à cet exemple.

#### IV.4.1.2. Simulations d'échantillons enrichis en $^{29}\text{Si}$

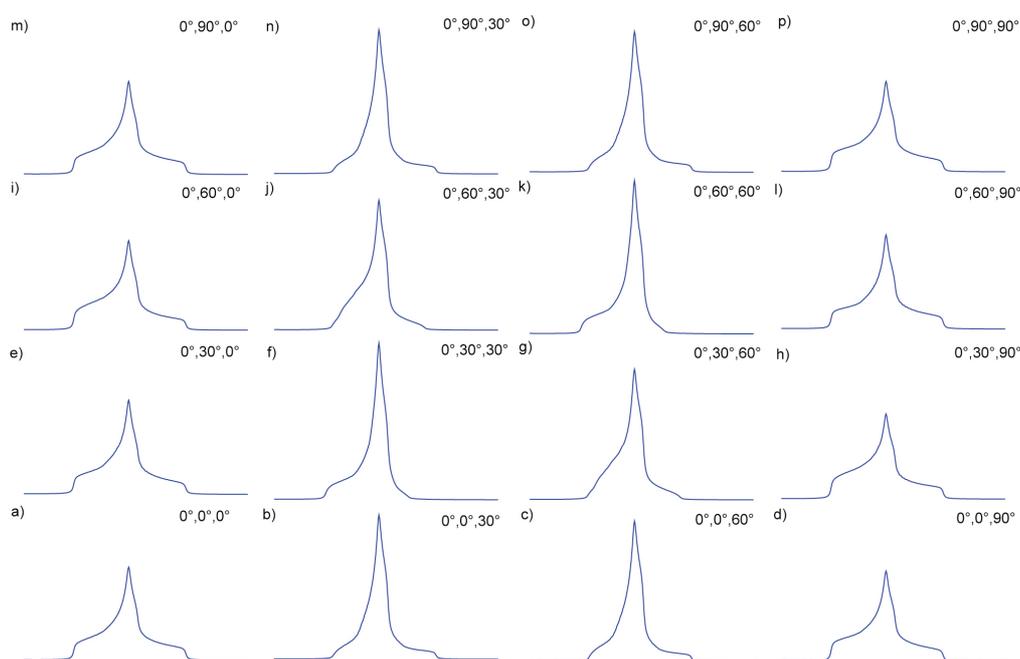


Figure 54: Spectres du  $^{23}\text{Na}$  simulés en utilisant le logiciel SPINEVOLUTION et obtenus après une expérience de corrélation hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  utilisant un recouplage dipolaire de type  $\text{SR4}_1^2$ . Les différents angles d'Euler utilisés pour orienter le tenseur quadripolaire du  $^{23}\text{Na}$  sont présentés en haut à droite de chaque spectre.

Cette série de simulations a pour but d'une part, de reproduire le cas où un échantillon isotopiquement enrichi en  $^{29}\text{Si}$  serait utilisé et d'autre part, de voir l'effet de l'orientation du tenseur quadripolaire par rapport aux orientations des vecteurs dipolaires à l'origine du transfert d'aimantation (qui sont fixées). Les spectres  $^{23}\text{Na}$  simulés et obtenus après une expérience de corrélation hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  dans le cas d'un système à six spins sont présentés en Figure 54. Le  $^{23}\text{Na}$  a été entouré de ses cinq spins  $^{29}\text{Si}$  les plus proches (Annexe 1) afin de pouvoir simuler un échantillon isotopiquement enrichi. Cette fois-ci, c'est la position de chacun des  $^{29}\text{Si}$  qui est fixée alors que la position du tenseur dans son PAS est variée selon les angles d'Euler ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Nous pouvons globalement observer une évolution de

la forme de raie sur chacun de ces spectres en fonction de l'orientation du tenseur. Dans le cas des spectres obtenus pour les tenseurs quadripolaires ayant les angles ( $\gamma = 0^\circ, 0^\circ \leq \beta \leq 30^\circ$ ) et ( $\gamma = 90^\circ, 0^\circ \leq \beta \leq 30^\circ$ ), la forme de raie est relativement similaire à celle que l'on obtiendrait si un transfert parfait de l'interaction dipolaire avait été effectué. Comme pour ces deux séries d'angles des similitudes dans les spectres sont observées, nous avons considéré que par rotation d'un angle  $\gamma = 90^\circ$  le transfert de l'interaction dipolaire était à peu près le même. Pour les spectres obtenus pour les deux autres séries d'angles d'Euler ( $\gamma = 30^\circ, 0^\circ \leq \beta \leq 30^\circ$ ) et ( $\gamma = 60^\circ, 0^\circ \leq \beta \leq 30^\circ$ ), d'importantes distorsions spectrales sont observées. Ce sont les signaux correspondant aux fréquences  $\nu_2$  et  $\nu_3$  qui présentent le meilleur transfert dipolaire alors que pour les deux autres fréquences, celui-ci est presque nul. Bien que ces distorsions soient moins accentuées que dans le cas d'un système à deux spins, elles sont tout de même bien visibles. Il y a donc bien un effet de l'orientation relative entre le tenseur quadripolaire du  $^{23}\text{Na}$  sur le vecteur dipolaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  à l'origine du transfert.

Dans la partie suivante, nous avons étudié le cristal  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ainsi que les deux autres cristaux présents dans l'échantillon ( $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) en utilisant cette fois les vraies orientations du tenseur quadripolaire du  $^{23}\text{Na}$  dans son PAS, le but étant de vérifier si il y avait un effet de cette orientation sur les spectres du  $^{23}\text{Na}$  obtenus lors d'une expérience de corrélation hétéronucléaire utilisant un recouplage dipolaire de type  $\text{SR4}_1^2$ .

#### IV.4.1.3. Etude des cristaux avec leurs paramètres réels

Dans cette partie, nous avons voulu étudier, comme précédemment, l'effet de l'orientation du tenseur quadripolaire sur l'interaction dipolaire à l'origine du transfert dans les expériences de corrélation hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  basée sur les séquences de recouplage dipolaire. Mais, cette fois, la vraie orientation du tenseur quadripolaire a été utilisée. Ceci a été possible grâce aux calculs CASTEP de paramètres RMN. Ainsi, les composantes principales du gradient de champ électrique ( $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$ ) et son orientation -angles d'Euler ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )- ont été calculés. Les composantes de ces vecteurs sont données en Annexe 3. Les angles d'Euler ont été obtenus à partir de leur définition :

$$\alpha = \arctan(Y_3/X_3)$$

Équation

52

$$\beta = \arctan(\sqrt{(X_3^2 + Y_3^2)}/Z_3)$$

Équation

53

$$\gamma = \arctan(-Z_2/Z_1)$$

Ainsi, le tenseur quadripolaire du cristal  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possède les angles d'Euler (1.80, 88.84, -24.97), celui du site Na<sub>b</sub> du cristal  $\delta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> les angles (8.88, 88.81, 4.05), celui du site Na<sub>c</sub> du cristal  $\delta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> les angles (-4.77, 85.77, 106.35) et celui du cristal Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> les angles (12.32, 86.25, 47.75). Disposant de tous ces paramètres, nous avons effectué deux séries de simulations. Dans la première, nous avons utilisé les paramètres quadripolaires obtenus par le biais de la simulation CASTEP, et dans la deuxième, nous avons utilisé les paramètres quadripolaires expérimentaux mais l'orientation relative fournie par CASTEP.

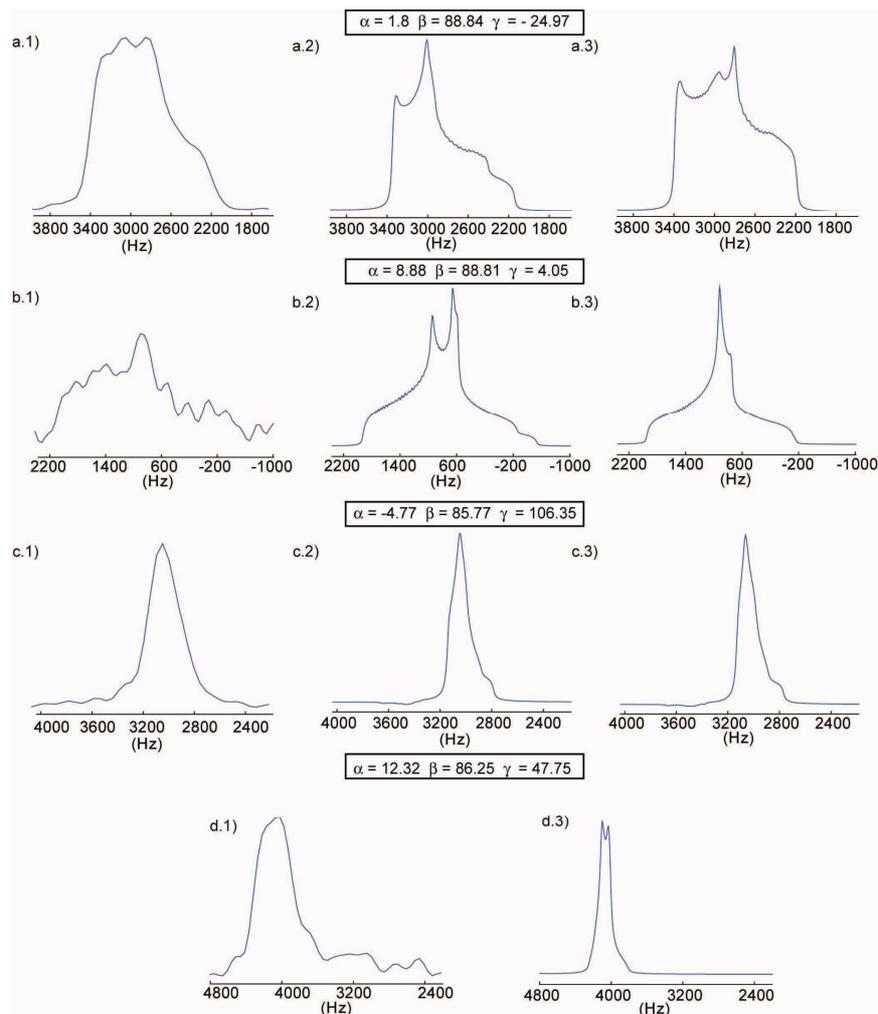


Figure 55 : Spectres  $^{23}\text{Na}$  expérimentaux et simulés obtenus à partir d'une expérience de corrélation hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  en utilisant la séquence de recouplage dipolaire  $\text{SR4}_1^2$ . 1, 2 et 3 correspondent respectivement aux spectres expérimentaux, simulés avec les paramètres RMN obtenus par CASTEP ( $\delta_{\text{iso}}$ ,  $C_Q$ ,  $\eta_Q$ ) et simulés avec les paramètres RMN mesurés précédemment ( $\delta_{\text{iso}}$ ,  $C_Q$ ,  $\eta_Q$ ). Les lettres a, b, c et d correspondent respectivement aux cristaux  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (site  $\text{Na}_b$ ),  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (site  $\text{Na}_c$ ) et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Les angles d'Euler que nous avons utilisés pour simuler chacun de ces spectres ont été portés en encadré au dessus de chaque série de spectres et ont été tous obtenus par CASTEP.

Les spectres du  $^{23}\text{Na}$  obtenus après les simulations de l'expérience de corrélation hétéronucléaire utilisant le recouplage dipolaire  $\text{SR4}_1^2$  sont présentés en Figure 55. Le spectre  $^{23}\text{Na}$  du site  $\text{Na}_a$  du cristal  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  peut être décrit en termes de discontinuités comme présentant trois pics et un épaulement sur la droite (Figure 55 a.1). Le spectre obtenu en utilisant les paramètres quadripolaires obtenus par calcul CASTEP (Figure 55 a.2), peut être décrit par deux pics et deux épaulements sur la droite. Le troisième spectre, qui a été simulé à partir des paramètres quadripolaires extraits des spectres expérimentaux (Figure 55a.3),

présente quand à lui également trois pics et un épaulement sur la droite. La différence entre les spectres obtenus par simulation avec les paramètres quadripolaire théoriques et ceux obtenus avec les paramètres expérimentaux réside principalement en la différence de  $\eta$  que nous avons analysé un peu plus haut dans ce manuscrit. Maintenant, si l'on compare ces deux spectres au spectre expérimental, il semblerait que ce soit le spectre obtenu par simulation avec les paramètres expérimentaux et l'orientation du gradient de champ donnée par CASTEP qui reproduit le mieux le spectre expérimental. Les différences observées entre ces deux spectres peuvent être aussi liées à l'expérience avec par exemple des variations de champ RF, encore des effets de la relaxation transversale ou la présence éventuelle d'interaction non prises en compte (dipolaire homonucléaire, par exemple).

Pour le site  $\text{Na}_b$  du cristal  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , la forme de raie expérimentale est très similaire à celle attendue pour un noyau quadripolaire possédant un paramètre d'asymétrie de 1 (Figure 55b.1). Nous l'avons donc simulée comme tel dans les expériences précédentes. Cependant, si l'on considère le spectre simulé en utilisant les paramètres quadripolaires obtenus par CASTEP (Figure 55b.2), nous voyons que ce spectre peut être décrit en termes de discontinuités par deux pics et deux épaulements sur la droite montrant que, dans ce cas aussi, il y a une distorsion dues aux orientations relatives du tenseur quadripolaire et des vecteurs dipolaires à l'origine du transfert. Par contre, la forme de raie quadripolaire obtenue en faisant les simulations en utilisant les paramètres quadripolaires expérimentaux (Figure 55b.3) est relativement similaire à celle attendue si un transfert dipolaire parfait avait été obtenu. La différence majeure réside en la présence d'un épaulement qui expérimentalement ne peut pas être observée à cause du rapport signal sur bruit insuffisant.

Les trois spectres (Figure 55c.1-3) obtenus pour le deuxième site de ce cristal ( $\text{Na}_c$ ), possèdent des formes qui sont relativement similaires. Cette ressemblance entre les deux spectres théoriques s'explique facilement, puisque les paramètres quadripolaires obtenus par CASTEP et ceux obtenus expérimentalement sont aussi très similaires (Tableau 5). Ceci n'était pas le cas pour les deux autres sites sodium. La simulation du spectre expérimental avec des paramètres relativement similaires à ceux obtenu par Wen et al.<sup>[31]</sup> (Tableau 5) est cependant possible comme nous l'avons noté précédemment car le rapport signal/bruit est faible. Cependant, il semblerait que la vrai forme de raie quadripolaire obtenue par cette séquence ne présente qu'un seul pic et soit donc moins facile à simuler qu'attendu.

Ainsi, les simulations effectuées semblent reproduire assez bien la forme de raie  $^{23}\text{Na}$  obtenue lors d'une expérience de corrélation hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  utilisant un recouplage dipolaire. La dernière série de spectres est celle du cristal  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Pour ce cristal, nous avons effectué une seule simulation, car au vu de nos précédents résultats, lorsque les paramètres quadripolaires théoriques et expérimentaux étaient relativement proches, les spectres simulés sont les mêmes. De plus, le spectre simulé avec les paramètres quadripolaires expérimentaux reproduisait beaucoup mieux la forme de raie. Nous nous sommes donc limités, pour ce cristal, à une simulation avec les paramètres quadripolaires expérimentaux et l'orientation donnée par CASTEP. La forme de raie MAS du  $^{23}\text{Na}$  pour  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  n'est pas facilement analysable comme cela l'a été relevé indépendamment par Xue et al.<sup>[29]</sup> et Clark et al.<sup>[40]</sup>. Notre spectre MAS du  $^{23}\text{Na}$  (Figure 44), était très similaire à celui obtenu dans ces deux publications. Cependant, si l'on tient compte du spectre simulé par SPINEVOLUTION, des distorsions spectrales sont également observées pour ce cristal avec une disparition du signal correspondant au flanc gauche de la forme de raie. Ainsi, ces calculs montrent que la forme de raie quadripolaire du  $^{23}\text{Na}$  obtenue après une expérience de corrélation hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  basée sur un recouplage dipolaire est toujours plus ou moins affectée par ce transfert dipolaire donnant lieu à des formes de raies différentes de celles attendues si une simple expérience MAS avait été acquise.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré tout d'abord l'étude par RMN « classique » d'un échantillon multi-cristallin. Celle-ci consistait en l'analyse des spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{23}\text{Na}$  couplée à une étude théorique des paramètres RMN en utilisant le code CASTEP. Cette analyse coïncidait parfaitement avec celles effectuées par d'autres groupes de recherche. Nous avons même pu mettre en évidence un effet du champ magnétique sur le spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  dont la résolution à haut champ est meilleure qu'à bas champ, permettant ainsi de discriminer, d'une part, deux espèces  $^{29}\text{Si}$  possédant des déplacements chimiques très proches et, d'autre part, de les attribuer par le biais des calculs théoriques effectués sur ces systèmes.

La deuxième partie de ce travail a porté sur l'analyse du spectre expérimental de corrélation hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  utilisant l'interaction dipolaire comme sonde de l'environnement local. L'analyse de ce spectre a permis de différencier par le biais de l'interaction dipolaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  les deux sites  $^{29}\text{Si}$  avec des déplacements chimiques très proches. L'étude du spectre du  $^{23}\text{Na}$  du cristal  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  présentait d'importantes distorsions que nous avons pu

confirmer par simulation de ces spectres. En effet, en faisant varier l'orientation du vecteur dipolaire par rapport à un tenseur quadripolaire qui avait été fixé, un transfert dipolaire plus ou moins efficace a été mis en évidence traduisant une forme de raie plus ou moins distordue en fonction de l'orientation de ce dernier. Nous avons aussi montré qu'une variation de l'orientation du tenseur quadripolaire par rapport à un vecteur dipolaire fixe menait à d'importantes distorsions spectrales dans le spectre de la transition centrale d'un spin demi-entier ayant une forme de raie déterminée par l'interaction quadripolaire du second ordre. Enfin, en utilisant l'orientation des gradients de champ électrique obtenus par CASTEP, nous avons pu confirmer les observations expérimentales par simulations des spectres correspondant aux trois cristaux.

En définitive, l'expérience de corrélation hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  avec une réintroduction du couplage dipolaire avec  $\text{SR4}^2_1$  est très efficace pour caractériser les paires de spin  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  proches spatialement. La simulation du spectre expérimental, doit être faite en ne négligeant pas l'effet de l'orientation relative entre le tenseur quadripolaire et le(s) tenseur(s) dipolaire(s)  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  à l'origine du transfert d'aimantation.

# Tableaux

Tableau 1: Gammes de déplacements chimique isotrope pour lesquelles on peut observer les différentes espèces $Q^n$ en RMN MAS du $^{29}\text{Si}$ . <sup>[35]</sup> .....	88
Tableau 2: Déplacements chimiques expérimentaux du $^{29}\text{Si}$ obtenus pour les trois phases cristallines: $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ and $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , dans cette thèse et dans la littérature.....	90
Tableau 3: Paramètres RMN expérimentaux du $^{23}\text{Na}$ : le déplacement chimique isotrope ( $\delta_{\text{iso}}$ ), constant de couplage quadripolaire ( $C_q$ ) et le paramètre d'asymétrie du gradient de champ électrique ( $\eta$ ) pour les trois phases cristallines : $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ and $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . .....	92
Tableau 4: Paramètres RMN théoriques et expérimentaux pour le cristal $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ extraits des publications ayant les références [29, 33-34]. .....	93
Tableau 5: Paramètres RMN du $^{29}\text{Si}$ et du $^{23}\text{Na}$ calculés lors de cette étude et d'études précédentes pour les trois cristaux présents dans notre échantillon : $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ plus $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . .....	95
Tableau 6: Caractéristiques de la forme de raie théorique de la transition centrale d'un noyau quadripolaire de spin demi-entier et de paramètre d'asymétrie $\eta=1$ . La fréquence $a$ est donnée par $a = \nu_Q^2/(12\nu_L)*[I(I+1)-3/4]$ et $\nu_Q$ et la fréquence quadripolaire et $\nu_L$ la fréquence de Larmor. ....	105

# Annexes

## Annexe 1. Position des atomes

### Cristal $\alpha$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

- Positions cristallographiques extraites de la fiche ICSD-34669<sup>[25]</sup>

	$d_{\text{Na-Si}}$ (Å)
Na <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub>	3.0255
Na <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub>	3.2786
Na <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub>	3.3652
Na <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub>	3.5016
Na <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub>	3.5745

- Distances et positions optimisés par CASTEP

	X	Y	Z	$d_{\text{Na-Si}}$ (Å)
Na	7.04154896	8.63991327	1.16053313	
Si	3.87293941	10.1237873	0.99843147	3.50260552
Si	5.74056044	10.1237873	3.44643142	3.01989803
Si	5.74056044	10.1237873	-1.44956848	3.27216802
Si	7.07743936	5.29821264	1.44956848	3.35436919
Si	10.2819393	10.1237873	0.99843147	3.56767271

### Cristal $\delta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

- Positions cristallographiques extraites de la fiche ICSD-88662 pour le site Na<sub>1</sub> (Na<sub>b</sub>)<sup>[23]</sup>

	$d_{\text{Na-Si}}$ (Å)
Na <sub>1</sub> -Si <sub>2</sub>	3.0992
Na <sub>1</sub> -Si <sub>2</sub>	3.3961
Na <sub>1</sub> -Si <sub>2</sub>	3.4113
Na <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub>	3.6145
Na <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub>	3.6929

- Paramètres optimisés CASTEP Na<sub>1</sub> (Na<sub>b</sub>)

	X	Y	Z	$d_{\text{Na-Si}}$ (Å)
Na	1.09486075	6.07805118	3.5855153	
Si	0.42250318	9.69833553	3.35335423	3.6895

Si	3.77390912	3.65683543	3.88404577	3.6234
Si	1.47404857	8.1991252	0.93421197	3.4165
Si	1.47404857	8.1991252	5.77721187	3.0735
Si	-1.47404857	3.883875	3.90878793	3.3938

- Positions cristallographiques extraites de la fiche ICSD-88662 pour le site Na<sub>2</sub> (Na<sub>c</sub>)<sup>[23]</sup>

	d <sub>Na-Si</sub> (Å)
Na <sub>2</sub> -Si <sub>1</sub>	3.0192
Na <sub>2</sub> -Si <sub>1</sub>	3.1500
Na <sub>2</sub> -Si <sub>1</sub>	3.2015
Na <sub>2</sub> -Si <sub>1</sub>	3.2779
Na <sub>2</sub> -Si <sub>1</sub>	3.4519

- Paramètres optimisés CASTEP Na<sub>c</sub> (Na<sub>2</sub>)

	X	Y	Z	d <sub>Na-Si</sub> (Å)
Na	3.19512315	5.58516143	1.27567759	
Si	4.61891548	8.42616477	0.90475443	3.1994
Si	2.72236373	2.1576251	1.46018813	3.4649
Si	3.77390912	3.65683543	3.88404577	3.2950
Si	1.47404857	8.1991252	0.93421197	3.1483
Si	3.77390912	3.65683543	-0.95895413	3.0078

### Cristal Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

- Positions cristallographiques extraites de la fiche ICSD-15388<sup>[22]</sup>

	d <sub>Na-Si</sub> (Å)
Na <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub>	3.0350
Na <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub>	3.3044
Na <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub>	3.4806
Na <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub>	3.5089
Na <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub>	3.5209

- Paramètres optimisés CASTEP

	X	Y	Z	d <sub>Na-Si</sub> (Å)
Na	1.73243825	2.05743264	0.00063624	
Si	0	0.96108741	-2.23534739	3.0336

Si	0	0.96108741	2.58465281	3.2986
Si	0	-0.96108741	0.17465271	3.4847
Si	5.2399998	2.07391269	0.17465271	3.5119
Si	0	5.10891279	0.17465271	3.5133

## **Annexe 2. SPINEVOLUTION**

### A2.1. Simulation de la séquence de recouplage $SR4_1^2$ .

Duration $p_{180^\circ}$ ( $\mu s$ )	Power pl(dB)	Phase $\varphi$ ( $^\circ$ )	Frequency offset $\omega_1$ (ppm)
17.5	28.57	90	0
17.5	28.57	270	0
17.5	28.57	90	0
17.5	28.57	270	0
17.5	28.57	270	0
17.5	28.57	90	0
17.5	28.57	270	0
17.5	28.57	90	0
17.5	28.57	210	0
17.5	28.57	30	0
17.5	28.57	210	0
17.5	28.57	30	0
17.5	28.57	30	0
17.5	28.57	210	0
17.5	28.57	30	0
17.5	28.57	210	0
17.5	28.57	330	0
17.5	28.57	150	0
17.5	28.57	330	0
17.5	28.57	150	0
17.5	28.57	150	0
17.5	28.57	330	0
17.5	28.57	150	0
17.5	28.57	330	0

### **A.2.2. Angles $(\theta, \varphi)$ utilisés pour simuler le système à deux spins**

Angles	Coordinates		
	X	Y	Z
$(\theta, \varphi)$	$R \sin \varphi \cos \theta$	$R \sin \varphi \sin \theta$	$R \cos \varphi$

X=0	$(\pi/2, 0)$	0.0000	0.0000	3.0199
	$(\pi/2, \pi/6)$	0.0000	1.5100	2.6153
	$(\pi/2, \pi/4)$	0.0000	2.1354	2.1354
	$(\pi/2, 54.74^\circ)$	0.0000	2.4634	1.7468
	$(\pi/2, \pi/3)$	0.0000	2.6153	1.5100
	$(\pi/2, \pi/2)$	0.0000	3.0199	0.0000
	$(\pi/2, 2\pi/3)$	0.0000	2.6153	-1.5100
	$(\pi/2, 3\pi/4)$	0.0000	2.1354	-2.1354
	$(\pi/2, 5\pi/6)$	0.0000	1.5100	-2.6153
	$(\pi/2, \pi)$	0.0000	0.0000	-3.0199
Y=0	$(0, 0)$	0.0000	0.0000	3.0199
	$(0, \pi/6)$	1.5100	0.0000	2.6153
	$(0, \pi/4)$	2.1354	0.0000	2.1354
	$(0, 54.74^\circ)$	2.4634	0.0000	1.7468
	$(0, \pi/3)$	2.6153	0.0000	1.5100
	$(0, \pi/2)$	3.0199	0.0000	0.0000
	$(0, 2\pi/3)$	2.6153	0.0000	-1.5100
	$(0, 3\pi/4)$	2.1354	0.0000	-2.1354
	$(0, 5\pi/6)$	1.5100	0.0000	-2.6153
	$(0, \pi)$	0.0000	0.0000	-3.0199
Z=0	$(0, \pi/2)$	3.0199	0.0000	0.0000
	$(\pi/6, \pi/2)$	2.6153	1.5100	0.0000
	$(\pi/4, \pi/2)$	2.1354	2.1354	0.0000
	$(54.74^\circ, \pi/2)$	1.7468	2.4634	0.0000
	$(\pi/3, \pi/2)$	1.5100	2.6153	0.0000
	$(\pi/2, \pi/2)$	0.0000	3.0199	0.0000
	$(2\pi/3, \pi/2)$	-1.5100	2.6153	0.0000
	$(3\pi/4, \pi/2)$	-2.1354	2.1354	0.0000
	$(5\pi/6, \pi/2)$	-2.6153	1.5100	0.0000
	$(\pi, \pi/2)$	-3.0199	0.0000	0.0000

### **Annexe 3. Positions des principales composantes de l'EFG dans le système d'axes principaux du tenseur quadripolaire**

	$\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$			$\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{Na}_1)$			$\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{Na}_2)$			$\text{Na}_2\text{SiO}_3$		
	u	v	w	u	v	w	u	v	w	u	v	w
$V_{xx}$	0.0316	-0.02	0.9993	0.0096	-0.1554	0.9878	0.0591	-0.0938	0.9938	-0.115	-0.1909	0.9749
$V_{yy}$	-0.4213	0.9064	0.0314	0.073	0.9853	0.1543	0.9579	-0.2748	-0.0829	0.7326	0.6465	0.213
$V_{zz}$	-0.9064	-0.422	0.0202	-0.9973	0.0706	0.0208	0.2808	0.9569	0.0737	-0.6709	0.7387	0.0654

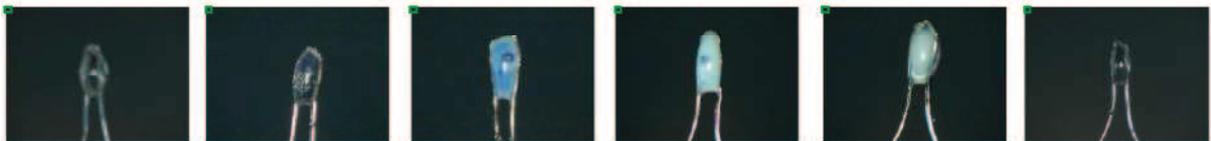
# Références

1. Brinkmann, A., Kentgens, A.P.M., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14758-14759 (2006).
2. Hu, B., Trebosc, J., Amoureux, J.P., *J. Magn. Reson.* **192**, 112-122 (2008).
3. Amoureux, J.P., Trebosc, J., Wiench, J., Pruski, M., *J. Magn. Reson.* **184**, 1-14 (2007).
4. Lafon, O., Wang, Q., Hu, B.W., Vasconcelos, F., Trebosc, J., Cristol, S., Deng, F., Amoureux, J.P., *J. Phys. Chem. A.* **113**, 12864-12878 (2009).
5. Vaneck, E.R.H., Janssen, R., Maas, W., Veeman, W.S., *Chem. Phys. Lett.* **174**, 428-432 (1990).
6. Grey, C.P., Vega, A.J., *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 8232-8242 (1995).
7. Grey, C.P., Veeman, W.S., Vega, A.J., *J. Chem. Phys.* **98**, 7711-7724 (1993).
8. Anderson, R.C., Gullion, T., Joers, J.M., Shapiro, M., Villhauer, E.B., Weber, H.P., *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10546-10550 (1995).
9. Gullion, T., *J. Magn. Reson. Ser. A.* **117**, 326-329 (1995).
10. Saalwachter, K., Schmidt-Rohr, K., *J. Magn. Reson.* **145**, 161-172 (2000).
11. Gan, Z.H., Grant, D.M., *J. Magn. Reson.* **90**, 522-534 (1990).
12. Gan, Z.H., Grant, D.M., Ernst, R.R., *Chem. Phys. Lett.* **254**, 349-357 (1996).
13. Gan, Z.H., *J. Magn. Reson.* **183**, 235-241 (2006).
14. Gan, Z.H., *J. Magn. Reson.* **184**, 39-43 (2007).
15. Trebosc, J., Hu, B., Amoureux, J.P., Gan, Z., *J. Magn. Reson.* **186**, 220-227 (2007).
16. Levitt, M.H., Oas, T.G., Griffin, R.G., *Isr. J. Chem.* **28**, 271-282 (1988).
17. Oas, T.G., Griffin, R.G., Levitt, M.H., *J. Chem. Phys.* **89**, 692-695 (1988).
18. Brinkmann, A., Levitt, M.H., *J. Chem. Phys.* **115**, 357-384 (2001).
19. Brinkmann, A., Kentgens, A.P.M., *J. Phys. Chem. B.* **110**, 16089-16101 (2006).
20. Williamson, J., Glasser, F.P., *Phys. Chem. Glasses.* **7**, 127-138 (1966).
21. Willgallis, V., Range, K. **37**, 194-200 (1964).
22. McDonald, W.S., Cruickshank, D.W., *Acta Cryst.* **22**, 37-& (1967).
23. Kahlenberg, V., Dorsam, G., Wendschuh-Josties, M., Fischer, R.X., *J. Solid State Chem.* **146**, 380-386 (1999).
24. Pant, A.K., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **B 24**, 1077-& (1968).
25. Pant, A.K., Cruickshank, D.W., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **B 24**, 13-& (1968).
26. Oldfield, E., Kirkpatrick, R.J., *Science.* **227**, 1537-1544 (1985).
27. Ching, W.Y., Murray, R.A., Lam, D.J., Veal, B.W., *Phys. Rev. B.* **28**, 4724-4735 (1983).
28. Dupree, R., Holland, D., McMillan, P.W., Pettifer, R.F., *J. Non-Cryst. Solids.* **68**, 399-410 (1984).
29. Xue, X.Y., Stebbins, J.F., *Phys. Chem. Miner.* **20**, 297-307 (1993).
30. Mortuza, M.G., Dupree, R., Holland, D., *J. Mater. Sci.* **33**, 3737-3740 (1998).
31. Wen, X.Y., Ai, X.J., Dong, J.X., Yang, J., Ye, C.H., Deng, F., *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **30**, 89-97 (2006).
32. Longstaffe, J.G., Werner-Zwanziger, U., Schneider, J.F., Nascimento, M.L.F., Zanotto, E.A., Zwanziger, J.W., *J. Phys. Chem. C.* **112**, 6151-6159 (2008).
33. Koller, H., Engelhardt, G., Kentgens, A.P.M., Sauer, J., *J. Phys. Chem.* **98**, 1544-1551 (1994).
34. Charpentier, T., Ispas, S., Profeta, M., Mauri, F., Pickard, C.J., *J. Phys. Chem. B.* **108**, 4147-4161 (2004).

35. Magi, M., Lippmaa, E., Samoson, A., Engelhardt, G., Grimmer, A.R., *J. Phys. Chem.* **88**, 1518-1522 (1984).
36. Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A., Engelhardt, G., Grimmer, A.R., *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4889-4893 (1980).
37. Heidemann, D., Hubert, C., Schwieger, W., Grabner, P., Bergk, K.H., Sarv, P., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **617**, 169-177 (1992).
38. Frydman, L., Harwood, J.S., *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5367-5368 (1995).
39. Amoureux, J.P., Fernandez, C., Steuernagel, S., *J. Magn. Reson. Ser. A.* **123**, 116-118 (1996).
40. Clark, T.M., Grandinetti, P.J., Florian, P., Stebbins, J.F., *J. Phys. Chem. B.* **105**, 12257-12265 (2001).
41. Segall, M.D., Lindan, P.J.D., Probert, M.J., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Clark, S.J., Payne, M.C., *J. Phys.-Condes. Matter.* **14**, 2717-2744 (2002).
42. Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.J., Refson, K., Payne, M.C., *Z. Kristall.* **220**, 567-570 (2005).
43. Pyykko, P., *Mol. Phys.* **106**, 1965-1974 (2008).
44. Hughes, E., Gullion, T., Goldbourt, A., Vega, S., Vega, A.J., *J. Magn. Reson.* **156**, 230-241 (2002).
45. Hughes, E., Gullion, T., *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **26**, 16-21 (2004).
46. Chen, L., Wang, Q.A., Hu, B.W., Lafon, O., Trebosc, J., Deng, F., Amoureux, J.P., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 9395-9405 (2010).
47. Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calve, S., Alonso, B., Durand, J.O., Bujoli, B., Gan, Z.H., Hoatson, G., *Magn. Reson. Chem.* **40**, 70-76 (2002).
48. Naito, A., Ganapathy, S., McDowell, C.A., *J. Chem. Phys.* **74**, 5393-5397 (1981).
49. Olivieri, A., Frydman, L., Grasselli, M., Diaz, L., *Magn. Reson. Chem.* **26**, 615-618 (1988).
50. Veshtort, M., Griffin, R.G., *J. Magn. Reson.* **178**, 248-282 (2006).
51. Samoson, A., Kundla, E., Lippmaa, E., *J. Magn. Reson.* **49**, 350-357 (1982).
52. Engelhardt, G., Michel, D., *High resolution solid-state NMR of silicates and zeolites.* John Wiley and sons. 1987.
53. Müller, D., *Ann. Phys.,.* **39** 451-460 (1982).

## Chapitre III :

# Thermodynamique et bibliographie de la séparation de phase



Extrait référence [1]

## Table des matières



I.	Introduction.....	123
II.	Thermodynamique de la séparation de phase et morphologie.....	124
II.1.	Introduction .....	124
II.2.	Nucléation-croissance et décomposition spinodale.....	126
II.3.	Immiscibilité liquide-liquide stable ou métastable.....	132
III.	Etudes macroscopique, microscopique et atomique de la séparation de phase .....	134
III.1.	Approche par microscopie.....	134
III.1.1.	La microscopie électronique.....	134
III.1.2.	La microscopie à force atomique.....	136
III.2.	Séparation de phase et RMN .....	137
III.2.1.	Effet de la démixtion sur la relaxation longitudinale.....	137
III.2.2.	Nouvelles séquences RMN et séparation de phase .....	139
IV.	Conclusion .....	140



## I. Introduction

Dans l'Introduction Générale, nous avons vu que la présence de la séparation de phase appuyait expérimentalement la théorie proposée par Lebedev et al. pour décrire le réseau vitreux. La compréhension de ce phénomène a donc suscité un grand intérêt scientifique à l'origine de nombreux travaux théoriques.<sup>[2-3]</sup> Ceux-ci concernent entre autre sa compréhension thermodynamique,<sup>[4]</sup> la détermination de la présence ou non d'une séparation de phases et les limites de ces zones. D'autre part, la séparation de phase a été aussi particulièrement étudiée expérimentalement<sup>[3, 5]</sup> car elle permet de synthétiser des matériaux innovants. C'est par exemple, le cas des verres de type Vycor®. Ce sont des verres borosilicatés séparé en phase (une phase borosilicate et une phase silice pure) qui ont été attaqués à l'acide afin de ne garder que le squelette de silice pur<sup>[6]</sup>. En Figure 56, est présentée une simulation 3D d'un verre Vycor®. Nous pouvons y voir la présence de ce squelette de silice pure à ~98%. Ce type de phénomène permet donc indirectement de synthétiser à plus basse température des verres de silice très pure.

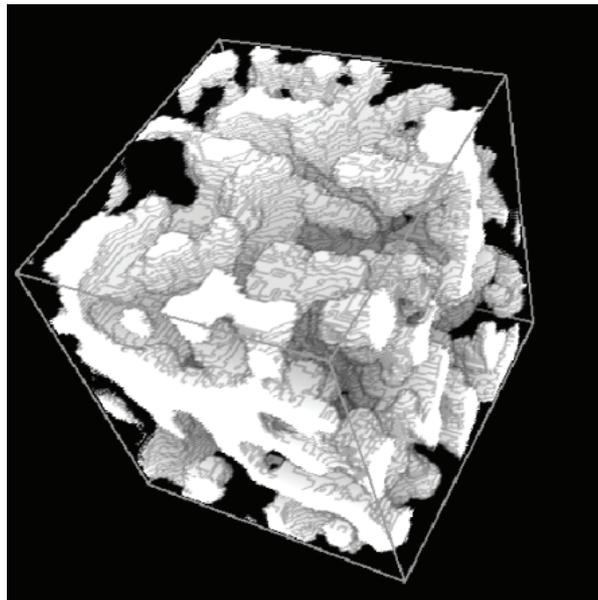


Figure 1 : Simulation 3D d'un verre de type Vycor® en blanc et gris sont représentés les pores et le solide est transparent<sup>[7]</sup>

Par ailleurs, la démixtion non voulue peut également affaiblir le matériau comme c'est le cas, par exemple, pour les verres de stockage pour le nucléaire.<sup>[8]</sup> L'effet de paramètres extérieurs tels que l'hydratation, l'irradiation ou encore le traitement thermique ont donc été

également étudiés. Nous nous intéresserons dans ce chapitre à lister les principaux travaux qui ont guidé notre étude sur ce type de verre durant cette thèse. Ainsi, la première partie fera état de la thermodynamique de la séparation de phase et la deuxième partie montrera les récentes recherches qui ont été effectuées sur ce type de système.

## II. Thermodynamique de la séparation de phase et morphologie

### II.1. Introduction

L'étude du mélange dans un système de composition AB à une température T et une pression P (généralement la pression atmosphérique) peut être suivie par le biais de la variation de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G_m$  (Figure 56). Cette variation est liée à l'énergie totale du système AB mélangé  $G_{AB}$  ainsi qu'avec celle du système non mélangé par le biais de la relation suivante :

$$\Delta G_m = G_{AB} - [(1-c)G_A^0 + cG_B^0] \quad \text{Équation 55}$$

Ainsi, si  $\Delta G_m$  est:

- Positive : le système reste séparé.
- Négative: le système est mélangé.
- Nulle : aucune des options précédentes n'est favorisée.

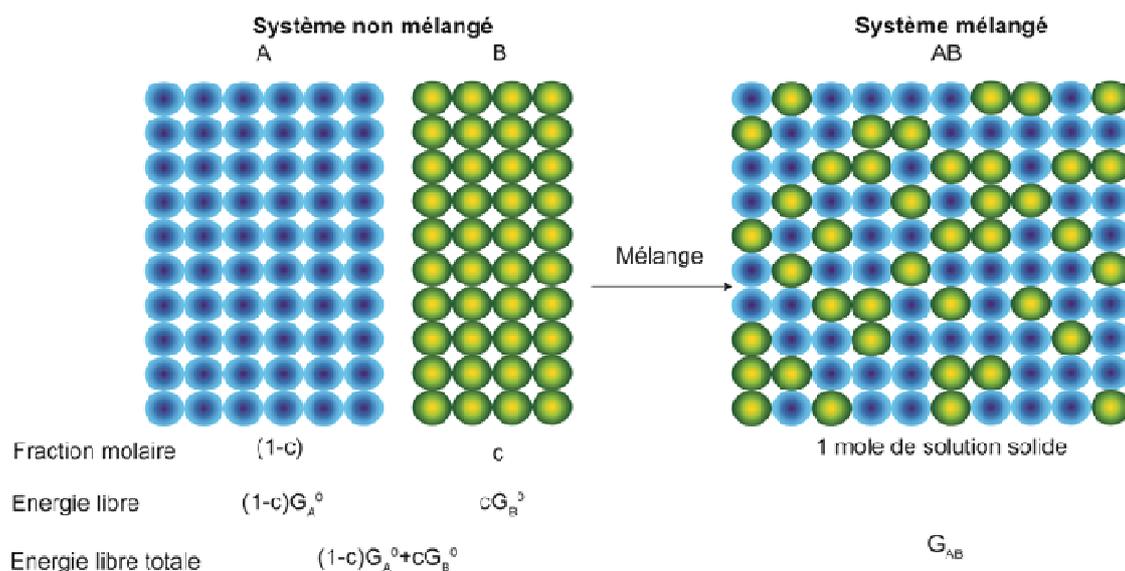


Figure 56 : Energie libre de mélange pour un système ayant la composition AB.

La variation d'énergie libre de mélange peut également être obtenue par l'équation suivante:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Équation 56}$$

avec  $\Delta H_m$  l'enthalpie de mélange et  $\Delta S_m$  l'entropie de mélange. Cette dernière fonction d'état, peut être liée à la fraction molaire,  $c$ , comme suit :

$$\Delta S_m = -R[(1-c) \ln(1-c) + c \ln c] \quad \text{Équation 57}$$

avec  $R$  la constante des gaz parfaits. Puisque  $c < 1$ ,  $\Delta S_m$  est toujours négative (Équation 57) et donc l'entropie augmente toujours avec le mélange.

Pour des solutions idéales,  $\Delta H_m = 0$ , et donc  $\Delta G_m$  est négatif pour toutes les températures, et le matériau résultant sera un mélange de formule  $A_{(1-c)}B_c$ . Nous nous intéresserons particulièrement aux solutions régulières où  $\Delta S_m$  est donné par l'Équation 57 et  $\Delta H_m \neq 0$ . L'enthalpie de mélange est donnée par l'équation :

$$\Delta H_m = \alpha c(1-c) \quad \text{Équation 58}$$

avec  $\alpha$  l'excès d'énergie d'interaction

$$\alpha = NZ \left[ E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \right] (E_{AA} - E_{BB}) / 2 \quad \text{Équation 59}$$

avec  $N$  le nombre d'Avogadro,  $Z$  le nombre de plus proche voisins entourant chaque atome et  $E$  les énergies des différentes liaisons entre les atomes. Il existe ainsi deux possibilités, soit  $\Delta H_m$  est positif, soit il est négatif. Cette condition dépend du signe de  $\alpha$ .

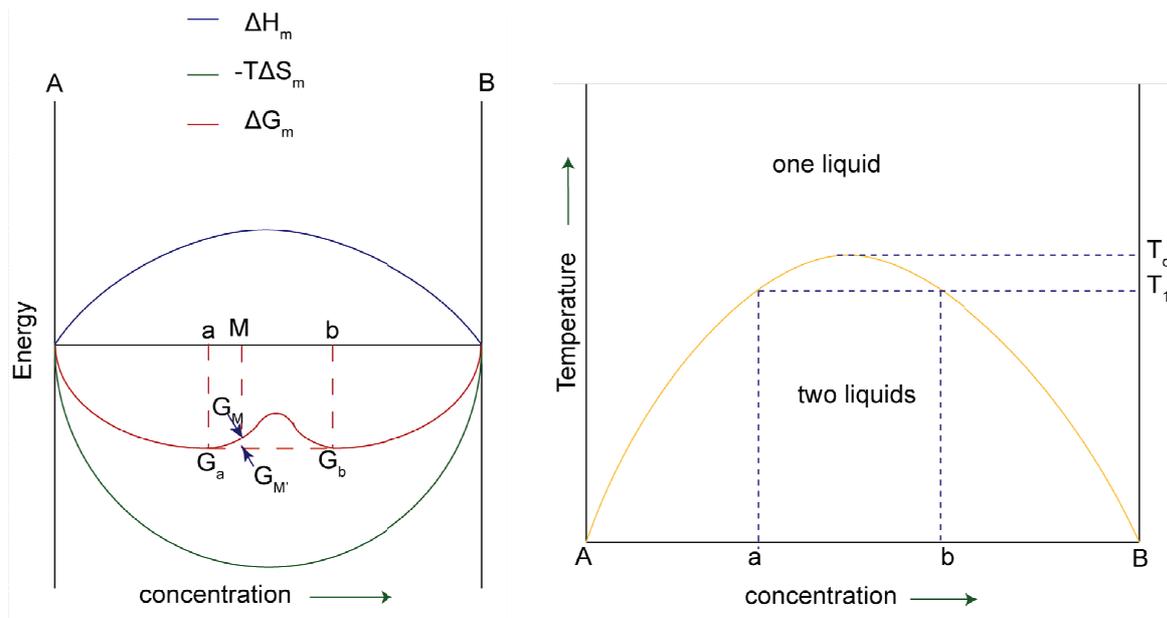


Figure 57: Diagrammes schématiques représentant a) l'énergie libre de mélange lorsque  $\Delta H_m > 0$  et pour une température  $T_1 < T_C$  et b) le diagramme de phase correspondant.

Dans le cas où  $\Delta H_m$  est positif, si l'on se place en dessous d'une température appelée température critique ( $T_C$ ), le système se séparera en phase de compositions "a" et "b". C'est ce phénomène qui est montré en Figure 57. Cela peut être expliqué par le fait qu'en-dessous de  $T_C$  la variation d'énergie libre  $\Delta G_m$  entre "a" et "b" possède une anomalie qui la rend trop élevée (Figure 57a). Ainsi, si on se place à un point M entre a et b, l'énergie libre pourra être réduite d'un état  $G_M$  à  $G_{M'}$  en se séparant en phases de compositions "a" et "b". Une autre représentation de cette séparation de phase peut être faite en traçant la température en fonction de la composition (Figure 57b). Un dôme d'immiscibilité peut en être tiré. Ainsi si l'on se place à une température inférieure à la température critique, le mélange aura tendance à se séparer en phase. L'obtention d'un seul liquide ne sera possible, que si cette température est dépassée.

## II.2. Nucléation-croissance et décomposition spinodale

L'analyse microscopique a également permis de différencier deux types de morphologie de séparation de phase. Thermodynamiquement, celles-ci peuvent être interprétées comme suit. Après un refroidissement rapide, le matériau sera composé de deux verres, « a » et « b ». Si M est proche de « a », il faudra former des nucléides de « b » pour

pouvoir obtenir un changement radical de la composition M à celle de « b ». Comme la quantité de « a » sera supérieure à celle de « b », la microstructure ressemblera à des gouttes de « b » dans une matrice de « a ». C'est le cas de la séparation de phase de *type nucléation et croissance* -Nous tenons ici, à clarifier le terme de nucléation qui est souvent utilisé pour décrire la formation et croissance de cristaux. Dans cette thèse nous ne nous intéressons qu'à des matériaux amorphes donc le terme nucléation croissance signifiera qu'il y a formation d'une phase vitreuse qui peut croître au sein d'une matrice vitreuse ayant une autre composition-. Maintenant, s'il y a assez de fluidité dans le système la phase la plus légère peut flotter sur la plus lourde. Les points « a » et « b » sur le diagramme de phase se trouvent sur une zone appelée le « dôme d'immiscibilité » où binode. A l'intérieur de la zone d'immiscibilité ce trouve un dôme spinodal (entre « d » et « e ») qui représente la zone d'inflexion sur le diagramme de l'énergie libre. Ces points d'inflexion peuvent être décrits thermodynamiquement en utilisant l'énergie libre totale, G, pour un système binaire AB. L'énergie libre par molécules dans une solution uniforme de composition c est G(c). Celle-ci est une fonction continue de composition c (fraction molaire de B). Pour une variation infinitésimale de composition (h) par rapport à la concentration moyenne dans la matrice ( $\bar{c}$ )

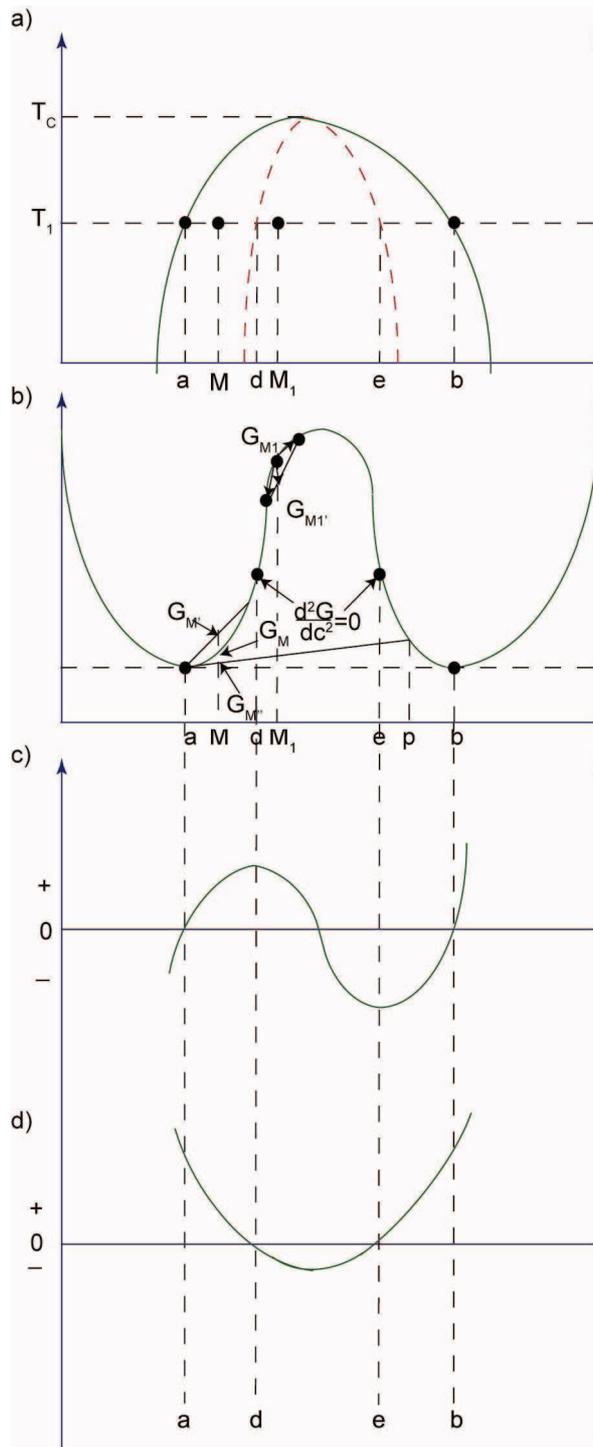


Figure 58 : a) Diagramme de phase, b) énergie libre de mélange, c) dérivée première de l'énergie libre, et d) dérivée seconde de l'énergie libre à la température  $T_1$ .

La variation de l'énergie libre du système avec des fluctuations le long d'un volume parfaitement homogène est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G = G(c) - G(\bar{c}) = \frac{1}{2} \frac{d^2 G}{dc^2} \int_V h^2 dV \quad \text{Équation 60}$$

Puisque  $h^2$  est toujours positif, le signe de  $\Delta G$  dépend de la dérivée seconde  $\frac{d^2 G}{dc^2}$ . Celle-ci représente les petites variations de composition qui peuvent intervenir dans la matrice.

Ainsi, quand  $\frac{d^2 G}{dc^2}$  est positif une augmentation de l'énergie libre de  $G_M$  à  $G_{M'}$  est observée. C'est la situation pour les compositions comprises entre a-d et e-b (Figure 58). Afin de diminuer son énergie libre, le système va nucléer en une composition p située loin de la composition M d'origine. Ainsi le surplus d'énergie sera diminué à  $G_{M'}$ . Les régions a-d et e-b sont donc métastables et respectent ces changements de compositions. Cependant, à cause de la barrière d'énergie, la cinétique peut être lente.

Considérons maintenant le cas où  $\frac{d^2 G}{dc^2}$  est négatif,  $\Delta G$  l'est donc aussi. Cette condition est obtenue quand la composition ( $M_1$ ) est choisie entre d et e. Cela signifie également que n'importe quelle petite variation de la composition  $M_1$  entraîne une diminution de l'énergie libre de  $G_{M_1}$  à  $G_{M_1'}$ , ainsi ce type de variations augmente avec le temps. Le système se décompose en formant des spinodes. Puisque les variations de composition sont toujours présentes à cause des fluctuations thermiques, il n'est pas nécessaire d'avoir une séparation de phase de type nucléation et croissance. Ainsi, les points d'inflexions d et e, où  $\frac{d^2 G}{dc^2} = 0$ , marquent les limites du diagramme d'instabilité pour lequel il y a de petites variations de composition. La zone située entre ces deux points est appelée zone spinodale et les points d et e sont appelés spinodes.

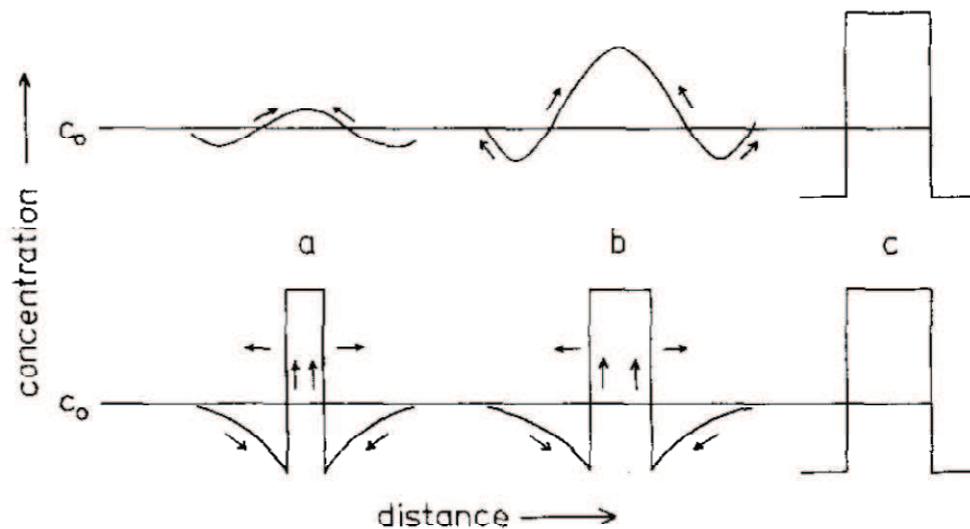


Figure 59: Evolution des profils de concentration pour la décomposition spinodale (haut) et de nucléation croissance (bas).<sup>[4]</sup>

En Figure 59, sont présentés les évolutions des deux types de séparation de phases de que sont la nucléation croissance et la décomposition spinodale. Ainsi, certaines caractéristiques permettent de différencier ces deux morphologies. La séparation de type nucléation croissance peut être définie par :

- Une invariance de la composition de la deuxième phase avec le temps à température constante.
- Un même degré d'accentuation de l'interface entre les phases pendant la croissance.
- Une distribution au hasard dans la matrice des tailles et des positions des particules.
- Une séparation de la seconde phase en particules sphériques possédant une faible connectivité.

En ce qui concerne la séparation de phase de type spinodale, elle peut être définie par :

- Une variation continue de la composition des deux extrêmes avec le temps jusqu'à ce que la composition à l'équilibre soit atteinte
- Une mauvaise définition de l'interface entre les phases.
- Une distribution de la seconde phase très régulière en taille et position.
- Une tendance à la séparation de la seconde phase en particules non sphériques ayant de grandes connectivités

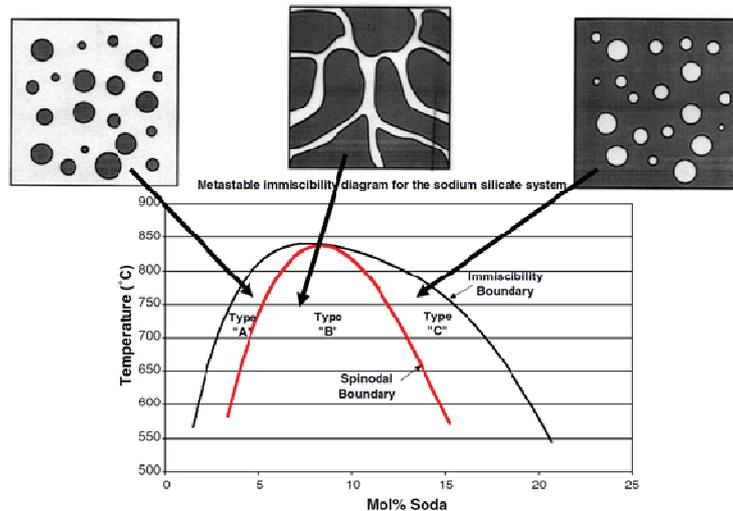


Figure 60 : Les deux types de séparation de phase observés dans les verres en fonction de la teneur en alcalins.<sup>[5]</sup>

Nous avons également voulu relever un point important concernant la morphologie de la séparation de phase. En effet, en fonction de la composition, plusieurs types de séparation de phase de type nucléation croissance existent. Ainsi, si l'on part du verre le plus riche en silice présentant une nucléation croissance, l'ajout de l'alcalin sera à l'origine d'une évolution de la matrice vitreuse. La Figure 60, donne une représentation schématique de la séparation de phase en fonction de la composition dans des verres d'alcalins. Pour être plus clair, si l'on prend un verre de composition  $5 \text{ Na}_2\text{O}-95 \text{ SiO}_2$ , celui-ci aura une matrice de silice dans laquelle seront intégrés des nodules de silicates de sodium ( $T > 750^\circ\text{C}$ ). En ajoutant du sodium, par exemple pour le verre  $17.5 \text{ Na}_2\text{O}-82.5\text{SiO}_2$ , nous voyons que la composition de la matrice et des nodules est maintenant inversée. Bien que cette observation paraisse évidente, elle est essentielle au contrôle de la composition dans ces verres et nous sera utile dans le Chapitre V.

### II.3. Immiscibilité liquide-liquide stable ou métastable

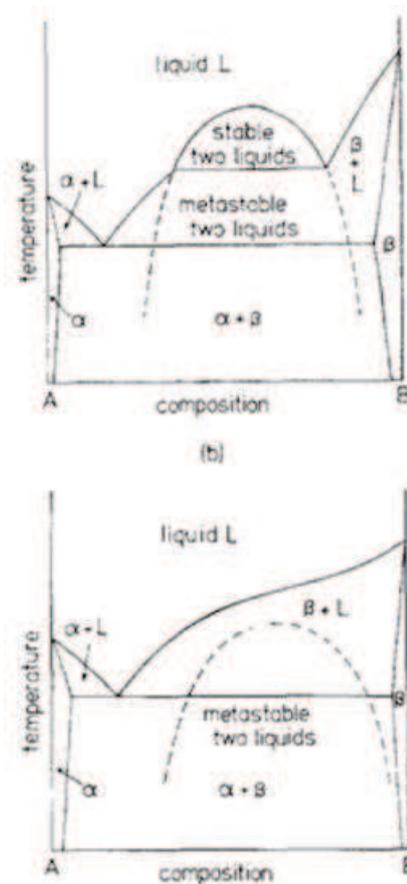


Figure 61 : Diagrammes de phases schématiques représentant une immiscibilité a) stable et métastable et b) une immiscibilité de type métastable.<sup>[2]</sup>

Dans les systèmes réels, deux types de séparation de phase ont été observés.<sup>[2]</sup> Si la démixtion a lieu au-dessus du liquidus, la séparation est dite stable. C'est-à-dire que cette dernière est assez importante pour être visible macroscopiquement dans le verre directement après le refroidissement rapide. C'est le premier type de séparation de phase qui a pu être identifié dans les verres de silicates d'alcalino-terreux.<sup>[9]</sup> Le second type de séparation de phase est dit métastable. Elle est visible microscopiquement par recuit du verre.<sup>[6]</sup> Cette appellation est liée à sa découverte, en effet, le phénomène a été observé par microscopie électronique sur un échantillon recuit et non directement dans le verre.<sup>[6]</sup> Ces deux définitions qui permettaient de différencier simplement la démixtion qui avait lieu dans les silicates d'alcalins de celle dans les silicates d'alcalino-terreux ne nous semblent cependant plus valables. En effet, il a été montré à l'échelle atomique,<sup>[10-11]</sup> que bien que non visible

microscopiquement la séparation de phase était néanmoins présente dans les verres non recuits, mais pas nécessairement observable par microscopie. Ainsi, nous pouvons considérer que peu importe où a lieu la séparation de phase (au-dessus ou en-dessous du liquidus) celle-ci aurait toujours un caractère de « stable ». L'important est l'outil utilisé pour observer le phénomène. Dans la suite du manuscrit, nous parlerons de démixtion stable ou métastable principalement pour différencier les comportements des verres silicatés d'alcalins et d'alcalino-terreux.

### III. Etudes macroscopique, microscopique et atomique de la séparation de phase

#### III.1. Approche par microscopie

##### III.1.1. La microscopie électronique

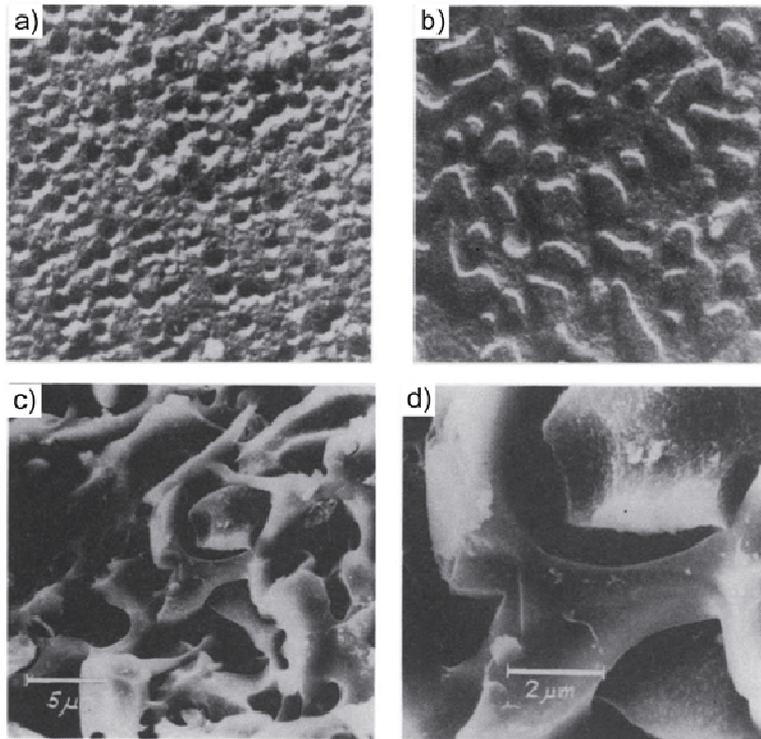


Figure 62 : Verres de composition  $20 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-}80 \text{ SiO}_2$  présentant un morphologie de type a) nucléation croissance et b) décomposition spinodal. c et d) Verres de type Vycor® présentant différentes tailles de pores. <sup>[12-13]</sup>

C'est Vogel qui a vulgarisé l'étude de la séparation de phase par microscopie électronique. <sup>[12]</sup> Elle est donc devenue l'outil principal de l'étude de la démixtion dans les verres. <sup>[14-26]</sup> En Figure 62, sont présentées des images MET de verres séparés en phase. Les morphologies de type nucléation-croissance (Figure 62a) et décomposition spinodale (Figure 62b) sont ici bien identifiables. Nous avons également des images d'un verre de type Vycor® dont le squelette siliceux est clairement mis en évidence (Figure 62c et d). L'efficacité de cette technique n'étant plus à prouver pour l'analyse de ce type de verre, nous l'avons également utilisée en complément de la RMN dans le Chapitre V.

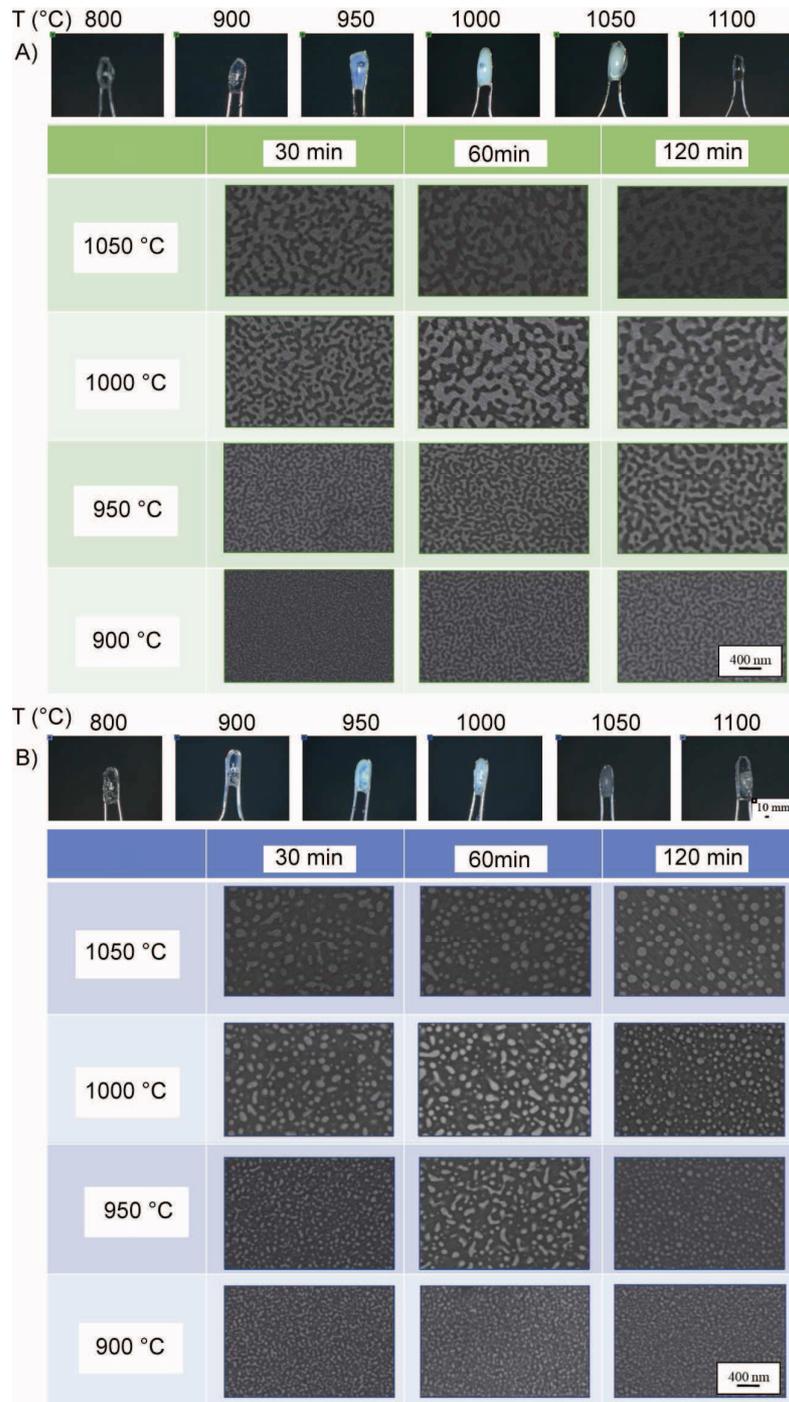


Figure 63 : Variation de l'aspect macroscopique (haut) et de la séparation de phase (bas) avec le temps de recuit dans des verres  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$  présentant une séparation de phase de type A) spinodale et B) nucléation-croissance. Les verres observés à l'échelle macroscopique ont été recuits pendant 120 min. [1]

La publication écrite par Tomioka et al.<sup>[1]</sup>, présente l'évolution de la coloration à l'échelle macroscopique de verres silicatés ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ ) en fonction de la séparation de phase observée par MEB. Cette évolution est présentée en Figure

63. A l'échelle macroscopique, en gardant un temps de recuit constant (2h), une augmentation de la température mène à une variation de la diffusion de la lumière dans les verres. Ceux-ci sont d'abord transparents à l'œil, puis colorés et redeviennent transparents. Ainsi, pour des verres présentant une séparation de phase de type spinodale, toutes les couleurs seront diffusées (coloration blanchâtre) alors que pour des verres possédant une séparation de phase de type nucléation croissance, seule la couleur bleu sera diffusée (coloration bleuâtre). A l'échelle microscopique, cette coloration est attribuée à une séparation de phase plus ou moins importante. La première série de verres (Figure 63A) possède une séparation de type spinodale et la seconde (Figure 63B) de type nucléation croissance. Cette différenciation entre les couleurs en fonction de la séparation de phase est très intéressante et sera prise en compte dans le Chapitre V.

Dans le cas des verres binaire de silicate de sodium, bien que la microscopie électronique puisse être utilisée, <sup>[27]</sup> une évolution du verre est très vite observé lors de son analyse. En effet, les ions sodiums étant très mobiles, ils auront tendance à devenir mobile sous le faisceau d'électrons <sup>[28-31]</sup> donnant lieu à des images de moins bonne qualité que celle obtenues pour des verres plus complexes. Une alternative à cette technique est la *microscopie à force atomique* (ou *atomic force microscopy* : AFM). Une présentation succincte de cette technique ainsi que les études menées sur des verres de silicates de sodium est présentée dans la partie suivante.

### III.1.2. La microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique permet visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Ceci est possible grâce au déplacement d'une pointe liée à une fine lamelle flexible jouant le rôle de ressort de rappel sous l'effet des seules forces atomiques. La pointe balaie la surface à représenter, et l'on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction. Un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface. Dans la publication de Wheaton et Clare <sup>[5]</sup>, une étude de la séparation de phase dans des verres de silicates de sodium a été menée (une étude sur des verres de borosilicate a aussi été effectuée en suivant le même principe, ici, nous nous limiterons aux verres binaire). Dans ce type de verres, une phase riche en silice étant présente, une attaque acide (acide fluorhydrique) permet d'éliminer la phase riche en sodium créant ainsi un contraste topographique. Une maîtrise parfaite de l'attaque chimique est donc nécessaire à l'obtention d'images de bonne qualité.

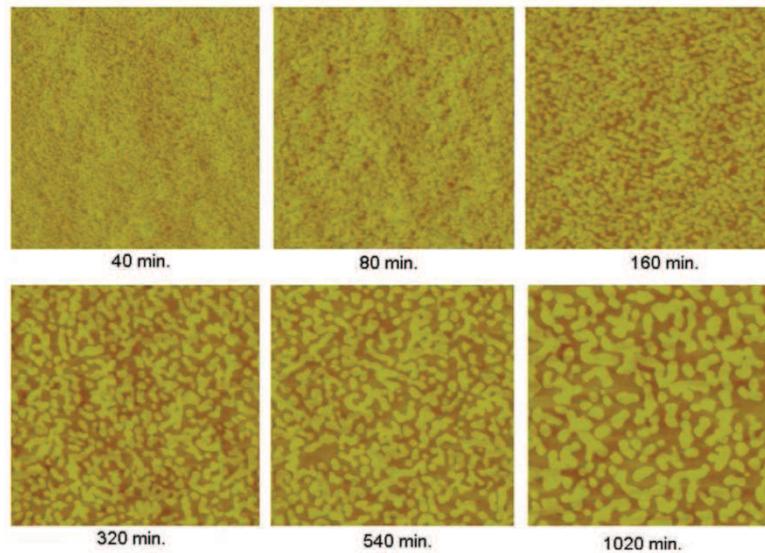


Figure 64 : Evolution de la séparation de phase dans un verre de composition 12.5 Na<sub>2</sub>O-87.5 SiO<sub>2</sub> pour différents temps de recuit (T = 650°C).<sup>[5]</sup>

En Figure 64, est présenté une évolution de la séparation de phase dans un verre de silicate de sodium de composition 12.5 Na<sub>2</sub>O-87.5 SiO<sub>2</sub> recuit à 650°C pendant six durées (40 min, 80 min, 160 min, 320 min, 540 min et 1020 min). Ces verres présentent une séparation de phase de type spinodale dont on voit ici clairement l'augmentation avec le temps de recuit. Cette méthode d'analyse est donc très efficace pour l'observation de la démixtion. La préparation des échantillons représente l'étape déterminante à l'obtention de bonnes images.

## III.2. Séparation de phase et RMN

### III.2.1. Effet de la démixtion sur la relaxation longitudinale

Le temps de relaxation longitudinal du <sup>29</sup>Si dans les silicates pouvant être très long (T<sub>1</sub>>30 min),<sup>[11]</sup> des impuretés paramagnétiques (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...) sont souvent ajoutées dans les verres afin de réduire ce dernier.<sup>[11, 32-34]</sup> Ce type de particule ayant tendance à se regrouper dans des zones riches en cations la relaxation longitudinale de ces phases est plus rapide.<sup>[32]</sup> En se basant sur cette observation, il a été montré qu'il était possible de différencier les deux phases présentes dans ce type de verre en se basant sur cette différence relaxationnelle. Ainsi, deux évolutions de T<sub>1</sub> sont observées, caractérisées par une augmentation plus rapide de l'intensité du signal MAS du <sup>29</sup>Si des Q<sup>n</sup> (0≤n<4) par rapport à celui des Q<sup>4</sup>.

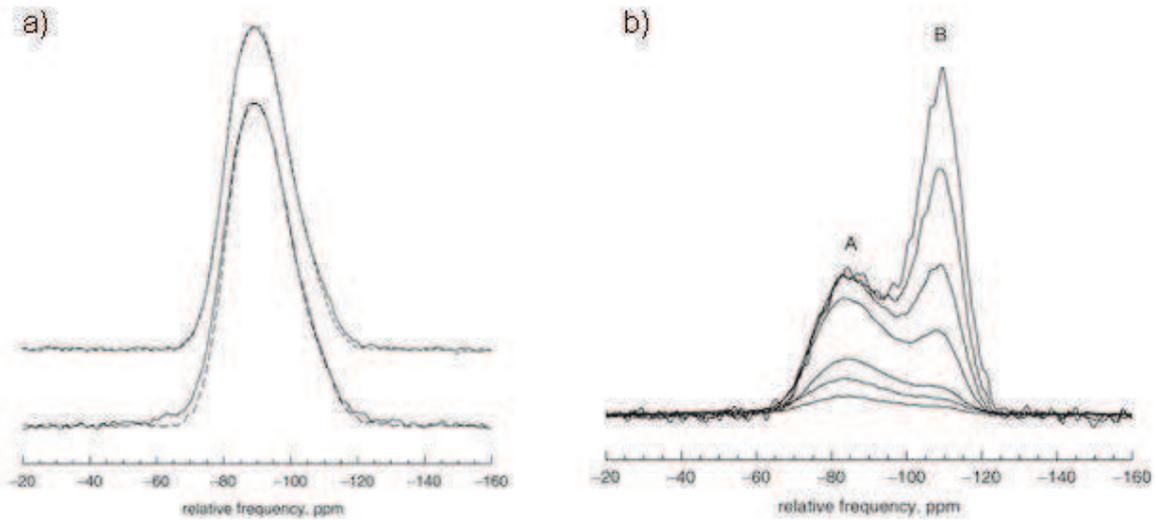


Figure 65 : Evolution des spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  en fonction du temps de relaxation dans un verre a) de silicate de calcium et de magnésium non séparé en phase (seul le spectre du bas nous intéresse, celui du haut est une comparaison entre le même verre mais ayant un diamètre de fibre différent) pour des temps de relaxation de 1s (trait plein) et 40s (trait en pointillés) et b) de silicate de magnésium ayant une séparation de phase visible au microscope électronique pour des temps de relaxation de 0.1, 0.32, 1, 10, 40, 140 et 600s. <sup>[33]</sup>

Un exemple donné en Figure 65, présente les spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  extraits de la publication de Stebbins et al (référence <sup>[33]</sup>). Dans le cas d'un verre non démixé (Figure 65a, spectres du bas), les auteurs n'ont observé aucune évolution du spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  en comparant deux spectres effectués à des délais de relaxation différents (1s (trait plein) et 40s (traits en pointillés)). Dans un verre présentant une séparation de phase importante à l'échelle atomique (Figure 65b), trois entités  $Q^n$  ont été identifiées :  $Q^2$ ,  $Q^3$  (représentés par le pic A) et  $Q^4$  (représenté par le pic B). En augmentant le temps de relaxation, une augmentation du signal des pics A et B est tout d'abord observée avec néanmoins une évolution plus rapide du signal correspondant au pic A. Puis, l'intensité du signal du pic A atteint un maximum alors que celle du pic B continue à croître. Cette évolution en deux temps du signal, est représentative au niveau atomique de la présence de deux phases -l'une constituée de cations et riche en espèces paramagnétiques ( $Q^2$ ,  $Q^3$ ) et l'autre, de silice sans cation paramagnétique et donc relaxant plus lentement ( $Q^4$ )- et donc d'une séparation de phase. Cette technique est la plus utilisée pour identifier la séparation de phase dans les verres par RMN.

### III.2.2. Nouvelles séquences RMN et séparation de phase

Martineau et al., ont récemment caractérisé la séparation de phase dans des verres borosilicatés utiles pour le nucléaire. Ceci a été possible en utilisant des expériences de corrélation hétéronucléaire de type Rotational Echo Double Resonance (REDOR) [35] couplés à des expériences de type Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) [36-37]. Ainsi, ils ont pu avoir une idée qualitative des distances entre les différentes espèces présentes. L'interprétation de leurs résultats a permis de montrer la présence de phases riches en silice séparées de phases riches en borosilicates de sodium.

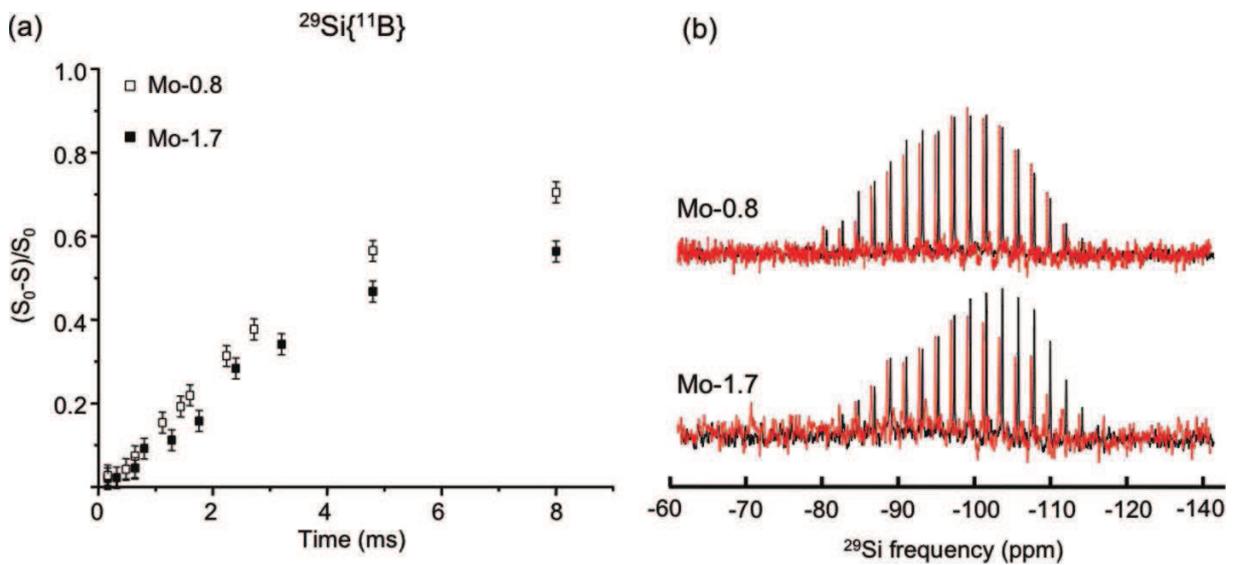


Figure 66 : a) Courbes REDOR-CPMG  $^{29}\text{Si}\{^{11}\text{B}\}$  et b) spectres CP-CPMG  $^{29}\text{Si}\{^{11}\text{B}\}$  (rouge) et CPMG (noir) de deux verres borosilicatés appelé Mo-0.8 (non séparé en phase) et Mo-1.7 (séparé en phase).<sup>[8]</sup>

En Figure 66, est présentée à gauche une courbe REDOR-CPMG  $^{29}\text{Si}\{^{11}\text{B}\}$  et à droite la comparaison entre deux spectres CP-CPMG  $^{29}\text{Si}\{^{11}\text{B}\}$  et CPMG  $^{29}\text{Si}\{^{11}\text{B}\}$  de deux verres borosilicatés. Mo-0.8 représente un verre homogène et Mo-1.7 un verre séparé en phase à l'échelle microscopique.  $S_0$  sur la courbe REDOR-CPMG représente le signal de référence acquis pour une expérience d'écho et S le signal obtenu pour expérience REDOR-CPMG. L'évolution du signal observée pour les deux verres (Figure 66a) montre que les atomes de bore et de silicium sont bien mélangés dans le réseau. Cependant, l'évolution plus rapide du signal de Mo-0.8 montre que ces deux espèces sont mieux mélangées dans ce verre que dans le Mo-1.7. La confirmation de cette observation a pu être faite en superposant les spectres CP-CPMG  $^{29}\text{Si}\{^{11}\text{B}\}$  et CPMG du  $^{29}\text{Si}$  pour le verre Mo-1.7 ou une partie du signal correspondant

aux espèces  $Q^4$  a disparu. Cela signifie, que les  $^{11}B$  ne voient qu'une partie des  $^{29}Si$  et donc qu'il y a un regroupement dans une phase des espèces  $Q^4$  (un silicium entouré de quatre autres siliciums, voir Chapitre III. III.2.1.) ayant des déplacements chimiques inférieurs.

L'utilisation dans cette publication de l'expérience de type CPMG du  $^{29}Si$ , permet de contourner les deux principaux inconvénients rencontrés en RMN MAS du  $^{29}Si$ , que sont les longs temps de relaxation  $T_1$  et le faible rapport signal sur bruit. En effet, Flemming et Farnan,<sup>[38]</sup> ont montrés qu'acquérir une série d'échos est efficace pour obtenir rapidement les spectres de noyaux possédant de long temps de relaxation. Ceci est possible en sommant les demis-écho en un seul écho, comme celui acquis lors d'une expérience avec un seul écho entier, puis en reconstruisant le spectre du  $^{29}Si$ . Cette expérience étant basée sur le temps de relaxation transversal  $T_2$ , il faut que toutes les espèces présentent dans le verre ne possèdent pas de trop grandes différences en  $T_2$  afin d'éviter les distorsions spectrales.

#### **IV. Conclusion**

Cette partie nous a donc permis d'introduire le phénomène de séparation de phase dans les verres sous plusieurs angles. Dans une première partie, nous avons montré son aspect thermodynamique. Ainsi, la démixtion a été expliquée, thermodynamiquement, par une anomalie dans l'énergie libre du système. Le système réduit son énergie libre en se séparant en phases de compositions différentes. Nous avons également présenté les différentes morphologies caractéristiques de la séparation de phase : la nucléation-croissance et la décomposition spinodale.

Nous avons voulu montrer, de façon non exhaustive, les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de ce phénomène dans les verres. Ainsi, des analyses microscopiques de l'immiscibilité liquide-liquide ont été présentées en utilisant la microscopie électronique ou encore l'AFM. La présentation de résultats RMN, a également permis de se faire une idée sur l'observation de ce phénomène à l'échelle atomique.

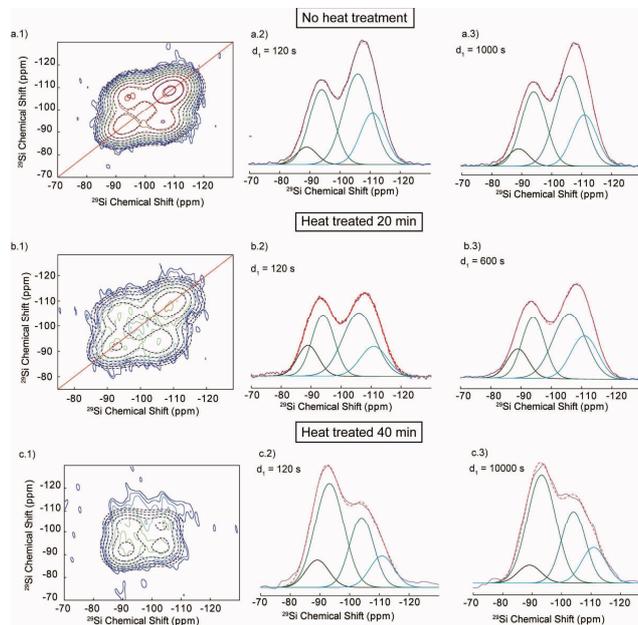
Nous pouvons maintenant présenter les résultats que nous avons obtenus sur la séparation de phase dans les verres de silicate de sodium (Chapitre IV) et de silicate et d'aluminosilicate de calcium (Chapitre V).

# Références

1. Tomioka, Y., et al., *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. **18**, 112021 (2011).
2. James, P.F., *J. Mater. Sci.* **10**, 1802-1825 (1975).
3. Hudon, P., Baker, D.R., *J. Non-Cryst. Solids*. **303**, 299-345 (2002).
4. Cahn, J.W., Charles, R.J., *Phys. Chem. Glasses*. **6**, 181-& (1965).
5. Wheaton, B.R., Clare, A.G., *J. Non-Cryst. Solids*. **353**, 4767-4778 (2007).
6. Vogel, W., *J. Non-Cryst. Solids*. **25**, 170-214 (1977).
7. Bentz, D.P., Garboczi, E.J., Quenard, D.A., *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **6**, 211-236 (1998).
8. Martineau, C., Michaelis, V.K., Schuller, S., Kroeker, S., *Chem. Mat.* **22**, 4896-4903 (2010).
9. Greig, J.W., *Am. J. Sci.* **13**, 1-44 (1927).
10. Jen, J.S., Kalinowski, M.R., *J. Non-Cryst. Solids*. **38-9**, 21-26 (1980).
11. Mortuza, M.G., Dupree, R., Holland, D., *J. Non-Cryst. Solids*. **281**, 108-116 (2001).
12. Vogel, W., *Silikatechnik*. **9**, 323 (1958).
13. Macdowel, J.F., Beall, G.H., *J. Am. Ceram. Soc.* **52**, 17-& (1969).
14. Johnson, D.W., Hummel, F.A., *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 196-& (1968).
15. Porai-Koshits, E.A., Averjanov, V.I., *J. Non-Cryst. Solids*. **1**, 29-38 (1968).
16. Topping, J.A., Murthy, M.K., *J. Am. Ceram. Soc.* **56**, 270-275 (1973).
17. Utsuno, F., Mori, H., Inoue, H., Yasui, I., *J. Non-Cryst. Solids*. **349**, 337-340 (2004).
18. Haller, W., *J. Chem. Phys.* **42**, 686-& (1965).
19. Chiang, Y.M., Kingery, W.D., *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, C171-C172 (1983).
20. Kingery, W.D., Vandiver, P.B., Huang, I.W., Chiang, Y.M., *J. Non-Cryst. Solids*. **54**, 163-171 (1983).
21. Miyoshi, H., Chen, D., Masui, H., Yazawa, T., Akai, T., *J. Non-Cryst. Solids*. **345**, 99-103 (2004).
22. Srinivasan, G.R., Sarkar, A., Gupta, P.K., Macedo, P.B., *J. Non-Cryst. Solids*. **20**, 141-148 (1976).
23. Prapitpongwanich, P., Pengpat, K., Russel, C., *Mater. Chem. Phys.* **113**, 913-918 (2009).
24. Shepilov, M.P., Kalmykov, A.E., Sycheva, G.A., *J. Non-Cryst. Solids*. **353**, 2415-2430 (2007).
25. Xianping, F., Quanqing, C. **112**, 232-237 (1989).
26. Du, W.F., Kuraoka, K., Akai, T., Yazawa, T., *J. Mater. Sci.* **35**, 4865-4871 (2000).
27. Fujita, S., Kato, Y., Tomozawa, M., *J. Non-Cryst. Solids*. **328**, 64-70 (2003).
28. Brow, R.K., *J. Non-Cryst. Solids*. **175**, 155-159 (1994).
29. Pantano, C.G., Madey, T.E., *Appl. Surf. Sci.* **7**, 115-141 (1981).
30. Miotello, A., Mazzoldi, P. **17**, 3009-3017 (1984).
31. Mazzoldi, P., Miotello, A., *Radiat. Eff. Defects Solids*. **98**, 39-54 (1986).
32. Sen, S., Stebbins, J.F., *Phys. Rev. B*. **50**, 822-830 (1994).
33. Stebbins, J.F., Kim, N., Andrejcek, M.J., Boymel, P.M., Zoitos, B.K., *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 68-74 (2009).
34. Du, L.S., Stebbins, J.F., *J. Non-Cryst. Solids*. **315**, 239-255 (2003).
35. Gullion, T., Schaefer, J. **81**, 196-200 (1989).
36. Carr, H.Y., Purcell, E.M. **94**, 630-638 (1954).
37. Meiboom, S., Gill, D., *Rev. Sci. Instrum.* **29**, 688-691 (1958).
38. Larsen, F.H., Farnan, I., *Chem. Phys. Lett.* **357**, 403-408 (2002).

# Chapitre IV :

## Prémices de la séparation de phase : Du verre au cristal



Collaborateurs : Franck Fayon, Marylène Vayer, Marie Tristant, Dominique Massiot et Michaël Deschamps.



## Table des matières



I. Introduction.....	146
II. Préparation et présentation des verres.....	147
II.1. Synthèse .....	147
II.2. Verres obtenus et analyse AFM.....	149
II.2.1. Etude macroscopique .....	149
II.2.2. Etude microscopique : AFM.....	151
III. RMN MAS et 2D pour détecter la séparation de phase.....	154
III.1. Bibliographie RMN dans les silicates de sodium .....	154
III.1.1. Etude de la séparation de phase par RMN du $^{29}\text{Si}$ en utilisant les temps de relaxation $T_1$ . <sup>[3]</sup> .....	154
III.1.2. Etude des silicates de sodium binaire par RMN à deux dimensions. <sup>[27]</sup> .....	156
IV. Analyse 1D et 2D de nos échantillons .....	159

IV.1.	Première série de verres séparés en phase : $^{29}\text{Si}$ en abondance naturelle .....	159
IV.1.1.	RMN MAS du $^{23}\text{Na}$ .....	159
IV.1.1.1.	Evolution avec le temps de recuit .....	159
IV.1.1.2.	RMN MAS du $^{23}\text{Na}$ : une sonde de l'hydratation.....	161
IV.1.2.	RMN MAS du $^{29}\text{Si}$ en abondance naturelle .....	162
IV.1.2.1.	Expérience CPMG sur le $^{29}\text{Si}$ .....	162
IV.1.2.2.	Evolution du $^{29}\text{Si}$ avec le temps de recuit .....	164
IV.2.	Verres séparés en phase et enrichis en $^{29}\text{Si}$ .....	169
IV.2.1.	Expériences MAS dans ces verres .....	169
IV.2.2.	RMN MAS du $^{29}\text{Si}$ .....	170
IV.2.3.	RMN MAS du $^{23}\text{Na}$ .....	172
IV.2.4.	Expérience de corrélation homonucléaire $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ en utilisant le couplage J.....	174
IV.2.5.	Expérience de corrélation homonucléaire $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ en utilisant le couplage dipolaire	179
V.	Expérience d'écho sélectif couplé à de la diffusion de spin : Une nouvelle technique pour différencier les hétérogénéités dans les matériaux.....	183
VI.	Conclusion .....	188

## Introduction

La séparation de phase dans les verres est fortement dépendante des conditions extérieures. En effet, la température,<sup>[1-3]</sup> l'hydratation<sup>[4]</sup> ou encore l'irradiation<sup>[5-6]</sup> sont à l'origine du développement de ces zones de compositions différentes.<sup>[1]</sup> L'influence de la température a particulièrement été étudiée, puisque c'est elle qui a permis d'observer la séparation de phase par microscopie dans des verres qui semblaient homogènes au départ.<sup>[7]</sup> Il a donc été montré qu'à température constante, il y a une augmentation de la séparation de phase au cours du temps dans ces verres.<sup>[2]</sup> La cinétique de la séparation de phase a ainsi été divisée en deux étapes.<sup>[1, 8]</sup> La première étape, appelée étape initiale, correspond à la naissance d'un nucleus à l'origine de la séparation de phase et de sa croissance par la suite. La deuxième étape, appelée étape finale, correspond au regroupement des domaines sphériques. La séparation de phase de type spinodale a été étudiée durant ces trois étapes aussi bien expérimentalement que par théorie.<sup>[8-13]</sup> Concernant la séparation de phase de type nucléation-croissance, très peu d'études ont été menées à ce sujet.<sup>[12, 14-15]</sup> Il a été montré qu'avec le temps de recuit, il y avait une organisation dans la distribution des phases riches en alcalins.

Durant cette thèse, nous avons voulu étudier les prémices de la séparation de phase de type nucléation-croissance. Le but était de savoir pourquoi et comment ces phases riches en alcalins s'organisaient. Pour cela, nous avons étudié la démixtion dans des verres de silicates de sodiums par RMN. En effet, c'est l'évolution de l'agencement atomique dans les premières étapes de la séparation de phase qui devrait nous apporter d'importantes informations sur ce sujet. Dans une première partie, nous présenterons la synthèse de nos verres ainsi que les études aux échelles macroscopiques et microscopiques qui ont été menées. Puis, suite à une partie bibliographique centrée sur la RMN dans les silicates de sodium, nous montrerons une analyse classique RMN MAS du  $^{23}\text{Na}$  et du  $^{29}\text{Si}$ . Finalement, l'étude RMN bi-dimensionnelle dans ces verres sera exposée. Celle-ci a permis d'obtenir une meilleure la visualisation du réseau silicaté à l'échelle atomique.

## Préparation et présentation des verres

Afin de pouvoir observer la séparation de phase, nous avons synthétisé des verres de composition 15 Na<sub>2</sub>O-85 SiO<sub>2</sub> ( $\pm 1$  mol%) recuits à une température constante de 650°C avec des durées variables. Pour cette composition, une séparation de phase de type nucléation-croissance est attendue (voir Figure 9 Chapitre III). Nous montrerons, dans une première partie, la synthèse de ces verres et dans une deuxième partie, les analyses macroscopiques et microscopiques qui ont été menées.

### Synthèse

Deux séries de verres ont été synthétisées. La première série est obtenue avec de la silice ayant du <sup>29</sup>Si en abondance naturelle (99.9 % SiO<sub>2</sub>, Chempur, Allemagne) et la deuxième avec de la silice enrichie à 96.74% en <sup>29</sup>Si (Cortec, France). Ces deux séries ont été synthétisées en four par la méthode classique de refroidissement rapide. Ainsi, les poudres de SiO<sub>2</sub> ayant été au préalable séchées à 1000°C pendant une nuit, ont été mélangées dans un mortier en agate avec celles de carbonate de sodium (99.0 %, Sigma Aldrich, France) en quantités stœchiométriques. Ce mélange a été mis dans un creuset en platine, puis fondue dans un four à 1500°C pendant 3h. Ce temps écoulé, le creuset a été retiré du four et son fond a été trempé dans l'eau pour permettre une vitrification plus rapide (« trempe à l'eau »). Le verre obtenu est rebroyé et refondu deux fois encore afin d'assurer une homogénéité suffisante. Dans le cas des échantillons en abondance naturelle, environ 3 g de verre ont été synthétisés et pour les échantillons enrichis en <sup>29</sup>Si, environ 100 mg ont été obtenus.

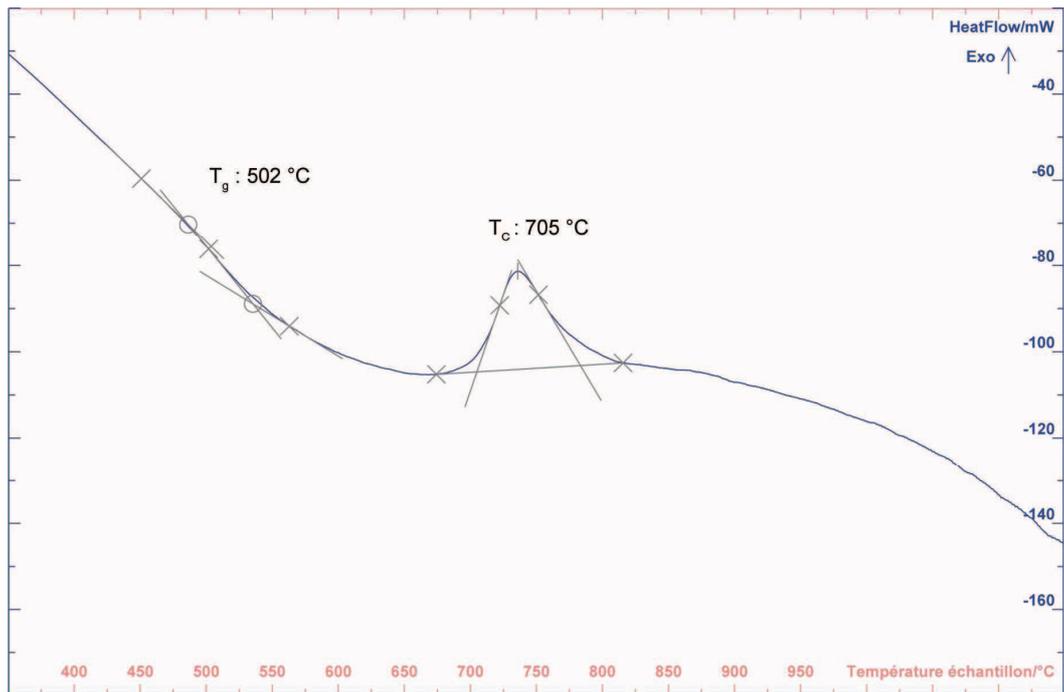


Figure 67 : Thermogramme DSC présentant la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de cristallisation ( $T_c$ ) pour le verre de composition 15Na<sub>2</sub>O-85SiO<sub>2</sub>.

En Figure 67, est présenté le thermogramme DSC du verre de composition 15 Na<sub>2</sub>O-85 SiO<sub>2</sub>. La  $T_g$  de ce verre a été identifiée vers 502°C et un pic de cristallisation observé vers 705°C. La séparation de phase étant observée au dessus de  $T_g$  pour les verres de silicates de sodium,<sup>[16]</sup> il nous faudra effectuer des recuits au-dessus de la température de transition vitreuse et en-dessous de la température de cristallisation. Nous nous sommes donc placés à 650°C. La partie suivante présente les verres que nous avons synthétisés ainsi que leur analyse macroscopique et microscopique.

## Verres obtenus et analyse AFM

### Etude macroscopique

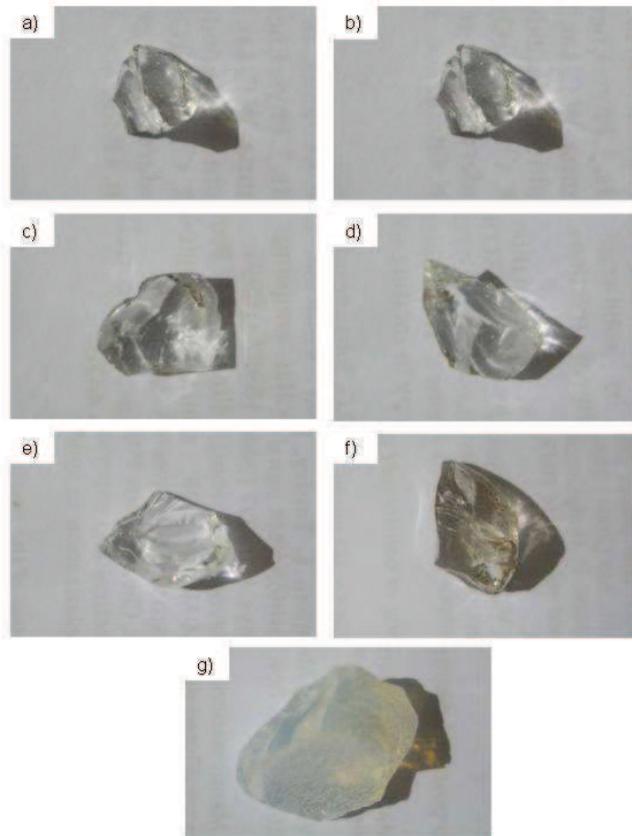


Figure 68 : Photos des verres de composition 15 Na<sub>2</sub>O-85 SiO<sub>2</sub> a) non recuit et après un recuit de b) 5 min, c) 20 min, d) 35 min, e) 40 min, f) 1h15 et g) 17h30.

Pour les verres fabriqués avec de la silice non enrichie, sept recuits ont été effectués. En Figure 68, sont présentées les photos de ces verres. Ayant voulu principalement étudier les premières étapes de la séparation de phase, nous avons fait les recuits pour les durées suivantes : 5 min, 20 min, 35 min, 40 min et 1h15. Un verre ayant une séparation de phase détectable à l'œil nu a également été synthétisé, il s'agit de celui recuit pendant 17h30. En effet, c'est son aspect bleuté qui est caractéristique d'une séparation de phase suffisamment importante pour être observée à l'œil nu.<sup>[17]</sup> De plus, il a été déterminé que cette coloration était caractéristique d'une démixtion ayant une morphologie de type nucléation-croissance ce qui est attendu à cette composition (c.f. Chapitre III).<sup>[17]</sup>

Trois verres de composition  $15 \text{ Na}_2\text{O}-85 \text{ SiO}_2$  ont été enrichis en  $^{29}\text{Si}$  : un verre non recuit et deux autres recuits pendant 20 et 40 minutes. Pour cette série,  $(100 \pm 20)$  mg de verre ont été synthétisés. A cause des faibles quantités utilisées, une légère variation de composition est observée d'un échantillon à l'autre (0). Macroscopiquement, tout ces verres sont transparents à l'œil.

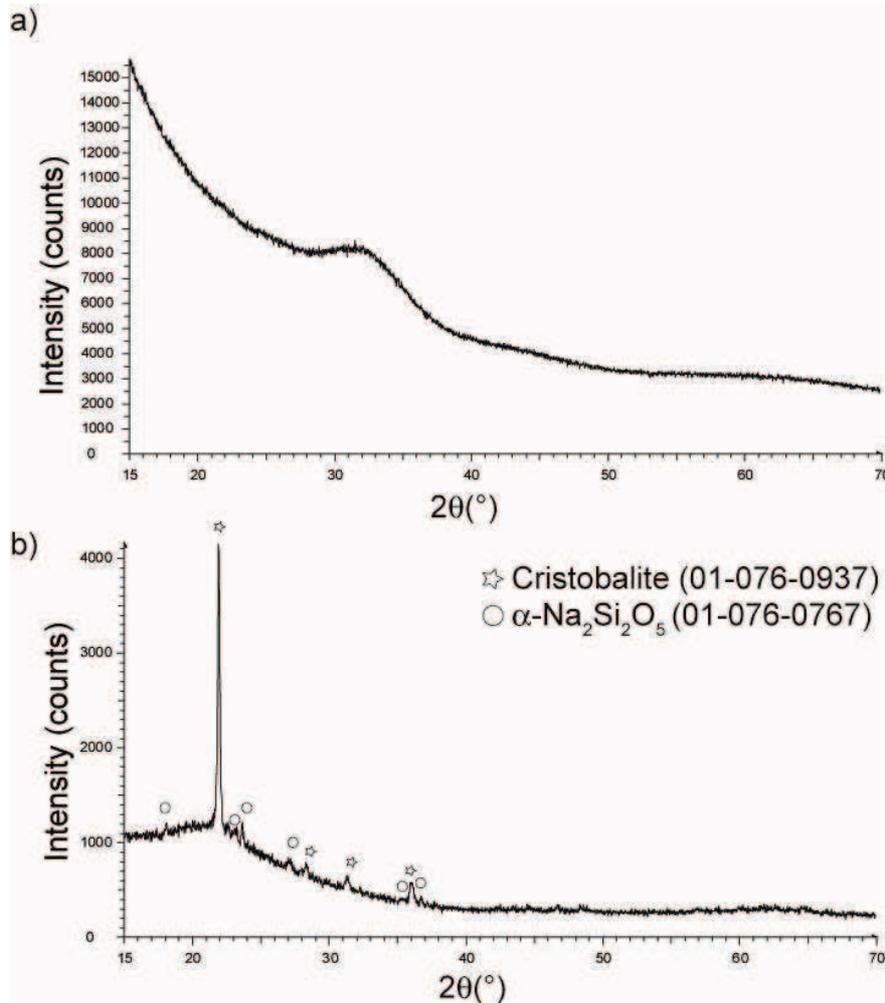


Figure 69 : Diffractogramme des verres  $15 \text{ Na}_2\text{O}-85 \text{ SiO}_2$  a) non recuit, et b) recuit à  $650^\circ\text{C}$  durant 17h30.

Afin de vérifier la nature amorphe des échantillons, ceux-ci ont été analysés par DRX. La Figure 69 montre les diffractogrammes obtenus pour les échantillons non recuit et recuit à  $650^\circ\text{C}$  pendant 17 h 30. Nous n'avons pas montré ceux des échantillons recuits entre 5 minutes et 1h15 et des échantillons enrichis en  $^{29}\text{Si}$  car ils ne présentent pas de pics de cristallisation et sont, de ce fait, similaires à celui du verre non recuit (Figure 69a). Le diffractogramme obtenu pour le verre recuit 17 h 30 (Figure 69c) montre la présence des

cristaux de cristobalite -tétragonal, groupe d'espace : P41212 (92)- et de  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - orthorhombique, groupe d'espace : Pcnb (60)-. La séparation de phase étant connue comme précédant la cristallisation,<sup>[18-19]</sup> la présence de ces cristaux dans ce verre n'est donc pas étonnante après une aussi longue durée de recuit.

#### Etude microscopique : AFM

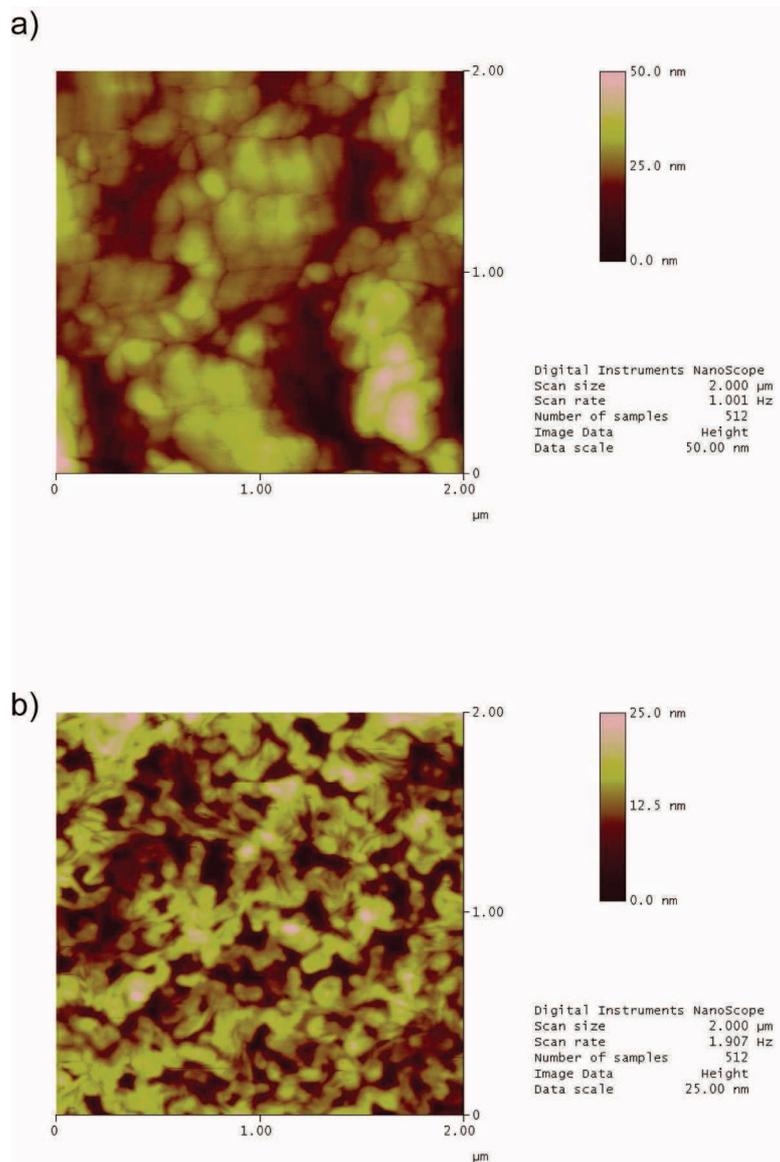


Figure 70 : Images AFM de deux verres de compositions a) 15Na<sub>2</sub>O-85SiO<sub>2</sub> recuit 40 minutes et b) 12Na<sub>2</sub>O-88SiO<sub>2</sub> recuit 16 heures à 650°C et mis dans l'acide fluorhydrique à 0.5% pendant 40 secondes (2 x 2  $\mu$ m).

Comme nous l'avons précisé dans le Chapitre III paragraphe III.1., l'analyse par microscopie électronique de ces verres est faussée à cause de la présence des ions sodiums

dont la mobilité est augmentée sous le faisceau d'électrons<sup>[20-23]</sup> donnant lieu à des images non exploitables. La deuxième technique qui peut être utilisée est la microscopie à force atomique -AFM-(Chapitre III paragraphe III.1.2.). Nous présenterons ici les résultats obtenus pour les verres de composition 15 Na<sub>2</sub>O-85 SiO<sub>2</sub> et 12 Na<sub>2</sub>O-88 SiO<sub>2</sub> recuits à 650 °C durant 40 minutes et 16 heures respectivement. Au cours de cette thèse, nous avons également synthétisé la série de verres de composition 12 Na<sub>2</sub>O-88 SiO<sub>2</sub>, mais ces verres hygroscopiques ont été accidentellement exposés à l'air libre et une analyse RMN de ces derniers nous a montré la présence d'eau (0). Cette série a donc été abandonnée et nous nous sommes concentrés sur les verres de composition 15Na<sub>2</sub>O-85SiO<sub>2</sub> présentés dans la partie précédente. Cependant, nous avons tout de même tenu à montrer l'image AFM du verre 12Na<sub>2</sub>O-88SiO<sub>2</sub> recuit 40 min à 650°C car le résultat obtenu pour cet échantillon est concluant.

Afin de pouvoir analyser les verres séparés en phase par AFM, il faut les attaquer à l'acide fluorhydrique pour obtenir un contraste topographique.<sup>[2]</sup> La préparation des échantillons est réalisée en quatre étapes :

- Deux entailles sont sciées dans le bloc de verre
- Fracture la plus plane possible du bloc de verre (aide des entailles).
- Trempe de l'échantillon pendant 40 secondes dans de l'acide fluorhydrique à 0.5%.
- Rinçage durant 1 minute dans de l'acide borique saturé.
- Rinçage à l'éthanol.

Pour rappel, l'acide fluorhydrique sert à dissoudre la phase vitreuse riche en sodium et l'acide borique aide à dissoudre les dépôts fluorés qui ont pu se former pendant l'attaque à l'HF stoppant ainsi cette dernière. Lors de la préparation des échantillons, une attention particulière doit être portée à sa rugosité aussi bien lors de sa fracture (éclat présentant les faces les plus planes) que de son attaque à l'acide fluorhydrique (temps très court) afin d'obtenir des images de qualité.

Les verres ainsi préparés, ont été analysés par AFM et les images correspondantes ont été présentées en Figure 70. L'image du verre de composition 15 Na<sub>2</sub>O-85 SiO<sub>2</sub> recuit 40 minutes à 650°C (Figure 70a), présente un contraste topographique important avec la présence de creux de l'ordre de 50 nm. Si le verre était homogène en composition, ce contraste topographique ne devrait pas être observé<sup>[7]</sup> permettant ainsi de déduire que notre

verre est déjà séparé en phase. Bien qu'une démixtion de type nucléation-croissance soit attendue, aucune image réellement intéressante n'a pu être obtenue car les variations de composition ne sont sans doute pas encore suffisantes pour générer le contraste nécessaire. L'image AFM obtenue pour l'autre verre montre la présence non ambiguë d'une séparation de phase de type spinodale. En comparant ces résultats avec ceux obtenus par Wheaton et al.<sup>[2]</sup> (voir Figure 9 du Chapitre III), de bonnes similitudes sont observées. Cette analyse AFM n'a pas été poursuivie pour plusieurs raisons. La première raison est, comme nous l'avons précisé pour les verres de composition 12 Na<sub>2</sub>O-88 SiO<sub>2</sub>, une hydratation d'une grande partie de nos échantillons lors de leur manipulation. Ceux-ci ne pouvaient donc plus être analysés proprement car l'eau est connue comme ayant une influence sur la séparation de phase, et nous ne disposons pas de microscope AFM permettant de faire l'analyse en atmosphère contrôlée.<sup>[24]</sup> La deuxième raison est due au but principal de notre étude qui est d'étudier les prémices de la séparation de phase. En effet, si nous tenons compte des résultats obtenus par Wheaton et al.<sup>[2]</sup> pour des verres de composition 12.5 Na<sub>2</sub>O-87.5 SiO<sub>2</sub>, la séparation de phase n'a pu être observée qu'à partir de 40 min de recuit. Hors, l'apparition de ce phénomène dans les verres de silicates de sodium binaires a été identifiée par RMN MAS du <sup>29</sup>Si dans tous les verres *non recuits* ayant une composition inférieure à 25 mol% (voir paragraphe 0).<sup>[3]</sup> L'analyse des verres démixés par AFM n'étant possible que par le biais du contraste topographique obtenu par attaque chimique à l'HF, une très grande maîtrise de celle-ci serait donc requise pour étudier les premières étapes de la séparation de phase. Cette microscopie bien que très efficace, est plus appropriée pour une étude de séparation de phase qui est dans un état plus avancé que celle que nous voulons observer.

Dans cette partie, nous avons donc présenté les différents échantillons synthétisés ainsi que les études macroscopiques et microscopiques qui ont été effectuées. Dans la suite de ce manuscrit, nous allons mettre en avant l'étude RMN qui a été menée en utilisant les nouvelles techniques de corrélation homonucléaire <sup>29</sup>Si-<sup>29</sup>Si afin d'étudier la séparation de phase dans nos verres.

## RMN MAS et 2D pour détecter la séparation de phase

### Bibliographie RMN dans les silicates de sodium

Cette partie mettra en avant les deux principales publications qui ont guidées notre étude de la séparation de phase dans les silicates de sodium.

Etude de la séparation de phase par RMN du  $^{29}\text{Si}$  en utilisant les temps de relaxation  $T_1$ .<sup>[3]</sup>

Nous allons présenter ici, les résultats obtenus par Mortuza et al. lors de l'étude de verres de silicate de sodium. Le nom de la publication est : «  $^{29}\text{Si}$   $T_1$  relaxation in alkali silicate glasses: a method for detecting glass-in-glass phase separation »<sup>[3]</sup>. La séparation de phase dans ces verres a pu être identifiée grâce à l'ajout d'ions paramagnétiques. Ceux-ci permettent de créer une différence de relaxation entre la phase riche en silice pure et la phase riche en cations.<sup>[25]</sup>

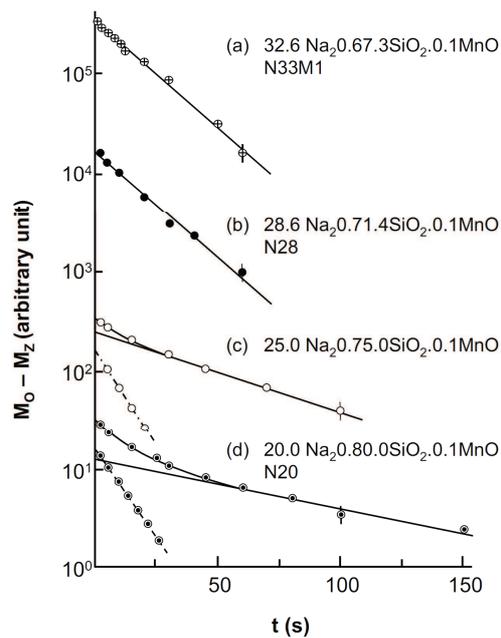


Figure 71 : Evolution du temps de relaxation du  $^{29}\text{Si}$  des espèces  $Q^3$  dans des verres de silicates de sodium de composition variable. ( $B_0 = 7.1 \text{ T}$ ,  $\omega_r = 3-4 \text{ kHz}$ ).<sup>[3]</sup>

Ainsi, les auteurs ont étudié la variation de la relaxation avec le temps comme présenté en Figure 71. Sur ce graphe, la séparation de phase est mise en évidence par la présence de deux composantes relaxationnelles avec des  $T_1$  différents. Par exemple, pour l'échantillon le

moins riche en sodium (Figure 71d), nous voyons deux composantes  $T_1$  pour les espèces  $Q^3$ , alors que pour celui le plus riche en sodium, il n'y a qu'une seule composante. L'augmentation de la séparation de phase avec la composition a aussi été montrée. En effet, si l'on tient compte de la différence entre la droite, qui est un guide pour l'œil, et la courbe qui décroît exponentiellement, nous voyons que celle-ci diminue avec des teneurs en silice décroissantes. Dans les verres identifiés comme séparés en phase, les auteurs ont mis aussi en évidence pour les  $Q^4$  la présence de deux composantes  $T_1$ . Pour expliquer cette évolution, les auteurs ont émis deux hypothèses. La première considère la présence de deux espèces de type  $Q^4$ , et la seconde prend en compte la présence des impuretés paramagnétiques qui pourrait être réparties de façon inhomogène dans le verre. Des similitudes ayant été trouvées entre le  $T_1$  des espèces  $Q^4$  qui relaxaient vite et ceux observés dans les verres homogènes, cette différence relaxationnelle a été attribuée à la proximité des ions paramagnétiques. Durant cette thèse, nous n'avons pas ajouté d'impuretés paramagnétiques dans nos verres. Nous proposerons donc une réponse à cette question dans la suite du manuscrit.

Les auteurs ont également étudié l'effet du traitement thermique sur des verres non séparés en phase, mais situés à la limite du dôme d'immiscibilité. Ils ont constatés en recuisant l'échantillon à différentes températures pendant au moins 3h qu'une séparation de phase apparaissait. Celle-ci ne peut pas être détectée par microscopie puisqu'ayant lieu à une échelle beaucoup trop petite.

Cet effet de la séparation de phase sur le temps de relaxation longitudinal est très utilisé pour identifier ce phénomène dans les verres. Cependant, ajouter des impuretés paramagnétiques perturbe le système.<sup>[26]</sup> C'est pour cela que nous avons préféré travailler sans.

Nous allons présenter les expériences de corrélation  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  utilisant le couplage dipolaire (réintroduit à l'angle magique) permettant de donner des informations sur le réseau silicaté.

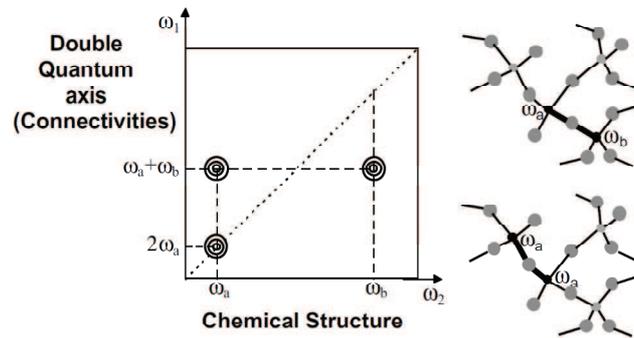


Figure 72 : Interprétation d'un spectre obtenu en utilisant un recouplage dipolaire homonucléaire. <sup>[27]</sup>

Ici, nous présentons la publication « *Combined  $^{29}\text{Si}$  double quantum NMR and MD simulation studies of network connectivities of binary  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  glasses: new prospects and problems* ». <sup>[27]</sup> Celle-ci est le premier exemple de corrélations homonucléaires utilisant un recouplage dipolaire dans des verres silicatés. En Figure 72, un schéma de spectre 2D simplifié est présenté résultant d'une expérience de corrélation utilisant un recouplage dipolaire homonucléaire. Dans la dimension indirecte, il y a le spectre 2Q et dans la dimension directe, le spectre MAS. On considère un noyau central A possédant deux voisins A et B, chaque noyau A résonnant à la fréquence  $\omega_a$  et chaque noyau B à la fréquence  $\omega_b$ . Ainsi, dans la dimension indirecte (2Q), à la fréquence  $2\omega_a$ , un pic d'auto-corrélation montre que le noyau A est proche à travers l'espace d'un autre noyau A. A la fréquence  $\omega_a + \omega_b$ , deux pics de corrélation seront observés montrant que les noyaux A et B sont proches à travers l'espace. Ce type d'expérience permet de caractériser les proximités  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ .

Pour les expériences menées durant cette thèse, nous avons utilisé la procédure de cisaillement car les spectres sont plus simples à simuler (Chapitre I partie I paragraphe IV.4).

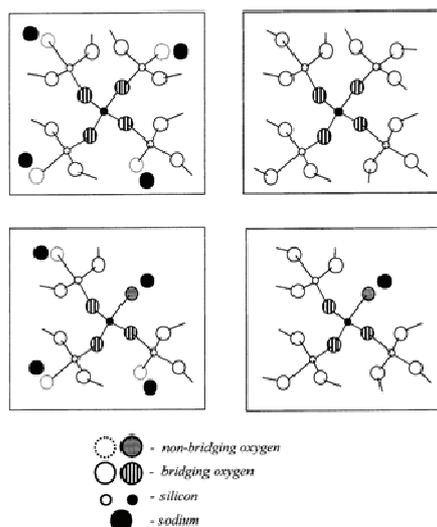


Figure 73 : Représentation des espèces a)  $Q^{4,3333}$ ,  $Q^{4,4444}$ , c)  $Q^{3,333}$  et  $Q^{3,444}$  [27]

Les auteurs ont montré l'influence de la nature du second voisin sur le déplacement chimique du  $^{29}\text{Si}$ . Une représentation schématique de certaines espèces est présentée en Figure 73. En effet, si nous prenons l'exemple de l'espèce  $Q^4$ , si ses quatre plus proches voisins sont aussi des  $Q^4$  alors le déplacement chimique de cette espèce sera situé à -112 ppm (Annexe 4). Comme la nature du second voisin est maintenant connue, cette espèce  $Q^4$  a été nommée  $Q^{4,4444}$ . De même, si une espèce  $Q^3$  n'est entouré que de  $^{29}\text{Si}$  de type  $Q^3$ , celle-ci sera nommée  $Q^{3,333}$ . Lorsque ces espèces sont nommées dans leur globalité, ils sont écrits  $Q^{n,jklm}$ .

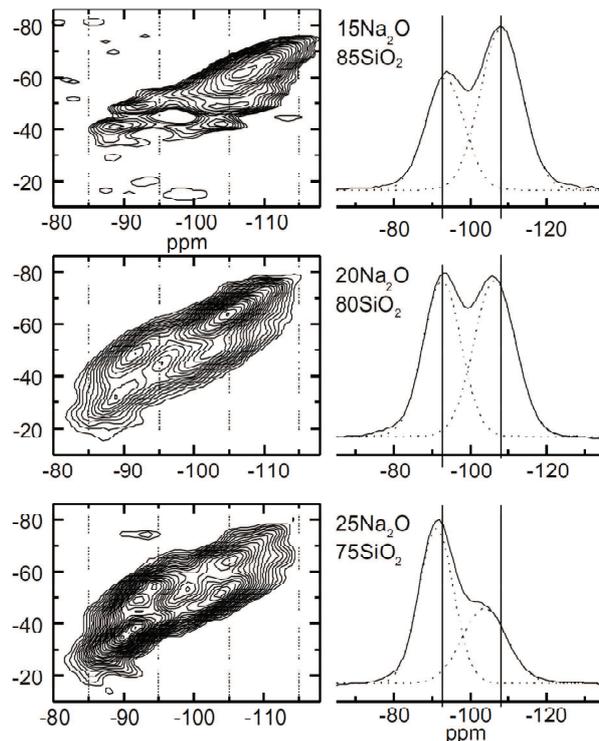


Figure 74 : Spectres de trois silicates de sodiums obtenus en effectuant une corrélation homonucléaire  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  par le biais du recouplage dipolaire de type back-to-back.<sup>[27]</sup>

En Figure 74, les spectres  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  obtenus pour les verres  $15\text{Na}_2\text{O}$ - $85\text{SiO}_2$ ,  $20\text{Na}_2\text{O}$ - $80\text{SiO}_2$  et  $25\text{Na}_2\text{O}$ - $75\text{SiO}_2$  sont présentés. Ceux-ci ont été acquis en utilisant l'expérience de recouplage homonucléaire back-to-back (Baba)<sup>[28]</sup>. Nous voyons sur tous ces spectres la présence de signaux pour la plupart bien définis. Les auteurs ont ainsi pu identifier les différentes espèces  $Q^{n,jklm}$  ainsi que le pourcentage de chacune d'elle en associant l'étude de ces spectres à de la dynamique moléculaire (Annexe 4). Pour simuler leurs spectres, les auteurs ont fixé le déplacement chimique isotrope ainsi que la largeur de raie (3-4 ppm). Ils ont ensuite essayé de se rapprocher au plus près des valeurs théoriques des déplacements chimiques. Cette étude est une très bonne base pour l'analyse future de nos spectres.

Ayant présenté tous les travaux qui ont guidé notre réflexion, nous pouvons commencer la présentation de nos résultats.

## Analyse 1D et 2D de nos échantillons

### Première série de verres séparés en phase : $^{29}\text{Si}$ en abondance naturelle

Nous nous sommes d'abord intéressés aux verres de composition 15 Na<sub>2</sub>O-85 SiO<sub>2</sub> obtenus sans enrichissement.

RMN MAS du  $^{23}\text{Na}$

Evolution avec le temps de recuit

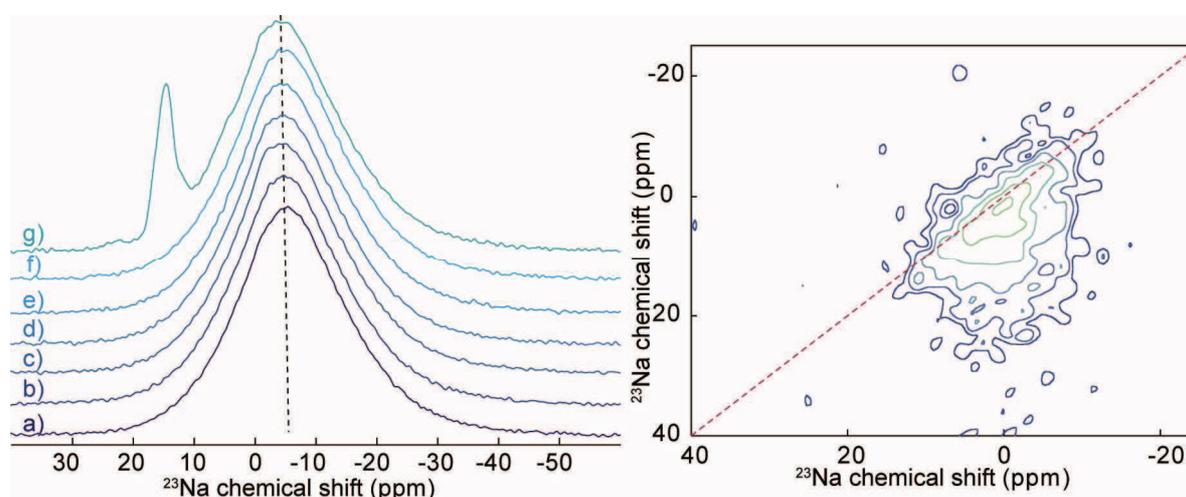


Figure 75 : Gauche : Spectres MAS du  $^{23}\text{Na}$  obtenus pour les verres de composition 15 Na<sub>2</sub>O-85 SiO<sub>2</sub> a) non recuit, recuits b) 5 minutes, c) 20 minutes, d) 35 minutes, d) 40 minutes, e) 1h15 et f) 17h30. Droite : Spectre MQMAS du  $^{23}\text{Na}$  du verre non recuit. ( $d_1 = 1\text{s}$  sauf le recuit 17h30  $d_1 = 10\text{s}$ ,  $B_0 = 17.6\text{T}$ ,  $\omega_r = 30\text{kHz}$ ).

Les spectres MAS du  $^{23}\text{Na}$  obtenus pour nos échantillons ainsi que le spectre MQMAS du verre sont présentés en Figure 75. La simulation des spectres MAS du  $^{23}\text{Na}$  n'est pas évidente car la forme de raie est dominée par une distribution de déplacements chimiques (Figure 75b) plutôt que par une distribution de paramètres quadripolaires comme dans le cas du  $^{27}\text{Al}$ . En effet, il a été montré que cette forme de raie reflétait la grande mobilité des Na.<sup>[29]</sup> Ainsi, pour analyser l'évolution de ce signal, nous avons considéré le déplacement chimique du centre de gravité ( $\delta_{\text{CG}}$ ) dont les valeurs ont été portées en Tableau 9. Entre 5 min et 1h15, les  $\delta_{\text{CG}}$  sont relativement constants ( $\sim -6.5$  ppm). Par contre, pour le verre recuit 17 h 30,  $\delta_{\text{CG}}$  diminue ( $\sim -4.2$  ppm). Il est intéressant de constater que dans ces verres, il y a une augmentation du déplacement chimique isotrope du  $^{23}\text{Na}$  (pour des compositions globales

semblable) en fonction du temps de recuit. De précédentes études<sup>[30-31]</sup> ont montré qu'une augmentation du déplacement chimique isotrope était accompagnée d'une diminution de la distance Na-O. Sachant que  $\delta_{CG}$  et  $\delta_{iso}$  sont liés,<sup>[32]</sup> nous pouvons en déduire que l'augmentation du temps de recuit conduit à une diminution de la distance  $d_{Na-O}$ . Par ailleurs, de nombreux auteurs<sup>[29-31, 33]</sup> ont également corrélé la diminution de  $\delta_{iso}$  avec la diminution de la teneur en Na. Dans notre cas, l'augmentation de  $\delta_{CG}$  coïnciderait avec l'apparition d'une phase riche en sodium partageant plusieurs oxygènes non-pontants suite à la séparation de phase.

Sur le spectre du verre recuit le plus longtemps, il y a la présence d'un pic fin supplémentaire. Son déplacement chimique isotrope a été identifié à 17.5 ppm et une constante de couplage ( $C_Q$ ) de 1.75 MHz et un paramètre d'asymétrie ( $\eta = 1$ ) ont été extraits. Ces paramètres du  $^{23}\text{Na}$  correspondent à ceux du cristal  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ <sup>[30-31]</sup> confirmant l'observation RX.

Tableau 9 : Déplacement chimique du centre de gravité ( $\delta_{CG}$ ) du  $^{23}\text{Na}$  pour les différents échantillons.

Recuit	$\delta_{CG}$ (ppm) $\pm 0.1$ ppm
0 min	-6.5
5 min	-6.4
20 min	-6.5
35 min	-6.4
40 min	-6.5
1h15	-6.4
17h30	-4.2

Pour résumer, la RMN du  $^{23}\text{Na}$  permet d'observer une diminution des distances Na-O due à l'apparition de phases riches en sodium. Cependant, la variation du déplacement chimique n'est observée que pour le temps de recuit le plus long. Nous pouvons ainsi supposer que cette diminution de la liaison se fait dans le but d'obtenir un cristal de silicate de sodium  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

La suite de ce manuscrit présentera l'effet de l'hydratation sur nos verres.

## RMN MAS du $^{23}\text{Na}$ : une sonde de l'hydratation

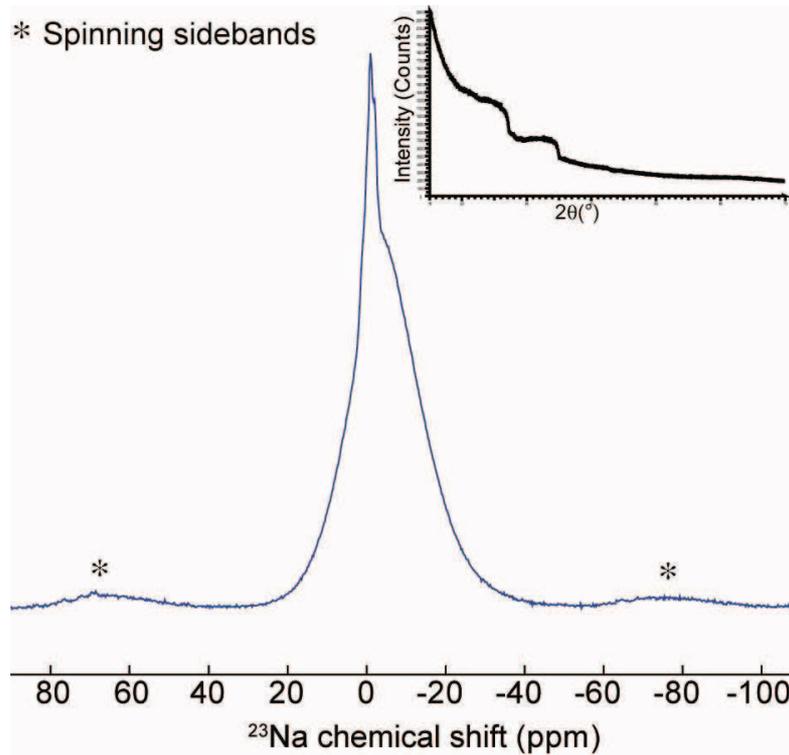


Figure 76 : Spectre MAS du  $^{23}\text{Na}$  pour le verre de composition 15  $\text{Na}_2\text{O}$ -85  $\text{SiO}_2$  recuit 15 min et laissé à l'air. En haut à droite est présenté le diffractogramme obtenu pour cet échantillon.

Les verres de silicate de sodium sont connus comme étant hygroscopiques, c'est-à-dire ayant tendance à capter l'eau de l'atmosphère, surtout pour des teneurs élevées en sodium. Ils sont donc la plupart du temps placés en boîte à gant ou dans un dessiccateur.<sup>[3, 34]</sup> En effectuant les spectres MAS du  $^{23}\text{Na}$  de nos verres restés accidentellement à l'air, nous avons observé la présence de deux types de pics (fin et large) comme présenté en Figure 76. En RMN, un pic fin peut être attribué soit à une phase cristalline, soit à un mouvement rapide de certaines espèces. En haut à droite de la Figure 76 est présenté le spectre RX de l'échantillon et nous pouvons constater qu'aucune phase cristalline n'a été détectée. Nous pouvons donc écarter l'éventualité que ce pic soit dû à une phase cristalline. La deuxième hypothèse serait la présence de deux espèces de  $^{23}\text{Na}$  l'une très mobile et l'autre plus lente. L'échantillon étant séparé en phase, nous avons d'abord pensé que la présence de ces deux espèces étaient dues à ce phénomène (deux types de sodium donc deux types de phases). En cherchant dans la littérature,<sup>[35]</sup> nous avons trouvé l'explication de cette différence de mobilité qui est en fait due à une hydratation de nos échantillons. Cette hypothèse a été vérifiée par RMN du  $^1\text{H}$  (non

montrée). Il est intéressant de constater d'une part que même pour de faible teneur en alcalins, l'hydratation des verres de silicates de sodium n'est pas évitée et qu'un stockage en atmosphère contrôlée est obligatoire. D'autre part, la RMN du  $^{23}\text{Na}$  s'est révélée comme étant efficace pour détecter l'hydratation dans nos verres. La présence de ces composantes fine et large en RMN du  $^{23}\text{Na}$  dans un verre de silicate de sodium semble donc être un bon détecteur de l'hydratation.

RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  en abondance naturelle

Expérience CPMG sur le  $^{29}\text{Si}$

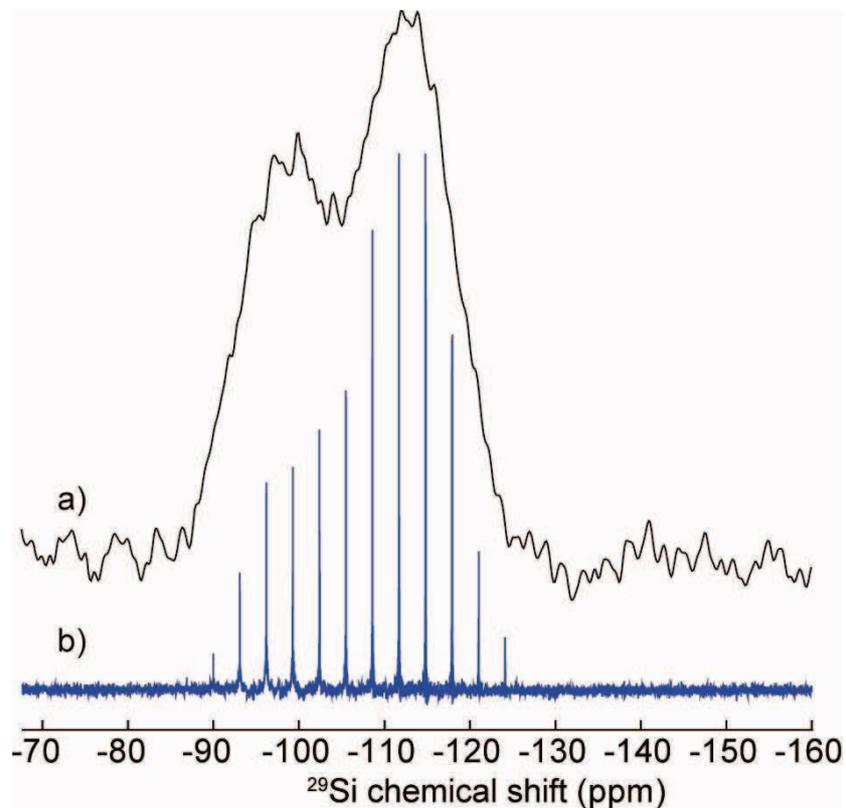


Figure 77 : Spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  pour un verre de composition 15 Na<sub>2</sub>O-85 SiO<sub>2</sub> obtenu avec une séquence de type a) simple impulsion et b) CPMG ( $B_0=17.6\text{T}$  et  $\omega_r=14\text{kHz}$ ).

Nous avons vu en Chapitre III paragraphe III.2.2., qu'il était possible d'identifier la séparation de phase dans les verres en effectuant des expériences de type CPMG-REDOR.<sup>[36]</sup> L'expérience de CPMG seule est très intéressante pour obtenir rapidement (~1 nuit) des spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$ <sup>[37]</sup> par rapport à l'expérience simple impulsion (~4 jours). Nous avons donc essayé cette expérience sur un verre de composition 15 Na<sub>2</sub>O-85 SiO<sub>2</sub> recuit pendant 5 h 20 (non présenté). En Figure 77, sont superposés les spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  obtenus après une expérience CPMG et une expérience simple impulsion. En comparant les deux spectres, nous constatons que les espèces Q<sup>3</sup> sont largement sous-estimées par l'expérience CPMG. Le spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  obtenu dans le cas d'une expérience CPMG ne sera pas quantitatif pour les Q<sup>3</sup>. Ceci est dû au fait que les Q<sup>4</sup> et les Q<sup>3</sup> n'ont pas le même T<sub>2</sub> et donc le signal des Q<sup>3</sup> peut être sous-estimé si on utilise une expérience CPMG comme présentée ici. Comme nous voulions obtenir des spectres quantitatifs, nous avons préféré utiliser l'expérience simple impulsion qui requiert plus de temps, mais ne mène pas à une perte de signal des Q<sup>3</sup>.

## Evolution du $^{29}\text{Si}$ avec le temps de recuit

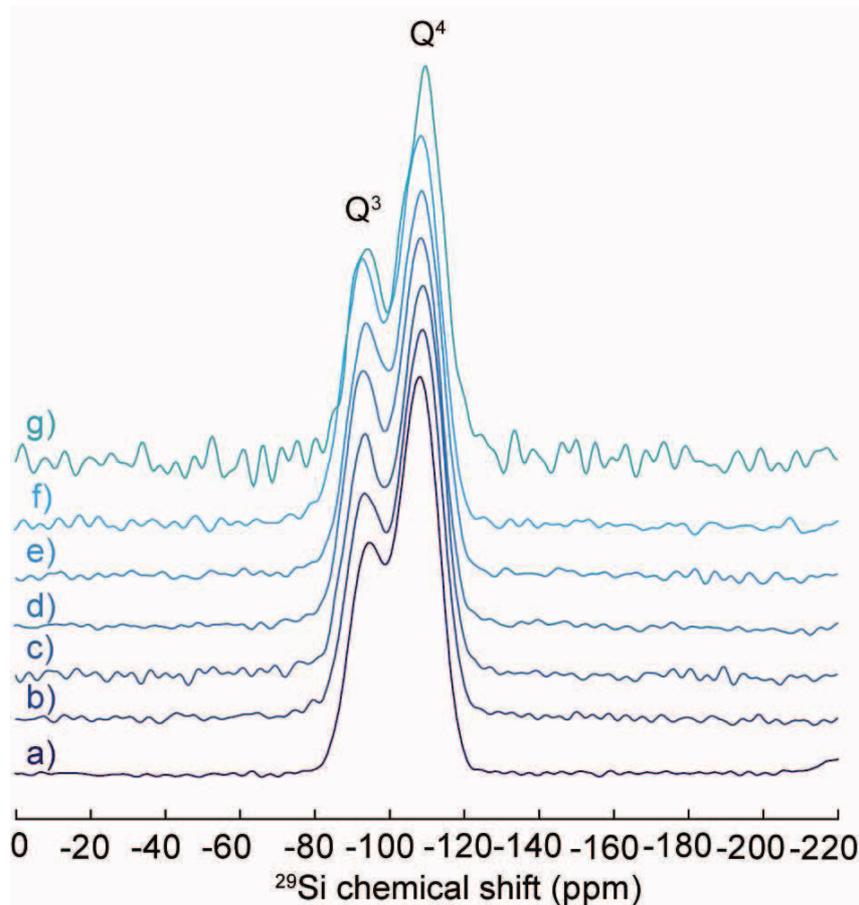


Figure 78 : Spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  ( $d_1=60\text{s}$ ) pour un verre de composition 15 Na<sub>2</sub>O-85 SiO<sub>2</sub> recuit à 650°C pendant a) sans recuit, b) 5 min, c) 20 min, d) 35 min, e) 40 min, f) 1h15 et g) 17h30 ( $d_1=3600\text{s}$ ). ( $B_0 = 4.7\text{ T}$ ,  $\omega_r = 5\text{ kHz}$ )

Les spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  pour cette série de verres sont présentés en Figure 78. Ils ont tous été enregistrés avec un délai de récupération de l'aimantation de 60s, excepté celui du verre recuit 17 h 30 pour lequel un temps de recyclage de 3600s a été fixé. Par le biais de leur déplacement chimique, seules les espèces Q<sup>3</sup> et Q<sup>4</sup> ont été identifiées sur ces spectres.<sup>[38]</sup> Les  $\delta_{\text{iso}}$ , ainsi que les pourcentages correspondants à chaque espèce ont été reportés au Tableau 10. Par ailleurs, le signal correspondant aux espèces Q<sup>3</sup> augmente alors que celui des espèces Q<sup>4</sup> diminue quand le temps de recyclage est gardé constant à 60 s. Si l'on considère que notre verre est globalement homogène, cette évolution, observée dès 5 minutes de recuit, n'est pas logique puisqu'elle correspond à une variation de composition. Sachant que nos verres sont démixés, nous avons fait l'hypothèse que cette variation correspondrait plus à une

augmentation du temps de relaxation des espèces  $Q^4$  avec le temps de recuit. C'est pour cela que les expériences ont été refaites avec des délais de relaxation variables et pouvant atteindre 10000 s. Notre postulat a ainsi pu être confirmé, puisqu'il y a bien une augmentation du signal correspondant aux espèces  $Q^4$  (Tableau 10). Un bon exemple est trouvé avec l'échantillon recuit 1h15. En effet, pour un délai de relaxation de 60s, la quantité de  $Q^3$  est de 39.2% et celle des  $Q^4$  de 60.8%. Maintenant, si le délai est augmenté à 10000s, il y aura 34% de  $Q^3$  et 66% de  $Q^4$  et le déplacement chimique du pic des  $Q^4$  passe de -108.3 ppm à -109 ppm, indiquant sans doute que les  $Q^{4,4444}$  des nano-domaines de silice relaxent plus lentement et peuvent disparaître du spectre si le délai de récupération de l'aimantation est trop court. L'influence du délai de relaxation sur la quantité d'espèces  $Q^n$ , mais aussi sur la position des raies est ici bien mise en avant. Cette observation n'est pas du tout surprenante car en RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  de longs délais de relaxation sont généralement attendus pour les phases pauvres en cations (et donc en impuretés paramagnétiques).<sup>[39]</sup> Ceci confirme l'apparition de domaines riches en silice amorphe, composés de  $Q^{4,4444}$  éloignés des cations et des impuretés paramagnétiques. Dans les précédentes études RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  s'intéressant à la séparation de phase, <sup>[3, 40-41]</sup> c'est d'ailleurs l'ajout d'impuretés paramagnétiques qui aidaient à la détection de ce phénomène (0). Ici, nous n'avons ajouté aucune impureté paramagnétique (excepté celles présentes naturellement). Avec cette méthode, il faut bien sur vérifier qu'en augmentant le délai de relaxation le signal des espèces  $Q^n$  évolue car cet effet peut aussi être lié à une composition qui varie avec le temps de recuit.

Tableau 10 : Quantités d'espèces Q<sup>3</sup> et Q<sup>4</sup> présentes dans le verre obtenu après simulation du spectre MAS du <sup>29</sup>Si

Recuit	d <sub>i</sub> (s)	Q <sup>3</sup>			Q <sup>4</sup>		
		$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) ( $\pm 0.2$ ppm)	Quantité (%)	FWHM (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) ( $\pm 0.2$ ppm)	Quantité(%)	FWHM (ppm)
0 min	60	-93.8	35.2	11.6	-108	64.8	11.9
	1000	-93.8	35.2	11.6	-108	64.8	11.9
5 min	60	-93.4	35.4	12	-108.61	64.6	12.2
	300	-93.5	35	12	-108.43	65	12.2
20 min	60	-93.2	36.6	12.2	-108.9	63.4	12.3
	500	-93.2	35.4	12.5	-108.9	64.6	12.6
35 min	60	-92.9	37.9	12	-108.44	62	12.5
	500	-92.9	37.9	12	-108.44	62	12.5
40 min	60	-93.4	37.9		-108.5	62.1	
	3600	-93.5	33.7		-109.2	66.3	
1h15	60	-92.6	39.2	12.4	-108.3	60.8	12.5
	3600	-93	36.1	12.4	-108.7	63.9	12.5
	10000	-93	34	12.4	-109	66	12.5
17h30	60	-92.8	42.4	12	-107.9	57.6	12.5
	3600	-93.4	36.1	12.2	-109	63.9	12.5

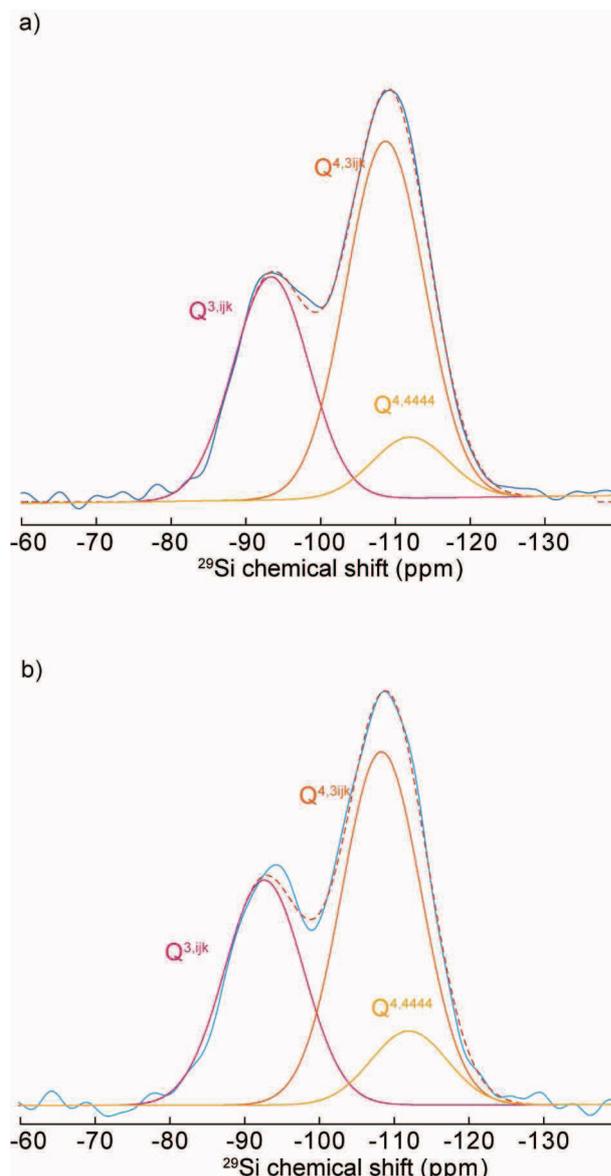


Figure 79 : Spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  (trait plein) et leurs simulations (pointillés) pour les verres de composition  $15 \text{ Na}_2\text{O}-85 \text{ SiO}_2$  recuit a) 40 min ( $d_1 = 3600\text{s}$ ) et b) 1h15 ( $d_1 = 10000\text{s}$ ). ( $B_0 = 7.1\text{T}$ ,  $\omega_r = 5000\text{kHz}$ )

Une attention a été portée sur les spectres des échantillons recuits 40 minutes et 1h15, acquis avec deux délais de relaxation différents. Pour le verre recuit 40 minutes, on ne peut pas utiliser les paramètres du spectre obtenu avec un temps de récupération de 60s pour reproduire le spectre obtenu avec 3600s. Une troisième raie gaussienne doit être ajoutée permettant d'identifier les espèces relaxant plus lentement, tout en conservant les paramètres des deux gaussiennes précédentes. Cette troisième gaussienne a une largeur de 12 ppm et est centrée sur  $\delta_{\text{iso}} = -112$  ppm. Ce déplacement chimique obtenu correspond aux entités  $\text{Q}^{4,4444}$ <sup>[27]</sup> comme dans la silice. Les spectres ainsi simulés ont été portés en Figure 79 et les

valeurs mises en Tableau 11. L'apparition de ce pic avec le temps de relaxation va de paire avec la présence d'une phase riche en silice.

Tableau 11 : Quantité d'espèces  $Q^{4,4444}$ ,  $Q^{4,3ijk}$ , et  $Q^{3,ijk}$  et  $\delta_{iso}$  obtenus pour les verres recuits 40 min et 1h15 à 650°C.

Recuit	$d_1$ (s)	$Q^{3,ijk}$		$Q^{4,3ijk}$		$Q^{4,4444}$	
		$\delta_{iso}$ (ppm)	Quantité	$\delta_{iso}$ (ppm)	Quantité	$\delta_{iso}$ (ppm)	Quantité ( $\pm 1\%$ )
40 min	3600	-93.4	34.2	-108.5	56.4	-112	9.4
1h15	10000	-92.62	34.5	-108.3	54.5	-112	11.0

La même simulation a été faite avec le verre recuit 1h15, mais cette fois-ci avec un délai de 10000s (Figure 79b). Nous constatons une évolution similaire. De plus, l'augmentation des  $Q^{4,4444}$  dans ce verre, par rapport au précédent, est la preuve que la proportion de silice pure augmente dans l'échantillon.

A ce niveau de la rédaction, nous pouvons comparer nos résultats à ceux obtenus par Mortuza et al. qui ajoutaient des impuretés paramagnétiques dans leurs verres. Ces derniers expliquaient la présence de deux  $T_1$  pour les  $Q^4$  comme étant due à la présence des impuretés paramagnétiques. Bien que nos échantillons n'en contiennent pas, nous avons également observé deux types de relaxation longitudinale pour les  $Q^3$  et les  $Q^4$ , ce qui s'expliquerait par la présence de deux phases : l'une contenant des  $Q^4$  et des  $Q^3$  avec du sodium et des impuretés paramagnétiques et relaxant rapidement, et une autre uniquement des  $Q^4$ , sans cations et relaxant lentement.

Une analyse complète de nos verres, sans impuretés paramagnétiques, par RMN MAS du  $^{23}\text{Na}$  et du  $^{29}\text{Si}$  nous a également permis d'observer l'évolution à l'échelle atomique de la séparation de phase. La suite de ce manuscrit portera sur la compréhension des prémices de la démixtion en utilisant des expériences de corrélations  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  par le biais du couplage-J et du couplage dipolaire.

## Verres séparés en phase et enrichis en $^{29}\text{Si}$

Bien que le réseau silicaté soit communément décrit en termes d'espèces  $Q^n$ , l'utilisation d'expériences de corrélation homonucléaire  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  permet d'étendre la vision de l'environnement d'un  $^{29}\text{Si}$  central jusqu'à son deuxième voisin  $^{29}\text{Si}$  (0).<sup>[27]</sup> Nous allons donc utiliser ce type d'expérience RMN afin d'améliorer la description de la séparation de phase en fonction du temps de recuit. Nous présenterons dans une première partie, les expériences 1D effectuées dans ces verres, puis les expériences de corrélation utilisant le couplage J et enfin celle utilisant le couplage dipolaire. Dans la dernière partie de ce paragraphe, nous présenterons une nouvelle séquence RMN qui a été utilisée afin de mettre en évidence la présence d'hétérogénéité dans ces matériaux en utilisant la diffusion de spins.

### Expériences MAS dans ces verres

Contrairement à la première série, ces verres ont été enrichis en  $^{29}\text{Si}$  nous allons donc présenter les spectres du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{23}\text{Na}$  obtenus pour ces échantillons.

## RMN MAS du $^{29}\text{Si}$

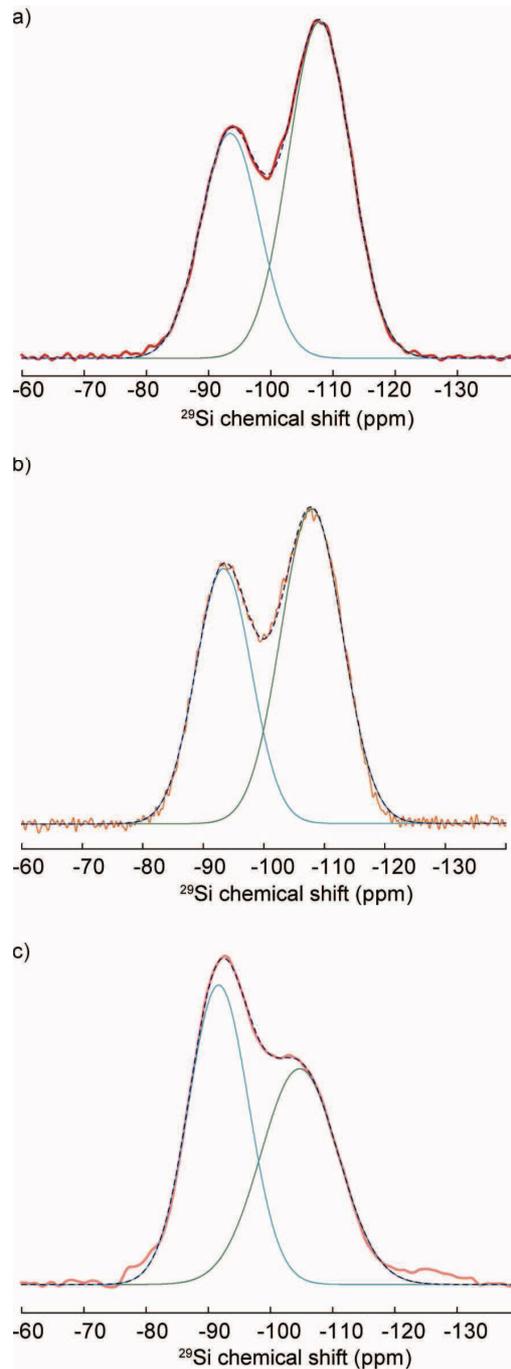


Figure 80 : Spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  pour les verres enrichis en  $^{29}\text{Si}$  (96.74%) obtenus à la température constante de  $650^\circ\text{C}$  et à différents recuits a) sans recuit, b) 20 min, et c) 40 min ( $B_0 = 7.05\text{ T}$ ,  $\omega_r = 14\text{ kHz}$ ,  $d_1 = 120\text{ s}$ ). On notera l'effet du délai de récupération sur l'intensité des  $Q^4$  en c).

En Figure 80, sont présentés les spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  correspondants aux trois échantillons enrichis en  $^{29}\text{Si}$  et recuits pendant 0, 20 et 40 min à  $650^\circ\text{C}$ . Il y a une variation

globale de ces spectres qui est beaucoup plus rapide que celle observée pour les verres non enrichis, sans doute due aux différences de  $T_1$  induites par la concentration en  $^{29}\text{Si}$  porteurs de spins qui augmente la portée de l'effet des impuretés paramagnétiques (naturelles). Dans le Tableau 12 ont été placés le temps de relaxation utilisé pour acquérir les spectres, la quantité de chaque espèce  $Q^n$  et leurs déplacements chimiques isotropes. Le délai de relaxation utilisé ne mène pas à des spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  quantitatifs pour les  $Q^4$ . En effet, les temps de relaxation calculés pour les  $Q^4$  sont de 500, 600 et 18000s pour les verres non recuit, recuit 20 et 40 min respectivement. Il est clair que l'obtention de spectres quantitatifs nécessiterait de long temps d'acquisition ( $d_1 \sim 5T_1$ ). Seul le verre recuit 40 min a été acquis avec un très long  $d_1$  (mais toujours insuffisant) de 10000s. Il est cependant intéressant de voir que ces temps de relaxation augmentent en fonction de l'échantillon. Ceci signifie que ce type d'espèces relaxe de plus en plus lentement ce qui va de paire avec la séparation de phase comme cela a été expliqué plus haut. Ces spectres non quantitatifs correspondraient à des compositions 16  $\text{Na}_2\text{O}$  - 84  $\text{SiO}_2$ , 17.5  $\text{Na}_2\text{O}$  - 82.5  $\text{SiO}_2$  et 20  $\text{Na}_2\text{O}$  - 80  $\text{SiO}_2$  par ordre de traitement thermique. L'évolution de la composition laisse supposer une perte de silice. Cette perte n'est vraisemblablement pas une perte « physique » de silice, mais plutôt une perte d'intensité des  $Q^{4,4444}$  dans le spectre RMN à cause de leur relaxation extrêmement lente au fur et à mesure de la progression de la séparation de phase.

Tableau 12 :  $\delta_{\text{iso}}$  et quantités d'espèces  $Q^3$  et  $Q^4$  présentes dans le verre obtenu après simulation du spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$

Recuit (min)	$d_1$ (s)	$Q^3$			$Q^4$		
		$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Quantité(%)	FWHM	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Quantité(%)	FWHM
0	120	-93.5	38.6	11.1	-107.9	61.4	11.8
20	120	-94.0	42.3	10.9	-107.9	57.7	12
40	600	-94.7	51.9	11.3	-107.7	48.1	14.6
	10000	-94.9	49.9	11.4	-107.7	50.1	15.1

## RMN MAS du $^{23}\text{Na}$

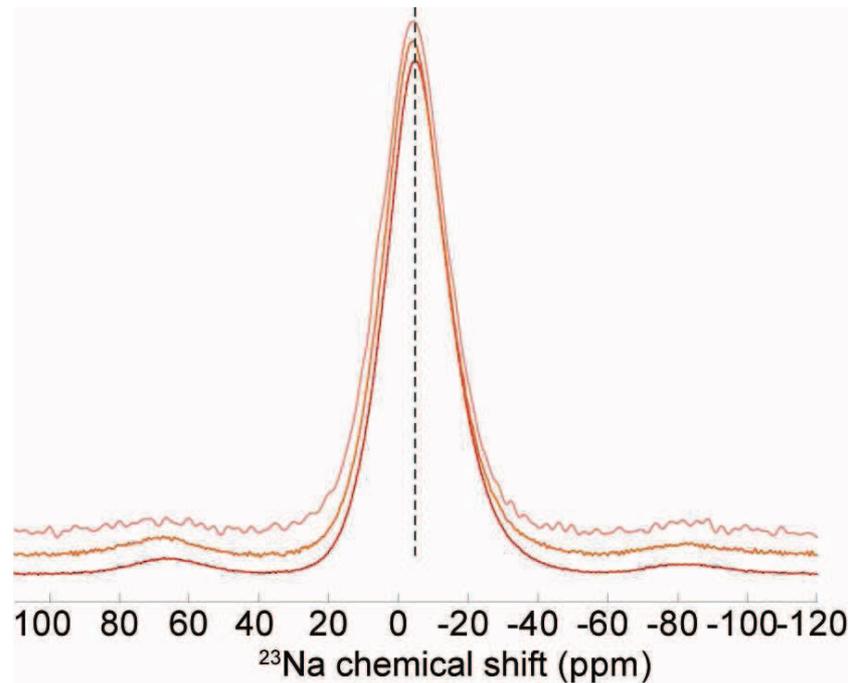


Figure 81 : Spectres MAS du  $^{23}\text{Na}$  pour les verres enrichis en  $^{29}\text{Si}$  obtenus pour les recuits a) 0 min, b) 20 min, et c) 40 min ( $d_1 = 1\text{ s}$ ,  $B_0 = 17.6\text{ T}$ ,  $\omega_r = 14\text{ kHz}$ ).

En Figure 81 sont présentés les spectres MAS du  $^{23}\text{Na}$  obtenus pour ces échantillons. Les déplacements chimiques du centre de gravité ont été mis au Tableau 13. Contrairement aux expériences effectuées sur les échantillons non-enrichis en  $^{29}\text{Si}$ , ici, une plus grande variation du  $\delta_{\text{CG}}$  est observée. Cette différence pourrait être expliquée par la vitesse de rotation et l'importance plus ou moins grande de la bande de rotation  $n = 0$  des transitions satellites. En effet, dans la première série, nous avons travaillé à 30 kHz alors qu'ici l'échantillon tourne à une vitesse de 14 kHz. Le choix de ces vitesses est principalement expérimental car nous avons travaillé dans un rotor 4 mm pour les échantillons enrichis en  $^{29}\text{Si}$ . Même si une exploitation plus poussée des spectres du  $^{23}\text{Na}$  n'a pas été réalisée, de même que pour la série précédente, si l'on tient compte des travaux précédemment publiés,<sup>[29, 31, 42]</sup> nous pouvons relier cette évolution du déplacement chimique à une diminution des distances Na-O et donc un rapprochement des ions  $^{23}\text{Na}$ . Comme précédemment, cette évolution correspond également à l'apparition d'une nouvelle phase riche en sodium.

Tableau 13 : Déplacement chimique du centre de gravité du  $^{23}\text{Na}$  pour les trois verres enrichis en  $^{29}\text{Si}$  et ayant un traitement thermique différent (0, 20 et 40 minutes).

Recuit (min)	$\delta_{\text{CG}}$ (ppm)
0	-5.6
20	-5.5
40	-4.8

## Expérience de corrélation homonucléaire $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ en utilisant le couplage J

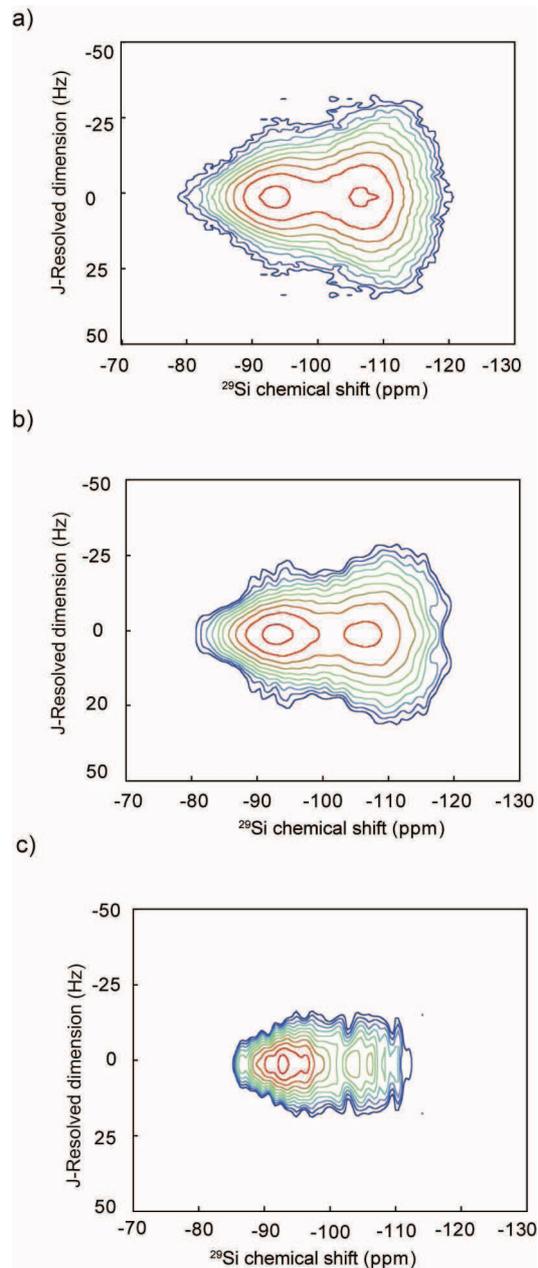


Figure 82 : Spectres J-résolus des verres enrichis en  $^{29}\text{Si}$  (96.74%) obtenus à différents recuits a) sans recuit, b) recuit 20 minutes, et c) recuit 40 minutes ( $d_1 = 60\text{s}$ ,  $B_0 = 7.1\text{ T}$ ,  $\omega_r = 14\text{ kHz}$ ).

Les expériences de J-résolue sont présentées en Figure 82. Dans les verres, ces spectres ne sont pas résolus en J à cause de la distribution des couplages  $^2\text{J}(^{29}\text{Si}\text{-O-}^{29}\text{Si})$  pour un même déplacement chimique. <sup>[43-44]</sup> Cependant, une évolution caractéristique a été identifiée. <sup>[43-44]</sup> En effet, le couplage-J diminue avec l'augmentation des déplacements chimiques. <sup>[44]</sup> Florian et al., <sup>[44]</sup> ont ainsi pu corréler la valeur de  $^2\text{J}(^{29}\text{Si}\text{-O-}^{29}\text{Si})$  à l'angle de

liaison  $^{29}\text{Si-O-}^{29}\text{Si}$  et montrer une augmentation du  $J$  avec l'angle de liaison. En se basant sur les différentes espèces identifiées grâce à l'expérience d'INADEQUATE refocalisée dans le verre (voir les chapitres suivants), nous avons extrait quatre tranches de ces spectres correspondant aux déplacements chimiques isotropes de quatre types de motifs moléculaires. Ainsi, les espèces  $Q^{4,4444}$  (-111 ppm),  $Q^{4,3jkl}$  (-106 ppm),  $Q^{3,4jk}$  (-93.7 ppm) et les  $Q^{3,333}$  (-82.5 ppm). Le couplage- $J$  a été simulé en fixant la largeur de raie. Cette dernière a été choisie comme étant celle obtenue pour un couplage  $J \sim 0$  Hz (obtenu à gauche du spectre, en supposant que le couplage- $J$  y est quasiment nul). Pour le verre non recuit (Figure 82a), la largeur de raie a été fixée à 14.8 Hz permettant d'obtenir les quatre couplages- $J$  de 12.3 Hz, 8.2 Hz, 5.5 Hz et 0.5 Hz. Ceux ci sont donnés avec une incertitude de  $\pm 0.5$  Hz. La perte de signal pour les espèces  $Q^{3,333}$  que l'on observera sur les spectres 2D INADEQUATE utilisant le couplage- $J$  pour le transfert d'aimantation, sera donc due à leur faible couplage- $J$ . La simulation du spectre du verre recuit 20 minutes a été faite en utilisant les mêmes déplacements chimiques. Ainsi, en fixant la FWHM à 12.3 Hz, nous avons trouvé pour les  $Q^{4,4444}$  un  $J = 11.3$  Hz, pour les  $Q^{4,3jkl}$  un  $J = 8$  Hz, pour les  $Q^{3,4jk}$  un  $J = 6$  Hz et enfin pour les  $Q^{3,333}$  un  $J \sim 0$  Hz. Le dernier spectre est celui de l'échantillon recuit 40 minutes. Si on le compare au deux précédents spectres, nous pouvons constater qu'une partie du signal des espèces  $Q^3$  (liés à des  $Q^4$ ) et  $Q^4$  n'est pas exprimé. Ainsi, la forme caractéristique du signal avec le déplacement chimique n'est pas aussi bien observée que pour les spectres des deux autres recuits. Cette perte de signal est liée à l'augmentation du temps de relaxation longitudinal du à la démixtion. Nous avons fixé la largeur de raie à 10.8 Hz et des  $J$  de  $\sim 10.8$  Hz (-109 ppm), 8 Hz (-106 ppm), 6.2 Hz (-93.7 ppm) et 0 Hz (-86.11 ppm) ont été mesurés. Nous constatons qu'apparemment, les valeurs de  $J$  restent sensiblement inchangées indiquant qu'à ce stade, la démixtion n'affecterait pas les valeurs moyennes des angles de liaisons Si-O-Si. Il reste néanmoins difficile de se prononcer quant à la raison derrière l'affinement de la largeur de raie « intrinsèque » mesurée sur les  $Q^{3,333}$ .

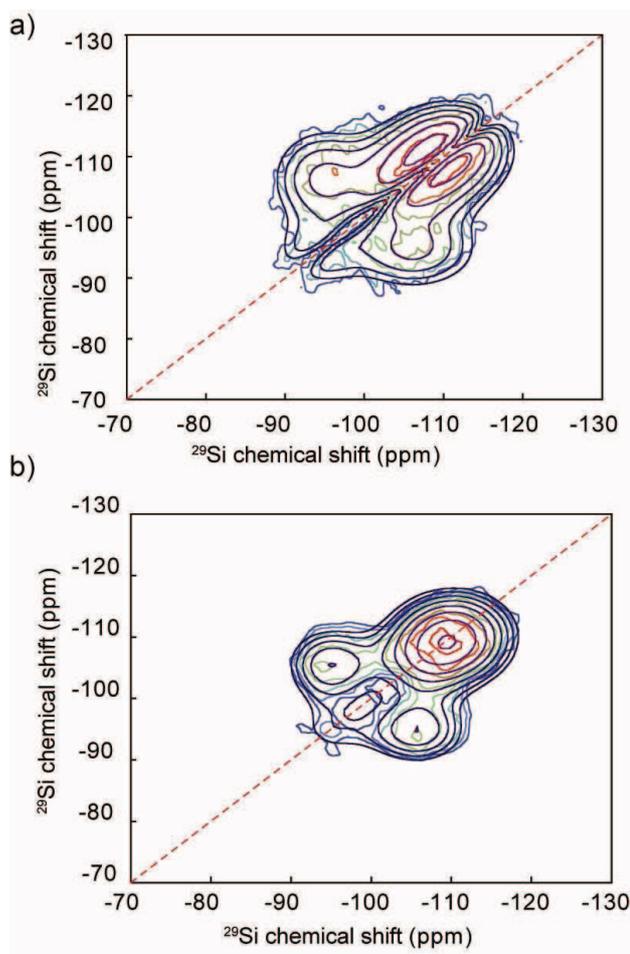


Figure 83 : Spectres de corrélation homonucléaire  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  obtenus avec l'expérience INADEQUATE refocalisée avec filtre-z (ayant subi une procédure de cisaillement, puis symétrisation) pour des verres enrichis en  $^{29}\text{Si}$  (96.74%) a) sans recuit et b) recuit 20 minutes. ( $d_1 = 60\text{s}$ ,  $B_0 = 7.1\text{ T}$ ,  $\omega_r = 14\text{ kHz}$ ) avec la simulation réalisée avec dmfit (en bleu).

Les spectres des expériences INADEQUATE refocalisées des échantillons non recuit et recuit 20 minutes sont présentés en Figure 83 (nous traiterons le spectre du dernier échantillon après). Dans les expériences effectuées par Olivier et al., des gaussiennes ayant une largeur à mi-hauteur comprise entre 3 et 4 ppm avaient été utilisées pour simuler les spectres. Par cette méthode les différentes espèces  $Q^{n,jklm}$  avaient été identifiées. Dans nos simulations, nous avons utilisé des gaussiennes possédant une largeur à mi-hauteur plus importante car les espèces n'étaient pas aussi bien différenciées que dans leurs expériences. De plus, nous n'avons aucun calcul de dynamique moléculaire pour affirmer ou infirmer nos résultats. Ainsi, nous ne considérerons que quatre pics correspondant aux espèces :  $Q^{3,333}$ ,  $Q^{3,4jk}$ ,  $Q^{4,3jkl}$  et  $Q^{4,444}$ . En considérant cette information, seules trois gaussiennes ont permis

une simulation des spectres de corrélation  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ . Celles-ci correspondent aux espèces :  $Q^{3,4jk}$ ,  $Q^{4,3jkl}$  et  $Q^{4,4444}$ . L'espèce  $Q^{3,333}$  n'est pas observée car, comme nous l'avons noté pour l'expérience de J-résolue, les couplages J correspondant sont trop faibles. A cause de ce signal manquant, nous ne sommes pas allés plus loin dans l'analyse de ces spectres. Une étude plus approfondie sera faite dans la partie suivante car l'utilisation de l'interaction dipolaire a permis de retrouver l'ensemble des contributions spectrales.

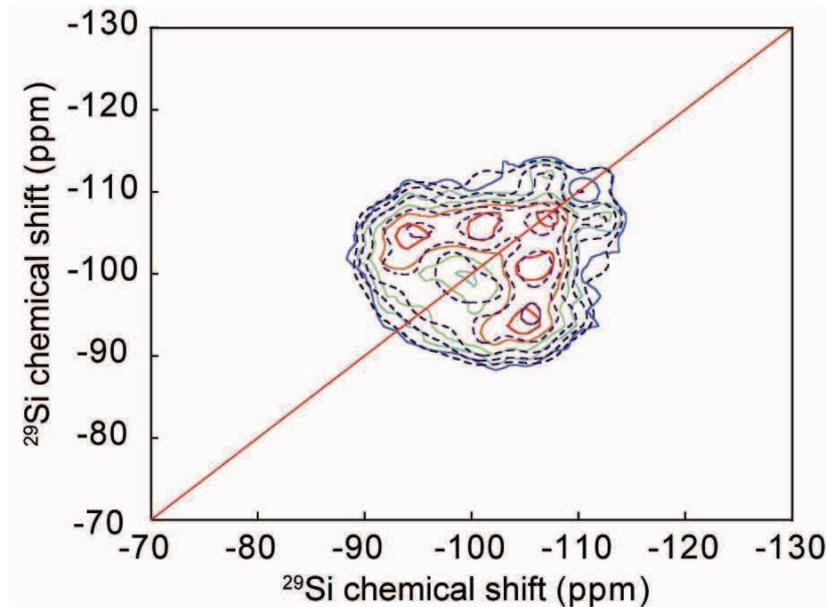


Figure 84 : Spectre INADEQUATE  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  pour le verre recuit 40 minutes symétrisé. ( $d_1 = 60\text{s}$ ,  $B_0 = 7.1\text{T}$ ,  $\omega_r = 14\text{kHz}$ )

Nous n'avons pas étudié le spectre de l'échantillon recuit 40 minutes précédemment, car il peut être analysé différemment. En Figure 84, est présenté le spectre INADEQUATE refocalisé  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  de l'échantillon recuit 40 minutes. Ce dernier a été acquis et traité avec des conditions similaires aux deux précédents spectres. Comme nous l'avons vu en RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$ , une partie du signal des  $Q^4$  est manquant pour un délai de relaxation de 60 s. Cette observation est parfaitement visible sur ce spectre, ou tout le signal présent dans la zone entre -115 et -120 ppm est absent. Ce « filtre  $T_1$  » présente l'avantage de pouvoir observer plus précisément les différentes espèces  $Q^{n,jklm}$ . Ainsi, comparé au spectre des deux précédents verres, celui-ci est mieux résolu. C'est-à-dire que comme dans le cas de Olivier et al., une distinction entre les  $Q^{n,jklm}$  peut être faite car des pics différenciables apparaissent sur ce spectre. Une simulation de celui-ci a donc été effectuée en introduisant, en premier lieu, les déplacements chimiques trouvés par Olivier et al.<sup>[27]</sup> (Annexe 4) et une largeur à mi-hauteur

fixe de 5 ppm (il l'avait fixé entre 3 et 4 ppm). Une fois ces positions choisies, nous avons fait varier l'intensité de chaque pic pour qu'elles correspondent le mieux possible au spectre expérimental. Comme ce n'était pas le cas, nous avons ajusté la valeur des déplacements chimiques, tout en tenant compte des espèces considérées avec dmfit. Les déplacements chimiques ainsi que l'intensité des différents pics ont été portés en Tableau 14. Il faut noter, que tous les pics ne corrèlent pas entre eux. En effet, les espèces  $Q^{4,4444}$ , par exemple, n'étant à proximité qu'avec d'autres espèces de type  $Q^4$ , nous ne les avons relié qu'avec ces dernières. Nous avons également considéré que des espèces comme les  $Q^{4,3444}$  ne voyaient pas d'espèces  $Q^{3,333}$  puisqu'elles correspondent à un réseau beaucoup trop dépolymérisé. Le signal situé entre -110 et -112 ppm, a suscité notre intérêt. En effet, nous pouvons voir clairement deux pics qui corrèlent entre eux et même la présence d'un pic d'auto-corrélation peu intense. Celui-ci peut être attribué à une corrélation entre des  $Q^{4,4444}$  et des  $Q^{4,3344}$ . Il est également intéressant de relever que le signal de ces espèces les plus polymérisées ne corrèle pas avec celui des  $Q^{4,3444}$ . Ces espèces  $Q^{4,4444}$  seraient donc à proximité d'entités  $Q^4$  qui seraient elle-même très proches d'au moins deux  $Q^3$ . Si l'on considère qu'il y a une interface entre les zones riches en sodium et les zones riches en silice, ce type de corrélation en serait, pour nous, la signature.

Tableau 14 : Corrélation entre espèces  $Q^{n,jklm}$  et intensités relatives de chacune d'elles obtenues pour l'échantillon recuit 40 min.

		Quantité (%)								
Espèces		$Q^{3,334}$	$Q^{3,344}$	$Q^{3,444}$	$Q^{4,3333}$	$Q^{4,3334}$	$Q^{4,3344}$	$Q^{4,3444}$	$Q^{4,4444}$	
$\delta_{iso}$ (ppm)		-90.5	-94.2	-97	-101	-105.5	-107.3	-110	-112.3	
Quantité (%)	$Q^{3,334}$	-90.5	20.4	15.3	19.7	45.6	28.6	19.5	0	0
	$Q^{3,344}$	-94.2		14.8	22	41.5	48.3	0	37.1	0
	$Q^{3,444}$	-97			29.4	16	40	0	18.8	0
	$Q^{4,3333}$	-101				41.1	57.4	32.7	0	35.5
	$Q^{4,3334}$	-105.5					0	42.4	0	21.6
	$Q^{4,3344}$	-107.3						14.9	0	37.2
	$Q^{4,3444}$	-110							0	0
	$Q^{4,4444}$	-112.3								39.6

## Expérience de corrélation homonucléaire $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ en utilisant le couplage dipolaire

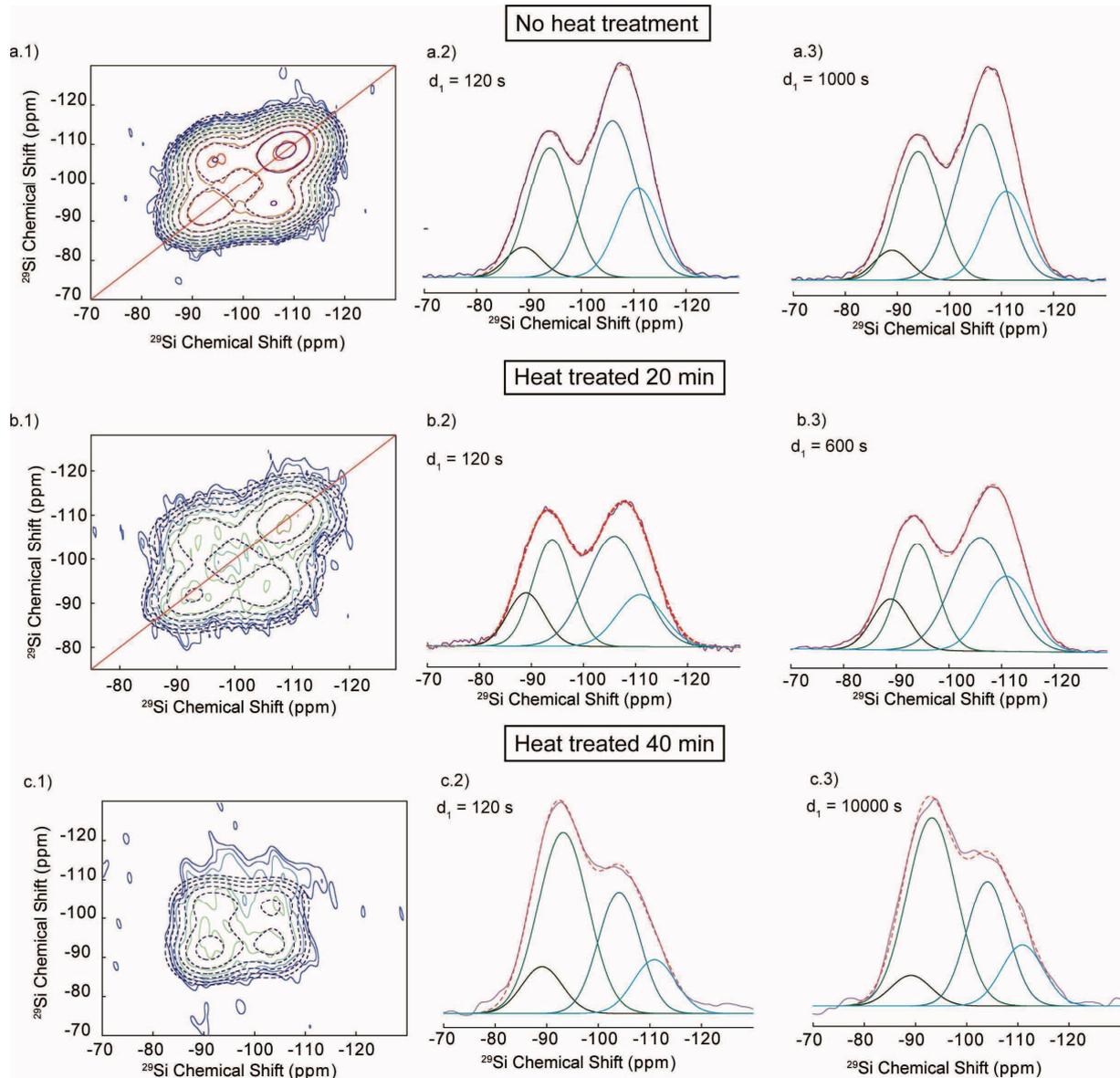


Figure 85 : Spectre de corrélation  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  obtenus avec une expérience utilisant le recouplage dipolaire de type SR26<sub>4</sub><sup>11</sup> ( $d_1 = 120\text{s}$ ) et leurs projections pour différents délais de relaxation. La simulation de chaque spectre a été mise en pointillés. ( $B_0 = 7.1\text{ T}$ ,  $\omega_r = 7500\text{ kHz}$ )

Dans la partie précédente, nous avons décrit le réseau silicaté en fonction de ses deuxièmes voisins en utilisant le couplage-J. Une autre expérience permettant de sonder l'environnement local autour du  $^{29}\text{Si}$  est celle basée sur le couplage dipolaire homonucléaire réintroduit par des trains d'impulsions RF pendant la rotation à l'angle magique. Ceci est possible en utilisant par exemple la séquence de recouplage dipolaire homonucléaire

développée par Kristiansen et al. <sup>[45]</sup> : la SR26<sub>4</sub><sup>11</sup> (séquence détaillée en Chapitre I partie I). Nous ne présenterons le réseau qu'en fonction des quatre entités  $Q^{3,333}$ ,  $Q^{3,4kl}$ ,  $Q^{4,3klm}$  et  $Q^{4,4444}$  pour les mêmes raisons que précédemment.

En Figure 86 sont présentés d'une part les spectres de corrélation  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  et d'autre part leurs spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  simulés et acquis avec un délai  $d_1$  variable. Quatre pics peuvent être identifiés sur le spectre de l'échantillon non recuit (Figure 86a) correspondant aux espèces  $Q^{3,333}$  (-89 ppm),  $Q^{3,4kl}$  (-94 ppm),  $Q^{4,3klm}$  (-106 ppm) et  $Q^{4,4444}$  (-110.9 ppm). Si l'on compare ce spectre à celui de l'expérience de corrélation basée sur le couplage-J, les  $Q^{3,333}$  sont maintenant détectés. Les paramètres définissant la forme de raie ( $\delta_{\text{iso}}$  et FWHM) obtenus des spectres de corrélation ont été réintroduits dans les spectres 1D-MAS du  $^{29}\text{Si}$  acquis pour les délais de relaxation  $d_1 = 120$  s et  $d_1 = 1000$ s. Les résultats ont été portés au Tableau 15. De même, le spectre de l'échantillon recuit 20 minutes (Figure 86b) présente quatre pics identifiés à -89.1, -93.8, -105.5 et -110.6 ppm. Les paramètres définissant la forme de raie ont également été reportés dans les spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  acquis après des délais de 120 et 600s (Tableau 15). La dernière série de spectres est celle obtenue pour l'échantillon recuit 40 minutes. Quatre pics ont aussi été simulés aux déplacements chimiques : -89.1, -93.2, -103.5 et -109.5 ppm. Si l'on compare les déplacements chimiques de ces verres nous voyons que ceux des espèces  $Q^3$  ( $Q^{3,333}$  et  $Q^{3,4kl}$ ) restent relativement constant, tandis que ceux des espèces  $Q^4$  tendent à se déplacer vers la gauche du spectre. Cette observation est purement liée à une augmentation du délai de relaxation du à l'apparition d'une phase riche en  $Q^{4,4444}$  comme nous l'avions vu en RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$ . Ayant toujours utilisé le même délai de relaxation (principalement du à des contraintes de temps d'expérience), nous pouvons voir, exactement comme ce qui a été observé dans les verres non enrichis (0) ou pour l'INADEQUATE (0), une diminution du signal des  $Q^{4,4444}$ . L'échantillon recuit 40 minutes est le plus fortement touché par cet effet, à cause d'une séparation de phase plus avancée et une plus grande proportion de  $Q^{4,4444}$  isolés.

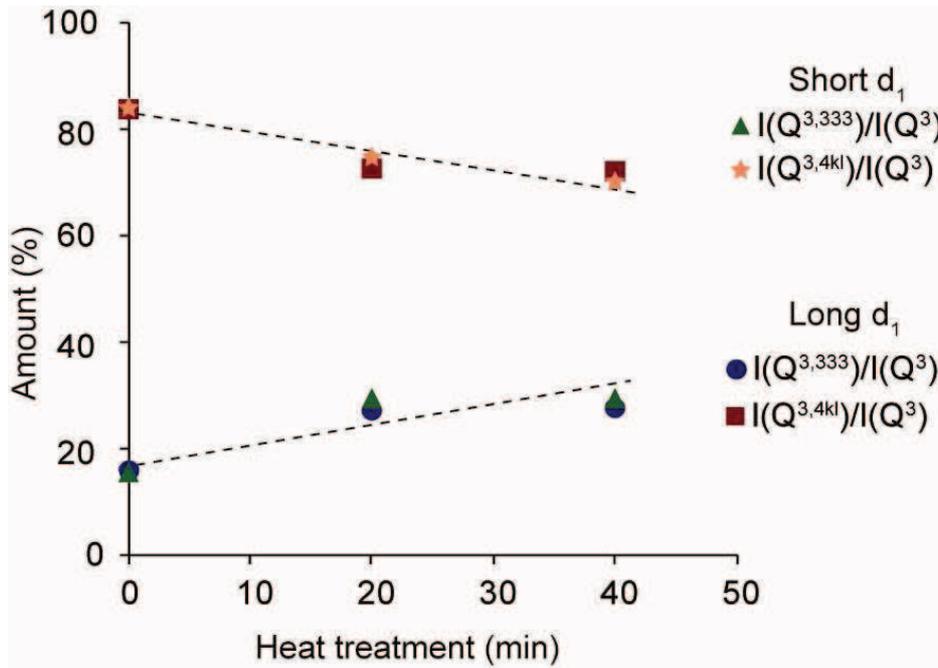


Figure 86 : Evolution du rapport d'intensité entre les espèces  $Q^{3,333}$  ou  $Q^{3,4kl}$  et les espèces  $Q^3$  en fonction du temps de recuit (les délais de relaxation correspondants ont été placés en Tableau 15). Les lignes sont un guide pour l'œil.

En Figure 86, nous avons montré, graphiquement, l'évolution des proportions des  $Q^{3,333}$  ou  $Q^{3,4kl}$  au sein des  $Q^3$  en fonction du temps de recuit l'intensité des pics est fiable et ne dépend plus du délai de récupération de l'aimantation  $d_1$ . Ainsi, avec l'augmentation du temps de recuit, les espèces  $Q^{3,333}$  augmentent alors que les espèces  $Q^{3,4kl}$  diminuent. Cette variation signifierait qu'avec le temps de recuit, une phase riche en  $Q^{3,333}$  apparaîtrait alors que la phase riche en  $Q^{3,4kl}$  diminuerait. Il est intéressant de noter que le verre de composition  $Na_2O.2SiO_2$  n'est composé que d'espèces  $Q^3$  qui sont donc obligatoirement des  $Q^{3,333}$ .<sup>[46]</sup> Par ailleurs, la phase cristalline obtenue après un recuit de 17 h 30 possédant justement cette composition, nous pouvons supposer que la deuxième phase vitreuse (en plus de la silice) qui apparait dans ce verre puisse avoir cette composition *in fine*. Il a été montré que pour une démixtion de type nucléation-croissance, la composition de chacune des phases formées était constante avec le temps.<sup>[8]</sup> Il semblerait donc qu'il y ait formation du verre riche en silice et que l'autre verre se rapproche de la composition  $Na_2O.2SiO_2$ .

Tableau 15 : Paramètres RMN extraits du spectre de corrélation  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  et réintroduit dans le spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  avec  $\delta_{\text{iso}}$  le déplacement chimique isotrope, FWHM la largeur à mi-hauteur,  $d_1$  le délai de relaxation et la quantité de chacune des espèces pour le  $^{29}\text{Si}$  dans les verres non recuit, recuit 20 et 40 min.

	Espèces	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	FWHM	$d_1$ (s)	Quantité (%)	$d_1$ (s)	Quantité (%)
Non recuit	$Q^{3,3333}$	-89	8.0	120	6	1000	6
	$Q^{3jkl}$	-94	9.7		33		30
	$Q^{4jklm}$	-106	11.1		41		43
	$Q^{4,4444}$	-110.9	9.65		20		21
Recuit 20 min	$Q^{3,3333}$	-89.1	8.73	120	12	600	10
	$Q^{3jkl}$	-93.8	9.28		30		28
	$Q^{4jklm}$	-105.5	12.1		35		34
	$Q^{4,4444}$	-110.6	10.9		23		28
Recuit 40 min	$Q^{3,3333}$	-89.1	11.5	120	17	10000	16
	$Q^{3jkl}$	-93.2	10.5		41		41
	$Q^{4jklm}$	-103.5	10		28		28
	$Q^{4,4444}$	-109.5	9.6		14		16

Le verre synthétisé ayant la composition  $15\text{Na}_2\text{O}-85\text{SiO}_2$ , pour une répartition aléatoire des espèces  $Q^{n,jklm}$  les pourcentages suivants sont attendus : 11.6% de  $Q^{4,4444}$ , 53.4% de  $Q^{4,4jkl}$ , 33.5% de  $Q^{3,4jk}$  et 1.5% de  $Q^{3,333}$ . Maintenant, si l'on compare ces teneurs à celles calculées expérimentalement, il semble qu'elles ne correspondent pas. Car aussi bien les espèces  $Q^{4,4444}$  que les espèces  $Q^{3,333}$  sont surestimées alors que les espèces  $Q^{4,4jkl}$  et  $Q^{3,4jk}$  sont à l'inverse présents en moins grandes quantités. La composition globale trouvée par RMN étant à  $\pm 2$  mol% identique à celle-ci, il apparaît clairement que le verre non recuit soit déjà séparé en phase confirmant les observations faites par Mortuza et al. [3] sur une séparation de phase à l'échelle atomique dans ce verre. Par ailleurs, les deux espèces surestimées étant les  $Q^{4,4444}$  et les  $Q^{3,333}$ , cela renforce notre hypothèse selon laquelle la phase qui apparaîtrait en plus de la silice pure serait de composition  $\text{Na}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$ . Pour le verre recuit 20 minutes, les contributions des espèces  $Q^{4,4444}$  et  $Q^{3,333}$  continuent d'augmenter ce qui confirme l'augmentation de la séparation de phase à l'échelle atomique avec le traitement thermique. Concernant le verre recuit 40 minutes, le spectre correspondant aux espèces  $Q^{4,4444}$  n'est pas quantitatif du aux long temps de relaxation nécessaires pour récupérer tout le signal

correspondant à ces espèces. Cependant, comme nous l'avons noté précédemment la proportion de  $Q^{3,333}$  continue à augmenter.

## Expérience d'écho sélectif couplé à de la diffusion de spin : Une nouvelle technique pour différencier les hétérogénéités dans les matériaux

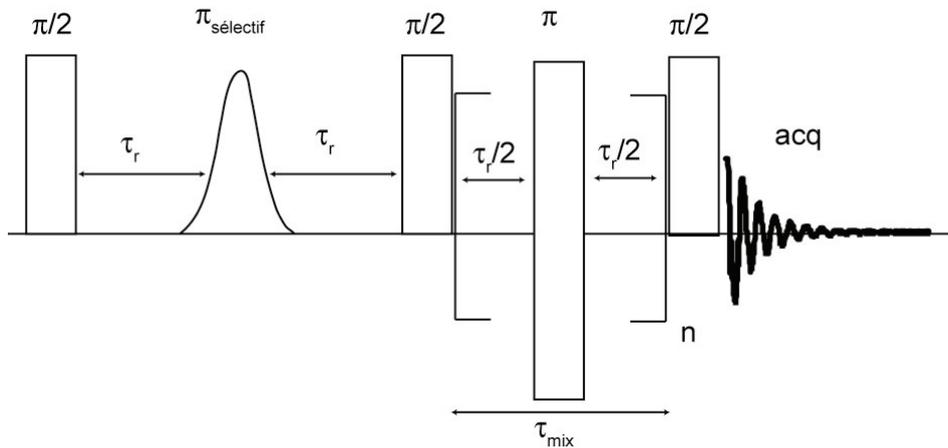


Figure 87 : Schéma de la séquence d'écho sélectif et RFDR utilisé dans cette thèse.

Afin de pouvoir observer les hétérogénéités dans le verre, nous avons eu l'idée d'utiliser une séquence d'écho sélectif couplée à une expérience d'échange de polarisation par diffusion de spin. L'impulsion sélective de refocalisation est de type R-SNOB<sup>[47]</sup> et l'expérience de diffusion de spin est la séquence Radio Frequency driven Dipolar Recoupling (RFDR)<sup>[48]</sup>. Le schéma d'impulsions correspondant est présenté en Figure 87. Nous savons que dans nos verres, deux phases sont présentes, en plus ou moins grandes quantités, avec une phase riche en silicate de sodium ( $Q^{3,333}$ ,  $Q^{3,4kl}$  et  $Q^{4,3klm}$ ) et l'autre en silice pure ( $Q^{4,4444}$ ). Le principe de cette expérience consiste donc à sélectionner sélectivement le signal des  $Q^{3,333}$  en utilisant l'écho sélectif. Un transfert de cette aimantation longitudinale entre noyaux proches sera obtenu pour des temps plus ou moins long par le biais de l'expérience RFDR. Si l'échantillon n'est pas séparé en phase, tout le signal obtenu lors d'une expérience simple impulsion devrait être retrouvée. Si ce n'est pas le cas, alors, la présence d'hétérogénéités dans nos échantillons sera confirmée.

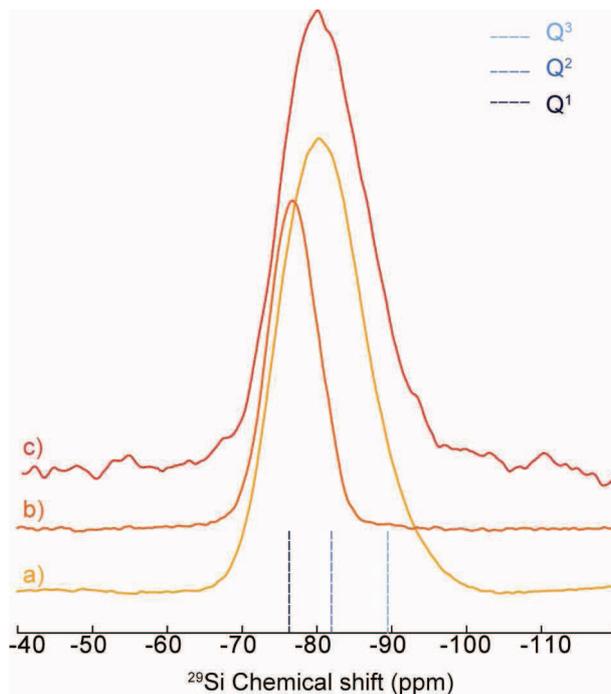


Figure 88 : Spectre d'un verre de wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) enrichi en  $^{29}\text{Si}$  acquis avec une expérience a) simple impulsion, b) écho sélectif avec sélection des  $Q^1$  et d'une partie des  $Q^2$  et c) écho sélectif/ RFDR ( $\tau_{\text{mix}} = 800\text{s}$ ). Afin de simplifier la présentation de ces spectres pour pouvoir les comparer entre eux, nous avons représenté les déplacements chimiques de chacune des espèces par trois droites servant de guide pour l'œil. ( $B_0 = 7\text{ T}$ ,  $\omega_r = 10\text{ kHz}$ )

Nous avons commencé cette étude par l'analyse du verre homogène de wollastonite ayant la composition  $\text{CaSiO}_3$  enrichi en  $^{29}\text{Si}$  (se référer à Florian et al.<sup>[44]</sup> pour la synthèse de l'échantillon). Les spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$ , d'écho sélectif et d'écho sélectif/RFDR sont présentés en Figure 88. Trois unités  $Q^n$  ont été identifiées sur le spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  :  $Q^1$ ,  $Q^2$  et  $Q^3$  (Figure 88a). Leurs déplacements chimiques ainsi que la quantité de chaque espèce correspondent à ceux déjà publiés.<sup>[44, 49]</sup> Nous faisons l'hypothèse, que si ce verre était démixé, il serait constitué d'une phase riche en  $Q^1$  et  $Q^2$  et d'une autre en  $Q^3$ . Ainsi, nous avons sélectionné le signal correspondant aux entités  $Q^1$  et  $Q^2$  (Figure 88b), puis nous avons laissé l'aimantation diffuser pendant des temps variables. Toute l'aimantation a pu être retrouvée après un temps de mélange de 800 ms (Figure 88c). Ainsi, dans un verre homogène, toute l'aimantation peut être réintroduite pour des temps de mélange de l'ordre de 800 ms.

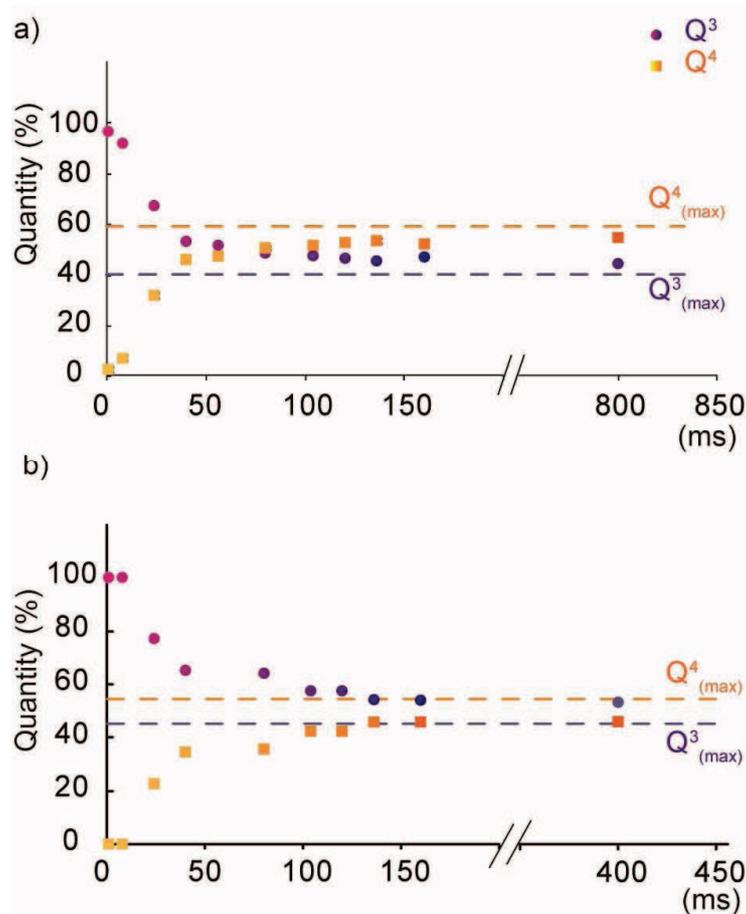


Figure 89 : Evolution de la quantité d'espèces  $Q^4$  et  $Q^3$  en fonction du temps de diffusion pour le verre a) non recuit et b) recuit 20 min. La barre d'erreur est comprise dans la largeur des symboles.

L'étude de ce verre homogène ayant maintenant été faite, nous avons effectué l'analyse de nos verres séparés en phase en sélectionnant au départ le signal le plus à gauche du spectre, celui des  $Q^{3,333}$  (avec néanmoins une contribution des autres  $Q^3$ ). Les résultats sous forme de graphiques sont présentés en Figure 89 et les valeurs numériques au Tableau 16. Nous avons travaillé avec un délai de relaxation de  $d_1 = 20s$  donc le spectre de départ n'est pas quantitatif (surtout pour la partie des  $Q^{4,444}$ ), cependant, comme tous les spectres ont été effectués avec ce même temps ils sont tout à fait comparables entre eux.

Sur ces deux graphiques, une diminution du signal correspondant aux espèces  $Q^3$  est observée en même temps qu'une augmentation de celui des espèces  $Q^4$ . Cette évolution est attendue puisqu'au départ le signal des espèces  $Q^{3,333}$  sélectionné par l'impulsion sélective est maximum, puis avec l'application de la séquence de diffusion de spin, le signal des espèces  $Q^4$  environnant va augmenter jusqu'à ce qu'un maximum  $-Q^4_{(max)}$  (ou un minimum pour les

$Q^3 - Q^3_{(max)}$  soit atteint. Cette limite dans la quantité de chaque espèce correspondrait à l'intensité que nous avons obtenue par simulation du spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$ . Elle est représentée sur ces graphiques par les deux droites en pointillés. Ainsi, pour le verre non recuit, le signal des  $Q^3$  et des  $Q^4$  diminue ou augmente jusqu'à se rapprocher très près des deux droites (la barre d'erreur étant comprise dans la largeur des symboles). Cependant, tout le signal n'est pas réintroduit après un temps de 800 ms ce qui aurait correspondu à un verre homogène en composition. Cette observation nous permet de dire que l'aimantation des espèces  $Q^{3,333}$  ne peut pas être transférée à toutes les espèces  $Q^4$ -qui en sont trop éloignés et sont donc dans une autre phase-. Il est également intéressant de tenir compte des déplacements chimiques moyens obtenus pour chaque espèce. En effet, pour les  $Q^3$ , une augmentation des  $\delta_{iso}$  est observée avec l'augmentation du temps de diffusion jusqu'à l'obtention du déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$  attendu pour une expérience MAS du  $^{29}\text{Si}$ . Ceci indique que toute l'aimantation des  $Q^{3,333}$  a été transférée vers tous les autres environnements  $Q^3$ . Par contre, pour l'espèce  $Q^4$ , le déplacement chimique maximal de -107.4 ppm n'est pas atteint et s'arrête à -106.6 ppm. Cette observation montre que les espèces  $Q^4$  qui sont à l'origine de cette perte de signal sont les espèces  $Q^{4,444}$  puisqu'elles possèdent les déplacements chimiques les plus faibles. Le fait que le signal ne soit pas retrouvé dans son intégralité et que le déplacement chimique final ne soit pas le même que celui de départ, serait une preuve supplémentaire de la séparation de phase observée précédemment dans notre verre non recuit (ce qui a aussi été vu par Mortuza et al<sup>[31]</sup>).

Afin de confirmer l'évolution vue dans le verre non recuit et présentant une faible séparation de phase, il faudrait que, dans le verre recuit 20 minutes, l'aimantation des espèces  $Q^{3,333}$  soit moins bien transférée vers les espèces  $Q^4$ . C'est bien ce que nous avons observé. En effet, le graphique correspondant à cet échantillon (Figure 89) montre exactement le même type d'évolution des espèces  $Q^n$  que précédemment, par contre, le signal correspondant au  $Q^{3,333}$  est minimum à environ 54% au lieu de 45.4% attendu. Il en est de même pour le signal des  $Q^4$  qui atteint un maximum à 46% au lieu de 54.6%. Ceci confirme la présence à l'échelle atomique de deux phases dont la taille a augmenté avec le recuit. Le signal manquant étant situé sur la droite du spectre, il peut facilement être attribué à celui des espèces  $Q^{4,444}$ . De plus, le déplacement chimique des  $Q^4$  est maintenant plus élevé ( $\delta^{Q^4}_{max} = -105.8$  ppm), indiquant que la séparation de phase a progressée.

Tableau 16 : Quantité de chaque espèce, déplacements chimiques ( $\delta_{iso}$ ) et largeur à mi-hauteur (FWHM) obtenue pour des temps de diffusion différents. Le spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  pour le verre non recuit présente les espèces  $Q^4$  ( $\delta_{iso} = -107.4$  ppm, FWHM = 12.3, Intensité relative = 59.7%) et  $Q^3$  ( $\delta_{iso} = -93$  ppm, FWHM = 11.7, Intensité relative = 40.3%). Le spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  pour le verre non recuit présente les espèces  $Q^4$  ( $\delta_{iso} = -107.8$  ppm, FWHM = 13.2, Intensité relative = 54.6%) et  $Q^3$  ( $\delta_{iso} = -92.5$  ppm, FWHM = 12.1, Intensité relative = 45.4%). ( $B_0 = 7$  T,  $\omega_r = 10$  kHz,  $d_1 = 20$  s).

	temps (ms)	$Q^3$			$Q^4$		
		(%)	FWHM	$\delta_{iso}$ (ppm) ( $\pm 0.2$ ppm)	(%)	FWHM	$\delta_{iso}$ (ppm) ( $\pm 0.2$ ppm)
Verre non recuit	0.8	100		-91.8	2.3		
	8	93	8.48	-91.4	6.9	10.5	-105
	24	68	9.72	-91	32	11.2	-105.2
	40	53.6	9.3	-91.3	46.4	13	-105.3
	56	52.2	10.1	-91.8	47.8	12.4	-106
	80	48.9	10.4	-91.8	51.1	12.3	-106.3
	104	48	11	-92.23	52	12.2	-106.4
	120	47	11	-92.1	53	12.2	-106.3
	136	46	10.8	-92.3	54	12.1	-106.6
	160	47.3	11.8	-92.4	52.7	11.5	-106.7
800	44.8	11.8	-93	55.2	11.9	-106.6	
Verre recuit 20 min	0.8	100	9.1	-91.1	0	0	0
	8	100	9.2	-91.3	0	0	0
	24	77.2	10.9	-91.3	22.8	10.2	-105.3
	40	67.1	11	-91.8	32.9	11.8	-105.6
	80	63.2	11.2	-91.4	36.8	11.5	-105.7
	104	59	12	-91.7	41	10.8	-105.7
	120	57.5	12	-91.8	42.5	12.8	-105.9
	136	54.2	12	-92.5	45.8	12.8	-105.8
	160	54	12	-92.5	46	12.8	-105.8
	400	53.6	12.1	-92.5	46.4	12.8	-105.8

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les prémices de la séparation de phase de type nucléation croissance dans des verres de silicates de sodium. Des verres recuits à des températures comprises entre 0 et 1h15 ont été synthétisés afin de rendre compte des premières étapes. Un verre recuit 17h30 pour lequel la séparation de phase et macroscopiquement visible a aussi été préparé.

La première analyse RMN a porté sur les spectres 1D du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{23}\text{Na}$ . Ainsi, l'étude du réseau silicaté dans ces verres non enrichis en impuretés paramagnétiques, nous a permis de mettre en avant, en faisant varier les délais de relaxation, l'apparition d'une phase très pure de silice contenant uniquement des motifs  $Q^{4,4444}$ . Nous avons également pu observer une diminution de la distance Na-O avec le temps de recuit avec le regroupement des cations  $\text{Na}^+$  dans une même phase.

Nous avons ensuite utilisé des techniques de corrélation  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  basées sur le couplage J et le couplage dipolaire pour suivre l'évolution de la séparation de phase. Nous avons pu sonder l'existence de paires  $Q^{n,ijkl}$ - $Q^{n',i'j'k'l'}$  permettant de caractériser des motifs comportant jusqu'à 8 atomes de silicium. Une observation de la séparation de phase dès la formation du verre avec la présence d'espèces  $Q^{4,4444}$  relativement isolées des  $Q^3$  et plus abondante que ce qui est supposé dans un verre « aléatoire » a ainsi été possible. De plus, l'augmentation de la quantité de  $Q^{3,333}$  semble en accord avec l'apparition d'une phase  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  (uniquement des  $Q^{3,333}$ ). Ces deux phases amorphes sont les précurseurs des cristaux identifiés dans le verre traité thermiquement pendant 17h30 : la cristobalite ( $Q^{4,4444}$ ) et la phase  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ( $Q^{3,333}$ ).

La dernière partie de ce chapitre concernait l'utilisation d'une nouvelle séquence RMN afin d'observer la présence de ces hétérogénéités dans le verre. Elle est basée sur l'excitation sélective du signal correspondant au réseau le plus (dé)polymérisé, puis, l'aimantation correspondante est transférée vers les autres espèces présentes dans le système. Nous avons ainsi pu montrer, dans un verre homogène, que l'intégralité du spectre (correspondant à celui acquis pour une expérience MAS du  $^{29}\text{Si}$  classique) acquis avec cette expérience pouvait être retrouvée si le verre est homogène. Par contre, pour nos verres séparés en phase, ce n'était pas le cas, l'aimantation des  $Q^{3,333}$  ne pouvant être transférée complètement vers les  $Q^{4,4444}$ .

Il semblerait donc que la séparation de phase dans les verres binaires de silicate de sodium consiste en la croissance de domaines de silice en même temps que l'apparition d'une matrice de composition  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , puis, ces deux phases finissent par cristalliser.

# Annexes

Annexe 4 : Détermination des espèces  $Q^{n_{jklm}}$  dans la publication de Olivier et al.<sup>[27]</sup>

Tableau 17 : Déplacements chimique ( $\delta_{iso}$ ) et largeur à mi-hauteur (FWHM) pour un verre de composition 15 Na<sub>2</sub>O- 85 SiO<sub>2</sub>.<sup>[27]</sup>

Espèce	$Q^{3,333}$	$Q^{3,334}$	$Q^{3,344}$	$Q^{3,444}$	$Q^{4,3333}$	$Q^{4,3334}$	$Q^{4,3344}$	$Q^{4,3444}$	$Q^{4,4444}$
$\delta_{iso}$	-89	-92	-94	-97	-101.5	-104	-106	-110	-112
FWHM	4.9	4.2	4.3	4.4	4.3	4.0	4.0	4.1	4.5

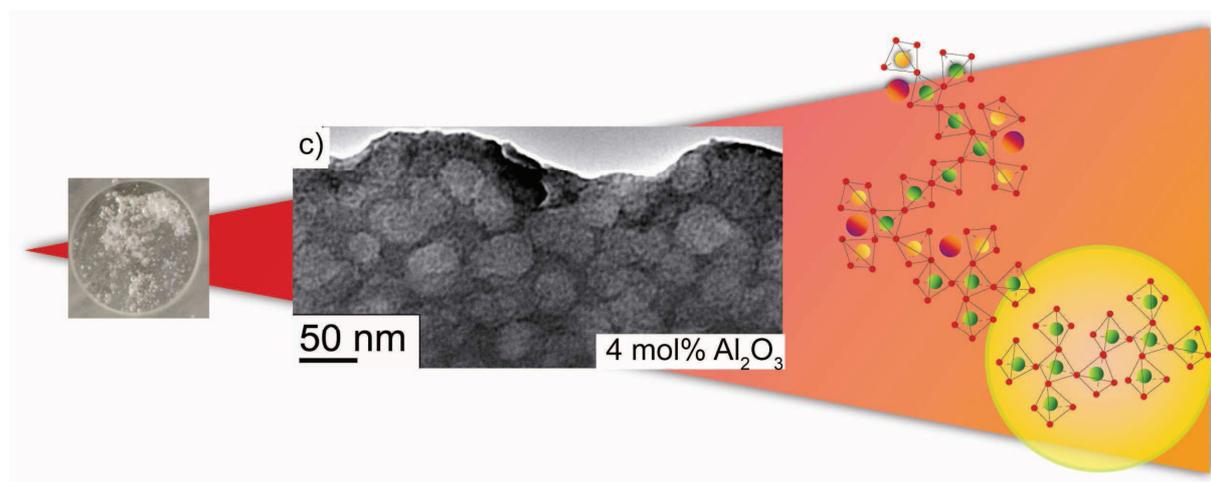
# Références

1. James, P.F., *J. Mater. Sci.* **10**, 1802-1825 (1975).
2. Wheaton, B.R., Clare, A.G., *J. Non-Cryst. Solids.* **353**, 4767-4778 (2007).
3. Mortuza, M.G., Dupree, R., Holland, D., *J. Non-Cryst. Solids.* **281**, 108-116 (2001).
4. Friedman, I., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4570-4574 (1950).
5. Denatale, J.F., Howitt, D.G., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms.* **1**, 489-497 (1984).
6. Sun, K., Wang, L.M., Ewing, R.C., Weber, W.J., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms.* **218**, 368-374 (2004).
7. Vogel, W., *J. Non-Cryst. Solids.* **25**, 170-214 (1977).
8. Cahn, J.W., Charles, R.J., *Phys. Chem. Glasses.* **6**, 181-& (1965).
9. Neilson, G.F., *Phys. Chem. Glass.* **10**, 54-62 (1969).
10. Andreev, N.S., Boiko, G.G., Bokov, N.A., *J. Non-Cryst. Solids.* **5** 41-54 (1970).
11. Tomozawa, M., MacCrone, R.K., Hermann, H.A., *Phys. Chem. Glass.* **13**, 161-166 (1972).
12. Zarzycki, J., Naudin, F., *J. Non-Cryst. Solids.* **1**, 215-234 (1969).
13. Stephenson, G.B., *J. Non-Cryst. Solids.* **66**, 393-427 (1984).
14. Lifshitz, I.M., Slyozov, V.V., *J. Phys. Chem. Solids.* **19**, 35-50 (1961).
15. Golubkov, V.V., Stolyarova, V.L., *Glass Phys. Chem.* **37**, 252-257 (2011).
16. Shelby, J.E., *Introduction to glass science and technology 2nd Edition.* 2005: Royal Society of Chemistry. 308.
17. Tomioka, Y., et al., *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* **18**, 112021 (2011).
18. Kreidl, N., *J. Non-Cryst. Solids.* **129**, 1-11 (1991).
19. Hautojarvi, P., Vehanen, A., Komppa, V., Pajanne, E., *J. Non-Cryst. Solids.* **29**, 365-381 (1978).
20. Brow, R.K., *J. Non-Cryst. Solids.* **175**, 155-159 (1994).
21. Pantano, C.G., Madey, T.E., *Appl. Surf. Sci.* **7**, 115-141 (1981).
22. Miotello, A., Mazzoldi, P. **17**, 3009-3017 (1984).
23. Mazzoldi, P., Miotello, A., *Radiat. Eff. Defects Solids.* **98**, 39-54 (1986).
24. McGahay, V., Tomozawa, M., *J. Non-Cryst. Solids.* **167**, 127-138 (1994).
25. Sen, S., Youngman, R.E., *J. Phys. Chem. B.* **108**, 7557-7564 (2004).
26. Mortuza, M.G., Dupree, R., Holland, D., *J. Mater. Sci.* **35**, 2829-2832 (2000).
27. Olivier, L., Yuan, X., Cormack, A.N., Jager, C., *J. Non-Cryst. Solids.* **293**, 53-66 (2001).
28. Feike, M., Graf, R., Schnell, I., Jager, C., Spiess, H.W., *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 9631-9634 (1996).
29. Lee, S.K., Stebbins, J.F., *Geochim. Cosmochim. Acta.* **67**, 1699-1709 (2003).
30. Charpentier, T., Ispas, S., Profeta, M., Mauri, F., Pickard, C.J., *J. Phys. Chem. B.* **108**, 4147-4161 (2004).
31. Xue, X.Y., Stebbins, J.F., *Phys. Chem. Miner.* **20**, 297-307 (1993).
32. Kentgens, A.P.M., *Geoderma.* **80**, 271-306 (1997).
33. Angeli, F., Villain, O., Schuller, S., Ispas, S., Charpentier, T., *Geochim. et Cosmochim. Acta* **75** 2453-2469 (2011).
34. Murdoch, J.B., Stebbins, J.F., Carmichael, I.S.E., *Am. Miner.* **70**, 332-343 (1985).

35. Du, H.B., Terskikh, V.V., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4216-4217 (2002).
36. Martineau, C., Michaelis, V.K., Schuller, S., Krocker, S., *Chem. Mat.* **22**, 4896-4903 (2010).
37. Larsen, F.H., Farnan, I., *Chem. Phys. Lett.* **357**, 403-408 (2002).
38. Magi, M., Lippmaa, E., Samoson, A., Engelhardt, G., Grimmer, A.R., *J. Phys. Chem.* **88**, 1518-1522 (1984).
39. Liu, S.B., Pines, A., Brandriss, M., Stebbins, J.F., *Phys. Chem. Miner.* **15**, 155-162 (1987).
40. Sen, S., Stebbins, J.F., *Phys. Rev. B.* **50**, 822-830 (1994).
41. Stebbins, J.F., Kim, N., Andrejcek, M.J., Boymel, P.M., Zaitos, B.K., *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 68-74 (2009).
42. Angeli, F., Villain, O., Schuller, S., Ispas, S., Charpentier, T., *Geochim. Cosmochim. Acta.* **75**, 2453-2469 (2011).
43. Fayon, F., King, I.J., Harris, R.K., Evans, J.S.O., Massiot, D., *C. R. Chim.* **7**, 351-361 (2004).
44. Florian, P., Fayon, F., Massiot, D., *J. Phys. Chem. C.* **113**, 2562-2572 (2009).
45. Kristiansen, P.E., Carravetta, M., Lai, W.C., Levitt, M.H., *Chem. Phys. Lett.* **390**, 1-7 (2004).
46. Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K., Yokokawa, T., *J. Non-Cryst. Solids.* **127**, 53-64 (1991).
47. Kupce, E., Boyd, J., Campbell, I.D., *J. Magn. Reson. Ser. B.* **106**, 300-303 (1995).
48. Bennett, A.E., Ok, J.H., Griffin, R.G., Vega, S., *J. Chem. Phys.* **96**, 8624-8627 (1992).
49. Zhang, P., Grandinetti, P.J., Stebbins, J.F., *J. Phys. Chem. B.* **101**, 4004-4008 (1997).

## Chapitre V :

# Contrôle de la taille de nano- domaines dans des verres d'aluminosilicates de calcium



Collaborateurs : Mathieu Allix, Francis Millot, Vincent Sarou-Kanian, Emmanuel Véron, Sandra Ory, Dominique Massiot et Michael Deschamps.

## Table des matières



I. Introduction.....	196
II. Synthèse des échantillons .....	198
II.1. Atteindre de très hautes températures .....	198
II.1.1. Le chauffage laser par lévitation aérodynamique .....	198
II.1.2. Conditions optimales pour la préparation des échantillons .....	200
II.2. Synthèse de verres au four .....	202
II.3. Echantillons synthétisés .....	203
III. Diminution de la séparation de phase dans les verres d'aluminosilicate de calcium : Du visible à l'invisible .....	204
III.1. Evolution macroscopique de la séparation de phase dans les verres .....	205
III.2. Etude des échantillons obtenus pour la série AX-Si/Ca4 par microscopie électronique .....	206
III.3. Etude MET des échantillons obtenus pour la série AX-Si/Ca9.....	210

IV. Echelle atomique et séparation de phase .....	213
IV.1. Nomenclature en RMN .....	213
IV.1.1. RMN MAS de l'Aluminium-27.....	213
IV.1.2. RMN MAS du silicium-29 dans les aluminosilicates.....	216
IV.2. Etude de la séparation de phase pour la série de verres de composition AX-Si/Ca4 221	
IV.2.1. Le verre 21CaO-79SiO <sub>2</sub> (A0-Si/Ca4) .....	221
IV.2.2. Spectres MAS quantitatifs du silicium-29 obtenus pour la série AX-Si/Ca4.....	224
IV.2.2.1. Etude globale .....	224
IV.2.2.2. Détermination de chacune des espèces Q <sup>n</sup> (mAl) : Expérience de polarisation croisée <sup>27</sup> Al- <sup>29</sup> Si.....	224
IV.2.2.3. Evolution des spectres MAS de l'Aluminium-27 obtenus pour la série AX-Si/Ca4 230	
IV.3. Etude de la séparation de phase pour la série de verres de composition AX-Si/Ca9 234	
IV.3.1. Evolution des spectres MAS du silicium-29 pour les verres de composition AX- Si/Ca9 234	
IV.3.2. Evolution des spectres MAS de l'aluminium-27 obtenus pour la série AX-Si/Ca9 237	
V. Conclusion .....	240

## I. Introduction

La motivation première de cette étude est de savoir comment se passe la transition entre un verre hétérogène et un verre homogène en composition. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la séparation de phase dans les verres de silicates et d'aluminosilicates de calcium. Ces verres présentent deux avantages (i) la séparation de phase étant de type stable (i.e. apparaît directement dans le liquide), ils sont parfaitement représentatifs de systèmes hétérogènes et (ii) l'ajout d'alumine permet d'inhiber la séparation de phase,<sup>[1]</sup> et par conséquent la transition vers l'homogénéité doit être observable.

Pour les verres binaires CaO-SiO<sub>2</sub>, la séparation de phase a lieu pour des teneurs en silice comprise entre 100 et 72.3 mol%. Le diagramme de phase de ce système est présenté en Figure 90a.<sup>[2]</sup> Le dôme d'immiscibilité a été identifié par Greig<sup>[3]</sup> et ses limites ont été définies expérimentalement par Hageman et al.<sup>[4]</sup> Celles-ci sont présentées en Figure 1b. Ce système n'a pas été beaucoup étudié expérimentalement à cause des très hautes températures (T>1600°C) requises à la synthèse de ces verres.<sup>[3-5]</sup>

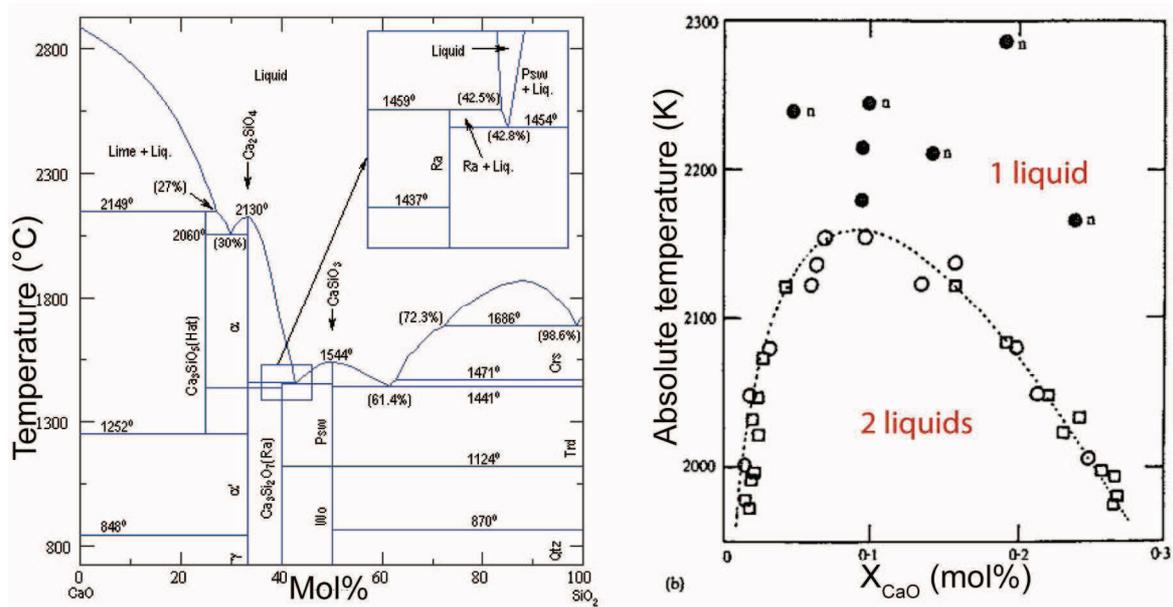


Figure 90: a) Diagramme de phase binaire du système CaO-SiO<sub>2</sub>.<sup>[2]</sup> et b) la zone d'immiscibilité dans des silicates de calcium telle que décrite par Hageman et al.<sup>[4]</sup>

Les limites de la zone d'immiscibilité dans le système ternaire CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ont principalement été déterminées par le calcul.<sup>[6-8]</sup> Le diagramme de phase correspondant (%massique) est présenté en Figure 91. On peut y voir que pour de hautes teneurs en silice

(deux liquides) il y a une disparition de la séparation de phase avec l'augmentation du taux d'alumine. La seule référence expérimentale que nous avons trouvée sur ce sujet est celle publiée par Rankin vers 1900.<sup>[3, 9]</sup> Il avait pu constater par microscopie optique que l'ajout de cet oxyde au système binaire CaO-SiO<sub>2</sub> permettait d'une part la diminution de la température de fusion mais également la convergence d'un liquide hétérogène vers un liquide homogène à l'œil. Comme pour les verres de silicate de calcium, leur synthèse nécessite l'utilisation de très hautes températures. En effet, la fusion de ces verres n'est pas possible en-dessous de 1600°C (Figure 91).

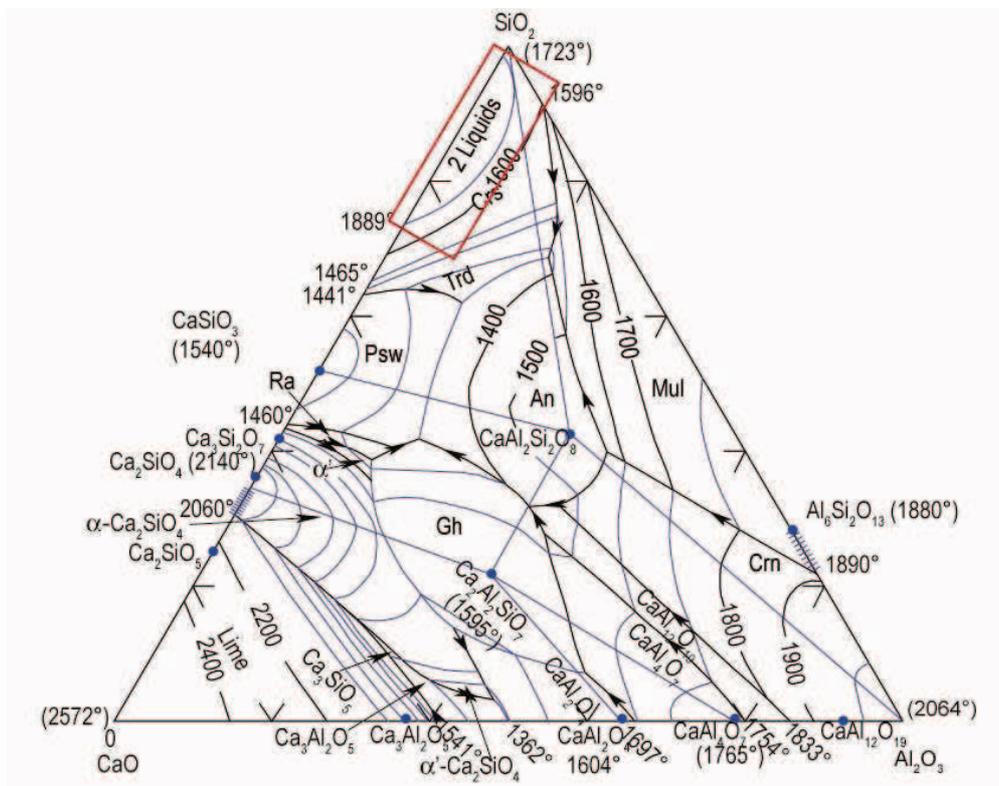


Figure 91 : Diagramme ternaire théorique des verres d'aluminosilicate de calcium (m%).<sup>[8]</sup> La zone d'immiscibilité est située dans le carré rouge.

Durant cette thèse, nous avons suivi l'évolution de la séparation de phase sous un nouvel angle en combinant différentes techniques d'analyse des matériaux. Dans une première partie, nous montrerons la synthèse de ces verres et les différents outils de chauffage à très haute température employés. La deuxième partie portera sur l'étude par microscopie électronique du phénomène et de son évolution avec le taux d'alumine. Une étude RMN de ces verres sera présentée dans une troisième et dernière partie.

## II. Synthèse des échantillons

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction, de très hautes températures sont requises pour la synthèse de ces verres. L'utilisation d'un four haute température travaillant à pression atmosphérique permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1700°C. Mais si nous tenons compte du dôme d'immiscibilité déterminé par Hageman<sup>[4]</sup> (Figure 90b), par exemple, les deux liquides sont observés pour des températures supérieures à celles communément utilisées en four ( $T \sim 1725^\circ\text{C}$ ). Dans cette partie, nous vous présenterons donc d'une part les synthèses à très hautes températures qui ont pu être effectuées en utilisant un dispositif de chauffage laser par lévitation aérodynamique et d'autre part les synthèses en four possibles par la suite dans les verres ternaires du à l'ajout d'alumine.

### Atteindre de très hautes températures

#### II.1.1. Le chauffage laser par lévitation aérodynamique

Le principe de cette expérience est de faire chauffer des poudres mises sous forme de pastille (les conditions de préparation de ces poudres sont présentées en partie II.1.2) afin d'obtenir un liquide surfondu qui sera par la suite refroidi très rapidement permettant d'obtenir une bille de verre d'environ 3 mm de diamètre.

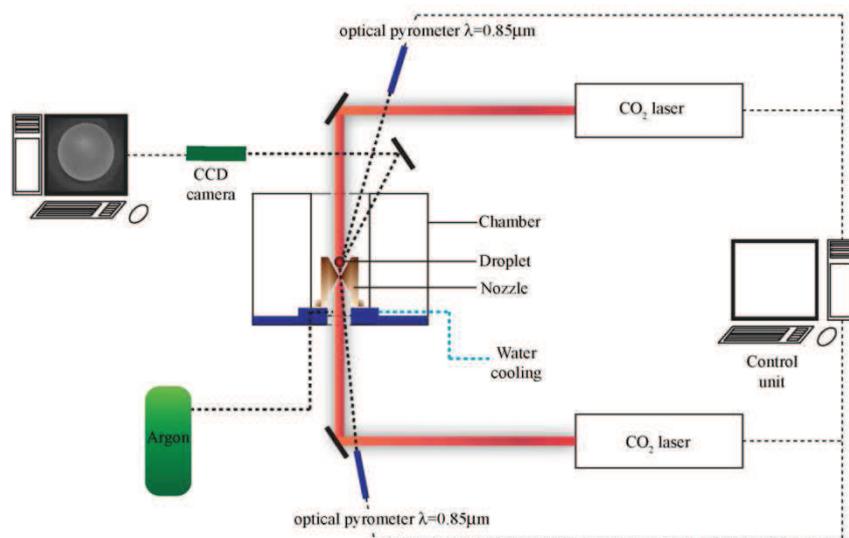


Figure 92: Dispositif expérimental utilisé pour le chauffage laser par lévitation aérodynamique.

*Dispositif expérimental.* Une représentation schématique du dispositif expérimental de chauffage est présentée en Figure 92.<sup>[10-12]</sup> Il est constitué d'une chambre protectrice à l'intérieur de laquelle est vissée une buse métallique. Cette mini-tuyère, faite de cuivre, possède un trou de 2 mm constituée d'un convergent et d'un divergent dont les angles font 60°. Elle servira d'une part de porte-échantillon et d'autre part de lévitateur. Deux lasers CO<sub>2</sub> (250W –en haut– et 120W –en bas–) possédant chacun un faisceau de 8 mm de diamètre et une longueur d'onde de 10.6  $\mu\text{m}$  ont été placés de part et d'autre de cette chambre protectrice. Les faisceaux des lasers sont focalisés grâce à des miroirs au centre de la buse. La température de l'échantillon est mesurée par le biais de pyromètres optique bicolores ( $\lambda = 850 \text{ nm}$ ) placés en haut et en bas de la chambre en direction du centre de la buse qui accueillera la bille ou les poudres. Comme la mini-tuyère sert également de lévitateur, un flux de gaz (dans notre cas de l'argon), permettra d'éviter tout contact avec le support solide et de faciliter la lévitation. Une caméra (20 images par secondes) a également été placée dans la chambre, relativement proche de la buse pour pouvoir observer la fusion des poudres et la lévitation régulière de la bille.

*Calibration et chauffage.* Une calibration des lasers est d'abord faite en utilisant le point de fusion d'une bille d'alumine ( $\sim 2050^\circ\text{C}$ ). La Figure 93 présente une courbe de calibration classique obtenue pour une bille d'alumine.

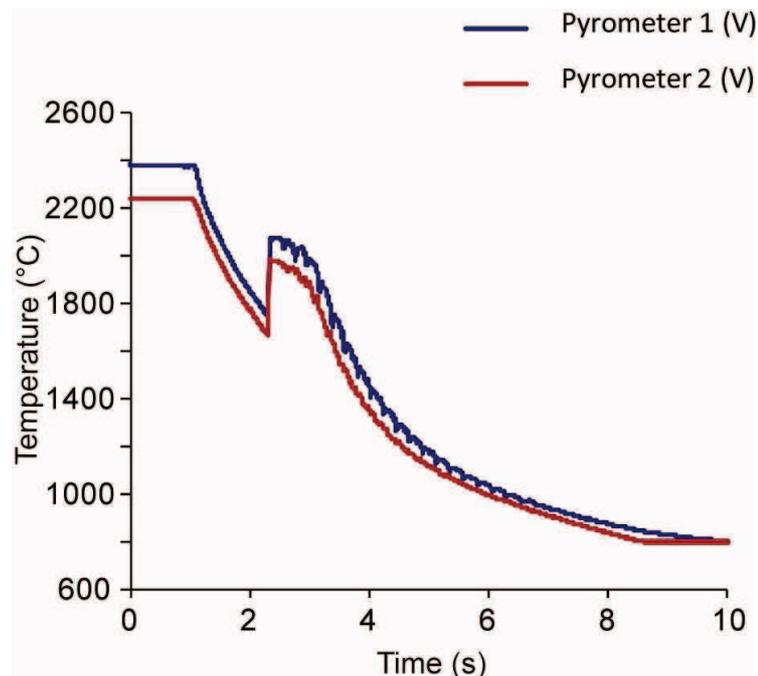


Figure 93: Signaux pyrométriques obtenus lors du refroidissement rapide d'une bille d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

On peut y voir que la bille d'alumine a été chauffée à environ  $2300^\circ\text{C}$  et qu'une très petite différence en température entre la température du haut et du bas de la bille est observée. Ce petit gradient en température est dû à la présence des deux lasers qui permettent ainsi d'obtenir une température relativement homogène sur l'ensemble de la bille. Une fois la bonne température obtenue, les poudres permettant la synthèse des verres sont placées dans la buse et peuvent être chauffées. La puissance des deux lasers est augmentée jusqu'à ce qu'un liquide apparemment homogène soit obtenu (entre  $1600$  et  $1900^\circ\text{C}$ ) puis, les deux lasers sont coupés pour obtenir une bille vitreuse. Le verre ainsi obtenu est refondu au moins quatre fois suivant le même protocole afin de permettre son homogénéisation.

### II.1.2. Conditions optimales pour la préparation des échantillons

La préparation des échantillons est très importante car elle est l'étape-clé pour l'obtention d'une bille homogène macroscopiquement. Les poudres utilisées pour cette synthèse doivent d'abord être compactées avant d'être placées dans la buse. La première série d'échantillons que nous avons synthétisés avait été préparée à l'aide d'une pastilleuse de 10 mm. Le disque obtenu était fragmenté en plusieurs morceaux qui étaient à leur tour placés dans la buse. Une décarbonatation de ces poudres au laser de l'ordre de 5 minutes était par la suite effectuée avant le processus de chauffage. Avec cette technique, les échantillons avaient des problèmes d'homogénéité à l'échelle macroscopique ou/et microscopique. L'image MEB d'un verre de composition 27 CaO-73  $\text{SiO}_2$  est montrée en Figure 94. L'observation d'au moins quatre zones démixées est possible à cause d'une inhomogénéité de composition. De plus, comme la quantité de poudre mise à fondre n'était pas facilement reproductible, la taille des billes vitreuses variait énormément. Une grande quantité de bulles étaient également présentes au sein de la bille.

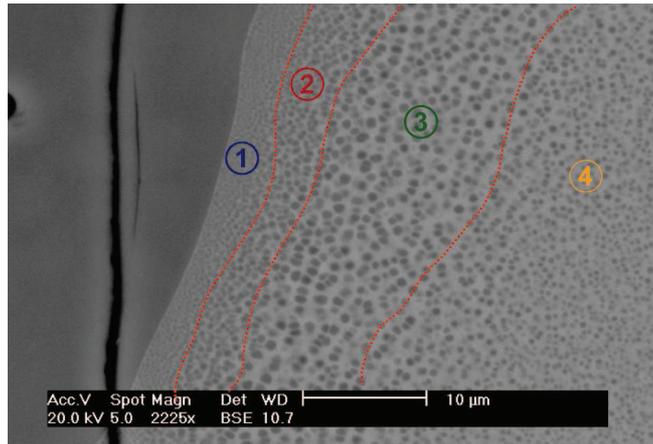


Figure 94: Echantillon de composition 27 CaO-73 SiO<sub>2</sub> présentant une séparation de phase inhomogène

Après plusieurs tests et différentes conditions de synthèse, un protocole permettant d'obtenir par MEB des billes homogènes en composition et de tailles relativement similaires a été élaboré :

- Les poudres d'oxydes doivent être mélangées en petites quantités (maximum 3g).
- Ensuite, 60 ( $\pm 1$ ) mg de ces poudres ont été compactées en utilisant une pastilleuse de 5 mm de diamètre permettant d'obtenir des disques de 2 ( $\pm 0.1$ ) mm d'épaisseurs. Ces petits échantillons sont adaptés à la taille de la buse et chacun d'entre eux sera donc à l'origine de billes possédant relativement le même diamètre.
- Les disques de poudre ainsi obtenus, doivent être décarbonatés au moins durant une nuit à 1000°C. Cette étape est particulièrement importante car elle permet de réduire la quantité de bulles présentes dans ces échantillons qui sont très visqueux à cause de leurs hautes teneurs en silice.
- Une fois les échantillons préparés, ils sont placés dans la buse puis chauffés au moins quatre fois à une puissance donnée des lasers durant 1 à 2 s tout en évitant l'évaporation de silice qui apparaît si la température est trop élevée.

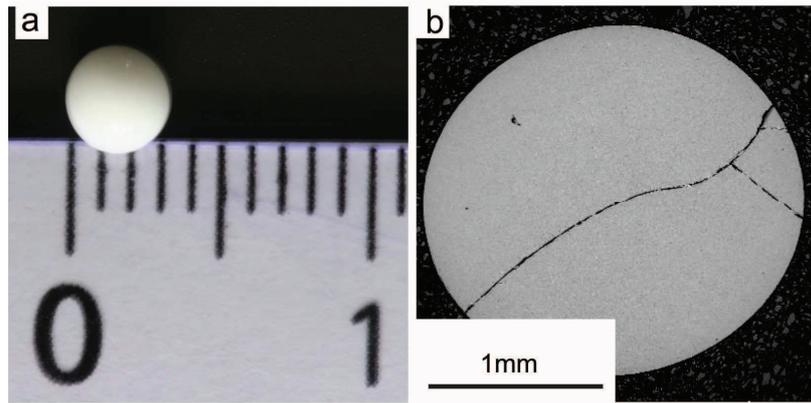


Figure 95: a) Photo d'une bille de composition  $21\text{CaO}-79\text{SiO}_2$  obtenue par chauffage laser par lévitation aérodynamique et b) image MEB du même échantillon poli.

Une fois ce protocole optimisé, nous avons pu synthétiser (au bout d'un an...) une série de billes de manière complètement reproductible. La composition  $21\text{CaO}-79\text{SiO}_2$  est celle qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats. Une photo d'une des billes est présentée en Figure 95a. Ces billes possèdent un diamètre moyen de 3 mm et diffuse de la lumière. La Figure 95b représente une image MEB d'un des échantillons et montre une bonne homogénéité en composition à l'échelle microscopique.

### Synthèse de verres au four

Lorsque les températures de fonte des échantillons furent suffisamment « basses » ( $T \leq 1650^\circ\text{C}$ ), les échantillons ont pu être synthétisés au four conventionnel. Par cette voie, de plus grandes quantités d'échantillons (3-5g) peuvent être synthétisées et ce, plus facilement. La silice préalablement déshydratée est mélangée au carbonate de calcium. Ce mélange est mis à décarbonater pendant une nuit à  $1000^\circ\text{C}$  dans un creuset en platine (10% rhodié), puis porté à  $1600^\circ\text{C}$  pendant 2h. Ce temps écoulé, l'échantillon est refroidi rapidement en trempant le fond du creuset dans de l'eau. Le verre est broyé à nouveau et resoumis à l'opération de chauffage/refroidissement rapide afin de s'assurer de l'homogénéité macroscopique.

## Echantillons synthétisés

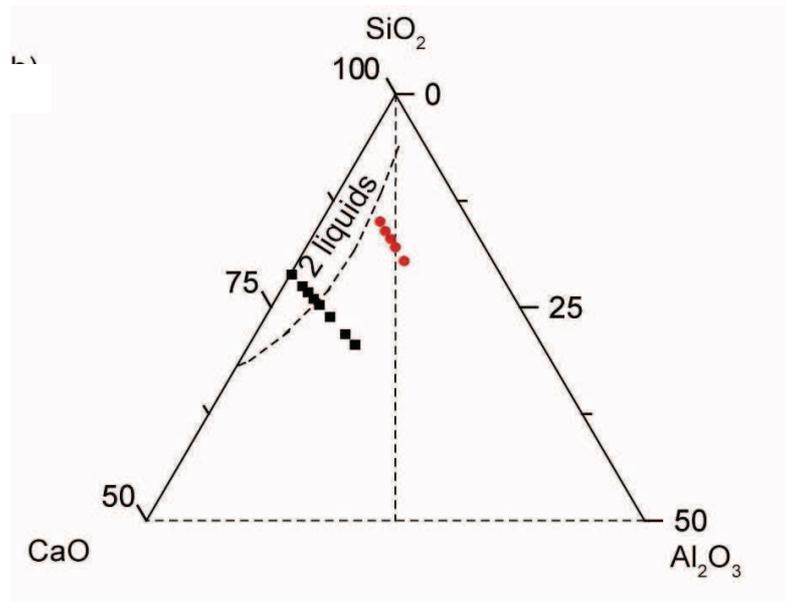


Figure 96 : Présentation des séries AX-Si/Ca4 (carré) et AX-Si/Ca9 mises dans le diagramme ternaire CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>.

Les deux séries de verres que nous avons synthétisées sont présentées sur le diagramme de phase en Figure 96 et leurs compositions ont été portées en Tableau 18. La première série sera appelée AX-Si/Ca4 (Figure 96 : carré noirs) car ces verres ont été synthétisés en ajoutant de l'alumine et en gardant le rapport Si/Ca~4 constant. Les échantillons A0-Si/Ca4, A2-Si/Ca4, A3-Si/Ca4, A4-Si/Ca4, A5-Si/Ca4 et A7-Si/Ca4 ont été synthétisés par chauffage laser par lévitation aérodynamique et les deux verres A10-Si/Ca4 et A12-Si/Ca4 fondant à des températures plus basses ont été synthétisés en four. Les verres de la série la plus riche en silice sont appelés AX-Si/Ca9 (Figure 96 : rond rouges) car ils ont été synthétisés en gardant un rapport Si/Ca~9 constant et en variant le taux d'alumine. Les températures de fonte des poudres étant plus basses, ces verres ont tous été préparés en four. Les échantillons de cette série sont situés hors des limites connues de la séparation de phase. Comme nous l'avons vu précédemment, en fonction de la teneur en alumine, une évolution de la séparation de phase est attendue.

Tableau 18 : Nom des échantillons et compositions pour les verres séparés en phase étudiés. A, Si et Ca représentent l'aluminium, le silicium et le calcium. Le ratio Si/Ca est gardé constant alors que la quantité d'alumine est augmentée graduellement.

Sample name	Composition (mol %)		
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A0-Si/Ca4	79	21	0
A2-Si/Ca4	77	21	2
A3-Si/Ca4	77	20	3
A4-Si/Ca4	76	20	4
A5-Si/Ca4	75	20	5
A7-Si/Ca4	79	20	6
A10-Si/Ca4	72	19	9
A12-Si/Ca4	70.5	18.8	10.7
A6-Si/Ca9	85	9	6
A7-Si/Ca9	84	9	7
A8-Si/Ca9	83.3	9.3	7.4
A10-Si/Ca9	82	9	9
A12-Si/Ca9	80	8	12

Dans la partie suivante, nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus pour ces deux séries de verres.

### **III. Diminution de la séparation de phase dans les verres d'aluminosilicate de calcium : Du visible à l'invisible**

Cette partie présente l'évolution de la séparation de phase à l'échelle macroscopique, microscopique et nanométrique.

## Evolution macroscopique de la séparation de phase dans les verres

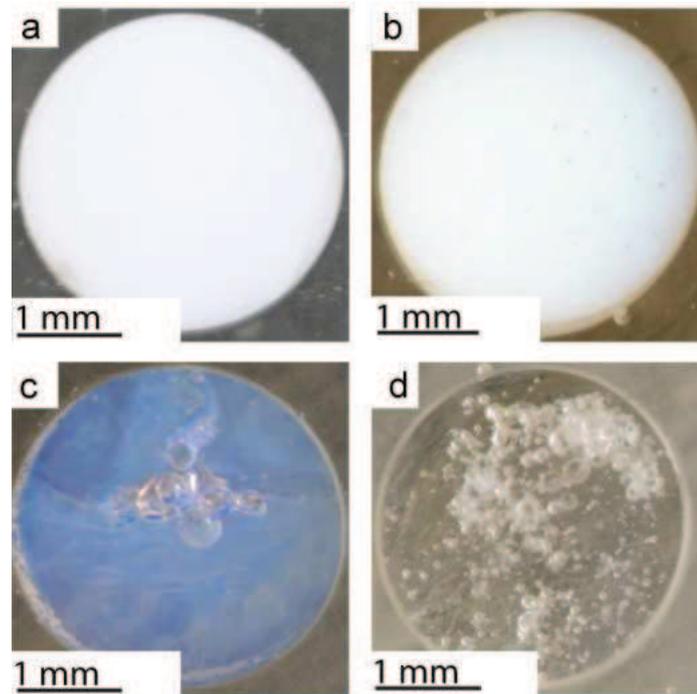


Figure 97 : Evolution macroscopique de la séparation de phase pour les verres de composition a) A0-Si/Ca4 (sans alumine), b) A2-Si/Ca4 (2 mol% d'alumine), c) et e) A3-Si/Ca4 (3 mol% d'alumine) et d) A4-Si/Ca4 (4 mol% d'alumine).

En Figure 97, des photos sont présentées montrant l'évolution de l'aspect des billes en fonction de la teneur en alumine pour la série AX-Si/Ca4. Le premier échantillon A0-Si/Ca4 (Figure 97 a) diffuse de la lumière. Cet aspect laiteux est caractéristique de verres séparés en phase et signale la présence de domaines possédant des indices de réfraction différents dont la taille est au moins de l'ordre des longueurs d'ondes diffusées.<sup>[3,9,13]</sup> Le verre possédant 2 mol% d'alumine (Figure 97b) est également blanchâtre donc séparé en phase. Le premier changement visible est celui observé pour l'échantillon A3-Si/Ca4 pour lequel la lumière diffusée est bleue (Figure 97c). Ce changement coïncide avec une approche des limites de la fin de la zone d'immiscibilité (Figure 96) et est également caractéristique de la séparation de phase<sup>[13]</sup>. L'échantillon contenant 4 mol% d'alumine (Figure 97d) est transparent à l'œil et il se situe sur la limite de la zone d'immiscibilité. Tous les échantillons de cette série comportant d'avantage d'alumine que A4-Si/Ca4 (A5-Si/Ca4 à A12-Si/Ca4) sont transparents à l'œil et se situent hors des limites de la zone d'immiscibilité. Les échantillons appartenant à

la série AX-Si/Ca9 sont tous transparent à l'œil car ils sont synthétisés à des teneurs plus importantes en alumine et se situent hors des limites de la zone d'immiscibilité (Figure 96).

Si nous considérons la série AX-Si/Ca4 dont les compositions traversent la frontière de la zone d'immiscibilité, une évolution de la séparation de phase à l'échelle macroscopique en fonction du taux d'alumine ajouté est donc bien observée comme ce qui avait été montré par Rankin<sup>[9]</sup>. Cependant, les domaines à l'origine de la séparation de phase sont beaucoup trop petits pour être observés à l'œil nu. En effet, dans les silicates de sodium, par exemple, ces zones ne peuvent être observées qu'à l'échelle du micron.<sup>[14]</sup> C'est pour cela que nous avons commencé à utiliser la microscopie électronique.

### Etude des échantillons obtenus pour la série AX-Si/Ca4 par microscopie électronique

L'image MEB de l'échantillon poli A0-Si/Ca4 est présentée en Figure 98a. Le contraste chimique observé en BSE (voir Chapitre I partie II) est caractéristique d'un verre possédant deux compositions et donc séparé en phase. Les éléments lourds apparaissant plus clairs que les éléments légers, nous pouvons dire que notre verre est composé d'une matrice riche en silicate de calcium et de nano-domaines riches en silice. Cependant, il n'est pas possible de quantifier la composition de chacune des phases par MEB car la taille de ces nano-domaines est trop petite par rapport au faisceau d'électrons et seule une quantification globale de la composition peut être obtenue.

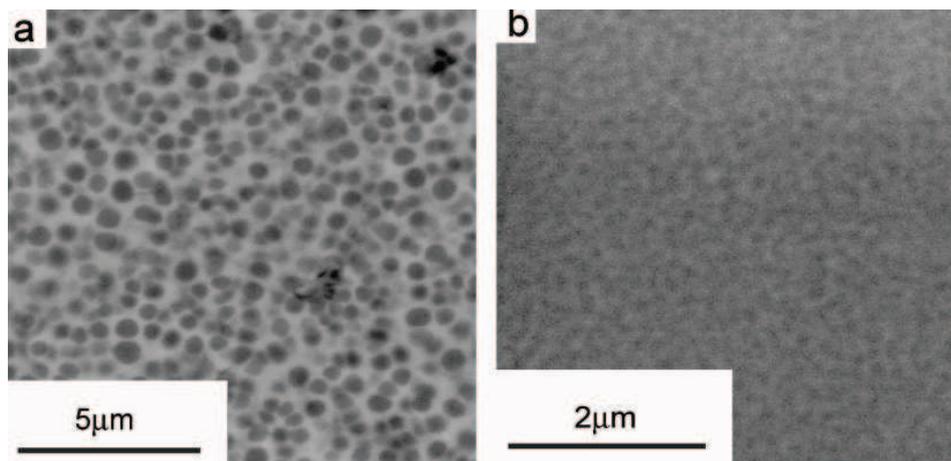


Figure 98 : Image MEB des verres a) A0-Si/Ca4 et b) A2-Si/Ca4 présentant une séparation de phase.

La taille de ces disques sont similaires dans l'ensemble de l'échantillon et un diamètre moyen peut être extrait des images MET en effectuant une analyse statistique. La différence de contraste chimique entre les deux zones étant trop faible, l'utilisation d'un logiciel n'a pas été possible. Nous avons donc effectué ces calculs à la main en simulant chaque nano-domaine par un disque. Les valeurs des diamètres moyens ( $d_m$ ) et des écarts-types extraits de ces images ont été placées dans le Tableau 19. Le diamètre moyen des nano-domaines dans le verre A0-Si/Ca4 a été évalué à  $470 \pm 74$  nm. C'est la taille de ces nano-domaines qui est à l'origine du phénomène de diffusion de la lumière blanche dans nos verres.

Tableau 19 : Diamètre moyen ( $d_m$ ) et écart type ( $\sigma$ ) obtenus pour les verres de la série AX-Si/Ca4.

Nom de l'échantillon	$d_m$ (nm)	$\sigma$ (nm)
A0-Si/Ca4	470	74
A2-Si/Ca4	132	20
A3-Si/Ca4	76	21
A4-Si/Ca4	36	6
A5-Si/Ca4	25	3
A8-Si/Ca4		
A10-Si/Ca4		
A12-Si/Ca4		

Le verre A2-Si/Ca4 présente également une séparation de phase (Figure 98b). Une réduction de la taille des nano-domaines est clairement observée bien qu'aucun changement ne soit visible à l'échelle macroscopique. Le diamètre moyen de ces objets sphériques a été calculé à 132 nm. La présence de nano-domaines à la surface de l'échantillon A3-Si/Ca4 (non montré) n'a pas été détectée. Cependant, son aspect bleuté<sup>[13]</sup> laisse fortement à penser qu'il y ait une séparation de phase à l'échelle microscopique. Nous avons donc utilisé la microscopie

électronique à transmission (MET) qui permet d'observer nos verres à des échelles de l'ordre du nanomètre.

Les images MET obtenues pour cette série d'échantillon sont présentées en Figure 99. Le contraste chimique en MET étant inverse à celui obtenu en MEB (Chapitre I partie II), les éléments lourds (calcium) apparaissent maintenant sombres et les éléments plus légers (silicium/aluminium) apparaissent plus clairs. Ainsi, le contraste chimique nous permet de dire que la matrice est un aluminosilicate de calcium alors que les nano-domaines sont des verres de silice (ou d'aluminosilicate).

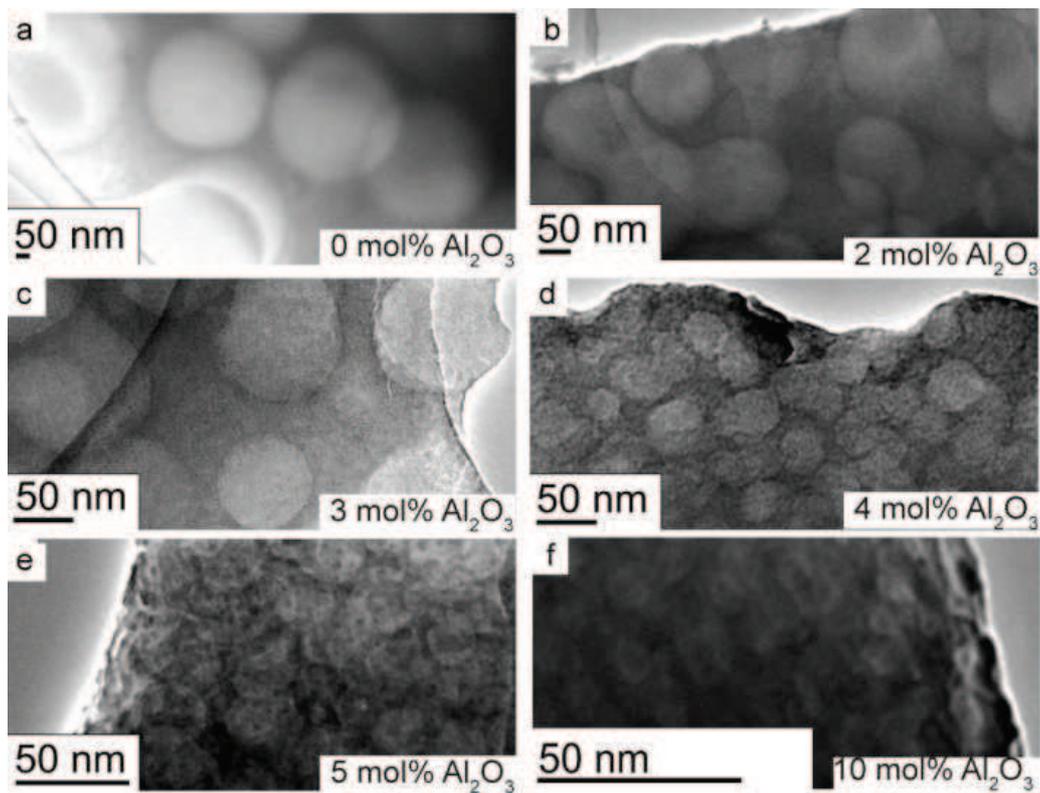


Figure 99 : : a-f: Images MET des verres de composition AX-Si/Ca4, possédant un rapport Si/Ca4 constant auquel est ajouté 0, 2, 3, 4, 5 et 10 mol% d'alumine. Les zones claires sont enrichies en silicium et les zones sombres en aluminosilicate de calcium.

La séparation de phase observée macroscopiquement et par MEB pour les échantillons A0-Si/Ca4 et A2-Si/Ca4 est confirmée par MET (Figure 99a et b). Malgré l'absence de contraste chimique par MEB, l'aspect bleuté de l'échantillon A3-Si/Ca4 laissait supposer qu'il y avait des nano-domaines au sein du verre. La validation de cette hypothèse est maintenant faite grâce au contraste chimique observé au MET (Figure 99c). Des disques vitreux ayant un diamètre moyen de  $76 \pm 21$  nm ont pu être identifiés. Ceux-ci ne sont pas visibles à la surface du verre par BSE au MEB car leur taille est trop petite. L'échantillon

suivant A4-Si/Ca4 est transparent à l'œil, mais l'image MET présentée en Figure 99d confirme la séparation de phase et une taille de nano-domaines  $d_m = 36 \pm 6$  nm a été trouvée. L'échantillon A5-Si/Ca4, possède une composition hors de la zone d'immiscibilité (Figure 96). Néanmoins, l'analyse de ce verre par MET montre la présence de nano-domaines d'une taille de  $d_m = 25 \pm 3$  nm. En dessous de cette taille de nano-domaines, les images MET sont inexploitablement principalement à cause du faible contraste chimique. L'ajout graduel d'alumine a été effectué jusqu'à 12 mol% et la séparation de phase a continué à être observée pour de telles teneurs. L'image MET de l'échantillon A10-Si/Ca4 est bien la preuve de la présence de la séparation de phase hors des limites de la zone d'immiscibilité établies théoriquement. Ne pouvant pas refaire tout le diagramme de phase, nous nous sommes arrêtés à une composition de 12 mol%.

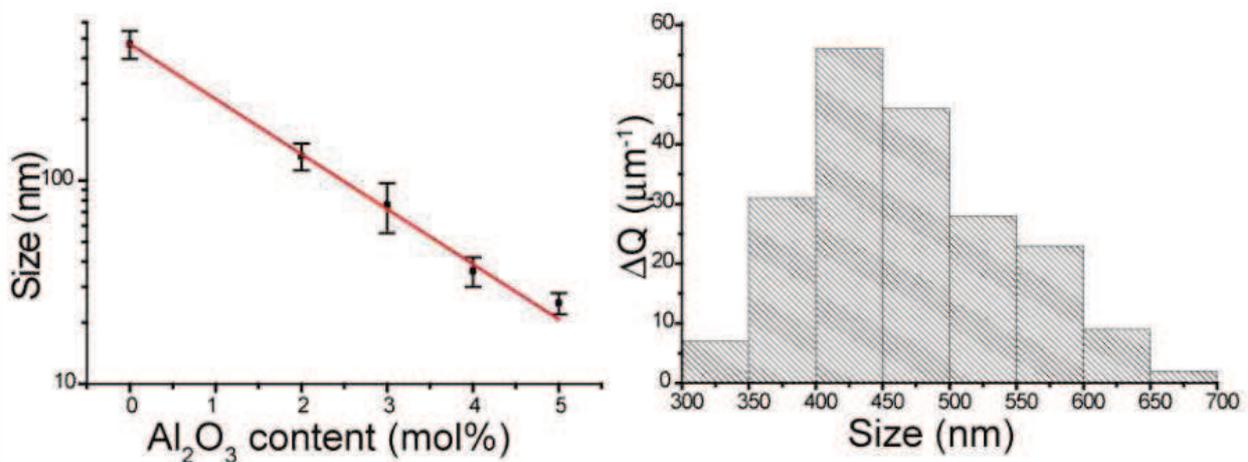


Figure 100 : A gauche: Graphique représentant la variation de la taille de nano-domaines en échelle logarithmique en fonction de la concentration en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol%), les barres d'erreurs correspondent aux écarts type des distributions de tailles des nano-domaines calculés. A Droite: Distributions de la taille des nano-domaines dans le verre de composition A0-Si/Ca4 (sans alumine).

Afin de rendre compte de l'évolution de la taille des nano-domaines en fonction de la teneur en alumine, nous avons tracé le graphique présenté en Figure 100a. Une diminution exponentielle de la taille de ces disques avec l'ajout d'alumine a été observée permettant de tracer la droite d'équation :

$$d_a = d_0 \cdot \exp(-[Al_2O_3]/c) \quad \text{Équation 61}$$

avec  $d_0 = 470 \pm 3$  nm and  $c = 1.60 \pm 0.03$  mol%, [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] étant exprimé en mol%. Ainsi, le diamètre moyen des nano-domaines peut être déterminé en fonction de la concentration

d'alumine. La barre d'erreur, représentant l'écart-type, est comprise entre 12 et 28% montrant que les tailles de ces domaines sont relativement peu dispersées. Pour illustrer cela, un exemple de diagramme montrant la distribution des nano-domaines en fonction de leur taille pour l'échantillon A0-Si/Ca4 est également présenté en Figure 100b.

Un deuxième avantage du MET est la possibilité de quantifier la composition de chacune des phases grâce au faisceau d'électron qui est beaucoup plus petit qu'au MEB. Une analyse quantitative de la composition de chacune des phases a ainsi été obtenue par analyse EDS. L'échantillon A0-Si/Ca4, possède une matrice ayant une composition globale 32 CaO-68 SiO<sub>2</sub> et des nano-domaines de silice pure à ~99%. Le verre séparé en phase auquel est ajouté 2 mol% d'aluminium possède quant à lui une matrice de composition 72 SiO<sub>2</sub>-24 CaO-4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des nano-domaines de composition 91 SiO<sub>2</sub>-7 CaO -2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le verre A3-Si/Ca4 a une matrice de composition chimique 76 SiO<sub>2</sub>-20 CaO-4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol%) et des nano-domaines vitreux de composition 92 SiO<sub>2</sub>-6 CaO -2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol%). A partir de cet échantillon, l'analyse de la composition de chacune des phases devient plus difficile car le faisceau d'électrons ne peut plus proprement séparer les contributions correspondant à chacune d'entre elles. Seule une composition globale peut être extraite. Ces analyses confirment néanmoins la présence des deux zones de compositions différentes.

### Etude MET des échantillons obtenus pour la série AX-Si/Ca9

Dans les silicates de sodium, deux types de séparation de phase de type nucléation-croissance peuvent être observés en fonction de la composition de la matrice et des nano-domaines.<sup>[15]</sup> Si l'on se place dans une zone riche en silice, la matrice sera riche en silice et les nano-domaines en silicate du cation ajouté. Pour une composition plus riche en cation, l'effet inverse sera observé. Nous avons donc eu l'idée de procéder de la même façon dans ce système ternaire afin de pouvoir contrôler aussi la composition de chacune des zones. Ainsi, nous nous sommes placés dans une zone riche en silice. Les températures requises pour la synthèse d'un verre binaire 10 CaO - 90 SiO<sub>2</sub> ayant été déterminées comme étant les plus élevées dans la zone d'immiscibilité (Figure 90), deux principaux inconvénients peuvent alors être rencontrés par la méthode classique de fabrication des verres (chauffage/refroidissement rapide). D'une part, la teneur en silice étant très élevée, la viscosité le sera également rendant l'obtention d'un échantillon homogène plus difficile. D'autre part, la silice s'évaporant vers 1750°C, il y aura d'importantes variations de composition. C'est pour cela que nous avons

directement synthétisé des verres d'aluminosilicate de calcium. Les images MET correspondantes à ces verres sont présentées en Figure 101. Le contraste chimique permet de voir la présence de la séparation de phase dans ces verres. Une analyse de la composition de chacune des phases ne peut pas être obtenue car les domaines sont beaucoup trop petits. Cependant, si l'on compare ces images à celles de la série précédente, nous voyons que les niveaux de gris entre la matrice et les nano-domaines sont maintenant inversés. Ce changement est représentatif d'une matrice riche en silice/alumine et de nano-domaines enrichis en calcium. La composition de la matrice et des nano-domaines peut donc être également contrôlée.

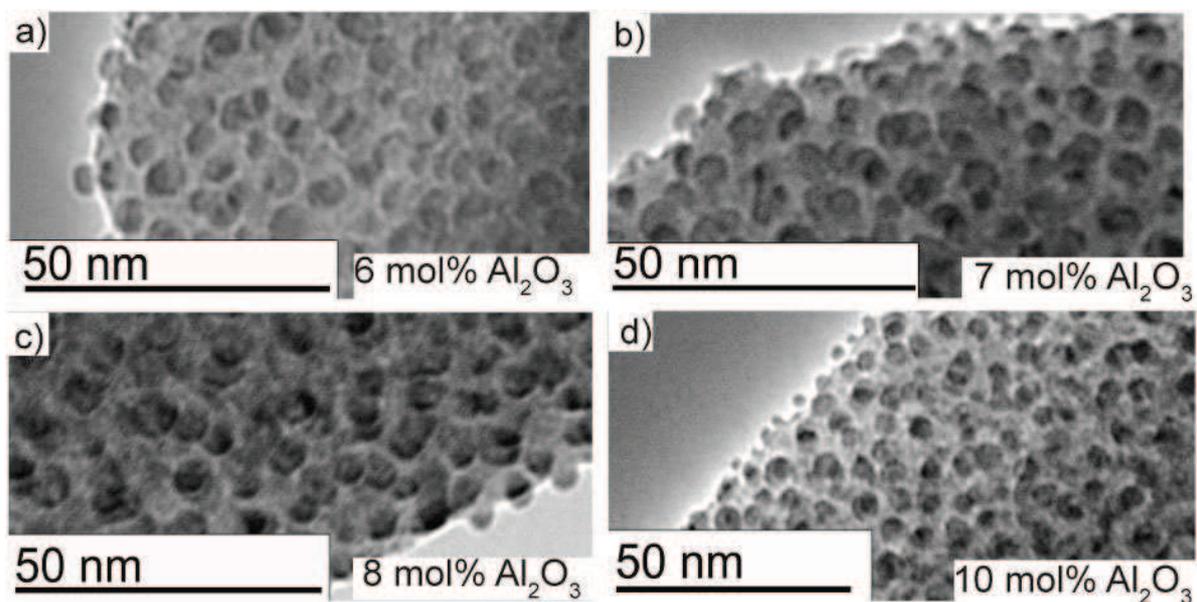


Figure 101 : a-e Images MET obtenues pour la série de verres de composition AX-Si/Ca9 avec X= 6, 7, 8 et 10 mol% la quantité d'aluminium ajoutée. Les zones claires sont enrichies en silices et les zones sombres en aluminosilicate de calcium.

Le premier verre A6-Si/Ca9 se situe à la limite de la zone d'immiscibilité (Figure 96). Ce contraste chimique est favorable à l'analyse statistique de la taille des nano-domaines bien que ces nano-domaines soient beaucoup plus petits que ceux présents dans les verres de la série précédente. Le Tableau 20 regroupe donc les valeurs des diamètres moyens pour chacun des verres. Le verre de composition A6-Si/Ca9 possède des nano-domaines avec un diamètre moyen de  $6\pm 1$  nm.

Tableau 20 : Diamètre moyen ( $d_m$ ) et écart type ( $\sigma$ ) obtenus pour les verres de la série AX-Si/Ca9.

Nom de l'échantillon	$d_m$ (nm)	$\sigma$ (nm)
A6-Si/Ca9	6	1
A7-Si/Ca9	6	1
A8-Si/Ca9	6	1
A10-Si/Ca9	5	0.8

En ajoutant 7 et 8 mol% d'alumine, la taille moyenne des nano-domaines et son écart-type restent stables ( $6 \pm 1$  nm). Cette constance de la taille des nano-domaines peut être expliquée par la décroissance exponentielle du  $d_m$  observée pour la série précédente. Ainsi, nous pouvons supposer que pour ces concentrations en alumine la taille des nano-domaines reste relativement constante car un « plateau » dans la décroissance de l'exponentielle a été atteint. Pour les échantillons A10-Si/Ca9 et A12-Si/Ca9, les images MET indiquent la présence d'une certaine inhomogénéité. L'image correspondante au verre A12-Si/Ca9 peut être vue en Figure 102.

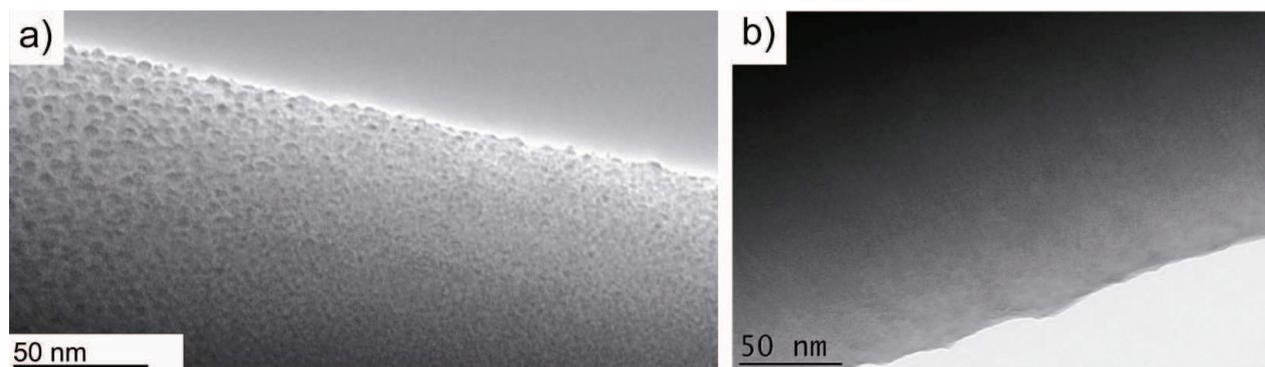


Figure 102 : a) Image MET du verre A12-Si/Ca9 qui présente deux zones, et b) verre non démixé ayant la composition de la gehlénite  $-\text{CaAl}_2\text{SiO}_7-$ .

L'analyse EDS de la composition globale de chacune des zones montre qu'elles sont identiques. Cette observation semble signaler la fin de la séparation de phase pour ces compositions et l'inhomogénéité observée peut résulter d'infimes variations de composition ou de température lors de la préparation de l'échantillon. La Figure 102b présente une image MET d'un verre homogène ayant la composition de la gehlénite  $-\text{CaAl}_2\text{SiO}_7-$ . En comparant cette image à la Figure 102a, il apparaît que la fin de la séparation de phase soit très proche.

Dans ce troisième paragraphe, nous avons pu suivre l'évolution de la séparation de phase dans les verres d'aluminosilicates de calcium en partant de l'échelle macroscopique

pour arriver à l'échelle nanométrique en passant par l'échelle microscopique. Nous avons pu montrer que l'observation de la démixtion était très dépendante de l'outil utilisé pour l'observer et que la fin de celle-ci ne correspondait pas avec la transparence à l'œil nu. Nous avons ainsi pu synthétiser des verres possédant des nano-domaines de tailles et de compositions contrôlées. De plus, la présence de ces hétérogénéités de composition a été trouvée au-delà des limites définies précédemment. Dans la partie suivante, nous caractériserons les motifs structuraux présents dans ces verres par RMN.

## IV. Echelle atomique et séparation de phase

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à l'origine microscopique de la séparation de phase. Quels assemblages atomiques dans ces verres permettent d'inhiber la séparation de phase ? La technique que nous avons utilisée pour sonder l'échelle atomique est la RMN. Comme nous l'avons vu en Chapitre III, cette technique d'analyse a déjà été utilisée lors de précédentes études pour suivre l'évolution de la démixtion dans les verres.<sup>[16-20]</sup> Ci-dessous, nous allons d'abord faire une introduction à la nomenclature utilisée en RMN afin de décrire le réseau vitreux à l'échelle atomique, puis, nous allons présenter les résultats obtenus pour nos verres d'aluminosilicate de calcium séparés en phase.

### Nomenclature en RMN

Cette partie a pour but de présenter les différentes entités observées en RMN MAS de l'<sup>27</sup>Al et du <sup>29</sup>Si. Elle sera subdivisée en trois parties : une sur la RMN de l'aluminium-27 et deux sur la RMN du silicium-29 dans les silicates et aluminosilicates. Chacune d'elles présentera d'une part la nomenclature dans les aluminosilicates, et d'autre part les principales publications qui ont guidé notre analyse de la séparation de phase.

#### IV.1.1. RMN MAS de l'Aluminium-27

L'aluminium est un noyau quadripolaire de spin 5/2. Comme nous l'avons vu au Chapitre I, l'étude des noyaux quadripolaires est un plus complexe que celle des spins 1/2. Cependant, les nombreux développements effectués ces dernières années afin d'augmenter la résolution spectrale de ces noyaux (hauts champs magnétiques<sup>[21]</sup>, MQMAS<sup>[22-23]</sup>...) permettent d'extraire les différents paramètres RMN ( $\delta_{iso}$ ,  $C_Q$  et  $d_{CS}$ ) caractéristiques de

l'environnement local autour de cet atome. Grâce à leurs déplacements chimiques isotropes, trois types d'aluminium ont été identifiés :  $Al^{IV}$ ,  $Al^V$  et  $Al^{VI}$ .<sup>[24]</sup> Une représentation schématique de ces espèces est présentée en Figure 103. Elles sont définies en fonction du nombre d'oxygènes entourant l'aluminium et sont donc représentées par des polyèdres. Ainsi, l' $Al^{IV}$  est un tétraèdre, l' $Al^V$  peut être représenté soit comme une pyramide à base carré ou soit comme une bipyramide à base triangle et enfin, l' $Al^{VI}$  est une bipyramide à base carrée.

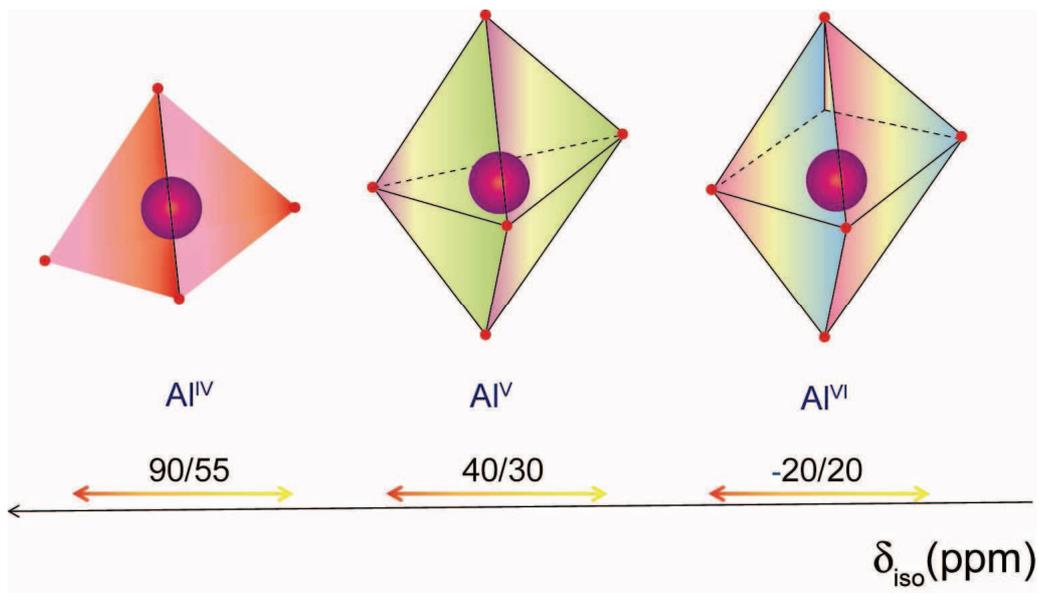


Figure 103 : Représentation des trois types d'aluminium communément trouvées dans les aluminosilicates et les gammes de déplacement chimique pour lesquelles elles sont présentes.

L' $Al^{IV}$  est identifié pour des déplacements chimiques comprise entre 90 et 55 ppm<sup>[25-26]</sup>, l' $Al^V$  entre 40 et 30 ppm<sup>[25, 27-30]</sup> et l' $Al^{VI}$  entre 20 et -20 ppm<sup>[25-26]</sup> (Figure 103). La présence de ces espèces dépend majoritairement de la composition des verres.<sup>[31-32]</sup> Dans le cas des verres d'aluminosilicate de calcium, le diagramme ternaire (Figure 91) peut être divisé en trois régions en fonction du rapport  $R=[CaO]/[Al_2O_3]$  :

- (1) Les verres peralcalins pour  $R=[CaO]/[Al_2O_3]>1$ .
- (2) Les verres tectosilicates pour  $R=[CaO]/[Al_2O_3]=1$ .
- (3) Les verres peralumineux pour  $R=[CaO]/[Al_2O_3]<1$ .

Notre étude porte sur des compositions de verres situées principalement dans la zone peralcaline, c'est-à-dire qu'il y a un excès de charges positives venant des cations qui seront compensées par les charges négatives portées par les motifs  $[AlO_4]^-$ . Les aluminiums présents

dans cette zone sont majoritairement sous forme  $[AlO_4]^-$ , mais la présence d' $[AlO_5]^{2-}$  à proximité de  $R=1$  a aussi été observée. La fonction de l' $Al^{IV}$  dans ce cas est de permettre une repolymérisation du réseau. Neuville et al. <sup>[31-32]</sup> ont montré que cette reformation du réseau lors de l'augmentation de la teneur en alumine pouvait être observé par RMN par le biais de l'évolution du  $\delta_{iso}$  de l' $Al^{IV}$  en fonction de la teneur de  $SiO_2$  en mol%.

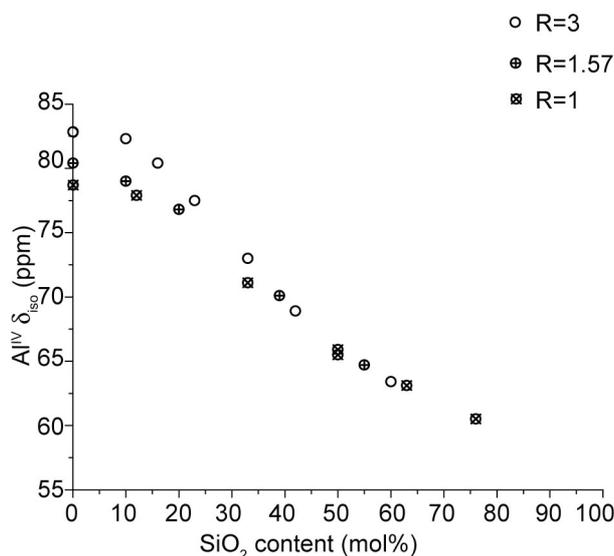


Figure 104 : Variation du déplacement chimique isotrope de l'aluminium IV dans les verres d'aluminosilicate de calcium pour les joints  $R=CaO/Al_2O_3= 1, 1.57$  et  $3$

Le graphique obtenu et extrait de la référence <sup>[31]</sup> est présenté en Figure 104. Ainsi, avec l'ajout de silice, le déplacement chimique de l'aluminium a tendance à décroître montrant que l'environnement immédiat de l'aluminium-IV est plutôt riche en silice. <sup>[31]</sup>

Les compositions des échantillons A10-Si/Ca9 et A12-Si/Ca9, se situent respectivement sur la ligne de compensation de charge et dans la zone peralumineuse. La ligne de compensation de charge correspond à la droite où tous les cations sont neutralisés par les tétraèdres  $Al^{IV}$ . Les aluminiums présents sur cette ligne sont majoritairement  $[AlO_4]^-$  et  $[AlO_5]^{2-}$ . En l'absence d' $Al^V$ , ces verres sont censés être totalement polymérisés et donc ne plus contenir d'oxygènes non-pontants. Cependant, Stebbins et Xue ont montré dans un verre d'anorthite <sup>[33]</sup> que la présence d'oxygène non-pontants semble justement liée à la présence d' $Al^V$  <sup>[32]</sup>. Dans la zone peralumineuse, les ions  $Al^{3+}$  sont excédentaires par rapport aux cations  $M^{2+}$ . L'insertion de l'aluminium dans le réseau se fait par formation d' $[AlO_4]^-$ , d' $[AlO_5]^{2-}$  et d' $[AlO_6]^{3-}$ .

#### IV.1.2. RMN MAS du silicium-29 dans les aluminosilicates

Les différentes entités observées en RMN du  $^{29}\text{Si}$  dans les systèmes silicatés ont été présentées en Chapitre II. Avec l'ajout d'alumine, de nouvelles unités doivent être prises en compte et elles seront présentées dans la suite de ce manuscrit. Il a été montré que les liaisons Si-O-Al sont majoritairement formées<sup>[34]</sup> car plus favorables énergétiquement que les liaisons Al-O-Al ou Si-O-Si.<sup>[35-36]</sup> Ainsi, l'entité Q devra être décrite à partir des  $n$  tétraèdres de Si comme dans le cas du système binaire mais aussi en tenant compte des  $m$  tétraèdres aluminium l'entourant (si l'on considère que l'espèce appelée  $\text{Al}^{\text{IV}}$  est majoritaire). La notation proposée par Engelhardt et al. représentant les sous unités  $[\text{Si}(\text{OSi})_{n-m}(\text{OAl})_m(\text{O}^-)_{4-m}]$  est  $\text{Q}^n(m\text{Al})$ .<sup>[34]</sup> En Figure 105, certaines espèces  $\text{Q}^n(m\text{Al})$  sont présentées avec leurs gammes de déplacement chimique.<sup>[34, 37]</sup> Comme dans le cas de silicates binaires, nous pouvons constater que chaque espèce possède un déplacement chimique qui lui est propre.

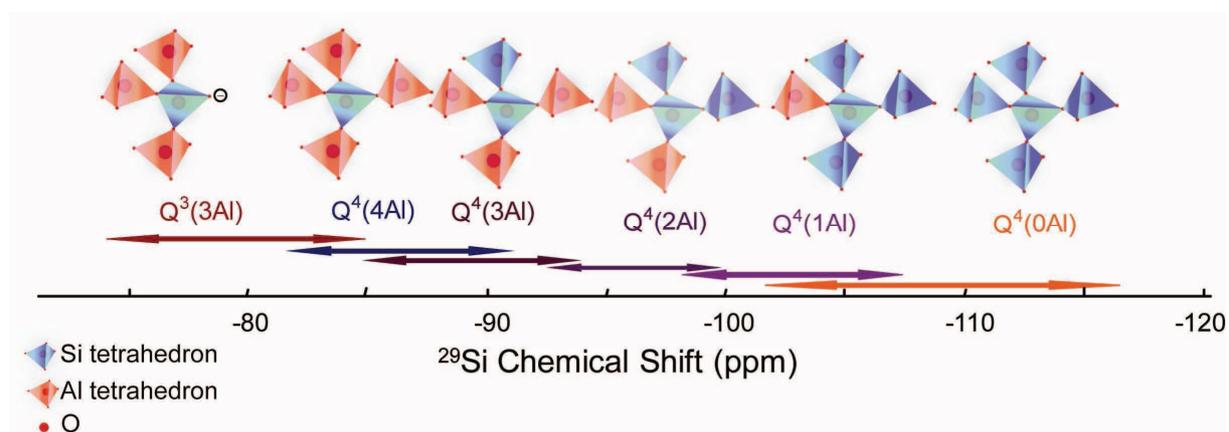


Figure 105 : Représentation de l'influence de la seconde sphère de coordination du silicium sur les déplacements isotropes en RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS dans les aluminosilicates.  $Q^n$  (mAl) signifie qu'un atome de silicium ayant un environnement tétraédrique (Q) est entouré de  $n$  atomes de silicium et de  $m$  atomes d'aluminium.

Il est important de noter que, par exemple, dans le cas d'un silicium possédant quatre voisins (Si et/ou Al) c'est-à-dire une espèce dite  $Q^4$  pour un silicate binaire, cinq espèces sont maintenant identifiées dans les aluminosilicates :  $Q^4(0\text{Al})$ ,  $Q^4(1\text{Al})$ ,  $Q^4(2\text{Al})$ ,  $Q^4(3\text{Al})$  et  $Q^4(4\text{Al})$  (Figure 105). De ce fait, l'analyse de ces verres de composition ternaire sera moins facile que celle des silicates binaires notamment à cause des nombreux recouvrements spectraux.

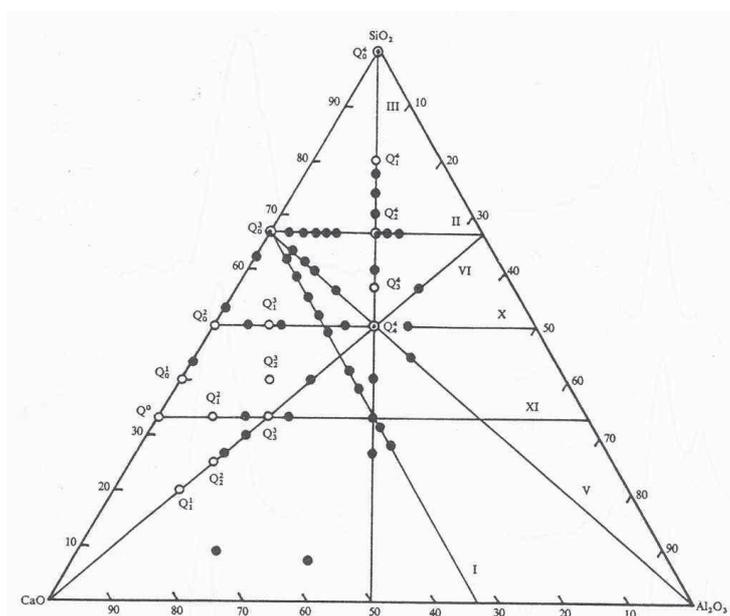


Figure 106 : Diagramme de phase ternaire présentant les différents verres d'aluminosilicates de calcium étudiés par RMN dans la publication d'Engelhardt et al. [34]

Une des publications ayant eu le plus d'influence sur la compréhension de la RMN du  $^{29}\text{Si}$  dans les verres d'aluminosilicates de calcium est celle écrite en 1985 par Engelhardt et al. [34]. En Figure 106 est présenté le diagramme ternaire CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> dans lequel ont été ajoutées les différentes compositions étudiées dans cette publication. Pour chacun de ces échantillons, les espèces  $Q^n(m\text{Al})$  ont été identifiées et un déplacement chimique isotrope ainsi qu'une largeur de raie à mi-hauteur leur ont été attribués. Le Tableau 21 présente ces différentes valeurs.

Tableau 21 : Présentation des différentes espèces  $Q^n(\text{mAl})$  et des compositions pour lesquelles on les retrouve comme proposé par Engelhardt et al. Les positions auxquelles ces espèces se situent sur le diagramme ternaire sont présentées en Figure 106.

Sample name	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	$Q^n(\text{mAl})$	$\delta_{\text{exp}}(\text{ppm})$	$\Delta\nu(\text{Hz})$	$\delta_{\text{calc}}(\text{ppm})$
I/1	33,3	0.0	66.7	100 Q <sub>0</sub> <sup>3</sup>	85	530	90
I/2	33,3	5.0	61.7	16Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +76Q <sub>0</sub> <sup>3</sup> +8Q <sub>0</sub> <sup>2</sup>	91	765	88.9
I/3	33,3	8.0	58.7	29Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +57Q <sub>0</sub> <sup>3</sup> +14Q <sub>0</sub> <sup>2</sup>	87	680	88
I/4	33,3	12.0	54.7	42Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +37Q <sub>0</sub> <sup>3</sup> +21Q <sub>0</sub> <sup>2</sup>	87	680	87.1
I/5	33,3	15.0	51.7	58Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +13Q <sub>0</sub> <sup>3</sup> +29Q <sub>0</sub> <sup>2</sup>	86	570	85.9
I/6	33,3	18.0	48.7	67Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +13Q <sub>2</sub> <sup>3</sup> +20Q <sub>0</sub> <sup>2</sup>	83	530	85.4
I/7	33,3	25.0	41.7	70Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +30Q <sub>3</sub> <sup>3</sup> + Al <sup>ex</sup>	83	460	84.7
I/8	33,3	28.0	38.7	63Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +37Q <sub>3</sub> <sup>3</sup> + Al <sup>ex</sup>	83	417	83.9
I/9	33,3	35.0	31.7	45Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +55Q <sub>3</sub> <sup>3</sup> + Al <sup>ex</sup>	82	420	82
I/10	33,3	38.3	28.3	32Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +68Q <sub>3</sub> <sup>3</sup> +Al <sup>ex</sup>	82	420	80.5
II/1	33,3	0.0	66.7	100 Q <sub>0</sub> <sup>3</sup>	85	530	90
II/2	30.3	3.0	66.7	18Q <sub>2</sub> <sup>4</sup> +80Q <sub>0</sub> <sup>3</sup>	87	590	91.3
II/3	28.3	5.0	66.7	30Q <sub>2</sub> <sup>4</sup> +70Q <sub>0</sub> <sup>3</sup>	89	765	92.1
II/4	26.3	7.0	66.7	40Q <sub>2</sub> <sup>4</sup> +60Q <sub>0</sub> <sup>3</sup>	94	890	92.8
II/5	25.3	8.0	66.7	50Q <sub>2</sub> <sup>4</sup> +50Q <sub>0</sub> <sup>3</sup>	95	850	93.5
II/6	23.3	10.0	66.7	60Q <sub>2</sub> <sup>4</sup> +40Q <sub>0</sub> <sup>3</sup>	96	850	94.2
II/7	16.7	16.7	66.7	100Q <sub>2</sub> <sup>4</sup>	97	750	97
II/8	15.3	18.0	66.7	20Q <sub>1</sub> <sup>4</sup> +80Q <sub>2</sub> <sup>4</sup> +Al <sup>ex</sup>	96	670	98.4
II/9	13.3	20.0	66.7	40Q <sub>1</sub> <sup>4</sup> +60Q <sub>2</sub> <sup>4</sup> +Al <sup>ex</sup>	96	690	99.3
III/1	0.0	0.0	100.0	100 Q <sub>0</sub> <sup>4</sup>	109	810	109
III/2	11.1	11.1	77.8	86Q <sub>1</sub> <sup>4</sup> +14Q <sub>2</sub> <sup>4</sup>	103	720	103
III/3	13.0	13.0	74.0	59Q <sub>1</sub> <sup>4</sup> +41Q <sub>2</sub> <sup>4</sup>	101	800	101.1
III/4	14.9	14.9	70.2	30Q <sub>1</sub> <sup>4</sup> +70Q <sub>2</sub> <sup>4</sup>	98	770	99.1
III/5	16.7	16.7	66.6	100Q <sub>2</sub> <sup>4</sup>	97	750	97
III/6	20.0	20.0	60.0	34Q <sub>2</sub> <sup>4</sup> +66Q <sub>3</sub> <sup>4</sup>	91	650	92.4
III/7	25.0	25.0	50.0	100 Q <sub>4</sub> <sup>4</sup>	88	545	88
III/8	29.8	29.8	40.4	76Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +24Q <sub>3</sub> <sup>3</sup> + Al <sup>ex</sup>	84	430	85.4
III/9	33.3	33.3	33.3	50Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +50Q <sub>3</sub> <sup>3</sup> + Al <sup>ex</sup>	83	450	82.5
III/10	36.5	36.5	27.0	15Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +85Q <sub>3</sub> <sup>3</sup> + Al <sup>ex</sup>	81	410	78.7
V/1	33.3	0.0	66.7	100Q <sub>0</sub> <sup>3</sup>	85	530	90
V/2	31.6	5.2	63.2	16Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +84Q <sub>0</sub> <sup>3</sup>	90	800	89.7
V/3	30.8	7.7	61.5	25Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +75Q <sub>0</sub> <sup>3</sup>	90	720	89.5
V/4	30.0	10.0	60.0	33Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +67Q <sub>0</sub> <sup>3</sup>	89	740	89.3
V/5	28.3	15.2	56.5	54Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +46Q <sub>0</sub> <sup>3</sup>	87	605	88.9
V/6	25.0	25.0	50.0	100Q <sub>4</sub> <sup>4</sup>	88	545	88
V/7	22.2	33.3	44.5	100Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +Al <sup>ex</sup>	87	535	88
VI/1	15.0	28.3	56.7	88Q <sub>2</sub> <sup>4</sup> +12Q <sub>3</sub> <sup>4</sup> +Al <sup>ex</sup>	94	670	96.2
VI/2	25.0	25.0	50.0	100Q <sub>4</sub> <sup>4</sup>	88	545	88
VI/3	40.0	20.0	40.0	50Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +50Q <sub>3</sub> <sup>3</sup>	81	460	82.5
VI/4	55.0	15.0	30.0	67Q <sub>3</sub> <sup>3</sup> +33Q <sub>2</sub> <sup>2</sup>	75	320	75.7
VI/5	60.0	13.3	26.7	25Q <sub>3</sub> <sup>3</sup> +75Q <sub>2</sub> <sup>2</sup>	74	320	74
X/1	45.0	5.0	50.0	60Q <sub>1</sub> <sup>3</sup> +40Q <sub>0</sub> <sup>2</sup>	81	490	81.2
X/2	40.0	10.0	50.0	10Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +90Q <sub>1</sub> <sup>3</sup>	83	510	82.6
X/3	30.0	20.0	50.0	70Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +30Q <sub>1</sub> <sup>3</sup>	86	510	86.2
X/4	25.0	25.0	50.0	100Q <sub>4</sub> <sup>4</sup>	88	545	88
X/5	20.0	30.0	50.0	20Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +80Q <sub>3</sub> <sup>4</sup> +Al <sup>ex</sup>	89	560	89.6
XI/1	53.3	13.3	33.3	58Q <sub>3</sub> <sup>3</sup> +42Q <sub>1</sub> <sup>2</sup>	75	330	75.3
XI/2	46.7	20.0	33.3	10Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +90Q <sub>3</sub> <sup>3</sup> +Al <sup>ex</sup>	78	380	78.1
XI/3	33.3	33.3	33.3	50Q <sub>4</sub> <sup>4</sup> +50Q <sub>3</sub> <sup>3</sup> +Al <sup>ex</sup>	83	450	82.5
M/1	37.6	0.0	62.4	80Q <sub>0</sub> <sup>3</sup> +20Q <sub>0</sub> <sup>2</sup>	88	760	88
M/2	46.7	0.0	53.3	24Q <sub>0</sub> <sup>3</sup> +76Q <sub>0</sub> <sup>2</sup>	83	565	82.4
M/3	56.7	0.0	43.3	38Q <sub>0</sub> <sup>2</sup> +62Q <sub>0</sub> <sup>1</sup>	76	400	76.3
M/4	56.6	35.7	7.7	100Q <sup>0</sup> +CaO+CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	73	410	70
M/5	70.1	20.9	9.0	100Q <sup>0</sup> +CaO+CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	71	325	70

Quatre règles avaient été postulées afin de pouvoir simuler les spectres du  $^{29}\text{Si}$  dans ces verres :

- 1 Les unités  $Q^n(\text{mAl})$  coexistant pour une composition donnée ne sont différentes que par une seule liaison SiOT, c'est-à-dire que pour des systèmes présentant deux types d'espèces seules les unités  $Q^n(\text{mAl})$  et  $Q^{n-1}(\text{mAl})$  sont présentes, ou encore pour des systèmes où trois types d'espèces sont mis en jeu, seules les unités  $Q^n(\text{mAl})$ ,  $Q^{n-1}(\text{mAl})$  et  $Q^{n-2}(\text{mAl})$ . Par exemple, l'échantillon I/2 présente trois types d'espèces :  $Q^4(4\text{Al})$ ,  $Q^3(0\text{Al})$  et  $Q^2(0\text{Al})$ .
- 2 Le tétraèdre d'aluminium est préférentiellement substitué avec les unités les plus polymérisées, c'est-à-dire dans des unités  $Q^n$  avec le plus grand nombre  $m$  de liaisons SiOT. <sup>[38]</sup>
- 3 Pour des compositions appartenant à la gamme  $\text{CaO} \geq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.5 \text{SiO}_2$ , l'excès d'aluminium tétraédrique est complètement inséré dans les unités  $Q^n(\text{mAl})$ .
- 4 Dans le cas où  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaO}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.5 \text{SiO}_2$ , c'est-à-dire lorsque l'aluminium tétraédrique est en excès et n'est pas inclus dans les unités  $Q^n(\text{mAl})$ , alors, des espèces neutres comme  $\text{Al}^{3+}(\text{AlO}_2^-)_3$  <sup>[39]</sup> ou des triclusters <sup>[40-41]</sup> sont formés. Dans ce cas, l'aluminium n'est plus considéré comme un modificateur de réseau.

Les quatre postulats proposés dans cette publication permettent d'obtenir des simulations satisfaisantes du déplacement chimique expérimental. En effet, des déplacements chimiques théoriques  $\delta^{calc}$  ont été calculés empiriquement (Tableau 21) à partir des déplacements chimiques ( $\delta^Q$ ) de verres ayant des unités  $Q^n$  connues (la silice par exemple avec ces espèces  $Q^4(0Al)$ ). Ils ont été déterminés théoriquement en suivant la relation  $\delta^{calc} = \sum_i g_i * \delta^Q$  avec  $g_i$  est la fraction molaire de la  $i^e$  unité  $Q^n(mAl)$  présente dans l'échantillon. Celui-ci corrèle bien avec  $\delta_{iso}$  obtenu expérimentalement. Cette étude très complète est jusqu'à aujourd'hui une excellente base de départ pour l'étude des verres d'aluminosilicates de calcium.

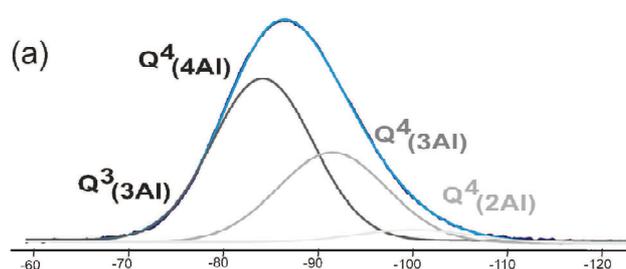


Figure 107 : Simulation du spectre MAS expérimental du  $^{29}Si$  du verre d'anorthite- $Ca_2Si_2Al_2O_8-$  comme proposé par Hiet et al.[37] Les espèces  $Q^4(4Al)$ ,  $Q^4(3Al)$ ,  $Q^4(2Al)$  et  $Q^3(3Al)$  ont été identifiées par la méthode d'édition spectrale INADEQUATE filtrée multi-quanta.

Avec l'évolution des séquences RMN, une analyse plus précise des unités  $Q^n(mAl)$  a pu être récemment menée. En effet, Hiet et al.<sup>[37]</sup> ont récemment publié une étude plus poussée sur les aluminosilicates en utilisant une séquence INADEQUATE filtrée multi-quanta (pour plus de détails sur cette séquence, se référer à <sup>[37]</sup>). La Figure 107 présente la simulation du spectre MAS du  $^{29}Si$  obtenu dans un verre d'anorthite  $-Ca_2Al_2Si_2O_8-$ . Les signaux correspondant à chaque unité  $Q^n(mAl)$  dans ce verre ont pu être identifiés et quantifiés. Dans l'étude d'Engelhardt (verre III-7), seules les unités  $Q^4(4Al)$  avaient été considérées (Tableau 21). Avec cette expérience d'édition spectrale, la présence des espèces  $Q^4(2Al)$ ,  $Q^4(3Al)$  et  $Q^3(3Al)$  a également été mise en évidence. Les valeurs des déplacements chimiques, des quantités de chaque espèce et la largeur à mi-hauteur obtenus lors de cette étude ont été portées dans le Tableau 22. Comparé à l'analyse précédente, la largeur à mi-hauteur pour les espèces  $Q^4(4Al)$  est donc diminuée (12.55 ppm<sup>[37]</sup> contre 13.71 ppm<sup>[34]</sup>) et leur  $\delta_{iso}$  est déplacé vers des basses fréquences (-84.55 ppm<sup>[37]</sup> contre -88 ppm<sup>[34]</sup>).

Tableau 22 : Paramètre RMN du  $^{29}\text{Si}$  obtenus pour l'échantillon d'anorthite  $-\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8-$

$Q^n(\text{mAl})$	Intensité (%)	Position (ppm)	FWHM <sup>(1)</sup> (ppm)
$Q^4(4\text{Al})$	$62.16 \pm 0.09$	$-84.55 \pm 0.01$	$12.55 \pm 0.01$
$Q^4(3\text{Al})$	$32.44 \pm 0.13$	$-91.49 \pm 0.02$	$12.86 \pm 0.02$
$Q^4(2\text{Al})$	$5.4 \pm 0.1$	$-99.05 \pm 0.06$	$14.55 \pm 0.07$

(1) FWHM : Full width at half maximum : Largeur à mi hauteur.

Ces deux publications ont fourni les déplacements chimiques et les largeurs à mi-hauteur pour l'interprétation des spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  de nos verres.

La nomenclature en RMN pour les verres d'aluminosilicate de calcium étant maintenant connue, nous pouvons présenter les résultats RMN obtenus lors de cette thèse dans la suite de ce manuscrit.

## Etude de la séparation de phase pour la série de verres de composition AX-Si/Ca4

### IV.1.3. Le verre 21CaO-79SiO<sub>2</sub> (A0-Si/Ca4)

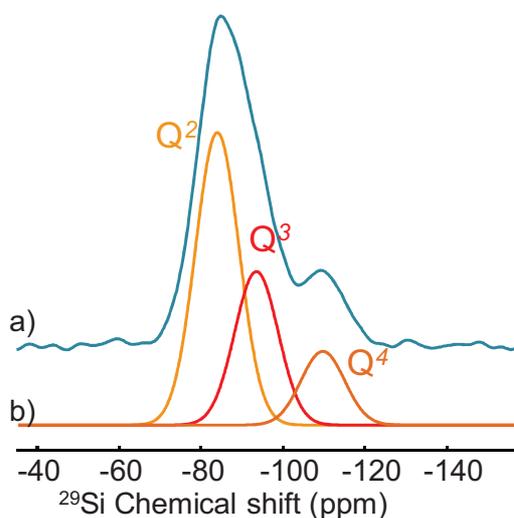


Figure 108 : a) Spectre  $^{29}\text{Si}$  MAS de l'échantillon A0-Si/Ca4 obtenu avec un délai de relaxation de 900 s ( $B_0=7$  T,  $\omega_r=14$  kHz) et b) Espèces  $Q^n$  identifiées par simulation du spectre.

Le spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  obtenu avec un délai de relaxation de 900 s pour l'échantillon 21 CaO-79 SiO<sub>2</sub> (A0-Si/Ca4) est présenté en Figure 108. Trois espèces  $Q^n$  ont été identifiées

sur ce spectre grâce à leur déplacement chimique  $Q^4$  (-105.7 ppm),  $Q^3$  (-93.4 ppm) et  $Q^2$  (-83.9 ppm).<sup>[42]</sup> Le pourcentage de chacune des espèces obtenues est présenté au Tableau 23. Comme ces verres possèdent des nano-domaines avec une composition riche en silice (~99%), le temps de relaxation attendu pour les espèces  $Q^4$  de ces domaines sera donc relativement long alors que la relaxation des domaines contenant les cations (et les impuretés paramagnétiques) sera nettement plus rapide.<sup>[16-17]</sup> Ainsi si l'on compare le pourcentage de chaque espèce dans le cas où le réseau siliceux serait distribué aléatoirement (Tableau 23) et celui obtenu à 900 s, il n'est pas étonnant d'observer que même après ce long délai de relaxation, les espèces  $Q^4$  ne sont pas suffisamment relaxées.

Tableau 23: Quantité de chacune des espèces  $Q^n$  obtenue après simulation des spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  pour des délais de 100 s et 900 s et calculé dans le cas d'un réseau possédant des espèces distribuée aléatoirement.

	Délais de relaxation		Réseau aléatoire Composition théorique
	100 s Proportions (%)	900 s Proportions (%)	
$Q^2$	60.6	56.3	8
$Q^3$	31.3	29.6	35
$Q^4$	8.1	14.1	57

Une des preuves de la séparation de phase à l'échelle atomique est l'évolution plus lente de l'intensité du signal des espèces  $Q^4$  comparée à celle des espèces  $Q^2$  et/ ou  $Q^3$ .<sup>[17]</sup> En Figure 109, les spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  obtenus pour des délais de relaxation de 100 s et 900 s sont donc présentés. L'intensité du signal correspondant aux espèces  $Q^4$  augmente avec le temps de relaxation (8.1 à 14.1%) alors que celui des espèces  $Q^2$  et  $Q^3$  semble avoir atteint un maximum.

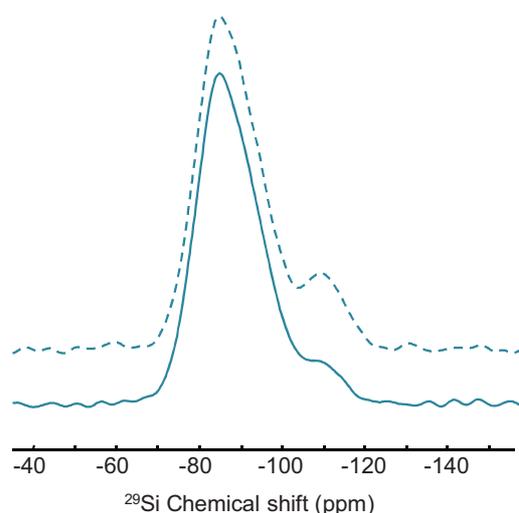


Figure 109 : Spectre  $^{29}\text{Si}$  MAS obtenus pour les délais de relaxation de 100s (trait plein) et 900s (trait en pointillé) normalisé à la même hauteur. L'expérience a été effectuée sur un spectromètre 7 T à une vitesse de rotation de 14 kHz.

Bien que le spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  ne soit pas quantitatif, une autre information peut en être tirée. En effet, nous avons vu que les espèces  $Q^2/Q^3$  relaxaient beaucoup plus rapidement que les espèces  $Q^4$ . Nous pouvons donc faire l'hypothèse que même si le spectre MAS  $^{29}\text{Si}$  n'est pas quantitatif pour les  $Q^4$ , le rapport entre les intensités  $Q^2$  et  $Q^3$  l'est puisque leur signal n'évolue plus entre les deux délais de relaxation. Le rapport  $I_{Q2}/I_{Q3}$  est d'environ 2 pour les deux délais de relaxation. Il paraît également intéressant de comparer ce rapport à celui que l'on devrait obtenir dans le cas d'un réseau siliceux où les tétraèdres de silice seraient répartis totalement aléatoirement. Ce rapport est d'environ 0.2. Ceci signifie, que dans les verres séparés en phase, l'équivalent d'une réaction de disproportionation<sup>[42]</sup> de type  $2Q^3=Q^4+Q^2$  est mise en jeu. Il y a donc dans ce verre beaucoup plus d'espèces  $Q^2$  et  $Q^4$  que ce qui serait attendu dans le cas d'une distribution aléatoire de toutes les espèces  $Q^n$ . Nous constatons ici que non seulement les espèces  $Q^4$  se rassemblent bien dans une phase séparée, leur proportion est augmentée par cette réaction de disproportionation qui augmente la quantité relative de  $Q^4$  et de  $Q^2$ . On peut éventuellement imaginer dans les zones riches en  $Q^2$  la présence de « canaux » d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  comme ce qui a été prédit par Greaves<sup>[43]</sup>.

#### IV.1.4. Spectres MAS quantitatifs du silicium-29 obtenus pour la série AX-Si/Ca4

##### IV.1.4.1. Etude globale

La position des centres de gravité ( $\delta_{CG}$ ) correspondant à chacun des échantillons de cette série sont présentées au Tableau 24. Le centre de gravité représentant la position moyenne des déplacements chimiques permet de donner une idée globale sur l'évolution des spectres  $^{29}\text{Si}$  non résolus.

Tableau 24 : Evolution de la position du centre de gravité dans les verres de la série AX-Si/Ca4.

Echantillon	$\delta_{CG}$ (ppm)
A0-Si/Ca4	-89.0
A2-Si/Ca4	-90.3
A3-Si/Ca4	-96.3
A4-Si/Ca4	-97.6
A5-Si/Ca4	-97.6
A7-Si/Ca4	-97.6
A10-Si/Ca4	-97.0
A12-Si/Ca4	-97.1

En augmentant la quantité d'alumine, le déplacement chimique du centre de gravité  $\delta_{CG}$  se déplace d'abord vers les déplacements chimiques plus faibles puis reste relativement constant (de -89 ppm à -97 ppm). Cette évolution signifie qu'avec l'ajout d'alumine, le réseau silicaté se repolymérise en formant des liaisons Si-O-Si. Ceci signifierait qu'il y aurait une diminution du nombre d'oxygènes non-pontants et donc une neutralisation des cations  $\text{Ca}^{2+}$  par les  $\text{AlO}_4^-$

##### IV.1.4.2. Détermination de chacune des espèces $Q^n(\text{mAl})$ : Expérience de polarisation croisée $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$

Comme nous l'avons précisé précédemment, il y a une complexification des spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  avec l'ajout d'alumine. L'analyse de ces spectres peut être facilitée en effectuant une expérience de polarisation croisée (CP) MAS  $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$  (Chapitre I partie I). Nous présenterons ici l'expérience obtenue sur l'échantillon A8-Si/Ca9 dont le spectre  $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$  CP MAS est présenté en Figure 110a.

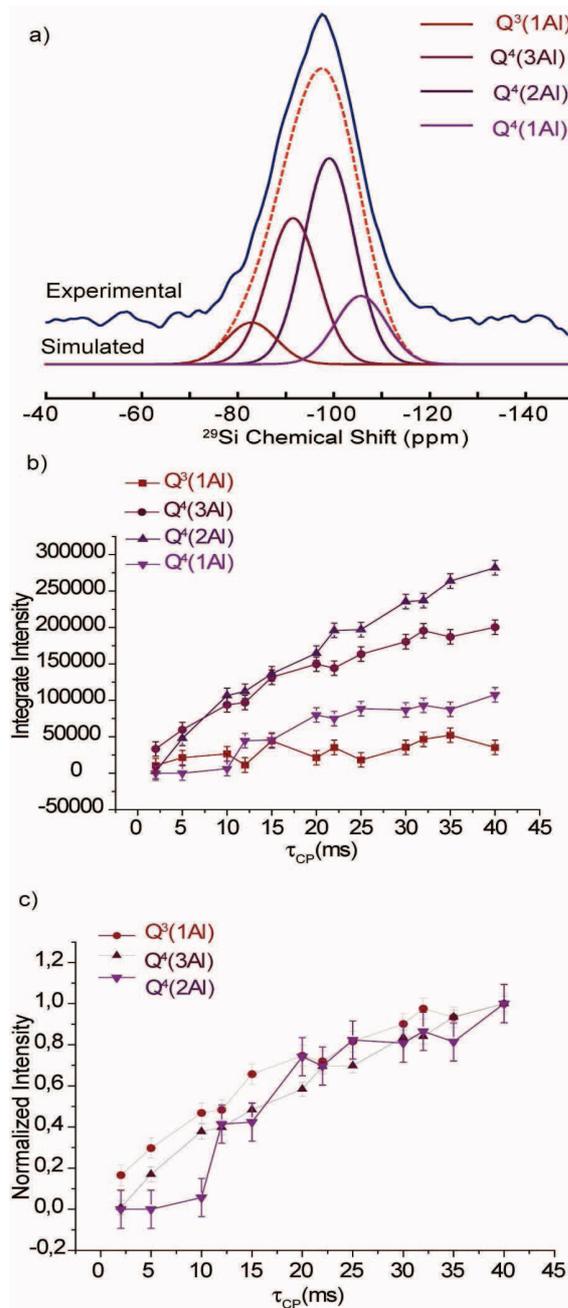


Figure 110 :a) Spectre  $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$  de polarisation croisé obtenu pour l'échantillon A8-Si/Ca9 obtenu avec un temps de contact de 35 ms ( $B_0=17.6$  T et  $\omega_r=14.286$  kHz). La courbe de dynamique de polarisation croisée  $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$  pour les quatre sites  $Q^4(1\text{Al})$ ,  $Q^4(2\text{Al})$ ,  $Q^4(3\text{Al})$  et  $Q^3(1\text{Al})$  a été tracée en fonction de b) l'intensité intégrée et c) l'intensité normalisée obtenue pour des temps de contact compris entre 2 et 40 ms

La simulation de ce spectre a été effectuée avec le logiciel dmfit<sup>[44]</sup> en fixant le déplacement chimique isotrope et la largeur de raie à mi-hauteur en se basant sur les études réalisées précédemment dans les aluminosilicates de calcium.<sup>[34, 37]</sup> Le signal correspondant à chaque espèce a été simulé avec une gaussienne possédant une largeur à mi-hauteur fixée à

12.5 ± 0.1 ppm. Quatre espèces ont ainsi été identifiées sur le spectre  $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$  CP MAS par le biais de leurs déplacements chimiques. La première est l'espèce  $\text{Q}^4(1\text{Al})$  qui possède un déplacement chimique isotrope à -105.7 ppm (Figure 111a).<sup>[34, 37]</sup>

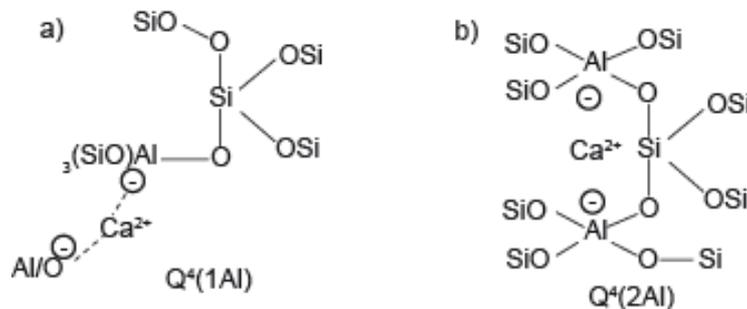


Figure 111 : Représentation schématique des espèces a)  $\text{Q}^4(1\text{Al})$  et b)  $\text{Q}^4(2\text{Al})$

Cette espèce est attendue car lors de l'ajout d'aluminium dans le réseau siliceux, il y a formation de liaisons Si-O-Al préférentiellement aux liaisons Si-O-Si ou Al-O-Al.<sup>[36]</sup> La deuxième espèce identifiée à -99.1 ppm est  $\text{Q}^4(2\text{Al})$  présenté schématiquement en Figure 111b. Elle permettrait de stabiliser les cations  $\text{Ca}^{2+}$  car chaque tétraèdre  $\text{AlO}_4$  est accompagné d'une charge négative. De plus, à cause à la quantité importante de NBO observée dans le verre totalement démixé, elle serait liée à la formation de liaisons Si-O-Al avec des espèces  $\text{Q}^2$  et donc à la neutralisation des NBO. Le troisième pic simulé possède un déplacement chimique à -91.5 ppm et peut être attribué à deux espèces  $\text{Q}^4(3\text{Al})$ <sup>[37]</sup> ou  $\text{Q}^3(0\text{Al})$ -- $1\text{Al}$  représentés en Figure 112.

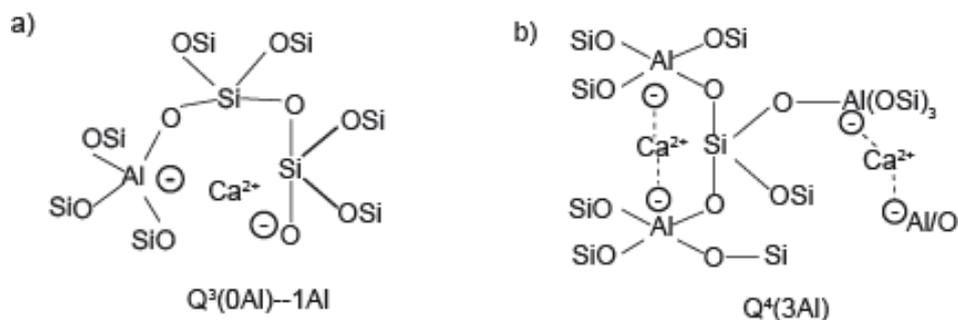


Figure 112 : Représentation schématique des espèces a)  $\text{Q}^3(0\text{Al})$ -- $1\text{Al}$  et b)  $\text{Q}^4(3\text{Al})$

L'espèce  $\text{Q}^3(0\text{Al})$ -- $1\text{Al}$  correspond à un  $\text{Q}^3(0\text{Al})$  proche à travers l'espace d'un aluminium Figure 112a. Cette espèce peut tout à fait exister car l'expérience de CP est obtenue par le biais de l'interaction dipolaire (c'est-à-dire que le transfert d'aimantation entre  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  a

lieu à travers l'espace) et que ce déplacement chimique est très proche de celui observé pour une espèce  $Q^3(0Al)$ <sup>[42]</sup> (Tableau 23). Afin de différencier ces deux espèces, une expérience dite de dynamique de polarisation croisée peut être effectuée pour rendre plus ou moins compte des distances Al-Si (Chapitre I partie I paragraphe IV.5). Les résultats obtenus sont présentés en Figure 110a et b. Une croissance très rapide de la courbe de CP est observée pour des faibles temps de contact pour l'espèce indéterminée. Comme cette augmentation est très similaire à celle observée pour les  $Q^4(2Al)$ , c'est l'espèce  $Q^4(3Al)$  qui a été attribué à ce déplacement chimique. La présence de cette espèce signifie que lors de l'ajout d'alumine dans ces verres, l'aluminium a tendance à se concentrer à certains endroits (« clusters »). L'attribution du dernier pic à -82.9 ppm est également mitigée car il pourrait correspondre aussi bien aux espèces  $Q^4(4Al)$  qu'aux  $Q^3(1Al)$  (Figure 113).

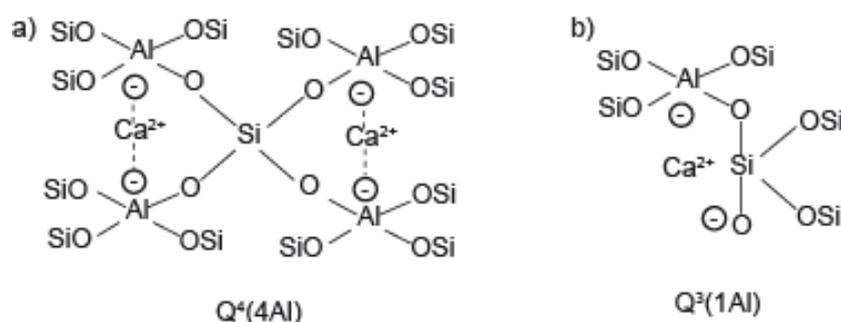


Figure 113 : Représentation schématique des espèces a)  $Q^4(4Al)$  et b)  $Q^3(1Al)$

En tenant en compte de la règle postulée par Mysen et al.<sup>[38]</sup> selon laquelle les tétraèdres d'aluminium seraient préférentiellement substitués dans les unités  $Q^n$  les plus polymérisés, il est évident que l'espèce  $Q^4(4Al)$  est préférée à l'espèce  $Q^3(1Al)$ . Cependant, si l'on considère que nos verres démixés comportent une grande quantité de NBO, alors la présence des espèces  $Q^3(1Al)$  ne paraît pas si aberrante que cela.<sup>[36]</sup> Le choix entre ces deux espèces a également été effectué en utilisant la dynamique de CP. Nous voyons en Figure 110b et c que cette fois-ci, l'évolution de la courbe correspondante au dernier pic suit une évolution qui est similaire à celle des espèces  $Q^4(1Al)$ . Tenant compte de cette évolution, nous avons postulé que c'était les espèces  $Q^3(1Al)$  qui correspondaient à ce déplacement chimique.

Nous allons maintenant présenter les simulations des spectres quantitatifs MAS du  $^{29}Si$ . En effet, à cause de la présence de ces nano-domaines riches en silice, les spectres obtenus ne sont quantitatifs pour des délais de récupération de l'aimantation « raisonnables » qu'à partir de la composition A4-Si/Ca4 qui correspond à l'échantillon transparent à l'œil.

Nous présentons en Figure 114 ces spectres et l'évolution des espèces  $Q^n(\text{mAl})$  au sein de ces verres. Les spectres ont été simulés en prenant en compte les espèces  $Q^n(\text{mAl})$  identifiées dans les expériences de polarisation croisée. De plus, pour simuler les espèces  $Q^4(0\text{Al})$ ,  $Q^3(0\text{Al})$  et  $Q^2(0\text{Al})$  des gaussiennes avec une largeur à mi-hauteur de  $12.5 \pm 0.1$  ppm ont été utilisées. Le  $\delta_{\text{iso}}$  a été fixé en se basant sur les déplacements chimiques trouvés pour le spectre MAS du  $^{29}\text{Si}$  de l'échantillon A0-Si/Ca4 et tirés des références [34] et [37]. La quantité de chacune des espèces a été reportée en Tableau 25. En ajoutant de l'aluminium, une diminution du temps de relaxation des espèces  $Q^4$  est observée car la séparation de phase diminue. De plus, les analyses de composition de phase semblent indiquer la présence d'aluminium dans la phase riche en silice, ce qui introduirait un mécanisme de relaxation et raccourcirait le temps de relaxation longitudinal  $T_1$ . Cette observation confirmerait ce qui a été observé dans les verres de silicates de sodium présentant une séparation de phase de type nucléation-croissance où il avait été montré que la composition des nodules évoluait avec la séparation de phase.<sup>[45]</sup>

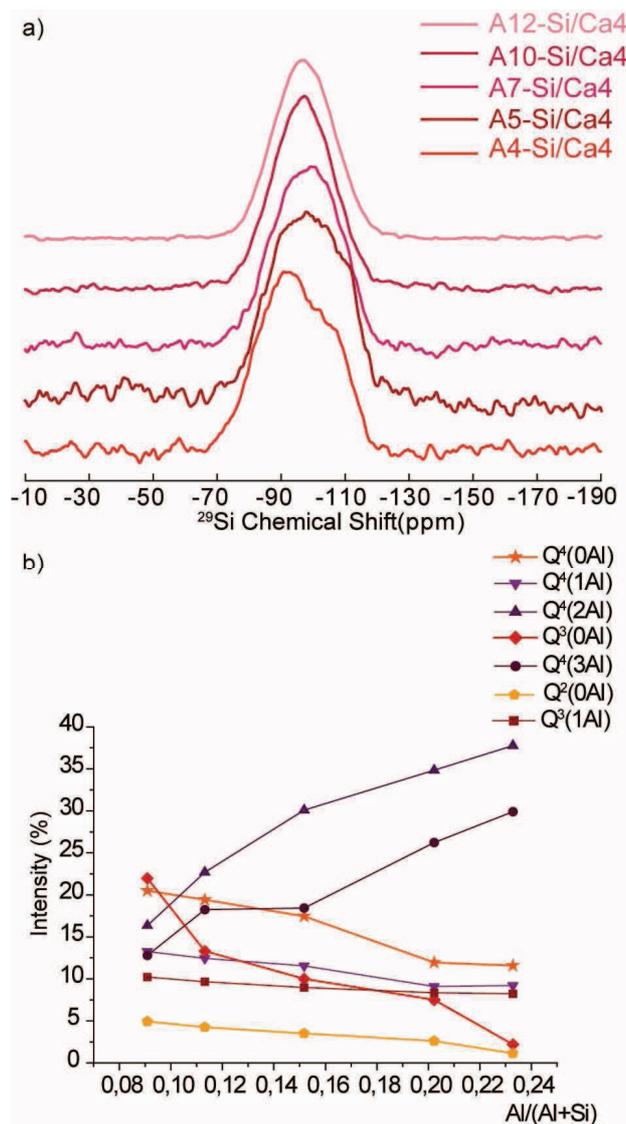


Figure 114 : a) Spectres  $^{29}\text{Si}$  MAS obtenus pour la série d'échantillons AX-Si/Ca4, en commençant par l'échantillon transparent à l'œil A4-Si/Ca4 qui possède le premier spectre  $^{29}\text{Si}$  MAS qui est quantitatif, obtenu à 7 T avec une vitesse de rotation de 14 kHz, et b) proportions de chaque espèces unités  $Q^n(m\text{Al})$  obtenues à partir du spectre  $^{29}\text{Si}$  MAS.

L'évolution des espèces  $Q^n(m\text{Al})$  montre une augmentation des quantités de  $Q^4(2\text{Al})$  et  $Q^4(3\text{Al})$  alors que la quantité d'espèces  $Q^4(0\text{Al})$ ,  $Q^3(0\text{Al})$  et  $Q^2(0\text{Al})$  diminue (Figure 114b). Ceci confirme le fait que l'aluminium s'insère dans le réseau siliceux en le repolymérisant d'une part par diminution des NBO -présents dans les unités  $Q^3(0\text{Al})$  et  $Q^2(0\text{Al})$ - et d'autre part en se regroupant , ce qui est indiqué par la présence des motifs  $Q^4(2\text{Al})$  et  $Q^4(3\text{Al})$ .

Tableau 25: Quantité de chacune des espèces  $^{29}\text{Si}$  en fonction de la concentration molaire obtenue pour la série AX-Si/Ca4. Les déplacements chimiques isotropes ont été fixés à -109.8 ppm pour les  $\text{Q}^4(0\text{Al})$ , -105.7 pour les  $\text{Q}^4(1\text{Al})$ , -99.1 pour les  $\text{Q}^4(2\text{Al})$ , -93.4 pour les  $\text{Q}^3(0\text{Al})$ , -91.5 pour les  $\text{Q}^4(3\text{Al})$ , -83.9 pour les  $\text{Q}^2(0\text{Al})$  et -82.9 pour les  $\text{Q}^3(1\text{Al})$ .<sup>[34, 37]</sup> La largeur à mi-hauteur a été fixée à 12.5 ppm.<sup>[37]</sup>

$\text{Q}_{\text{mAl}}^n$ species	Intensity (%)				
	A4-Si/Ca4	A5-Si/Ca4	A7-Si/Ca4	A10-Si/Ca4	A12-Si/Ca4
$\text{Q}^4(0\text{Al})$	20.5	19.4	17.5	12.0	11.6
$\text{Q}^4(1\text{Al})$	13.3	12.5	11.6	9.1	9.2
$\text{Q}^4(2\text{Al})$	16.4	22.7	30.1	34.8	37.8
$\text{Q}^3(0\text{Al})$	22.0	13.3	10.0	7.5	2.2
$\text{Q}^4(3\text{Al})$	12.8	18.2	18.4	26.2	29.9
$\text{Q}^2(0\text{Al})$	4.9	4.2	3.5	2.6	1.1
$\text{Q}^3(1\text{Al})$	10.2	9.7	9.0	8.4	8.2

En complément de la RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$ , nous avons effectué de la RMN de  $^{27}\text{Al}$ , celle-ci est présentée dans la partie suivante.

#### IV.1.4.3. Evolution des spectres MAS de l'Aluminium-27 obtenus pour la série AX-Si/Ca4

Afin d'extraire le déplacement chimique isotrope, la distribution de déplacement chimique et la constante de couplage quadripolaire une expérience MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  a été effectuée pour chacun des échantillons. Un exemple obtenu pour l'échantillon A4-Si/Ca4 est présenté en Figure 115.

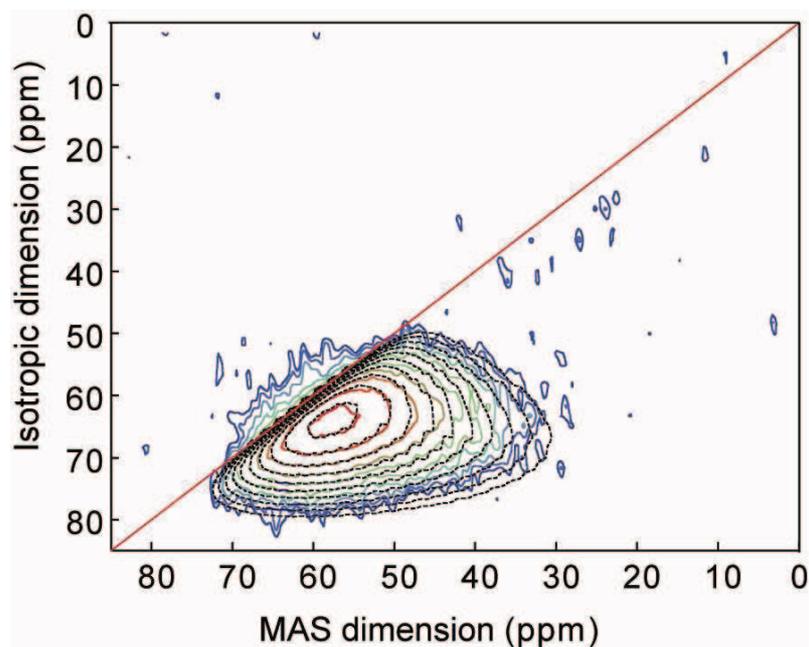


Figure 115 : Spectre 3Q-MAS de l' $^{27}\text{Al}$  obtenu pour l'échantillon A4-Si/Ca4 et sa simulation ( $B_0 = 17.6 \text{ T}$ ,  $\omega_r = 30 \text{ kHz}$ )

Ces spectres expérimentaux ont été simulés en utilisant une forme de raie de type « Czjzek » permettant de décrire à la fois la forme de raie quadripolaire et sa largeur.<sup>[44, 46-47]</sup> Ainsi, les paramètres expérimentaux ( $\delta_{\text{iso}}$ ,  $C_Q$ ,  $d_{\text{CS}}$ ) ont été extraits du spectre MQ-MAS non quantitatif et ont été réinsérés dans le spectre MAS de l' $^{27}\text{Al}$  quantitatif (Tableau 26). En Figure 116, les spectres RMN de l'aluminium-27 sont présentés en fonction de la quantité d'alumine. Le pic cristallin (rond noir) est dû au corindon du mortier (excepté pour l'échantillon A2-Si/Ca4 qui possède une autre impureté qui n'est pas présente dans le verre) et son identification par DRX est présentée en Figure 117.

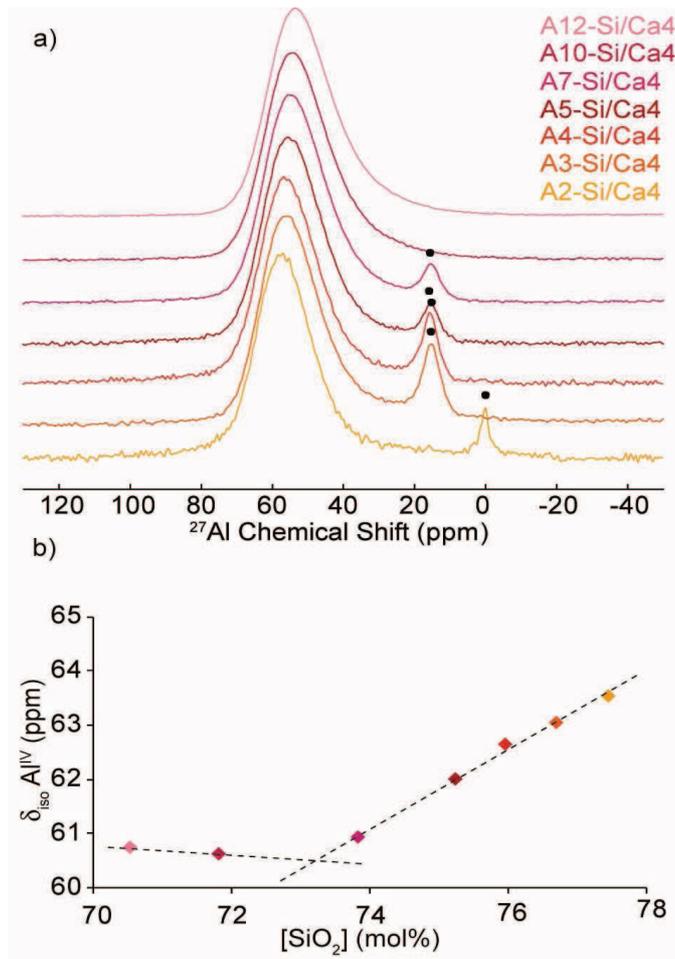


Figure 116 : a) Spectres  $^{27}\text{Al}$  MAS obtenus à 17.6T à une vitesse de rotation de 30 kHz et b) dépendance du déplacement chimique isotrope de l' $\text{Al}^{\text{IV}}$  en fonction de la quantité de  $\text{SiO}_2$  (mol%) pour des verres de composition AX-Si/Ca4. Les ronds noirs représentent une phase cristalline. Elle a été identifiée comme étant du corindon arraché du mortier exceptée pour l'échantillon A2-Si/Ca4 où le pic observé est dû à une impureté alumineuse qui n'a pas été identifiée sur le spectre de RX (voir Figure 117).

En se basant sur le travail mené par Neuville et al.<sup>[31-32, 48]</sup> dans les aluminosilicates de calcium par RMN de l' $^{27}\text{Al}$  (IV.1.1) nous avons essayé de décrire l'environnement proche des atomes d'aluminium. Ainsi, nous avons tracé l'évolution des déplacements chimique de l' $\text{Al}^{\text{IV}}$  en fonction de la concentration en  $\text{SiO}_2$  (mol%). Ce graphique est présenté en Figure 116b.

Tableau 26: Paramètres RMN de  $^{27}\text{Al}$  NMR extraits des spectres MQMAS dans le cas des deux séries d'échantillons AX-Si/Ca4 et AX-Si/Ca9.  $\delta_{\text{iso}}$  est le déplacement chimique isotrope,  $d_{\text{CS}}$  est la largeur de la distribution de déplacement chimique et  $C_{\text{Q}}$  est la constante de couplage quadripolaire.

Sample Name	Type d'Al	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$C_{\text{Q}}$ (MHz)	$d_{\text{CS}}$
A2-Si/Ca4	$\text{Al}^{\text{IV}}$	63.6	6.8	13.6
A3-Si/Ca4	$\text{Al}^{\text{IV}}$	63.1	7.6	12.1
A4-Si/Ca4	$\text{Al}^{\text{IV}}$	62.7	7.2	13.7
A5-Si/Ca4	$\text{Al}^{\text{IV}}$	62.0	7.3	13.5
A7-Si/Ca4	$\text{Al}^{\text{IV}}$	61.0	7.5	12.7
A10-Si/Ca4	$\text{Al}^{\text{IV}}$	60.6	7.8	13.5
A12-Si/Ca4	$\text{Al}^{\text{IV}}$	60.8	8.8	13.2

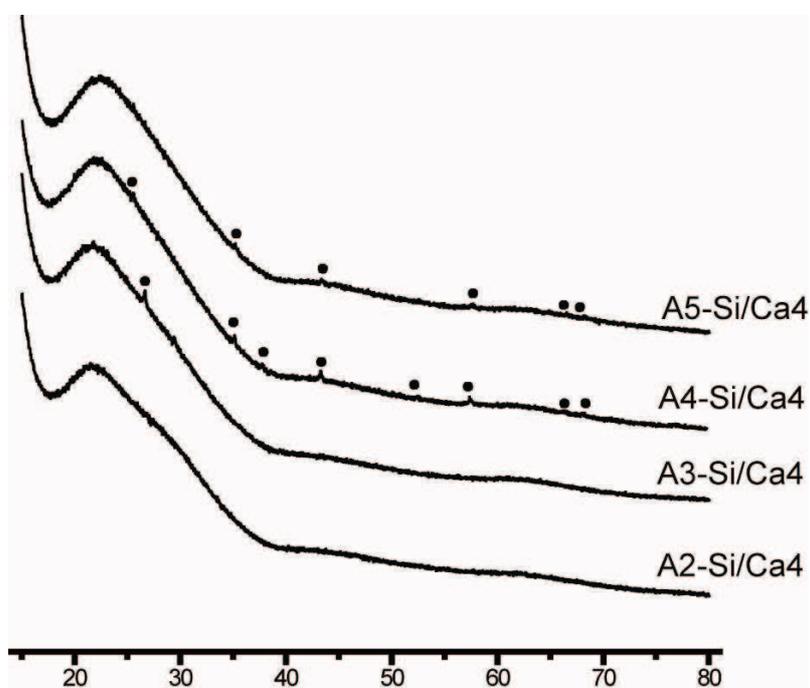


Figure 117 : Les cinq diffractogrammes obtenus pour les échantillons présentant des cristaux de corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) : A2-Si/Ca4, A3-Si/Ca4, A4-Si/Ca4 et A5-Si/Ca4.

Une augmentation des  $\delta_{\text{iso}}$  de l' $\text{Al}^{\text{IV}}$  a été observée avec l'augmentation de  $\text{SiO}_2$ . C'est à notre connaissance la première fois qu'une telle évolution a été observée dans les verres d'aluminosilicate de calcium. Si l'on considère les précédentes expériences [\[31-32, 48\]](#) où une diminution de cette pente est caractéristique d'une repolymérisation du réseau. De plus, les expériences MAS du  $^{29}\text{Si}$  montrent qu'il y a une diminution des NBO et une insertion de l'aluminium dans le réseau vitreux lorsque l'aluminium est ajouté, ou lorsque la quantité de

SiO<sub>2</sub> décroît. Cette évolution (Figure 116b) a donc été attribuée à une insertion de l'aluminium non pas dans un environnement riche en Q<sup>4</sup> mais en Q<sup>3</sup> et de Q<sup>2</sup> quand la proportion de SiO<sub>2</sub> est élevée (quand la quantité d'aluminium ajoutée devient faible). La RMN MAS du <sup>29</sup>Si corrèle tout à fait avec cette hypothèse. Plus on ajoute d'aluminium, plus le réseau se repolymérise et capte la silice qui était dans l'autre phase, et plus l'aluminium est entouré de Q<sup>4</sup>.

L'analyse de cette série d'échantillons a permis d'observer une dépolymérisation du réseau siliceux dans le verre binaire. L'ajout d'alumine à ce système permet une repolymérisation du réseau par formation de « clusters » riches en aluminium. Comme ces verres possèdent beaucoup de NBO, l'aluminium est inséré au départ dans des zones riches en Q<sup>2</sup> et Q<sup>3</sup>. Après avoir étudié la première série de composition AX-Si/Ca4 nous avons étudié la série AX-Si/Ca9 qui devrait présenter une signature RMN différente car les images MET montrent une autre évolution de la séparation de phase (i.e. une matrice riche en silice dans laquelle sont insérés des nano-domaines riches en aluminosilicate).

### Etude de la séparation de phase pour la série de verres de composition AX-Si/Ca9

#### IV.1.5. Evolution des spectres MAS du silicium-29 pour les verres de composition AX-Si/Ca9

Comme précédemment, nous avons voulu étudier l'environnement local du <sup>29</sup>Si dans ces verres. Pour cela, nous avons d'abord extrait la position du centre de gravité et celle-ci est reportée dans le Tableau 27. Son déplacement chimique diminue signifiant qu'il y a formation de liaisons Si-O-Al. Si l'on compare ces  $\delta_{CG}$  à ceux obtenus pour la série précédente, ceux-ci sont déplacés vers des déplacements chimiques plus élevés, signifiant que le réseau est constitué de beaucoup plus de liaisons Si-O-Si. De plus, la variation des  $\delta_{CG}$  est beaucoup plus faible pour cette série que pour la précédente, indiquant un changement de l'environnement moins radical. Ceci permettrait de faire la différence entre la série AX-Si/Ca4 dont la matrice est faite d'aluminosilicate de calcium et celle des verres AX-Si/Ca9 faite de silice.

Tableau 27 : Evolution de la position du centre de gravité dans les verres de la série AX-Si/Ca9.

Echantillon	$\delta_{CG}$ (ppm)
A6-Si/Ca9	-104.5
A7-Si/Ca9	-104.3
A8-Si/Ca9	-102.9
A10-Si/Ca9	-102.3
A12-Si/Ca9	-101.8

Nous avons également effectué des expériences d'édition spectrale et les quatre espèces  $Q^n(mAl)$  (avec  $m \neq 0$ ) présentes pour l'autre série d'échantillons ont également été retrouvées - i.e.  $Q^4(1Al)$ ,  $Q^4(2Al)$ ,  $Q^4(3Al)$  et  $Q^3(1Al)$ -. Les spectres MAS du  $^{29}Si$  sont tous quantitatifs pour cette série. Ils sont présentés en Figure 118 a.

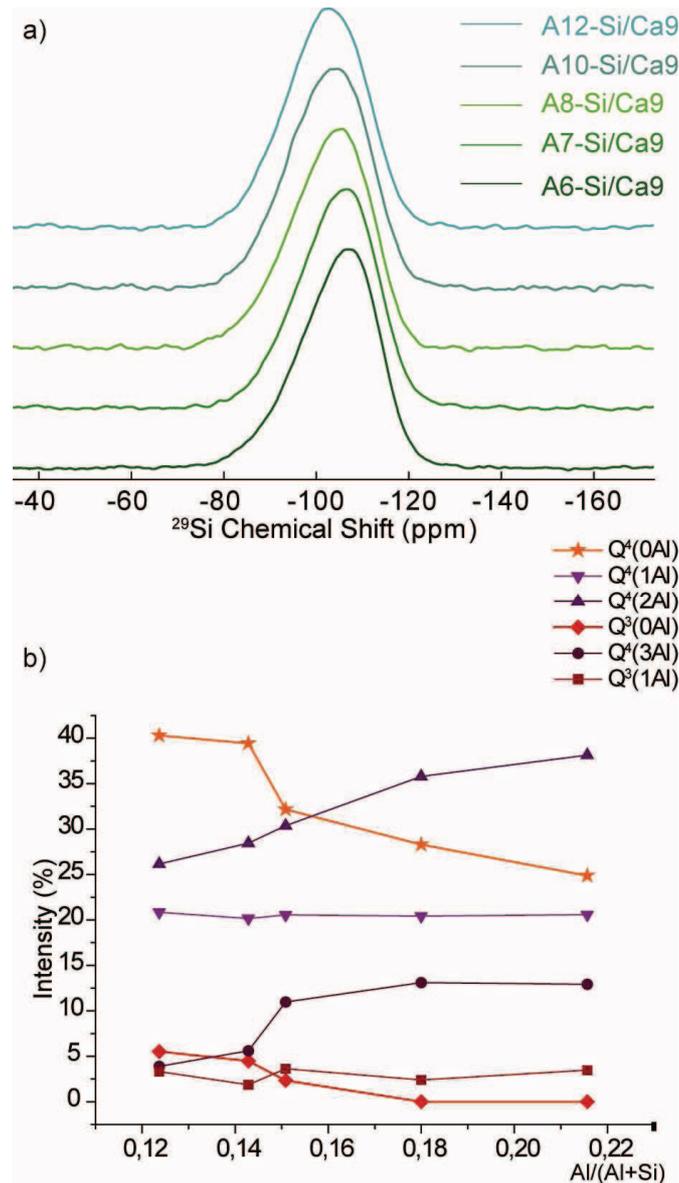


Figure 118 : Spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  obtenus pour les verres de composition AX-Si/Ca9. ( $B_0 = 7 \text{ T}$ ,  $\omega_r = 14 \text{ kHz}$ ).

L'évolution de la quantité de chacune des espèces en fonction de la concentration en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est présentée en Figure 118b et les pourcentages de chaque espèce ont été placés en Tableau 28. Les principales différences avec la série précédente sont une plus grande quantité d'espèces  $Q^4(0Al)$  à cause du pourcentage plus élevé en silice, et l'absence des espèces  $Q^2(0Al)$  qui ont dû être neutralisées plus rapidement dans cette série (pour laquelle la quantité minimale d'aluminium est de 6%). La quantité d'espèces  $Q^4(0Al)$  -Si-(OSi) $_4$ - et  $Q^3(0Al)$  -Si-(OSi) $_3$ O $^-$  diminue comme précédemment laissant place à des liaisons Si-O-Al. L'aluminium s'insère aussi en se regroupant avec l'apparition des espèces  $Q^4(2Al)$  et  $Q^4(3Al)$ . Ainsi, si on compare à la précédente série, la principale différence réside en la plus grande quantité de Si-O-Si qui

peut être expliquée par la présence d'une composition globale plus riche en silice. Cette évolution confirme l'hypothèse globale qui avait été faite grâce à la position du centre de gravité. La silice de la matrice doit cependant contenir un peu d'alumine et des impuretés paramagnétiques naturelles (pour la compensation de charge) car les temps de relaxation calculés dans ces verres sont beaucoup plus courts que ceux observés pour les nano-domaines présents dans le verre A0-Si/Ca4. Le contraste chimique observé par MET laisserait donc penser que les nano-domaines seraient riches en aluminosilicate de calcium dans une matrice en riche en silice.

Tableau 28: Pourcentage de chaque espèce  $Q^n(\text{mAl})$  obtenus par simulation des spectres RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  de la série de verres AX-Si/Ca9. Les déplacements chimiques isotropes ont été fixés à -109.8 ppm pour les  $Q^4(0\text{Al})$ , -105.7 ppm pour les  $Q^4(1\text{Al})$ , -99.1 ppm pour les  $Q^4(2\text{Al})$ , -93.4 ppm pour les  $Q^3(0\text{Al})$ , -91.5 ppm pour les  $Q^4(3\text{Al})$ , -83.9 ppm pour les  $Q^2(0\text{Al})$  et -82.9 ppm pour les  $Q^3(1\text{Al})$ . [34, 37] La largeur à mi-hauteur a été fixée à 12.5 ppm. [37]

	Intensité (%)				
	A6-Si/Ca9	A7-Si/Ca9	A8-Si/Ca9	A10-Si/Ca9	A12-Si/Ca9
$Q^4(0\text{Al})$	40.3	39.4	32.2	28.3	24.9
$Q^4(1\text{Al})$	20.9	20.2	20.6	20.4	20.6
$Q^4(2\text{Al})$	26.2	28.4	30.4	35.8	38.2
$Q^3(0\text{Al})$	5.5	4.5	2.3	0.0	0.0
$Q^4(3\text{Al})$	3.9	5.6	11.0	13.1	12.9
$Q^3(1\text{Al})$	3.3	1.9	3.6	2.4	3.5

#### IV.1.6. Evolution des spectres MAS de l'aluminium-27 obtenus pour la série AX-Si/Ca9

Des expériences MQ-MAS ont également été effectuées sur ces échantillons afin de faciliter l'analyse des noyaux quadripolaires. Les paramètres obtenus ont été placés dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Paramètres RMN de  $^{27}\text{Al}$  extraits de l'expérience 3Q-MAS obtenus pour la série d'échantillons AX-Si/Ca9. Avec  $\delta_{\text{iso}}$  le déplacement chimique isotrope,  $d_{\text{CS}}$  la largeur de la distribution gaussienne de déplacements chimique et  $C_{\text{Q}}$  la constante de couplage quadripolaire.

Sample Name	Al specie	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$C_{\text{Q}}$ (MHz)	$d_{\text{CS}}$	Proportions (%)
A6-Si/Ca9	$\text{Al}^{\text{IV}}$	57.5	7.8	15.8	
A7-Si/Ca9	$\text{Al}^{\text{IV}}$	58.5	7.7	15.4	
A8-Si/Ca9	$\text{Al}^{\text{IV}}$	58.9	8.0	15.8	
A10-Si/Ca9	$\text{Al}^{\text{IV}}$	58.7	8.7	15.7	98.3
	$\text{Al}^{\text{V}}$	25.1	7.4	12.6	1.7
A12-Si/Ca9	$\text{Al}^{\text{IV}}$	57.3	8.8	16.4	95.3
	$\text{Al}^{\text{V}}$	24.1	8.3	12.2	4.7

L'évolution des spectres  $^{27}\text{Al}$  avec l'augmentation de la concentration d'aluminium est présentée en Figure 119a. Pour les verres A6-Si/Ca9, A7-Si/Ca9 et A8-Si/Ca9, seul l'aluminium-IV a été identifié (Tableau 29). La présence d' $\text{Al}^{\text{V}}$  dans les verres A10-Si/Ca9 et A12-Si/Ca9 n'est pas surprenante car il se situe sur la ligne de compensation de charge ou et dans la zone peralcaline. Pour ces compositions, l'apparition d' $\text{Al}^{\text{V}}$  est courante. <sup>[31-32, 48]</sup>

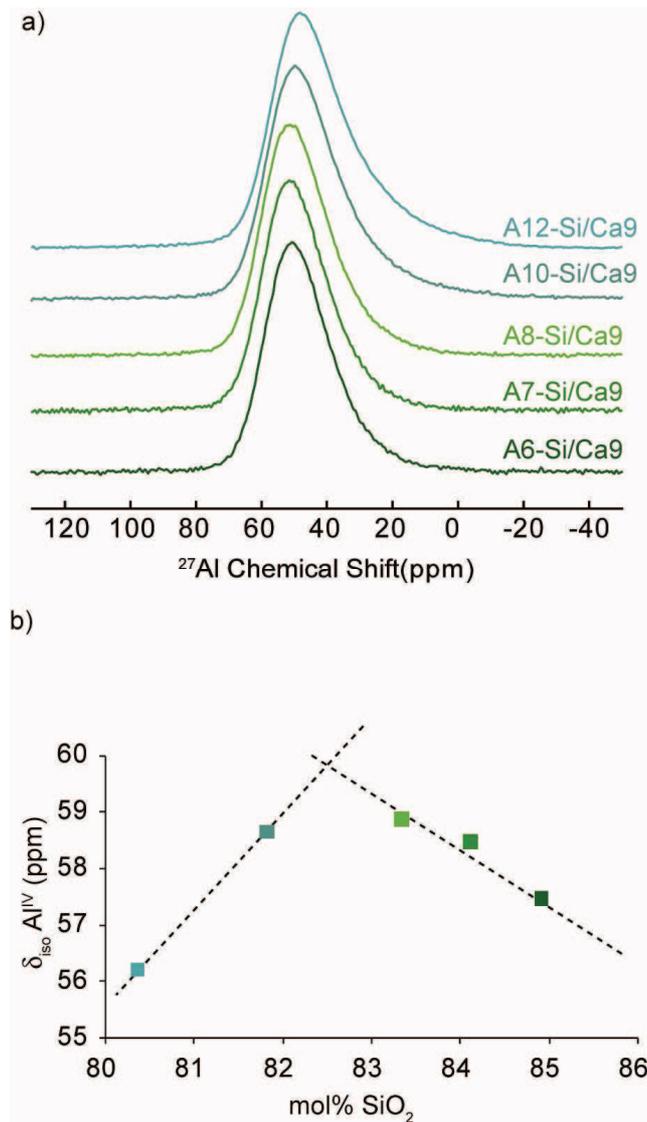


Figure 119 : a) Evolution des spectres  $^{27}\text{Al}$  MAS ( $B_0=17.6$  T et  $\nu_r=30$  kHz) et b) variation du déplacement chimique isotrope de l' $\text{Al}^{\text{IV}}$  en fonction de la concentration en  $\text{SiO}_2$  pour les verres de la série AX-Si/Ca9.

En traçant l'évolution du déplacement chimique en fonction de la concentration en  $\text{SiO}_2$ , une diminution de la pente est cette fois observée entre 83 et 86 mol% (Figure 119). Cette évolution signifie qu'au départ, l'aluminium est inséré dans un environnement riche en silice ( $\text{Q}^4$ ), et moins riche en cations que dans la série précédente pour laquelle les déplacements chimiques étaient plus élevés. Plus on ajoute de l'aluminium (plus la quantité de  $\text{SiO}_2$  décroît, c'est-à-dire qu'on se déplace vers la gauche du graphe en ajoutant de l'aluminium), plus l'aluminium se retrouve dans un environnement avec moins de  $\text{Q}^4(\text{OAl})$  et davantage de cations qui compensent la charge négative des  $\text{Al}^{\text{IV}}$ . Cette évolution coïncide parfaitement avec l'analyse des spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  et le fait que la matrice soit riche en

silice. La diminution du déplacement chimique de l'aluminium-27 pour les ajouts d'aluminium les plus élevés est sans doute due à la traversée de la ligne de compensation de charge, avec une quasi-disparition des oxygènes non-pontants et des espèces  $Q^3$  et apparition d' $Al^V$ .

## V. Conclusion

Ce chapitre présente l'évolution de la séparation de phase de l'échelle macroscopique à l'échelle atomique. En utilisant les techniques d'analyse des matériaux comme la microscopie électronique ou la RMN, le suivi de la démixtion à des tailles qui n'avaient pas encore été explorées dans les verres d'aluminosilicate de calcium a pu être fait.

Dans une première partie, nous avons montré qu'il était possible de contrôler l'évolution de la taille de ces nano-domaines en ajoutant graduellement de l'alumine. La persistance de la séparation de phase bien au-delà des limites définies par des calculs théoriques a également pu être prouvée par MET. La composition de chacune des phases peut être choisie en faisant varier la concentration en silice et en calcium. Nous avons ainsi pu synthétiser des matériaux nano-structurés de compositions contrôlées possédant des tailles variant de 500 à 5 nm.

Dans une deuxième partie, nous avons montré en utilisant la RMN, qu'à l'échelle atomique l'aluminium réduisait la séparation de phase d'une part en capturant les cations pour la compensation de charge, neutralisant ainsi des oxygènes non-pontants et d'autre part en se regroupant en formant les unités  $Q^4(2Al)$  et  $Q^4(3Al)$ . De plus, une différenciation a également pu être faite à l'échelle atomique entre les verres possédant une matrice riche en aluminosilicate et l'autre riche en silice.

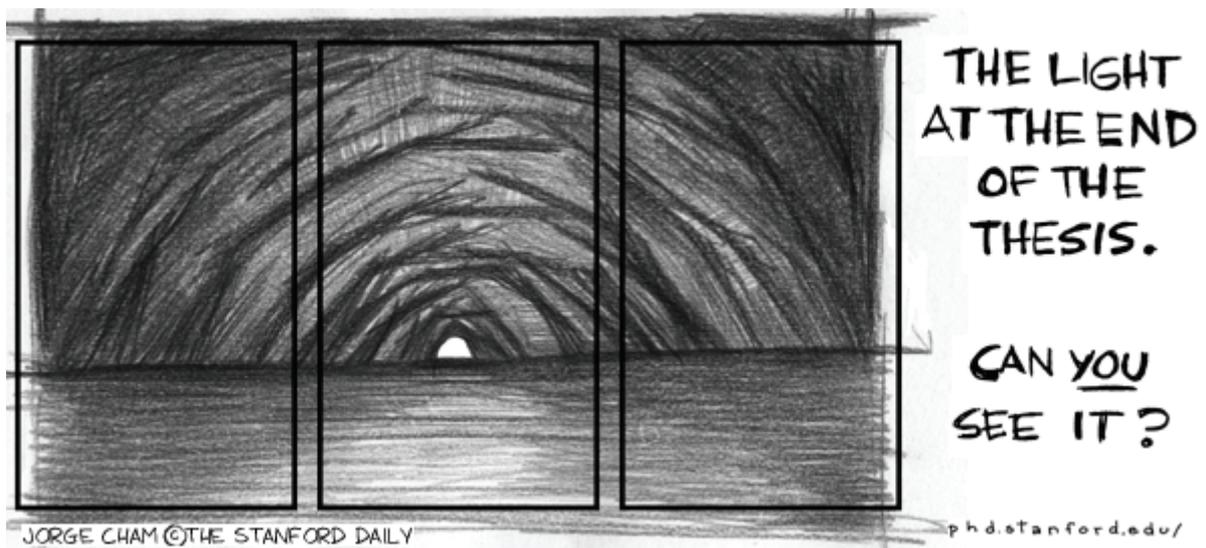
La combinaison de toutes ces techniques d'analyse a permis d'avoir une vue globale et complète de la séparation de phase dans deux séries de verres d'aluminosilicates de calcium. Si notre interrogation première était de savoir comment passer d'un verre hétérogène en composition à un verre homogène en composition, nous nous sommes aperçus que la notion d'homogénéité dépend fortement de l'outil utilisé pour étudier le matériau, et que la séparation de phase peut être observée à des échelles plus petites que ce qui était communément considéré.

# Références

1. Kreidl, N., *J. Non-Cryst. Solids*. **129**, 1-11 (1991).
2. Huang, W.M., Hillert, M., Wang, X.Z., *Metall. Mater. Trans. A-Phys. Metall. Mater. Sci.* **26**, 2293-2310 (1995).
3. Greig, J.W., *Am. J. Sci.* **13**, 1-44 (1927).
4. Hageman, V.B.M., Vandenberg, G.J.K., Janssen, H.J., Oonk, H.A.J., *Phys. Chem. Glasses*. **27**, 100-106 (1986).
5. Hayashi, T., Saito, H., *J. Mater. Sci.* **15**, 1971-1977 (1980).
6. Berman, R.G., Brown, T.H., *Geochim. Cosmochim. Acta*. **48**, 661-678 (1984).
7. Eriksson, G., Pelton, A.D., *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy*. **24**, 807-816 (1993).
8. Zaitsev, A.I., Litvina, A.D., Mogutnov, B.M., Tsaplin, A.A., *High. Temp. Mat. Sci.* **34**, 223-231 (1995).
9. Rankin, G.A., *Am. J. Sci.* **39**, 1-79 (1915).
10. Nordine, P.C., Atkins, R.M., *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 1456-1464 (1982).
11. Merzbacher, C.I., Sherriff, B.L., Hartman, J.S., White, W.B., *J. Non-Cryst. Solids*. **124**, 194-206 (1990).
12. Millot, F., Rifflet, J.C., Wille, G., Sarou-Kanian, V., Glorieux, B., *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 187-192 (2002).
13. Tomioka, Y., et al., *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. **18**, 112021 (2011).
14. Vogel, W., *J. Non-Cryst. Solids*. **25**, 170-214 (1977).
15. Wheaton, B.R., Clare, A.G., *J. Non-Cryst. Solids*. **353**, 4767-4778 (2007).
16. Sen, S., Stebbins, J.F., *Phys. Rev. B*. **50**, 822-830 (1994).
17. Stebbins, J.F., Kim, N., Andrejcek, M.J., Boymel, P.M., Zoitos, B.K., *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 68-74 (2009).
18. Martineau, C., Michaelis, V.K., Schuller, S., Kroeker, S., *Chem. Mat.* **22**, 4896-4903 (2010).
19. Du, W.F., Kuraoka, K., Akai, T., Yazawa, T., *J. Solid State Chem.* **149**, 459-464 (2000).
20. Du, W.F., Kuraoka, K., Akai, T., Yazawa, T., *J. Mater. Sci.* **35**, 4865-4871 (2000).
21. Massiot, D., Montouillout, V., Magnenet, C., Bessada, C., Coutures, J.P., Forster, H., Steuernagel, S., Mueller, D., *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II C*. **1**, 157-162 (1998).
22. Frydman, L., Harwood, J.S., *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5367-5368 (1995).
23. Massiot, D., Touzo, B., Trumeau, D., Coutures, J.P., Virlet, J., Florian, P., Grandinetti, P.J., *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **6**, 73-83 (1996).
24. Engelhardt, G., Michel, D., *High resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*. 1987: John Wiley and sons.
25. Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A., Tarmak, M., Engelhardt, G., *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4992-4996 (1981).
26. Muller, D., Gessner, W., Behrens, H.J., Scheler, G., *Chem. Phys. Lett.* **79**, 59-62 (1981).

27. Klevtsov, D.P., Krivoruchko, O.P., Mastikhin, V.M., Zolotovskii, B.P., Buyanov, R.A., *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR*, 75-81 (1985).
28. Alemany, L.B., Kirker, G.W., *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6158-6162 (1986).
29. Dupree, R., Farnan, I., Forty, A.J., Elmashri, S., Bottyan, L. **46**, 113-117 (1985).
30. Cruickshank, M.C., Glasser, L.S.D., Barri, S.A.I., Poplett, I.J.F., *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, 23-24 (1986).
31. Neuville, D.R., Cormier, L., Massiot, D., *Chem. Geol.* **229**, 173-185 (2006).
32. Neuville, D.R., Cormier, L., Massiot, D., *Geochim. Cosmochim. Acta.* **68**, 5071-5079 (2004).
33. Stebbins, J.F., Xu, Z., *Nature.* **390**, 60-62 (1997).
34. Engelhardt, G., Nofz, M., Forkel, K., Wihsmann, F.G., Magi, M., Samoson, A., Lippmaa, E., *Phys. Chem. Glasses.* **26**, 157-165 (1985).
35. Dejong, B., Brown, G.E., *Geochim. Cosmochim. Acta.* **44**, 491-511 (1980).
36. Loewenstein, W., *Am. Miner.* **39**, 92-96 (1954).
37. Hiet, J., Deschamps, M., Pellerin, N., Fayon, F., Massiot, D., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 6935-6940 (2009).
38. Mysen, B.O., Virgo, D., Kushiro, I., *Am. Miner.* **66**, 678-701 (1981).
39. Taylor, T.D., Rindone, G.E., *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 227-& (1970).
40. Morikawa, H., Miwa, S.I., Miyake, M., Marumo, F., Sata, T., *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 78-81 (1982).
41. Lacy, E., *Phys. chem. glasses* **4**, 234 (1963).
42. Virgo, D., Mysen, B.O., Kushiro, I., *Science.* **208**, 1371-1373 (1980).
43. Greaves, G.N., *J. Non-Cryst. Solids.* **71**, 203-217 (1985).
44. Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calve, S., Alonso, B., Durand, J.O., Bujoli, B., Gan, Z.H., Hoatson, G., *Magn. Reson. Chem.* **40**, 70-76 (2002).
45. Cahn, J.W., Charles, R.J., *Phys. Chem. Glasses.* **6**, 181-& (1965).
46. Czjzek, G., Fink, J., Gotz, F., Schmidt, H., Coey, J.M.D., Rebouillat, J.P., Lienard, A., *Phys. Rev. B.* **23**, 2513-2530 (1981).
47. de Lacaillerie, J.B.D., Fretigny, C., Massiot, D., *J. Magn. Reson.* **192**, 244-251 (2008).
48. Neuville, D.R., Cormier, L., Montouillout, V., Massiot, D., *J. Non-Cryst. Solids.* **353**, 180-184 (2007).

# Conclusion Générale et Perspectives



## Conclusion

Le fil conducteur de cette thèse était la compréhension de la séparation de phase dans les verres. En effet, comme nous l'avons mis en avant dans l'Introduction Générale, ce type de matériau est représentatif d'un ordre chimique dans un réseau désordonné à longue distance. La limite entre l'ordre et le désordre étant aujourd'hui au centre de nombreuses recherches, l'étude de ces hétérogénéités dans les verres mettrait une pierre de plus à l'édifice de la longue compréhension de ces liquides surfondus figés. Notre étude nous a ainsi permis de rédiger trois chapitres de résultats.

Dans le Chapitre II, nous avons pour idée première d'utiliser les nouvelles techniques de corrélations hétéronucléaires utilisant la réintroduction de l'interaction dipolaire pendant la rotation à l'angle magique sur nos verres séparés en phase. L'étude « classique » par RMN du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{23}\text{Na}$  couplé à des calculs de paramètres RMN nous a permis dans un premier temps, d'obtenir des données sur les phases cristallines que nous avons synthétisées. D'autre part, une différenciation de deux sites  $^{29}\text{Si}$  du cristal  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  a été possible. L'application de la séquence de corrélation hétéronucléaire sur nos cristaux. Bien que cette dernière rende très bien compte des distances, des distorsions spectrales ont été identifiées sur le spectre du  $^{23}\text{Na}$ . En effectuant des simulations de ces spectres, la cause de ce problème a été identifiée et attribuée à un effet de l'orientation entre le tenseur quadripolaire  $^{23}\text{Na}$  et le vecteur dipolaire  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  à l'origine du transfert.

Dans le Chapitre IV, nous avons étudié la séparation de phase de type nucléation-croissance dans les verres binaires de silicate de sodium principalement par RMN. Nous avons pu confirmer l'augmentation à l'échelle atomique de la séparation de phase avec le traitement thermique en utilisant la RMN haute résolution solide du  $^{29}\text{Si}$  (sans ajout de paramagnétiques) et du  $^{23}\text{Na}$ . L'enrichissement isotopique en  $^{29}\text{Si}$  de ces verres nous a permis de suivre par le biais d'expérience de corrélation homonucléaire  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  les prémices de la séparation de phase. Nous avons ainsi pu identifier d'une part la composition de la phase riche en silicate de sodium qui est  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  et d'autre part les prémices de la cristallisation qui est liée à la séparation de phase.

Dans le Chapitre V, l'évolution de la démixtion a pu être suivie en faisant varier la concentration en alumine dans des verres de silicate de calcium. Nous avons ainsi pu d'une

part, établir un protocole permettant de synthétiser à très haute température des matériaux nano-structurés avec différentes concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . D'autre part, grâce à l'analyse par microscopie électronique en transmission, les limites de la zone d'immiscibilité ont été étendues. L'étude atomique de ces verres par le biais de la RMN du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{27}\text{Al}$  ainsi que d'édition spectral  $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$  nous a permis de mettre en évidence la présence de zones plus riches en cations et de clusters d'aluminium et ainsi de proposer un mécanisme d'insertion de l'aluminium dans ces verres.

En combinant tous ces résultats, nous pouvons en déduire tout d'abord que l'observation de cet ordre chimique dépend majoritairement de l'outil employé pour le caractériser. L'analyse des prémices de la séparation de phase à l'échelle atomique dans les silicates de sodium, avec l'apparition d'agencements atomiques non-aléatoires, ne peut être faite que par RMN puisqu'aucune microscopie ne permet à l'heure actuelle de pouvoir l'observer. De plus, ce phénomène semble commencer avant tout traitement thermique. Or, il avait été longtemps considéré que cette séparation de phase, de type « métastable », n'était observée qu'après un traitement thermique plus ou moins long. Le même type de réflexion peut être fait pour les aluminosilicates de calcium qui n'avaient été étudiés, à notre connaissance, que macroscopiquement. L'analyse par MET a permis de pousser cette analyse plus loin et d'observer cette ordre en composition au-delà des limites théoriquement prédites. Il est également intéressant de mettre en avant le fait que dans ces verres organisés chimiquement, on trouve une répartition non aléatoire des cations ou encore de clusters d'aluminium, indiquant que certains agencements atomiques sont préférés à d'autres. Nous pouvons alors nous demander jusqu'ou va cet ordre ? Bien que les techniques d'analyse que nous avons utilisées ne permettent malheureusement pas encore de pouvoir y répondre, l'identification de cet ordre structural pose des bases pour la définition future de cette notion de distances.

## Perspectives

Concernant le Chapitre II, il serait intéressant d'étendre cette étude aux verres séparés en phase car l'expérience rend bien compte des proximités  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$ . Ainsi, en mesurant la croissance du signal de l'expérience HMQC, il serait possible de rendre compte de ces distances et de les voir augmenter ou diminuer avec le temps de recuit. Ceci était l'objectif premier de cette expérience.

Concernant les cristaux que nous avons synthétisés, il serait intéressant d'effectuer une étude plus poussée sur le cristal  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . En effet, bien que les paramètres RMN du  $^{23}\text{Na}$  soient relativement similaires à ceux obtenus précédemment,<sup>[1-2]</sup> il reste encore un doute sur leur attribution.

De nombreuses expériences peuvent être envisagées concernant l'étude de la séparation de phase dans les verres de silicates de sodium. L'étude de l'effet de l'hydratation sur ces systèmes, connu comme augmentant la séparation de phase,<sup>[3]</sup> pourrait servir de référence pour les verres de stockage de déchets nucléaire qui ont tendance à se séparer en phase.<sup>[4]</sup> En effet, ceux-ci sont parfois placés sous l'eau ce qui accélère bien sûr le processus. Il serait intéressant de voir si l'ajout de certains oxydes ne pourrait pas ralentir cette hydratation et de ce fait la séparation de phase.

Il serait également intéressant de pouvoir contrôler la cristallisation dans les verres sujets à la démixtion en l'inhibant ou en l'accéléralant afin de synthétiser certains types de vitrocéramiques.

Le contrôle de la séparation de phase dans les aluminosilicates de calcium nous a permis d'obtenir des matériaux nano-structurés. Des auteurs ont montré que ces verres séparés en phase possèdent des propriétés optiques.<sup>[5-6]</sup> L'exploration de celles-ci sur nos verres pourrait donner des résultats intéressants.

Nous avons également contrôlé la taille de ces nano-domaines jusqu'à une limite de l'ordre de 5 nm. Il serait intéressant de voir quand finit vraiment cette séparation de phase. Quel outil permettra de pouvoir observer la fin de cet ordre en composition ?

La RMN du  $^{43}\text{Ca}$  en abondance naturelle s'étant beaucoup développée ces dernières années, l'étude de l'environnement autour de ce noyau pourrait également donner des informations importantes.

1. Clark, T.M., Grandinetti, P.J., Florian, P., Stebbins, J.F., *J. Phys. Chem. B.* **105**, 12257-12265 (2001).
2. Xue, X.Y., Stebbins, J.F., *Phys. Chem. Miner.* **20**, 297-307 (1993).
3. Friedman, I., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4570-4574 (1950).
4. Martineau, C., Michaelis, V.K., Schuller, S., Kroeker, S., *Chem. Mat.* **22**, 4896-4903 (2010).
5. Blanc, W., Dussardier, B., Monnom, G., Peretti, R., Jurdyc, A.M., Jacquier, B., Foret, M., Roberts, A., *Appl. Optics.* **48**, G119-G124 (2009).
6. Blanc, W., Dussardier, B., Paul, M.C., *Glass Technol.-Eur. J. Glass Sci. Technol. Part A.* **50**, 79-81 (2009).

Merci d'avoir lu ma thèse



# Figures

Figure 1 : Simulation numérique a) 2D et b) 3D modélisant l'apparition de l'ordre structural dans des liquides formateurs de verres. <sup>[6-7]</sup> $\bar{\Psi}_6$ et $\bar{Q}_6$ sont des paramètres d'ordre local, plus ils seront élevés et plus le liquide surfondu sera ordonné.....	14
Figure 2 : Image MET et identification atomique pour un cristal a) de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ présentant un ordre chimique <sup>[20]</sup> et b) de nitrure de bore non totalement pur présentant un désordre chimique (Les atomes sont le bore (rouge), le carbone (jaune), l'azote (vert) et l'oxygène (bleu)) <sup>[21]</sup> .....	15
Figure 3: Représentation schématique d'un spin qui précesse autour d'un champ magnétique statique $B_0$ . <sup>[1]</sup> .....	24
Figure 4 : Représentation schématique d'une expérience RMN à une dimension.....	26
Figure 5: Les différents référentiels utilisés en RMN. <sup>[4]</sup> .....	29
Figure 6 : Représentation des angles d'Euler comme décrit en référence [5].....	31
Figure 7 : Représentation schématique de l'interaction d'écrantage électronique.....	33
Figure 8: Représentation du vecteur unitaire dipolaire $\mathbf{e}_{jk}$ et de l'angle fait avec le champ magnétique $\theta_{jk}$ . .....	36
Figure 9: Distribution de charges électriques nucléaires de type ellipsoïdale : cas d'un spin $I > 1/2$ . .....	38
Figure 10 : Transitions et spectres RMN calculés pour un noyau de spin $I=3/2$ dans les cas A) d'une interaction Zeeman sans perturbations, d'une interaction Zeeman en présence d'une perturbation quadripolaire B) du premier ordre et C) du second ordre.....	40
Figure 11: Variation du profil de raie quadripolaire en fonction du paramètre d'asymétrie ( $\eta$ ). La ligne en pointillé représente le déplacement chimique isotrope. ....	42

Figure 12: Variation des spectres MAS de $^{27}\text{Al}$ en fonction du champ magnétique pour un cristal d'aluminate d'yttrium ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) ayant une structure cristalline de type grenat (YAG). <sup>[19]</sup> .....	43
Figure 13: a) Signaux de précession libre en fonction du temps $t$ ( $\mu\text{s}$ ) et b) transformées de Fourier correspondantes du signal RMN du $^{19}\text{F}$ pour un échantillon de poudre de $\text{CaF}_2$ à trois angles $\theta_{\text{H}} = 0^\circ, 54.7^\circ$ et $90^\circ$ . Aux vitesses de 0 pour $\theta_{\text{H}} = 0$ et 6.6 kHz pour les trois angles. <sup>[20]</sup> .....	44
Figure 14: Variations des polynômes de Legendre de rang 2 et 4 en fonction de l'angle du rotor $\theta$ . .....	46
Figure 15: Variation du spectre théorique obtenu pour un couplage dipolaire entre un $^{13}\text{C}$ et un $^1\text{H}$ en fonction de la vitesse de rotation. ....	48
Figure 16: FID et spectres du $^{79}\text{Br}$ dans KBr à une vitesse de 7 kHz effectués à l'angle magique -a) et b)- et hors de l'angle magique -c) et d)-. Les expériences sont effectuées à 9.4T avec un rotor de 4 mm. <sup>[4]</sup> .....	50
Figure 17 : Exemple de courbe de nutation de l'aimantation. Le maximum de signal est obtenu pour une impulsion de $90^\circ$ et la perte de signal pour une impulsion de $360+90^\circ$ indique souvent la présence d'une inhomogénéité de $B_1$ . ....	51
Figure 18 : Courbe de nutation pour la transition centrale d'un spin 3/2, avec un champ RF $\nu_1 = 50$ kHz et différentes intensités d'interaction quadripolaire avec $\eta_{\text{Q}} = 0$ . ....	52
Figure 19: Représentation schématique d'une expérience 3QMAS (haut) et le chemin de cohérences correspondant (bas). <sup>[33]</sup> .....	53
Figure 20 : Procédure de cisaillement (« shearing ») utilisée pour facilement interpréter un spectre MQMAS. A gauche : Spectre avant la procédure de cisaillement présentant dans la dimension directe le spectre MAS et dans la dimension indirecte le spectre 3Q. A droite : Spectre après la procédure de cisaillement présentant dans la dimension directe le spectre MAS et dans la dimension indirecte le spectre « isotrope ». <sup>[2]</sup> .....	55

Figure 21: Spectre 3Q-MAS de l' $^{27}\text{Al}$ de l'albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (gauche) et spectres expérimental et simulés à partir des paramètres extraits du spectre 2D (droite). ( $B_0 = 7 \text{ T}$ et $\omega_r = 4 \text{ kHz}$ )...	56
Figure 22 : Spectre MQMAS $^{27}\text{Al}$ d'un précurseur amorphe du spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). ( $B_0 = 7\text{T}$ , $\omega_r = 10 \text{ kHz}$ ) <sup>[62]</sup> .....	57
Figure 23: Corrélation entre la constante de couplage quadripolaire et la coordination dans le cas d'atome de sodium entouré par des oxygènes. <sup>[63]</sup> .....	57
Figure 24 : Séquence d'impulsion utilisée pour effectuer un spectre J-résolu homonucléaire. <sup>[68]</sup> .....	58
Figure 25 : Spectres J-résolus du $^{29}\text{Si}$ obtenus pour a) un cristal de parawollastonite et b) un verre de wollastonite ( $B_0 = 7\text{T}$ , $\omega_r = 14\text{kHz}$ ). <sup>[69]</sup> .....	59
Figure 26 : Séquence d'impulsion de l'expérience d'INADEQUATE refocalisée avec filtre Z (haut) et chemins de cohérences (bas). <sup>[70-72]</sup> .....	60
Figure 27 : Spectres 2D INADEQUATE a) non traité corrélations 2Q-1Q et b) traité avec la procédure de cisaillement corrélation 1Q-1Q. ....	61
Figure 28 : a) Séquence d'impulsion pour l'expérience de polarisation croisée et b) Séquence d'impulsions pour l'expérience de verrouillage de spins. ....	62
Figure 29 : Expérience de verrouillage de spin $^{27}\text{Al}$ dans le cas de $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . $\nu_r = 10\text{kHz}$ , $\nu_Q = 800\text{kHz}$ , $\nu_1 = 7.5\text{kHz}$ ( $\alpha = 0.01$ ) (losanges), $\nu_1 = 35.7\text{kHz}$ ( $\alpha = 0.2$ ) (croix). (Thèse Valérie Montouillout).....	63
Figure 30: Représentation simplifiée du recouplage dipolaire hétéronucléaire en RMN MAS du solide. a) présence des couplages dipolaire homonucléaire et hétéronucléaire en statique, b) ces interactions sont éliminées par rotation à l'angle magique et c) l'interaction dipolaire hétéronucléaire est réintroduite par le biais de séquences d'impulsion permettant un recouplage dipolaire. <sup>[4]</sup> .....	64
Figure 31 : Représentation schématique d'une séquence de recouplage de type $\text{RN}_n^v$ . <sup>[4]</sup> .....	65

Figure 32 : Séquence d'impulsion utilisée pour l'expérience de recouplage homonucléaire SR26 <sup>11</sup> <sub>4</sub> . <sup>[83]</sup> .....	66
Figure 33: Séquence SR4 <sub>2</sub> <sup>1</sup> permettant de réintroduire l'interaction dipolaire hétéronucléaire entre un spin ½ et un spin quadripolaire. ....	67
Figure 34 : Diffractomètre de type Bragg-Bentano. ....	75
Figure 35 : Diffractogrammes obtenus pour a) un cristal et b) un verre de composition CaAl <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> .....	76
Figure 36 : Représentation de l'interaction électron matière dans le cas de la MET.....	77
Figure 37 : Représentation schématique de l'enceinte d'un appareil DSC.....	78
Figure 38 : Thermogramme représentant la température de transition vitreuse (T <sub>g</sub> ), la température de cristallisation (T <sub>c</sub> ) et la température de fusion (T <sub>m</sub> ). Q est le flux thermique. ....	79
Figure 39: Diffractogramme de notre échantillon montrant la présence de trois phases cristallines : α-Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , δ-Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> . ....	85
Figure 40: Sphères de coordination des sodiums dans les cristaux a) α-Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , b) δ-Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et c) Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> . ....	86
Figure 41 : Représentation de l'influence de la seconde sphère de coordination du silicium sur les déplacements chimiques isotropes en RMN <sup>29</sup> Si MAS pour les silicates. Q <sup>n</sup> signifie qu'un atome de silicium ayant un environnement tétraédrique (Q) est lié à n autre atomes de silicium par un oxygène pontant. ....	87
Figure 42: a) Spectre MAS du <sup>29</sup> Si MAS de l'échantillon (trait noir) et la simulation correspondante (trait rouge). b) Zoom sur les deux sites Si (Si <sub>c</sub> et Si <sub>d</sub> ) de δ-Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . (B <sub>0</sub> = 17.6T, ω <sub>r</sub> = 9 kHz).....	89
Figure 43 : Spectre MAS du <sup>29</sup> Si du cristal δ-Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenu à 7 T et à une vitesse de rotation de 9 kHz. ....	90

Figure 44 : Gauche : Spectre MQMAS avec filtre-z du  $^{23}\text{Na}$  pour l'échantillon multi-cristallin ayant les trois cristaux:  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{Na}_a)$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{Na}_b \text{ and } \text{Na}_c)$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 (\text{Na}_d)$ . Droite: Spectres 1D correspondant à chacun des sites et leurs modèles extraits de l'expérience MQMAS. ( $B_0 = 17.6 \text{ T}$ ,  $\omega_r = 9 \text{ kHz}$ )..... 91

Figure 45 : Sphère de coordination du cristal  $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . ..... 93

Figure 46: Graphiques représentant les corrélations entre déplacements chimiques isotopes théoriques et expérimentaux pour a)le  $^{29}\text{Si}$  et b) le  $^{23}\text{Na}$  dans les cristaux :  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . ..... 94

Figure 47: Graphiques représentant les corrélations entre les paramètres quadripolaires expérimentaux et calculés du  $^{23}\text{Na}$  avec a) la constante de couplage quadripolaire, b) le paramètre d'asymétrie et c) des principales composante du gradient de champ électrique ( $V_{zz}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{xx}$ ) pour les quatre cristaux  $\alpha\text{-}^{23}\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\beta\text{-}^{23}\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $^{23}\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\delta\text{-}^{23}\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . ..... 95

Figure 48: Variation de l'intensité du signal d'une expérience hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}\text{-}^{29}\text{Si}$  optimisée utilisant le recouplage dipolaire de type  $\text{SR4}_1^2$  par rapport à la vitesse de rotation. . 97

Figure 49: Spectre de notre échantillon obtenu après une expérience HMQC utilisant un recouplage hétéronucléaire de type  $\text{SR4}_1^2$ . Les trois sous spectres correspondent aux cristaux  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . ( $B_0=17.6 \text{ T}$ ,  $\omega_r = 9 \text{ kHz}$ )..... 98

Figure 50 : La séquence de recouplage dipolaire hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}\text{-}^{29}\text{Si}$  écrite avec le logiciel SPINEVOLUTION. Exemple donné dans le cas d'un système à six spins un  $^{23}\text{Na}$  et cinq  $^{29}\text{Si}$ . ..... 101

Figure 51: Spectres D-HMQC théoriques du  $^{23}\text{Na}$  simulés avec SPINEVOLUTION. Ceux-ci ont été obtenus après une expérience de corrélation hétéronucléaire utilisant une séquence de réintroduction de l'interaction dipolaire hétéronucléaire  $^{23}\text{Na}\text{-}^{29}\text{Si}$  de type  $\text{SR4}_1^2$ . Cette simulation a été faite dans le cas d'un système à deux spins.  $X=0$  correspond à  $\theta=90^\circ$  et  $0\leq\varphi\leq180^\circ$  et  $Y=0$  correspond à  $\theta=0$  et  $0\leq\varphi\leq180^\circ$ . ..... 103

Figure 52: Représentation des quatre fréquences utilisées pour décrire la forme de raie théorique du $^{23}\text{Na}$ dans le cas d'un paramètre d'asymétrie $\eta=1$ . .....	104
Figure 53: Représentation des angles $\alpha_Q$ et $\beta_Q$ donnant la fréquence $\nu_2$ . .....	105
Figure 54: Spectres du $^{23}\text{Na}$ simulés en utilisant le logiciel SPINEVOLUTION et obtenus après une expérience de corrélation hétéronucléaire $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$ utilisant un recouplage dipolaire de type SR4 $^2_1$ . Les différents angles d'Euler utilisés pour orienter le tenseur quadripolaire du $^{23}\text{Na}$ sont présentés en haut à droite de chaque spectre. ....	106
Figure 55 : Spectres $^{23}\text{Na}$ expérimentaux et simulés obtenus à partir d'une expérience de corrélation hétéronucléaire $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$ en utilisant la séquence de recouplage dipolaire SR4 $^2_1$ . 1, 2 et 3 correspondent respectivement aux spectres expérimentaux, simulés avec les paramètres RMN obtenus par CASTEP ( $\delta_{\text{iso}}$ , $C_Q$ , $\eta_Q$ ) et simulés avec les paramètres RMN mesurés précédemment ( $\delta_{\text{iso}}$ , $C_Q$ , $\eta_Q$ ). Les lettres a, b, c et d correspondent respectivement aux cristaux $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (site $\text{Na}_b$ ), $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (site $\text{Na}_c$ ) et $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Les angles d'Euler que nous avons utilisés pour simuler chacun de ces spectres ont été portés en encadré au dessus de chaque série de spectres et ont été tous obtenus pas CASTEP. ....	109
Figure 56 : Energie libre de mélange pour un système ayant la composition AB. ....	125
Figure 57: Diagrammes schématiques représentant a) l'énergie libre de mélange lorsque $\Delta H_m > 0$ et pour une température $T_1 < T_C$ et b) le diagramme de phase correspondant. ....	126
Figure 58 : a) Diagramme de phase, b) énergie libre de mélange, c) dérivée première de l'énergie libre, et d) dérivée seconde de l'énergie libre à la température $T_1$ . ....	128
Figure 59: Evolution des profils de concentration pour la décomposition spinodale (haut) et de nucléation croissance (bas). <sup>[4]</sup> .....	130
Figure 60 : Les deux types de séparation de phase observés dans les verres en fonction de la teneur en alcalins. <sup>[5]</sup> .....	131
Figure 61 : Diagrammes de phases schématiques représentant une immiscibilité a) stable et métastable et b) une immiscibilité de type métastable. <sup>[2]</sup> .....	132

Figure 62 : Verres de composition 20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80 SiO <sub>2</sub> présentant un morphologie de type a) nucléation croissance et b) décomposition spinodal. c et d) Verres de type Vycor ® présentant différentes tailles de pores. <sup>[12-13]</sup> .....	134
Figure 63 : Variation de l'aspect macroscopique (haut) et de la séparation de phase (bas) avec le temps de recuit dans des verres CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-ZnO-K <sub>2</sub> O-Na <sub>2</sub> O présentant une séparation de phase de type A) spinodale et B) nucléation-croissance. Les verres observés à l'échelle macroscopique ont été recuits pendant 120 min. [1] .....	135
Figure 64 : Evolution de la séparation de phase dans un verre de composition 12.5 Na <sub>2</sub> O-87.5 SiO <sub>2</sub> pour différents temps de recuit (T = 650°C). <sup>[5]</sup> .....	137
Figure 65 : Evolution des spectres MAS du <sup>29</sup> Si en fonction du temps de relaxation dans un verre a) de silicate de calcium et de magnésium non séparé en phase (seul le spectre du bas nous intéresse, celui du haut est une comparaison entre le même verre mais ayant un diamètre de fibre différent) pour des temps de relaxation de 1s (trait plein) et 40s (trait en pointillés) et b) de silicate de magnésium ayant une séparation de phase visible au microscope électronique pour des temps de relaxation de 0.1, 0.32, 1, 10, 40, 140 et 600s. <sup>[33]</sup> .....	138
Figure 66 : a) Courbes REDOR-CPMG <sup>29</sup> Si{ <sup>11</sup> B} et b) spectres CP-CPMG <sup>29</sup> Si{ <sup>11</sup> B} (rouge) et CPMG (noir) de deux verres borosilicatés appelé Mo-0.8 (non séparé en phase) et Mo-1.7 (séparé en phase). <sup>[8]</sup> .....	139
Figure 67 : Thermogramme DSC présentant la température de transition vitreuse (T <sub>g</sub> ) et la température de cristallisation (T <sub>c</sub> ) pour le verre de composition 15Na <sub>2</sub> O-85SiO <sub>2</sub> . .....	148
Figure 68 : Photos des verres de composition 15 Na <sub>2</sub> O-85 SiO <sub>2</sub> a) non recuit et après un recuit de b) 5 min, c) 20 min, d) 35 min, e) 40 min, f) 1h15 et g) 17h30. ....	149
Figure 69 : Diffractogramme des verres 15 Na <sub>2</sub> O-85 SiO <sub>2</sub> a) non recuit, et b) recuit à 650°C durant 17h30.....	150
Figure 70 : Images AFM de deux verres de compositions a) 15Na <sub>2</sub> O-85SiO <sub>2</sub> recuit 40 minutes et b) 12Na <sub>2</sub> O-88SiO <sub>2</sub> recuit 16 heures à 650°C et mis dans l'acide fluorhydrique à 0.5% pendant 40 secondes (2 x 2 μm).....	151

Figure 71 : Evolution du temps de relaxation du $^{29}\text{Si}$ des espèces $\text{Q}^3$ dans des verres de silicates de sodium de composition variable. ( $B_0=7.1\text{ T}$ , $\omega_r = 3\text{-}4\text{ kHz}$ ). <sup>[3]</sup> .....	154
Figure 72 : Interprétation d'un spectre obtenu en utilisant un recouplage dipolaire homonucléaire. <sup>[27]</sup> .....	156
Figure 73 : Représentation des espèces a) $\text{Q}^{4,3333}$ , $\text{Q}^{4,4444}$ , c) $\text{Q}^{3,333}$ et $\text{Q}^{3,444}$ <sup>[27]</sup> .....	157
Figure 74 : Spectres de trois silicates de sodiums obtenus en effectuant une corrélation homonucléaire $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ par le biais du recouplage dipolaire de type back-to-back. <sup>[27]</sup> .....	158
Figure 75 : Gauche : Spectres MAS du $^{23}\text{Na}$ obtenus pour les verres de composition 15 $\text{Na}_2\text{O}$ -85 $\text{SiO}_2$ a) non recuit, recuits b) 5 minutes, c) 20 minutes, d) 35 minutes, d) 40 minutes, e) 1h15 et f) 17h30. Droite : Spectre MQMAS du $^{23}\text{Na}$ du verre non recuit. ( $d_1 = 1\text{ s}$ sauf le recuit 17h30 $d_1 = 10\text{ s}$ , $B_0 = 17.6\text{ T}$ , $\omega_r = 30\text{ kHz}$ ).....	159
Figure 76 : Spectre MAS du $^{23}\text{Na}$ pour le verre de composition 15 $\text{Na}_2\text{O}$ -85 $\text{SiO}_2$ recuit 15 min et laissé à l'air. En haut à droite est présenté le diffractogramme obtenu pour cet échantillon. ....	161
Figure 77 : Spectre MAS du $^{29}\text{Si}$ pour un verre de composition 15 $\text{Na}_2\text{O}$ -85 $\text{SiO}_2$ obtenu avec une séquence de type a) simple impulsion et b) CPMG ( $B_0=17.6\text{ T}$ et $\omega_r=14\text{ kHz}$ ).....	163
Figure 78 : Spectre MAS du $^{29}\text{Si}$ ( $d_1=60\text{ s}$ ) pour un verre de composition 15 $\text{Na}_2\text{O}$ -85 $\text{SiO}_2$ recuit à $650^\circ\text{C}$ pendant a) sans recuit, b) 5 min, c) 20 min, d) 35 min, e) 40 min, f) 1h15 et g) 17h30 ( $d_1=3600\text{ s}$ ). ( $B_0 = 4.7\text{ T}$ , $\omega_r = 5\text{ kHz}$ ).....	164
Figure 79 : Spectres MAS du $^{29}\text{Si}$ (trait plein) et leurs simulations (pointillés) pour les verres de composition 15 $\text{Na}_2\text{O}$ -85 $\text{SiO}_2$ recuit a) 40 min ( $d_1 = 3600\text{ s}$ ) et b) 1h15 ( $d_1 = 10000\text{ s}$ ). ( $B_0 = 7.1\text{ T}$ , $\omega_r = 5000\text{ kHz}$ ).....	167
Figure 80 : Spectre MAS du $^{29}\text{Si}$ pour les verres enrichis en $^{29}\text{Si}$ (96.74%) obtenus à la température constante de $650^\circ\text{C}$ et à différents recuits a) sans recuit, b) 20 min, et c) 40 min ( $B_0 = 7.05\text{ T}$ , $\omega_r = 14\text{ kHz}$ , $d_1 = 120\text{ s}$ ). On notera l'effet du délai de récupération sur l'intensité des $\text{Q}^4$ en c). ....	170

Figure 81 : Spectres MAS du $^{23}\text{Na}$ pour les verres enrichis en $^{29}\text{Si}$ obtenus pour les recuits a) 0 min, b) 20 min, et c) 40 min ( $d_1 = 1\text{s}$ , $B_0 = 17.6\text{ T}$ , $\omega_r = 14\text{ kHz}$ ).....	172
Figure 82 : Spectres J-résolus des verres enrichis en $^{29}\text{Si}$ (96.74%) obtenus à différents recuits a) sans recuit, b) recuit 20 minutes, et c) recuit 40 minutes ( $d_1 = 60\text{s}$ , $B_0 = 7.1\text{ T}$ , $\omega_r = 14\text{ kHz}$ ). .....	174
Figure 83 : Spectres de corrélation homonucléaire $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ obtenus avec l'expérience INADEQUATE refocalisée avec filtre-z (ayant subi une procédure de cisaillement, puis symétrisation) pour des verres enrichis en $^{29}\text{Si}$ (96.74%) a) sans recuit et b) recuit 20 minutes. ( $d_1 = 60\text{s}$ , $B_0 = 7.1\text{ T}$ , $\omega_r = 14\text{ kHz}$ ) avec la simulation réalisée avec dmfit (en bleu). ....	176
Figure 84 : Spectre INADEQUATE $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ pour le verre recuit 40 minutes symétrisé. ( $d_1 = 60\text{s}$ , $B_0 = 7.1\text{T}$ , $\omega_r = 14\text{kHz}$ ).....	177
Figure 85 : Spectre de corrélation $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ obtenus avec une expérience utilisant le recouplage dipolaire de type SR26 $_4^{11}$ ( $d_1 = 120\text{s}$ ) et leurs projections pour différents délais de relaxation. La simulation de chaque spectre a été mise en pointillés. ( $B_0 = 7.1\text{ T}$ , $\omega_r = 7500\text{ kHz}$ ).....	179
Figure 86 : Evolution du rapport d'intensité entre les espèces $Q^{3,333}$ ou $Q^{3,4kl}$ et les espèces $Q^3$ en fonction du temps de recuit (les délais de relaxation correspondants ont été placés en Tableau 15). Les lignes sont un guide pour l'œil.....	181
Figure 87 : Schéma de la séquence d'écho sélectif et RFDR utilisé dans cette thèse.....	183
Figure 88 : Spectre d'un verre de wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) enrichi en $^{29}\text{Si}$ acquis avec une expérience a) simple impulsion, b) écho sélectif avec sélection des $Q^1$ et d'une partie des $Q^2$ et c) écho sélectif/ RFDR ( $\tau_{\text{mix}} = 800\text{s}$ ). Afin de simplifier la présentation de ces spectres pour pouvoir les comparer entre eux, nous avons représenté les déplacements chimiques de chacune des espèces par trois droites servant de guide pour l'œil. ( $B_0 = 7\text{ T}$ , $\omega_r = 10\text{ kHz}$ )	184
Figure 89 : Evolution de la quantité d'espèces $Q^4$ et $Q^3$ en fonction du temps de diffusion pour le verre a) non recuit et b) recuit 20 min. La barre d'erreur est comprise dans la largeur des symboles.....	185

Figure 90: a) Diagramme de phase binaire du système CaO-SiO <sub>2</sub> . <sup>[2]</sup> et b) la zone d'immiscibilité dans des silicates de calcium telle que décrite par Hageman et al. <sup>[4]</sup> .....	196
Figure 91 : Diagramme ternaire théorique des verres d'aluminosilicate de calcium (m%). <sup>[8]</sup> La zone d'immiscibilité est située dans le carré rouge. ....	197
Figure 92: Dispositif expérimental utilisé pour le chauffage laser par lévitation aérodynamique. ....	199
Figure 93: Signaux pyrométriques obtenus lors du refroidissement rapide d'une bille d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	200
Figure 94: Echantillon de composition 27 CaO-73 SiO <sub>2</sub> présentant une séparation de phase inhomogène .....	201
Figure 95: a) Photo d'une bille de composition 21CaO-79SiO <sub>2</sub> obtenue par chauffage laser par lévitation aérodynamique et b) image MEB du même échantillon poli.....	202
Figure 96 : Présentation des séries AX-Si/Ca4 (carré) et AX-Si/Ca9 mises dans le diagramme ternaire CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> . <sup>[4]</sup> .....	203
Figure 97 : Evolution macroscopique de la séparation de phase pour les verres de composition a) A0-Si/Ca4 (sans alumine), b) A2-Si/Ca4 (2 mol% d'alumine), c) et e) A3-Si/Ca4 (3 mol% d'alumine) et d) A4-Si/Ca4 (4 mol% d'alumine).....	205
Figure 98 : Image MEB des verres a) A0-Si/Ca4 et b) A2-Si/Ca4 présentant une séparation de phase.....	207
Figure 99 : : a-f: Images MET des verres de composition AX-Si/Ca4, possédant un rapport Si/Ca4 constant auquel est ajouté 0, 2, 3, 4, 5 et 10 mol% d'alumine. Les zones claires sont enrichies en silicium et les zones sombres en aluminosilicate de calcium. ....	208
Figure 100 : A gauche: Graphique représentant la variation de la taille de nano-domaines en échelle logarithmique en fonction de la concentration en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%), les barres d'erreurs correspondent aux écarts type des distributions de tailles des nano-domaines calculés. A	

Droite: Distributions de la taille des nano-domaines dans le verre de composition A0-Si/Ca4 (sans alumine). .....	209
Figure 101 : a-e Images MET obtenues pour la série de verres de composition AX-Si/Ca9 avec X= 6, 7, 8 et 10 mol% la quantité d'aluminium ajoutée. Les zones claires sont enrichies en silices et les zones sombres en aluminosilicate de calcium.....	211
Figure 102 : a) Image MET du verre A12-Si/Ca9 qui présente deux zones, et b) verre non démixé ayant la composition de la gehlénite $-CaAl_2SiO_7-$ .....	212
Figure 103 : Représentation des trois types d'aluminium communément trouvées dans les aluminosilicates et les gammes de déplacement chimique pour lesquelles elles sont présentes. ....	214
Figure 104 : Variation du déplacement chimique isotrope de l'aluminium IV dans les verres d'aluminosilicate de calcium pour les joints $R=CaO/Al_2O_3= 1, 1.57$ et $3$ .....	215
Figure 105 : Représentation de l'influence de la seconde sphère de coordination du silicium sur les déplacements isotropes en RMN $^{29}Si$ MAS dans les aluminosilicates. $Q^n(mAl)$ signifie qu'un atome de silicium ayant un environnement tétraédrique (Q) est entouré de $n$ atomes de silicium et de $m$ atomes d'aluminium. ....	217
Figure 106 : Diagramme de phase ternaire présentant les différents verres d'aluminosilicates de calcium étudiés par RMN dans la publication d'Engelhardt et al. <sup>[34]</sup> .....	217
Figure 107 : Simulation du spectre MAS expérimental du $^{29}Si$ du verre d'anorthite- $Ca_2Si_2Al_2O_8-$ comme proposé par Hiet et al.[37] Les espèces $Q^4(4Al)$ , $Q^4(3Al)$ , $Q^4(2Al)$ et $Q^3(3Al)$ ont été identifiées par la méthode d'édition spectrale INADEQUATE filtrée multi-quanta. ....	220
Figure 108 : a) Spectre $^{29}Si$ MAS de l'échantillon A0-Si/Ca4 obtenu avec un délai de relaxation de 900 s ( $B_0=7$ T, $\omega_r=14$ kHz) et b) Espèces $Q^n$ identifiées par simulation du spectre.....	221

Figure 109 : Spectre $^{29}\text{Si}$ MAS obtenus pour les délais de relaxation de 100s (trait plein) et 900s (trait en pointillé) normalisé à la même hauteur. L'expérience a été effectuée sur un spectromètre 7 T à une vitesse de rotation de 14 kHz.....	223
Figure 110 :a) Spectre $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$ de polarisation croisé obtenu pour l'échantillon A8-Si/Ca9 obtenu avec un temps de contact de 35 ms ( $B_0=17.6$ T et $\omega_r=14.286$ kHz). La courbe de dynamique de polarisation croisée $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$ pour les quatre sites $Q^4(1\text{Al})$ , $Q^4(2\text{Al})$ , $Q^4(3\text{Al})$ et $Q^3(1\text{Al})$ a été tracée en fonction de b) l'intensité intégrée et c) l'intensité normalisée obtenue pour des temps de contact compris entre 2 et 40 ms.....	225
Figure 111 : Représentation schématique des espèces a) $Q^4(1\text{Al})$ et b) $Q^4(2\text{Al})$ .....	226
Figure 112 : Représentation schématique des espèces a) $Q^3(0\text{Al})$ -- $1\text{Al}$ et b) $Q^4(3\text{Al})$ .....	226
Figure 113 : Représentation schématique des espèces a) $Q^4(4\text{Al})$ et b) $Q^3(1\text{Al})$ .....	227
Figure 114 : a) Spectres $^{29}\text{Si}$ MAS obtenus pour la série d'échantillons AX-Si/Ca4, en commençant par l'échantillon transparent à l'œil A4-Si/Ca4 qui possède le premier spectre $^{29}\text{Si}$ MAS qui est quantitatif, obtenu à 7 T avec une vitesse de rotation de 14 kHz, et b) proportions de chaque espèces unités $Q^n(m\text{Al})$ obtenues à partir du spectre $^{29}\text{Si}$ MAS. ....	229
Figure 115 : Spectre 3Q-MAS de l' $^{27}\text{Al}$ obtenu pour l'échantillon A4-Si/Ca4 et sa simulation ( $B_0 = 17.6$ T, $\omega_r = 30$ kHz).....	231
Figure 116 : a) Spectres $^{27}\text{Al}$ MAS obtenus à 17.6T à une vitesse de rotation de 30 kHz et b) dépendance du déplacement chimique isotrope de l' $\text{Al}^{\text{IV}}$ en fonction de la quantité de $\text{SiO}_2$ (mol%) pour des verres de composition AX-Si/Ca4. Les ronds noirs représentent une phase cristalline. Elle a été identifiée comme étant du corindon arraché du mortier exceptée pour l'échantillon A2-Si/Ca4 où le pic observé est dû à une impureté alumineuse qui n'a pas été identifiée sur le spectre de RX (voir Figure 117).....	232
Figure 117 : Les cinq diffractogrammes obtenus pour les échantillons présentant des cristaux de corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) : A2-Si/Ca4, A3-Si/Ca4, A4-Si/Ca4 et A5-Si/Ca4. ....	233

Figure 118 : Spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  obtenus pour les verres de composition AX-Si/Ca9. ( $B_0 = 7 \text{ T}$ ,  $\omega_r = 14 \text{ kHz}$ )..... 236

Figure 119 : a) Evolution des spectres  $^{27}\text{Al}$  MAS ( $B_0=17.6 \text{ T}$  et  $\nu_r=30 \text{ kHz}$ ) et b) variation du déplacement chimique isotrope de l' $\text{Al}^{\text{IV}}$  en fonction de la concentration en  $\text{SiO}_2$  pour les verres de la série AX-Si/Ca9..... 239

# Publications



# Controlling the Size of Nanodomains in Calcium Aluminosilicate Glasses

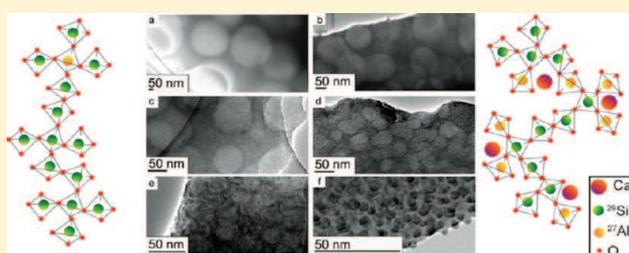
Laura Martel,<sup>†,‡</sup> Mathieu Allix,<sup>†,‡</sup> Francis Millot,<sup>†,‡</sup> Vincent Sarou-Kanian,<sup>†,‡</sup> Emmanuel Véron,<sup>†,‡</sup> Sandra Ory,<sup>†,‡</sup> Dominique Massiot,<sup>†,‡</sup> and Michaël Deschamps<sup>\*,†,‡</sup>

<sup>†</sup>CNRS, UPR 3049 CEMHTI, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France

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

**S** Supporting Information

**ABSTRACT:** Transparent nanostructured glasses show interesting properties for optical fibers or laser beam applications. Binary calcium silicate glasses are known to undergo phase separation in silica-rich compositions. However, adding up to a few mole percent of alumina seems to inhibit the phase separation. By adjusting the amount of alumina added to demixing calcium silicate glasses, we managed to obtain transparent, but nanostructured, glasses with either silica-rich or calcium aluminosilicate-rich nanodomains of a controlled size down to 5 nm for compositions beyond the limits of the immiscibility domain. Therefore, the limits of the immiscibility domain of the  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$  ternary diagram must be extended to consider the presence of nanosized domains. An atomic-scale analysis of these glasses was performed using  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance (NMR) experiments, showing that, as the size of the domains decreased, repolymerization of the silicon network and formation of aluminum-rich clusters were observed.



## 1. INTRODUCTION

Glass–glass phase separation is a well-known phenomenon that has been extensively studied.<sup>1–6</sup> Phase-separated silicate glasses are often made of two glass phases, that is, nearly pure silica and an alkali or alkaline earth silicate phase. Spherical glassy particles having one composition embedded in a matrix having another composition are often observed, and they are called nanodomains when their sizes reach the nanometer scale. Therefore, nanostructured glassy materials, such as porous glasses<sup>7,8</sup> or optic fibers,<sup>9–12</sup> have been synthesized based on these differences in composition. The size of the phase-separated domains is of paramount importance as well as the control of the pore sizes<sup>7</sup> in order to obtain optically transparent materials.<sup>10</sup> The phase separation is usually characterized by atomic force microscopy (AFM),<sup>13</sup> electron microscopy,<sup>3</sup> or nuclear magnetic resonance (NMR).<sup>14</sup> However, AFM usually requires the samples to be chemically etched, electron microscopy is not suitable for samples with mobile ions (such as  $\text{Na}^+$ ), and NMR can only characterize the local environment of spin-bearing atoms, but by combining these techniques, a better description of phase separation in glasses may be obtained.

Even if the compositions for which phase separation occurs in calcium silicate and aluminosilicate glasses have been determined theoretically,<sup>15–17</sup> only few experiments have been performed in these systems.<sup>18–22</sup> This is mainly due to the high temperatures usually required for these samples' preparations.<sup>15,18</sup> These glasses also present phase separation directly

after quenching,<sup>20</sup> and adding alumina to these systems is known to reduce phase separation.<sup>4</sup> Therefore, their study is interesting in order to obtain new nanostructured materials.

To understand which atomic-scale structures are present in these phase-separated glasses, NMR is an efficient probe.<sup>7,14,23–27</sup> It was shown previously in sodium borosilicate glasses that, by adding alumina, a decrease in phase separation is observed thanks to an insertion of the alumina in the borosilicate network by a conversion of  $\text{B}^4$  into  $\text{B}^3$  species and by the neutralization of the sodium cation by the  $\text{Al}^{\text{IV}}$  anion.<sup>7</sup> On the basis of previous thermodynamic calculations,<sup>1,28</sup> Stebbins et al. have postulated that one of the reasons why alumina can reduce phase separation is the increase of the melt viscosity, which slows diffusion during quench.<sup>23</sup> This increase in viscosity is linked at the atomic scale to a conversion of the nonbridging oxygen (NBO) to bridging oxygen (BO).<sup>29</sup> In calcium aluminosilicate glasses, local structures have been widely investigated by NMR,<sup>30–35</sup> but to our knowledge, no study has ever been performed on this family of phase-separated glasses. Thereafter, a study on the effect of the addition of alumina in phase-separated calcium aluminosilicate glasses using electron microscopy and NMR is presented. We show in a first step that increasing the alumina

**Received:** January 26, 2011

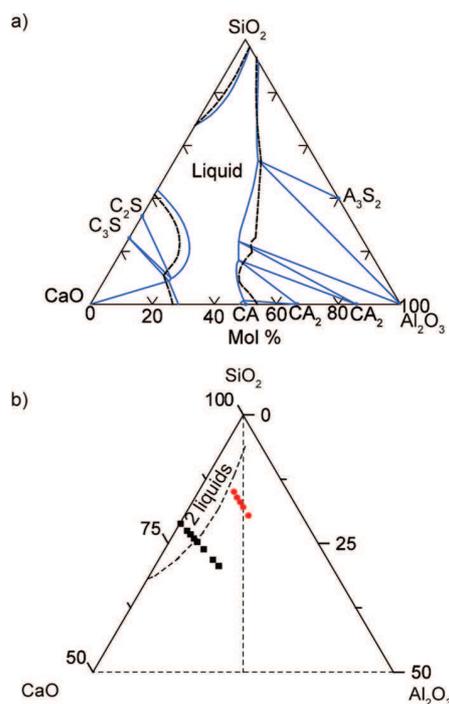
**Revised:** July 1, 2011

**Published:** August 03, 2011

**Table 1.** Sample Names, Compositions, and Nanodomain Sizes, Where A, Ca, and Si Stand for Alumina, Calcium, and Silica<sup>a</sup>

sample name	composition (mol %)			average nanodomain size (nm)	standard deviation (nm)
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
A0-Si/Ca4	79.0	21.0	0.0	470	74
A2-Si/Ca4	77.4	20.6	2.0	132	20
A3-Si/Ca4	76.7	20.4	2.9	76	21
A4-Si/Ca4	76.0	20.2	3.8	36	6
A5-Si/Ca4	75.2	20.0	4.8	25	3
A8-Si/Ca4	73.8	19.6	6.6		
A10-Si/Ca4	71.8	19.1	9.1		
A12-Si/Ca4	70.5	18.8	10.7		
A6-Si/Ca9	85.0	9.0	6.0	6	1
A7-Si/Ca9	84.0	9.0	7.0	6	1
A8-Si/Ca9	83.3	9.3	7.4	6	1
A10-Si/Ca9	82.0	9.0	9.0	5	0.8
A12-Si/Ca9	80.0	9.0	11.0		

<sup>a</sup> The silicon-to-calcium ratio is kept constant while adding 0–12 mol % alumina.



**Figure 1.** (a) Phase diagram for the calcium aluminosilicate systems, reproduced with kind permission from Springer Science+Business Media: Metallurgical and Materials Transactions B, Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Systems, 24, 1993, 807-816, Eriksson, G.; Pelton, A.D., Figure 5; (b) Close-up on the immiscibility gap of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ternary diagram (hatched zone) where the compositions of the AX-Si/Ca9 (circle) and AX-Si/Ca4 (square) glasses are shown.

content allowed us to obtain controlled size glassy nanodomains with a size ranging from 500 down to 5 nm. In a second

step, by performing <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR experiments, a mechanism explaining how alumina is inserted in the silicon network in phase-separated glasses is demonstrated.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**Synthesis.** We prepared two series of glasses with constant Si/Ca ratios and varying Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents that differ by their position in the demixing zone (Table 1 and Figure 1b): AX-Si/Ca9 (Si/Ca = ~9 and X mol % of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and AX-Si/Ca4 (Si/Ca ~ 4 and X mol % of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). As samples between 0 and 7 mol % in the AX-Si/Ca4 series have to be prepared at temperatures above 1700 °C,<sup>11,12,17</sup> melting was carried out using an aerodynamic levitation device with laser heating, as described in ref 36–38. Pellets 5 mm in diameter and 2 (±0.1) mm thick (~60 mg) were made from thoroughly mixed high-purity oxide powders, SiO<sub>2</sub> (Chempur, Germany, 99.9%), CaCO<sub>3</sub> (Alfa Aesar, United States, 99%), and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar, United States, 99.997%), and compacted before heat treatment for 12 h at 1000 °C in a furnace for decarbonation. The sample was placed in the aerodynamic levitation device where the levitation is ensured by an argon gas flow. The sample is in contact with the air and melted for 1–2 s with two lasers at around 1700–1900 °C, and a levitating liquid bead is obtained and quenched by stopping the lasers. The heating/quenching cycle is repeated at least four times, in order to obtain macroscopically homogeneous samples and to limit silica evaporation that occurs during longer heating periods. This procedure leads to 3 mm diameter glass beads (Figure 1a).

The second series—AX-Si/Ca9—requires lower temperatures and can be prepared in a classical furnace. The mixed and decarbonated powders (1000 °C overnight) were placed in a platinum crucible and melted at 1600 °C for 2 h before being water-quenched. The glassy samples were ground and resubmitted to the same treatment once again to ensure macroscopic homogeneity.

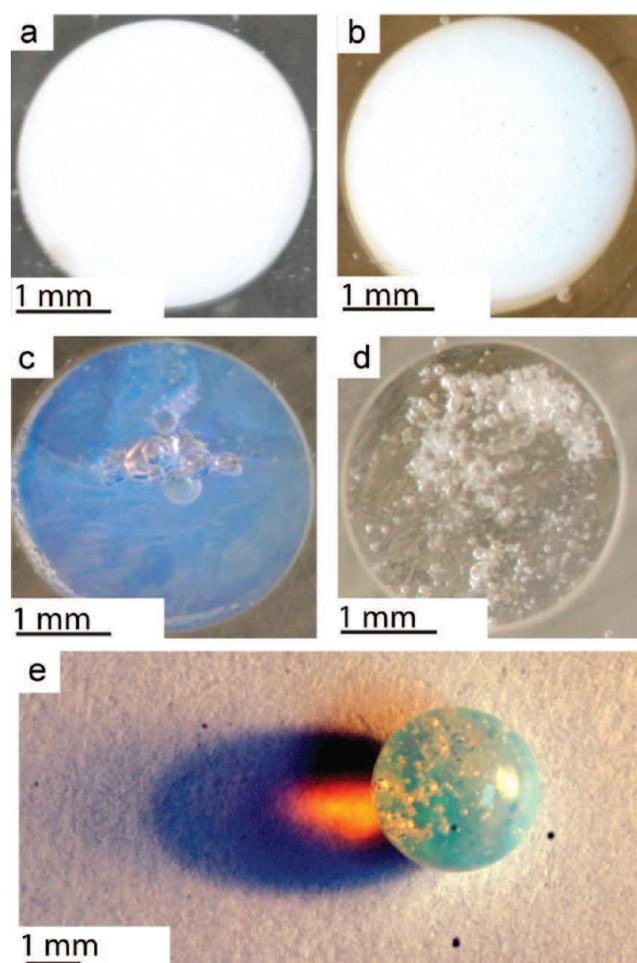
The global compositions and homogeneity have been checked using energy-dispersive X-ray (EDS) acquired during scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) experiments.

**Characterization.** Environmental scanning electron microscopy (ESEM) was performed on polished sections of the different samples on a Philips ESEM XL40. Backscattered electrons (BSE) provides a composition contrast, and elemental analysis was carried out using an Oxford energy-dispersive X-ray (EDX) detector.

TEM was performed on a Philips CM20 operating at 200 kV equipped with an Oxford electron-dispersive spectroscopy (EDS) analyzer. Samples were first crushed in ethanol to obtain a suspension of small glass particles that were deposited onto a holey carbon film, supported by a copper grid.

The images were analyzed statistically by estimating the average diameters and the standard deviations on samples of 20–200 nanodomains. To confirm that our observations are not artifacts, an image of a homogeneous glass sample with a close composition (gehlenite, -Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>-) is presented in Figure S1 (Supporting Information).

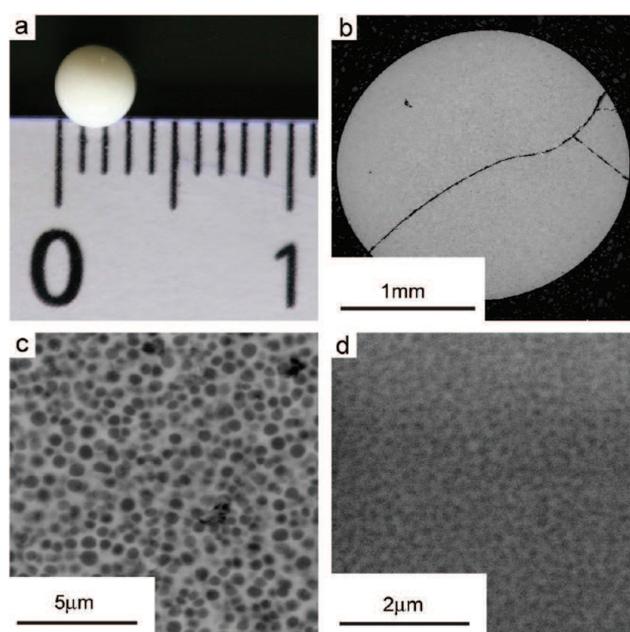
The crystallinity of the samples has been checked using powder X-ray diffraction (XRD). All patterns have been recorded on a Bruker D8 Advance diffractometer (Cu K $\alpha$ <sub>1,2</sub> radiation, 40 kV, and 30 mA) equipped with a linear Vantec detector



**Figure 2.** Pictures of the polished section of some AX-Si/Ca4 glasses with increasing alumina content: (a) A0-Si/Ca4 (0 mol % alumina), (b) A2-Si/Ca4 (2 mol % alumina), (c) A3-Si/Ca4 (3 mol % alumina), and (d) A4-Si/Ca4 with 4 mol % of added alumina, which appears transparent. (e) Picture of the A3-Si/Ca4 glass bead. In the last two samples (c–e), some bubbles can be observed.

at room temperature. The scans have been recorded from 15 to 70° ( $2\theta$ ) with a step size of 0.0164°.

Natural abundance  $^{29}\text{Si}$  magic-angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR) experiments ( $\pi/2$ -Acq, 1024 transients with a 500 s recycle delay) and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra ( $\pi/18$ -Acq, 2048 transients with a 1 s recycle delay) were performed, respectively, at 59.63 MHz (Bruker Avance spectrometer WB 300 MHz, 7.0 T) with a 4 mm Bruker MAS probe (spinning rate,  $\nu_{\text{R}}$ , of 14 kHz) and at 193.95 MHz (Bruker AVANCE spectrometer, 750 MHz, 17.6 T) with a 2.5 mm Bruker MAS probe ( $\nu_{\text{R}} = 30$  kHz). The chemical shifts have been referenced at 0 ppm with TMS for  $^{29}\text{Si}$  and with a 1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  aqueous solution for  $^{27}\text{Al}$ . The  $^{27}\text{Al}$ – $^{29}\text{Si}$  CP MAS experiment was first optimized on an anorthite glass, which is  $^{29}\text{Si}$  enriched at 96.78% (see ref 34 for more details on the synthesis of this glass). These experiments were performed on a triple channel probe at 148.99 MHz for  $^{29}\text{Si}$  and 195.48 MHz for  $^{27}\text{Al}$ . Prior to CP, a double-frequency sweep (DFS)<sup>39,40</sup> was applied on the  $^{27}\text{Al}$  channel during 1000  $\mu\text{s}$  to enhance the signal of the central transition. A central transition 90° pulse with an rf



**Figure 3.** (a) Image of a sample obtained with the laser heating levitation device. (b, c) SEM images of the polished surface of a sample of A0-Si/Ca4 (0 mol % alumina). (d) SEM image of the polished surface of a sample of A2-Si/Ca4 (2 mol % alumina). The darker zones are enriched in silica, and the lighter areas contain more calcium.

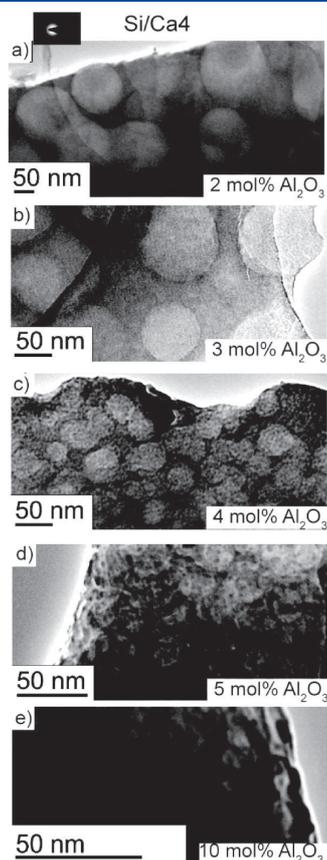
power of 5.6 kHz ( $\pi/2$  pulse of 15  $\mu\text{s}$  applied selectively on the central transition) was then applied. The Hartmann–Hahn conditions under MAS matching  $\omega_{27\text{Al}}$  (radio frequency field on  $^{27}\text{Al}$ ),  $\omega_{29\text{Si}}$  (radio frequency field on  $^{29}\text{Si}$ ), and  $\omega_{\text{r}}$  (MAS rate) were found for  $3\omega_{27\text{Al}} + \omega_{29\text{Si}} = n\omega_{\text{r}}$  (where  $n$  is an integer and the factor 3 comes from the selective manipulation of the central transition and is equal to  $I + 1/2$ ). During CP, a low-power rectangular pulse (1.8 kHz power) was applied on the  $^{27}\text{Al}$  channel and an adiabatic ramp on the  $^{29}\text{Si}$  channel (9 kHz rf power). The field strength applied to the  $^{29}\text{Si}$  spins was adjusted to satisfy the Hartmann–Hahn condition. The CP contact time was chosen at 35 ms for all the samples, and for the build-up curve, several contact times have been used between 2 and 40 ms. Delay repetition times were varied between 1 and 4 s depending upon the sample  $T_1$  relaxation to ensure optimal magnetization recovery. The MAS speed was set at 14.286 kHz ( $\tau_{\text{r}} = 70$   $\mu\text{s}$ ).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**Electron Microscopy Analysis of the AX-Si/Ca4 Series.** The first sample in the AX-Si/Ca4 series is a pure calcium silicate (A0-Si/Ca4) prepared with 21 mol % CaO and 79 mol %  $\text{SiO}_2$ . This glass undergoes a “nucleation and growth” liquid/liquid phase separation, and the corresponding bead (Figure 2a) shows light scattering and appears white. SEM images show that this bead has a microstructure (Figure 3b) with an even distribution of spherical domains (Figure 3c). Because of the nanometer size of these glassy domains, these will be called thereafter nanodomains. The chemical contrast obtained by backscattered electrons (BSE) allows us to distinguish silica-rich spherical domains embedded in a calcium silicate matrix. The EDS analysis (TEM) shows that the composition of the droplets is nearly pure amorphous  $\text{SiO}_2$ , whereas the matrix is a calcium silicate glass

containing  $\sim 32$  mol % CaO, confirming the SEM observations. The average diameter of these domains is found to be  $470 \pm 74$  nm ( $d_a \pm$  the standard deviation) (Table 1).

To obtain naked-eye transparent samples even in a phase-separated glass, the size of the nanodomains must be reduced below the visible wavelength. This can be achieved by a progressive



**Figure 4.** (a–e) TEM images of the AX-Si/Ca4 series of glasses, with Si/Ca = 4 containing 2, 3, 4, 5, and 10 mol % of added alumina, with, on top, the XRD pattern for the A2-Si/Ca4 sample showing that crystals were absent from this sample. Similar XRD patterns have been obtained for all our samples and confirm that crystallization did not take place. The lighter zones are enriched in silica, and the darker areas contain more calcium.

addition of alumina while keeping a close to constant SiO<sub>2</sub>/CaO ratio of  $\sim 4$  (Table 1).

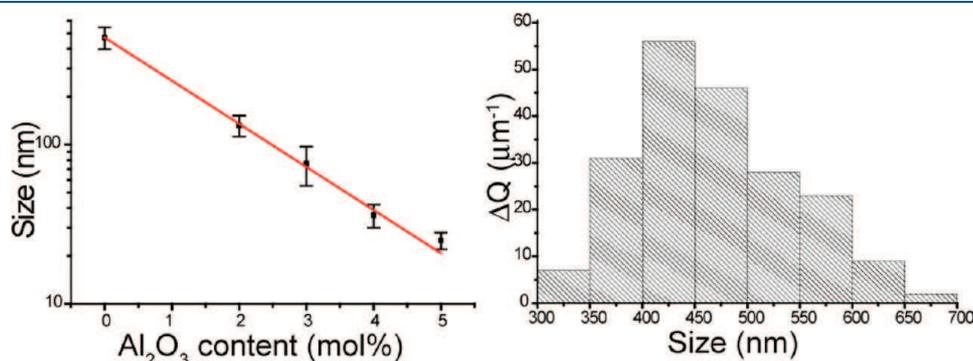
Adding 2 mol % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A2-Si/Ca4) leads to a reduction of the size of the domains with droplet diameters of  $132 \pm 20$  nm (Figures 3d and 4a) and compositions of 91–7–2 and 72–24–4 mol % for SiO<sub>2</sub>, CaO, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the SiO<sub>2</sub>-rich and SiO<sub>2</sub>-poor domains, respectively. However, this reduction in size does not bring any naked-eye detectable change (Figure 2b) since the domain sizes remain too large.

Adding 3 mol % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leads to opalescent beads (A3-Si/Ca4, Figure 2c,e). Interestingly, the chemical composition of opals has amazing similarities with our beads.<sup>19</sup> Whereas SEM images do not allow observation of phase separation, the TEM image of this sample allows evidencing nanodomain sizes of  $76 \pm 21$  nm (Figure 4b). The chemical compositions of the domains (92–6–2 and 76–20–4 mol % SiO<sub>2</sub>–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the SiO<sub>2</sub>-rich and SiO<sub>2</sub>-poor domains, respectively) are very similar with those observed in A2-Si/Ca4, and the difference between these two samples mostly resides in the smaller sizes of the domains observed in A3-Si/Ca4.

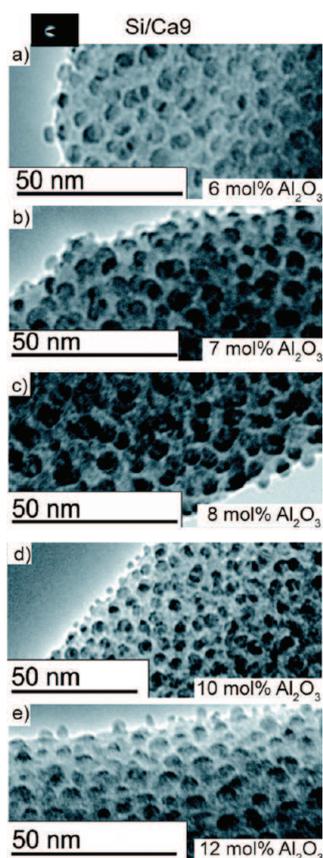
Adding 4 mol % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A4-Si/Ca4) yields a naked-eye transparent bead (Figure 2d). However, phase separation is still observed by TEM (Figure 4c) and the average size of the nanodomains is now down to  $36 \pm 6$  nm. For such small nanodomain sizes, it becomes difficult to obtain the chemical composition of each phase with TEM-EDS since the electron beam cannot properly separate the contributions of the coexisting phases. Only average compositions can be obtained.

Adding 5 mol % (A5-Si/Ca4) yields a transparent bead still featuring nanodomains (Figure 4d), the size of which is now reduced to  $d_a = 25 \pm 3$  nm (Table 1). Under 5 mol %, TEM micrographs are difficult to analyze due to the low chemical contrast and the very small size of the nanodomains. An example of a TEM micrograph of the A10-Si/Ca4 glass is presented in Figure 4e. Because of this low chemical contrast, ultrathin slices would be required to avoid domain superposition. Therefore, the morphology of the phase separation becomes difficult to identify, but this phenomenon is still observed up to A12-Si/Ca4 (see the Supporting Information, Figure S2), which is far from the commonly admitted limits presented in the theoretical phase diagrams (Figure 1).<sup>15–17</sup>

Considering the TEM images that can be statistically analyzed (from 0 to 5 mol %) (Figure 4a–d), an exponential decrease in the nanodomain size with increasing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content is observed, but its origin remains unexplained (Figure 5). The average



**Figure 5.** Left: log scale plot of the average nanodomain sizes in the AX-Si/Ca4 glasses, as a function of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mole percent; the error bars correspond to the standard deviation of the distribution of nanodomain sizes. Right: plot of the distribution of nanodomain sizes for the calcium silicate sample with Si/Ca = 4.



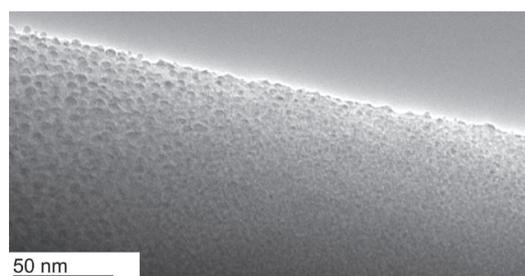
**Figure 6.** (a–e) TEM images of the AX-Si/Ca9 series of glasses, with Si/Ca = 9 and 6, 7, 8, 10, and 12 mol % of added alumina, with, on top, the XRD pattern for the A6-Si/Ca9 sample showing that crystals were absent from this sample. Similar XRD patterns have been obtained for all our samples and confirm that crystallization did not take place. The lighter zones are enriched in silica, and the darker areas contain more calcium.

nanodomain size follows the equation

$$d_a = d_0 \cdot \exp(-[Al_2O_3]/c) \quad (1)$$

with  $d_0 = 470 \pm 3$  nm and  $c = 1.60 \pm 0.03$  mol %, where  $[Al_2O_3]$  is expressed in mole percent. Thus, we can predict the average size of the nanodomains from the amount of added  $Al_2O_3$ . Moreover, the distribution of domain sizes is relatively narrow (Figure 5) with standard deviations ranging between 12 and 28% of the average size.

**Electron Microscopy Analysis of the AX-Si/Ca9 Series.** We have shown previously that glass–glass phase separation can be obtained at the nanometer scale and that adjusting the amount of  $Al_2O_3$  can control the  $SiO_2$ -rich nanodomains' size. We decided to investigate the possibility of obtaining calcium-rich aluminosilicate nanodomains in a silica-rich matrix, as reported in alkali silicates, as they can be interesting to be used as optical fibers.<sup>9,10</sup> Therefore, a higher Si/Ca ratio must be used to obtain a silica-rich matrix. Five silica-rich samples with a Si/Ca  $\sim 9$  ratio and with increasing  $Al_2O_3$  contents have been prepared (6, 7, 8, 10, and 12 mol %  $Al_2O_3$ ). In contrast with the previous series AX-Si/Ca $\sim 4$ , we started with an  $Al_2O_3$  amount of 6% (the A6-Si/Ca9 glass), which has a lower melting temperature and the composition



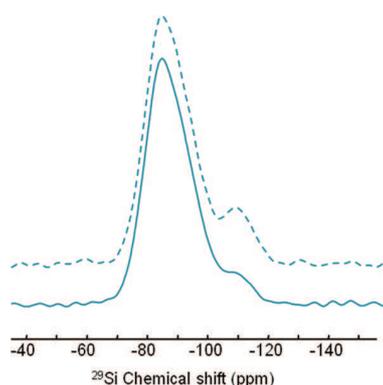
**Figure 7.** TEM image of the A12-Si/Ca9 (Si/Ca = 9 and 12 mol %  $Al_2O_3$ ) that are, with the A10-Si/Ca9, the only glass samples where the average composition remains the same all over the observed zone while “large” and “small” domains are observed together.

of which is close to the limits of the known immiscibility diagram. All samples (A6-Si/Ca9, A7-Si/Ca9, A8-Si/Ca9, A10-Si/Ca9, and A12-Si/Ca9) lead to naked-eye transparent amorphous glasses (free from any crystal as seen by XRD).

The TEM micrographs of the glasses obtained for the AX-Si/Ca9 series are presented in Figure 6. The first glass in the set—A6-Si/Ca9—is presented in Figure 6a. It can be clearly seen that the nanodomains' average size is lower compared to the glass A5-Si/Ca4, for example. Because of this small size, the composition of these nanodomains could not be accurately quantified. However, because heavy elements appear darker (as seen in the previous samples), the contrast obtained from the TEM micrographs confirms that calcium aluminosilicate nanodomains have been obtained in a silica-rich matrix. A statistical analysis of the micrograph provides an average size of  $6 \pm 1$  nm in this sample (Table 1). For the two A7-Si/Ca9 and A8-Si/Ca9 glasses (presented in Figure 6b,c), the average size was found to be identical to the one obtained in the A6-Si/Ca4 sample, that is,  $6 \pm 1$  nm (Table 1). By adding an amount of 10 mol % alumina (A10-Si/Ca9), an average size of 5 nm with a standard deviation of 0.8 nm is now obtained. Interestingly, it means that, for this series, the average size is now relatively constant. This tendency may be explained by the fact that the end of the immiscibility domain is very close. In fact, it has been seen in the case of the first series that the average size of nanodomains decays exponentially (Figure 5), meaning that the phase separation phenomenon does not end abruptly. Considering that the second series is made with a larger amount of alumina, near the end of the phase separation domain, an asymptotic behavior in the average size may be observed, explaining why the nanodomain size does not change much. As observed for the previous series, phase separation is observed well outside the theoretical limits of the immiscibility domain (Figure 1).<sup>15–17</sup>

A very interesting phenomenon was observed in samples A10-Si/Ca9 and A12-Si/Ca9 (Figure 7). In these samples, two types of behavior are observed: in one area, phase separation is observed, and in another one, the glass appears quasi-homogeneous. An analysis of the global composition of these two glasses using TEM-EDS shows that they do possess the same average composition but that some other factor (such as local temperature gradients) may be controlling phase separation. This seems to correlate well with the end of the immiscibility domain, as observed from a TEM point of view, that is, at the nanometer scale.

We showed by electron microscopy that adding small amounts of alumina to a phase-separated glass having a composition



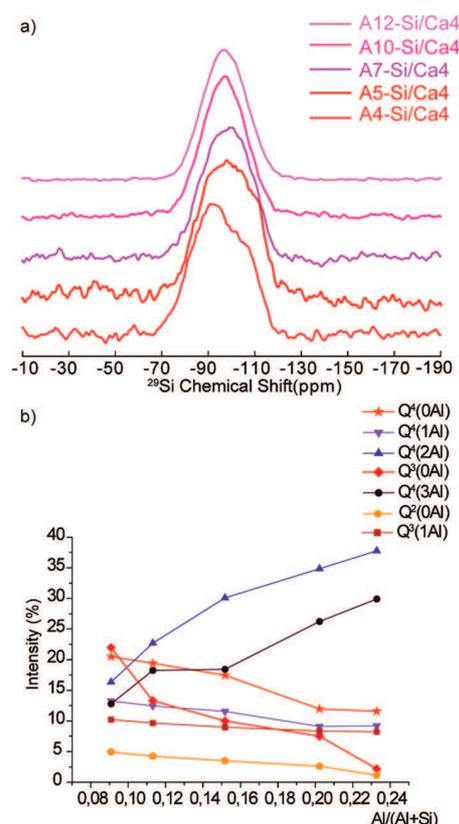
**Figure 8.**  $^{29}\text{Si}$  MAS spectra of the glass with the A0-Si/Ca4 composition (i.e., without alumina and with a ratio of Si/Ca = 4) collected with relaxation delays of 100 s (solid curve) and 900 s (dashed curve), normalized to the same peak height. The experiment was performed on a 7 T spectrometer at a MAS speed of 14 kHz.

**Table 2.**  $^{29}\text{Si}$  Chemical Shifts ( $\delta_{\text{iso}}$ ) Obtained for the Two Series of Samples AX-Si/Ca4 and AX-Si/Ca9

	relaxation delays		random network theoretical composition
	100 s proportions (%)	900 s proportions (%)	
$Q^2$	60.6	56.3	8
$Q^3$	31.3	29.6	35
$Q^4$	8.1	14.1	57

with a constant Si/Ca ratio is efficient to obtain nanostructured materials. To understand how alumina is inserted into the silicon network at the atomic scale,  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  solid-state NMR experiments have been recorded.

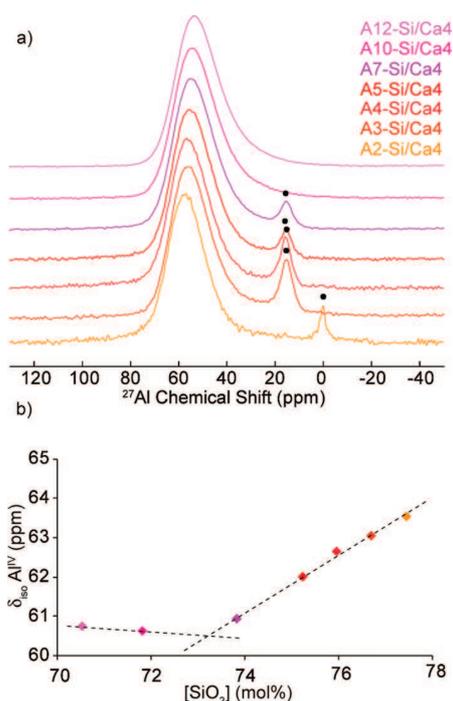
**Analysis of  $^{29}\text{Si}$  MAS Spectra for the AX-Si/Ca4 Series.** The  $^{29}\text{Si}$  MAS spectra obtained for the A0-Si/Ca4 sample and performed at two relaxation delays are presented in Figure 8. In binary silicate glasses, the  $^{29}\text{Si}$  network is defined in term of  $Q^n$  units, where  $n$  is the number of other silicon atoms bound to this unit:  $\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{O}^-)_{4-n}$ .<sup>41</sup> Three species have been identified on the  $^{29}\text{Si}$  MAS spectrum:  $Q^4$  (−109.7 ppm),  $Q^3$  (−93.39 ppm), and  $Q^2$  (−83.85 ppm). The signal corresponding to the  $Q^4$  species shows a much longer longitudinal relaxation time ( $T_1$ ) as the corresponding signal still increases for recovery delays larger than 900 s, whereas the  $Q^3$  and  $Q^2$  signals have reached their maximum intensities. This difference in longitudinal relaxation was previously observed in phase-separated glasses, which possess nearly pure amorphous silica domains, with no cations and, therefore, no paramagnetic impurities, which are responsible for longitudinal relaxation in these materials. Such a behavior is characteristic of phase separation, as seen by NMR.<sup>14,23</sup> This increase in the  $Q^4$  signal is also consistent with the TEM-EDS analysis performed for this series of samples where a nearly pure silica matrix (~99 mol %) was found. Because of the small amount of sample (i.e., one droplet) and the very long recovery delay required to obtain a quantitative signal for the  $Q^4$  species, a quantitative  $^{29}\text{Si}$  MAS spectrum would take several weeks. Therefore, we limited our analysis to the intensity ratio between  $Q^2$  and  $Q^3$  species ( $I_{Q2}/I_{Q3}$ ), which is assumed to be quantitative and around 1.9 for the two recovery delays (100 s and 900 s) (Table 2). If a



**Figure 9.** (a)  $^{29}\text{Si}$  MAS spectra obtained for the AX-Si/Ca4 series, starting from the naked-eye transparent A4-Si/Ca4, which possess the first  $^{29}\text{Si}$  MAS spectrum, which is quantitative, obtained at 7 T with a spinning speed of 14 kHz. (b) Proportions of each  $Q^n(m\text{Al})$  unit obtained from the  $^{29}\text{Si}$  spectrum.

random network is considered (i.e., a random distribution of the nonbridging oxygens, NBOs), the ratio  $I_{Q2}/I_{Q3}$  will be around 0.2. Therefore, more  $Q^2$  species are found in this glass than expected, and a reaction like  $2Q^3 \rightarrow Q^4 + Q^2$  has to be considered.<sup>42,43</sup> This would effectively explain what is happening in phase separation, where  $Q^4$  units are found in the silica-rich domains, whereas the  $Q^2$ ,  $Q^3$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  ions are found in the other phase, eventually forming channels of  $\text{Ca}^{2+}$  cations, as proposed by Greaves.<sup>44</sup>

In Figure 9, the quantitative  $^{29}\text{Si}$  MAS spectra obtained in this series (A4-Si/Ca4, A5-Si/Ca4, A7-Si/Ca4, A10-Si/Ca4, A12-Si/Ca4) are presented. It is clear that the addition of alumina leads to important modifications in the  $Q^n$  network. As alumina is added to the silica network, it has to be described in term of  $Q^n(m\text{Al})$  units.<sup>33,45</sup> Because of the presence of aluminum atoms in the glass formers network, its description becomes more complicated because a mix between  $Q^n(0\text{Al})$  species (the former  $Q^n$ ) and  $Q^n(m\text{Al})$  species is observed:  $Q^n(m\text{Al}) = \text{Si}(\text{OAl})_m(\text{OSi})_{n-m}(\text{O}^-)_{4-n}$ . Fortunately, the  $^{29}\text{Si}$  MAS spectrum can be interpreted with the help of the  $^{27}\text{Al}$ – $^{29}\text{Si}$  cross-polarization (CP)<sup>46,47</sup> experiment, which selectively provides the spectrum of the  $^{29}\text{Si}$  atoms close to one or more  $^{27}\text{Al}$  atoms. Therefore, we usually expect the CP-MAS spectra to show only the  $Q^n(m\text{Al})$  units with  $m > 0$  (Figure S3a, Supporting Information). Although this experiment is not quantitative,<sup>47</sup> it allows one to easily identify  $Q^n(m\text{Al})$  species based on their chemical shifts, as obtained in previous studies on calcium aluminosilicates.<sup>33,34</sup>



**Figure 10.** (a)  $^{27}\text{Al}$  MAS spectra obtained at 17.6 T with a MAS speed of 30 kHz. (b) Dependence of the isotropic chemical shifts for  $\text{Al}^{\text{IV}}$  as a function of  $\text{SiO}_2$  content for glasses with the composition AX-Si/Ca4. The dark circles show the signal stemming from the mortar's alumina except for A2-Si/Ca4, which possesses an alumina impurity that does not come from the sample as no crystalline phase has been observed for this sample on the XRD pattern (see Figure S5, Supporting Information).

To simplify the simulations of the different spectra, for each  $Q^n(m\text{Al})$  line,  $\delta_{\text{iso}}$  and the full width at half-maximum (fwhm) have been fixed to the values found in the literature.<sup>33,34</sup> One fwhm has been used for all the  $Q^n(m\text{Al})$  lines at  $12.5 \pm 0.1$  ppm. The  $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$  CP MAS spectra have first been fitted, and four  $Q^n(m\text{Al})$  species have been identified. The peaks at  $-105.7$  and  $-99.1$  ppm ( $\pm 0.1$  ppm) are attributed to the  $Q^4(1\text{Al})$  and  $Q^4(2\text{Al})$  species.<sup>34</sup> The  $Q^4(1\text{Al})$  species are expected because the  $\text{Al}^{\text{IV}}$  is inserted into the silicon network and forms preferentially Si-O-Al bonds over Al-O-Al bonds, which are less favored energetically.<sup>48,49</sup>  $Q^4(2\text{Al})$  species are also expected,<sup>33</sup> as such atomic structures may stabilize the  $\text{Ca}^{2+}$  cations as each  $\text{AlO}_4$  carries one negative charge (Figure 11c). Therefore, adding alumina leads to the disappearance of nonbridging oxygens (NBOs) because of the charge compensation mechanism, and Si-O-Al bonds are formed. In addition, two species can correspond to the peak centered at  $-91.5$  ppm. The first is  $Q^4(3\text{Al})$ ,<sup>34</sup> although this would imply Al clustering to some extent, and the second is  $Q^3(0\text{Al})$ -1Al, corresponding to a  $Q^3(0\text{Al})$  unit, which is close to an aluminum atom but not directly bound (i.e., not through a Si-O-Al bond, but through space, with a Si-Al distance that is expected to be similar or longer than in Si-O-Al bonds). CP experiments rely on the through-space dipolar interaction; therefore, if a  $Q^3(0\text{Al})$  is close enough to an aluminum atom, such a signal can be observed, in principle. These two species can be distinguished by performing a CP build-up curve where the contact time is varied and provides an estimate of the dipolar interaction between the  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$

**Table 3.** Quantitative Amount of Each  $^{29}\text{Si}$  Species Depending upon the Molar Concentration Obtained for the AX-Si/Ca4 Series<sup>a</sup>

$Q^n(m\text{Al})$ species	intensity (%)				
	A4-Si/ Ca4	A5-Si/ Ca4	A7-Si/ Ca4	A10-Si/ Ca4	A12-Si/ Ca4
$Q^4(0\text{Al})$	20.5	19.4	17.5	12.0	11.6
$Q^4(1\text{Al})$	13.3	12.5	11.6	9.1	9.2
$Q^4(2\text{Al})$	16.4	22.7	30.1	34.8	37.8
$Q^3(0\text{Al})$	22.0	13.3	10.0	7.5	2.2
$Q^4(3\text{Al})$	12.8	18.2	18.4	26.2	29.9
$Q^2(0\text{Al})$	4.9	4.2	3.5	2.6	1.1
$Q^3(1\text{Al})$	10.2	9.7	9.0	8.4	8.2

<sup>a</sup> Isotropic chemical shifts were fixed at  $-109.8$  ppm for  $Q^4(0\text{Al})$ ,  $-105.7$  ppm for  $Q^4(1\text{Al})$ ,  $-99.1$  ppm for  $Q^4(2\text{Al})$ ,  $-93.4$  ppm for  $Q^3(0\text{Al})$ ,  $-91.5$  ppm for  $Q^4(3\text{Al})$ ,  $-83.9$  ppm for  $Q^2(0\text{Al})$ , and  $-82.9$  ppm for  $Q^3(1\text{Al})$ .<sup>33,34</sup> The full width at half-maximum was set to 12.5 ppm.<sup>34</sup>

atoms: the faster the signal intensity will increase, the closer the  $^{29}\text{Si}$  will be from the  $^{27}\text{Al}$ , or the larger the number of neighboring  $^{27}\text{Al}$  atoms. In other words, if  $Q^4(3\text{Al})$  species are present, their CP signal will increase at least as fast as the signal from the  $Q^4(2\text{Al})$  units. In Figure S4 (Supporting Information), the  $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$  CP build-up curve obtained for the A8-Si/Ca9 sample is presented and shows that the signal at  $-91.5$  ppm increases with increasing contact times as fast as the signal from the  $Q^4(2\text{Al})$  units, confirming that  $Q^4(3\text{Al})$  species are involved. This implies that the aluminum atoms tend to form clusters instead of being dispersed in the network of glass formers.

The last peak at  $-82.9$  ppm can be attributed either to  $Q^3(1\text{Al})$  or to  $Q^4(4\text{Al})$  units, which have similar chemical shifts.<sup>33,34</sup> The build-up curve of this signal (Figures S3b and S3c, Supporting Information) is similar to the curve observed for the  $Q^4(1\text{Al})$  species and can be attributed to  $Q^3(1\text{Al})$  species. Because of the very low concentration of alumina used and the large amounts of NBO found in the initial sample (A0-Si/Ca4), it is not surprising to observe the  $Q^3(1\text{Al})$  species instead of  $Q^4(4\text{Al})$ . Such atomic structures with two negative charges (from the NBO and the  $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) would compensate the charge of one calcium cation.

The data extracted from the  $^{29}\text{Si}$  MAS spectra are presented in Table 3, and the proportions of each  $Q^n(m\text{Al})$  species have been plotted in Figure 9b as a function of the aluminum proportion,  $n_{\text{Al}}/(n_{\text{Al}} + n_{\text{Si}})$ . On the one hand, the amounts of  $Q^2(0\text{Al})$ ,  $Q^3(0\text{Al})$ , and  $Q^4(0\text{Al})$  decrease as alumina is added because the NBOs in  $\text{Si}-\text{O}^-\cdots\text{Ca}^{2+}$  are replaced by  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}^{\text{IV}}-\cdots\text{Ca}^{2+}$ . On the other hand, the proportions of  $Q^4(2\text{Al})$  and  $Q^4(3\text{Al})$  increase as the amount of  $Q^4(1\text{Al})$  slightly decreases. It seems that, in phase-separated glasses, aluminum atoms may form "clusters" with significant amounts of  $Q^4(2\text{Al})$  and  $Q^4(3\text{Al})$  units. The proportion of  $Q^3(1\text{Al})$  decreases upon addition of alumina due to the charge compensation mechanism, and fewer  $\text{Ca}^{2+}$  remain available to form NBOs.

**Analysis of  $^{27}\text{Al}$  MAS Spectra for the AX-Si/Ca4 Series.** An example of a triple-quantum MAS (3QMAS)<sup>50,51</sup> spectrum obtained for the sample A4-Si/Ca4 is presented in Figure S4 (Supporting Information). This two-dimensional experiment

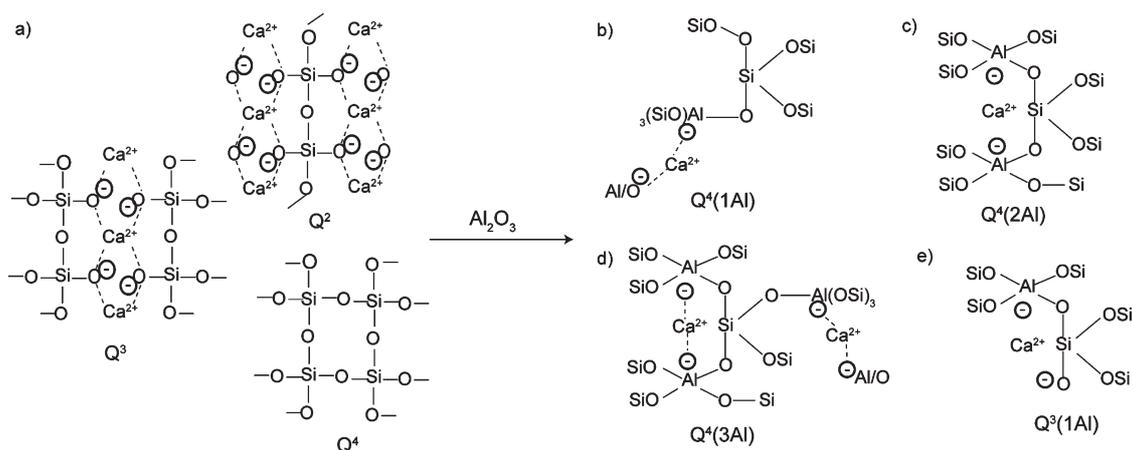


Figure 11. Illustration showing the effect on the atomic structure found in the glass following the addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

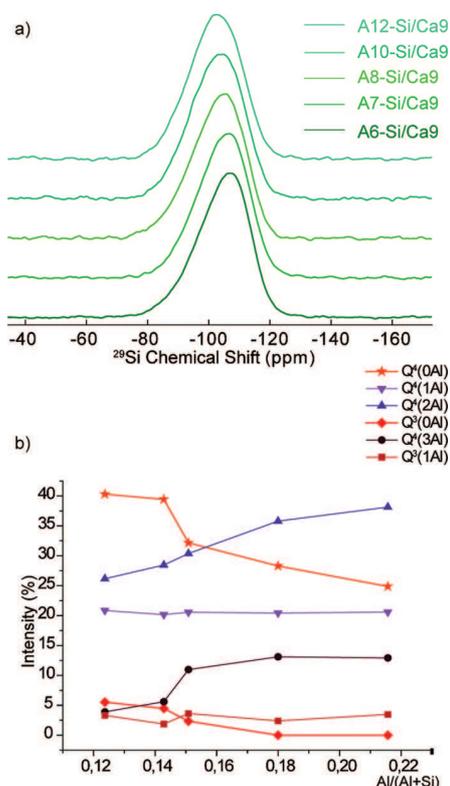


Figure 12. (a)  $^{29}\text{Si}$  MAS spectra obtained for the AX-Si/Ca9 series at 7 T with a MAS speed of 14 kHz. (b) Proportions of  $\text{Q}^n(m\text{Al})$  in each glass as a function of the aluminum proportion.

allows one to enhance the resolution of the NMR spectra of quadrupolar spins by correlating the MAS spectrum with the isotropic spectrum, which is free of second-order quadrupolar broadening.<sup>51</sup> All the  $^{27}\text{Al}$  NMR parameters can now be extracted easily by simulating the experimental spectrum using the dmfit software.<sup>52</sup> The isotropic chemical shift ( $\delta_{\text{iso}}$ ), the distribution of chemical shift ( $d_{\text{CS}}$ ), and the quadrupolar coupling constant ( $C_{\text{Q}}$ ) extracted for the 3QMAS spectra are reported in Table 5.

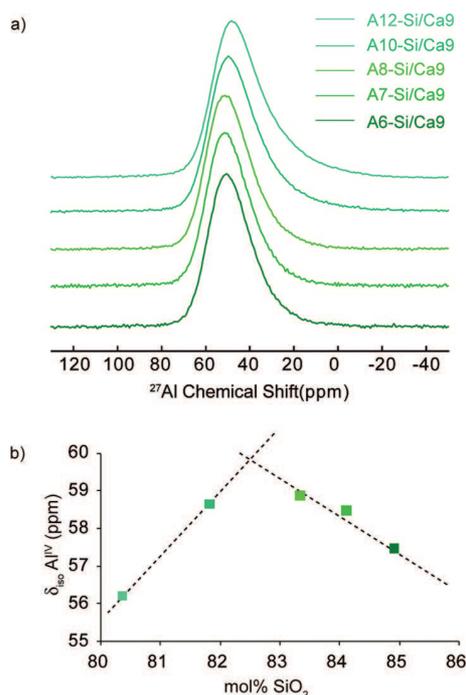
All the  $^{27}\text{Al}$  MAS spectra obtained for the different samples with the AX-Si/Ca4 composition are presented in Figure 10a. By increasing the aluminum content, the chemical shift varies

Table 4. Proportions of Each  $^{29}\text{Si}$  Species Depending upon the Molar Concentration Obtained for the AX-Si/Ca9 Series<sup>a</sup>

	intensity (%)				
	A6-Si/Ca9	A7-Si/Ca9	A8-Si/Ca9	A10-Si/Ca9	A12-Si/Ca9
$\text{Q}^4(0\text{Al})$	40.3	39.4	32.2	28.3	24.9
$\text{Q}^4(1\text{Al})$	20.9	20.2	20.6	20.4	20.6
$\text{Q}^4(2\text{Al})$	26.2	28.4	30.4	35.8	38.2
$\text{Q}^3(0\text{Al})$	5.5	4.5	2.3	0.0	0.0
$\text{Q}^4(3\text{Al})$	3.9	5.6	11.0	13.1	12.9
$\text{Q}^3(1\text{Al})$	3.3	1.9	3.6	2.4	3.5

<sup>a</sup> Isotropic chemical shifts were fixed at  $-109.8$  ppm for  $\text{Q}^4(0\text{Al})$ ,  $-105.7$  ppm for  $\text{Q}^4(1\text{Al})$ ,  $-99.1$  ppm for  $\text{Q}^4(2\text{Al})$ ,  $-93.4$  ppm for  $\text{Q}^3(0\text{Al})$ ,  $-91.5$  ppm for  $\text{Q}^4(3\text{Al})$ ,  $-83.9$  ppm for  $\text{Q}^2(0\text{Al})$ , and  $-82.9$  ppm for  $\text{Q}^3(1\text{Al})$ .<sup>33,34</sup> The full width at half-maximum was set at 12.5 ppm.<sup>34</sup>

between 63.6 and 61.3 ppm (Table 5). This range of  $\delta_{\text{iso}}$  is characteristic of 4-fold coordinated alumina ( $\text{Al}^{\text{IV}}$  species).<sup>53–55</sup> The evolution of the  $^{27}\text{Al}$  chemical shift as a function of  $\text{SiO}_2$  content is an efficient probe of the local environment of aluminum atoms. Neuvill et al. have shown that, if the  $\delta_{\text{iso}}$  values of  $\text{Al}^{\text{IV}}$  decrease linearly with the silica proportion, this indicates that the aluminum is preferentially in regions with large concentrations of silicon atoms. In a similar manner, the isotropic chemical shift of the  $\text{Al}^{\text{IV}}$  species has been plotted as a function of the  $\text{SiO}_2$  content (mol %) and is shown in Figure 10b. The isotropic chemical shift of  $\text{Al}^{\text{IV}}$  increases when the  $\text{SiO}_2$  content increases from 73.2 to 77.4 mol %. It is, to our knowledge, the first time that the opposite behavior is observed. However, this behavior is expected as the system is phase-separated initially, with aluminum atoms in the calcium-rich phase, and as aluminum is added, repolymerization of the network is observed and more silicon is incorporated in the matrix as the size of the silica-rich domains decreases.<sup>31,32</sup> Variations in the quadrupolar coupling constant ( $C_{\text{Q}}$ ) are due to an increase of the distortion of the local environment around the  $^{27}\text{Al}$  nucleus.<sup>56,57</sup> In this series, the  $C_{\text{Q}}$  varies from 6.8 to 8.0 MHz, meaning that, by adding alumina, the aluminum atoms' surroundings are more distorted. In comparison with previous  $^{27}\text{Al}$  NMR experiments performed in calcium aluminosilicate glasses,<sup>30–32</sup> these quadrupolar coupling constants have very similar values.



**Figure 13.** (a)  $^{27}\text{Al}$  MAS spectra obtained at 17.6 T with a MAS speed of 30 kHz. (b) Dependence of the isotropic chemical shifts for  $\text{Al}^{\text{IV}}$  as a function of  $\text{SiO}_2$  content for glasses with the compositions AX-Si/Ca9.

**Analysis of  $^{29}\text{Si}$  MAS Spectra for the AX-Si/Ca9 Series.** In this series, the matrix is made of nearly pure silica glass and the nanodomains are made of a calcium aluminosilicate glass, as previously seen on TEM micrographs. Therefore, a different evolution of the NMR parameters upon alumina addition is expected. The  $^{29}\text{Si}$  MAS spectra are presented in Figure 12. The experimental spectra were also fitted based on the various  $^{27}\text{Al}$ – $^{29}\text{Si}$  CP MAS spectra. As observed for the other series, it seems that aluminum atoms (in the nanodomains) tend to form a “cluster” where aluminum is more abundant and silicon atoms are in  $\text{Q}^4(2\text{Al})$  and  $\text{Q}^4(3\text{Al})$  units (Figure S3, Supporting Information). The graph presenting the proportions of  $\text{Q}^n(m\text{Al})$  species as a function of the aluminum content is shown in Figure 12b, and the various intensities extracted from the  $^{29}\text{Si}$  MAS spectra are provided in Table 4. Compared to previous series and as expected, a larger amount of  $\text{Q}^4$  species is observed. This is due to the smaller amount of  $\text{Ca}^{2+}$  cations responsible for the presence of NBOs in the sample and shows the contribution of the silica-rich matrix to the NMR signal. Quantitative spectra can be easily obtained because the relaxation times are shorter and the recovery delays of about 300 s are sufficient in these samples. This may be due to the composition of the matrix, which is expected to vary if the “nucleation and growth” phase separation mechanism is observed and, therefore, may not be “pure” silica glass and may contain some paramagnetic impurities. Upon addition of alumina (Figure 12b), the contributions of the  $\text{Q}^4(2\text{Al})$  and  $\text{Q}^4(3\text{Al})$  units increase, confirming the presence of aluminum-rich clusters in this series of glasses. Interestingly, the  $\text{Q}^3(1\text{Al})$  signal is still present, but in lower concentrations, which may be explained by the fact that a lower concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  leads to a lower concentration of NBOs and fewer  $\text{Q}^3(1\text{Al})$  from the start.

**Analysis of  $^{27}\text{Al}$  MAS Spectra for the AX-Si/Ca9 Series.** All the corresponding  $^{27}\text{Al}$  MAS spectra are presented in Figure 13a.

**Table 5.**  $^{27}\text{Al}$  NMR Parameters Extracted from the Triple Quantum MAS Spectra Obtained for the Two Series of Samples AX-Si/Ca4 and AX-Si/Ca9<sup>a</sup>

sample name	Al species	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$C_Q$ (MHz)	$d_{\text{CS}}$	proportions (%)
A2-Si/Ca4	$\text{Al}^{\text{IV}}$	63.6	6.8	13.6	
A3-Si/Ca4	$\text{Al}^{\text{IV}}$	63.1	7.6	12.1	
A4-Si/Ca4	$\text{Al}^{\text{IV}}$	62.7	7.2	13.7	
A5-Si/Ca4	$\text{Al}^{\text{IV}}$	62.0	7.3	13.5	
A7-Si/Ca4	$\text{Al}^{\text{IV}}$	61.0	7.5	12.7	
A10-Si/Ca4	$\text{Al}^{\text{IV}}$	60.6	7.8	13.5	
A12-Si/Ca4	$\text{Al}^{\text{IV}}$	60.8	8.8	13.2	
A6-Si/Ca9	$\text{Al}^{\text{IV}}$	57.5	7.8	15.8	
A7-Si/Ca9	$\text{Al}^{\text{IV}}$	58.5	7.7	15.4	
A8-Si/Ca9	$\text{Al}^{\text{IV}}$	58.9	8.0	15.8	
A10-Si/Ca9	$\text{Al}^{\text{IV}}$	58.7	8.7	15.7	98.3
	$\text{Al}^{\text{V}}$	25.1	7.4	12.6	1.7
A12-Si/Ca9	$\text{Al}^{\text{IV}}$	57.3	8.8	16.4	95.3
	$\text{Al}^{\text{V}}$	24.1	8.3	12.2	4.7

<sup>a</sup>  $\delta_{\text{iso}}$  is the isotropic chemical shift,  $d_{\text{CS}}$  is the width of the Gaussian chemical shift distribution, and  $C_Q$  is the quadrupolar coupling constant.

For samples A6-Si/Ca9, A7-Si/Ca9, and A8-Si/Ca9, only  $\text{Al}^{\text{IV}}$  species are observed (Table 5). The isotropic chemical shift of  $\text{Al}^{\text{IV}}$  in these three glasses (Figure 13b) increases upon alumina addition (with decreasing amounts of  $\text{SiO}_2$ ), meaning that the tetrahedral alumina is initially bound to Si atoms in  $\text{Q}^4$  species. As the amount of aluminum increases, there seems to be an increase in the chemical shift, which may indicate an increase in Al and  $\text{Ca}^{2+}$  atom concentrations around the observed Al atoms. As the nanodomain sizes are about a few nanometers, we must also take into account the size of  $\text{Q}^n(m\text{Al})$  units, which is close to 1 nm. Therefore, the contribution from the atoms near the nanodomain/matrix interface is not negligible. As aluminum atoms are added, eventually, the matrix aluminum concentration might well increase until no phase separation is seen.

Moreover, the last two glasses, that is, A10-Si/Ca9 and A12-Si/Ca9, are localized on the join  $R = [\text{CaO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] = 1$  for the first and on  $R = 0.8$  for the later, and for them, most of the NBOs have disappeared.<sup>30,32</sup> In these samples, a small amount of 5-fold coordinated aluminum ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ) has been found (Table 5). The presence of  $\text{Al}^{\text{V}}$  species is expected in this region of the ternary diagram.<sup>32,58–60</sup> Unfortunately, the observed decrease in chemical shift may not be significant as only two points are involved and there may be some effect due to the presence of  $\text{Al}^{\text{V}}$  units. Moreover, it is interesting to notice that these two glasses are the only ones to show some heterogeneity in the phase separation behavior, with “large” and “small” domains observed in the same sample (Figure 7). One may have to consider small  $\text{Ca}^{2+}$  concentration fluctuations linked to large changes in viscosity resulting in these heterogeneities.<sup>29</sup>

#### 4. CONCLUSION

In conclusion, we managed to prepare nanostructured glasses with controlled, close to monodisperse, nanodomain sizes by adding small amounts of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in naturally phase-separated calcium silicates. Two types of materials have been obtained:

- (1) Glass–glass phase-separated materials with a calcium aluminosilicate matrix containing nanodomains of amorphous silica, for the Si/Ca = 4 series (AX-Si/Ca4).

- (2) Glass–glass phase-separated materials with a silica-rich matrix containing nanodomains of calcium aluminosilicate for the Si/Ca = 9 series (AX-Si/Ca9).

For the Si/Ca = 4 (AX-Si/Ca4) compositions, the average diameter of the nanodomains decreases exponentially with the aluminum content and thereby provides a convenient way to control the silica nanodomain sizes in the calcium aluminosilicate matrix.

Moreover, we show that the definition of the limits of the immiscibility domains is strongly dependent upon the probe used to study phase separation. In this work, we were able to evidence glass–glass phase separation down to a few nanometers using TEM. This considerably extends the range of immiscibility as compared to previous theoretical studies<sup>15–17</sup> where the limits of the immiscibility zone seem to correspond to the change in light-scattering behavior, that is, when domain sizes are close to the size of the visible light wavelength (Figure 1).

At the atomic scale, addition of alumina leads to a repolymerization of the glass formers network as NBOs ( $\text{Si}-\text{O}^{\ominus}\cdots\text{Ca}^{2+}$ ) disappear as the  $\text{Ca}^{2+}$  cations compensate the negative charge on  $\text{Al}^{\text{IV}}$  units ( $\text{Si}-\text{O}-(\text{Al}^{\text{IV}})^{\ominus}\cdots\text{Ca}^{2+}$ ) and Al–O–Si bonds are created. Aluminum atoms are not uniformly distributed in the network, and  $\text{Q}^4(1\text{Al})$  have lower concentrations than  $\text{Q}^4(2\text{Al})$  and  $\text{Q}^4(3\text{Al})$  species. Interestingly,  $\text{Q}^3(1\text{Al})$  species are also formed as opposed to what was expected before.<sup>27,33</sup>

The use of “nucleation and growth” phase separation with controlled nanodomain sizes in ternary diagrams may open new routes for the preparation of nanostructured glasses that potentially offer perspectives for new materials for a wide range of possible applications.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

**S Supporting Information.** TEM micrographs of  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$  and  $\text{Al}_2\text{Si/Ca}_4$  glass, <sup>27</sup>Al–<sup>29</sup>Si CP MAS spectrum of  $\text{Al}_2\text{Si/Ca}_9$ , <sup>27</sup>Al triple-quantum MAS spectrum of  $\text{Al}_4\text{Si/Ca}_4$ , and diffractograms of samples. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [deschamps@cnrs-orleans.fr](mailto:deschamps@cnrs-orleans.fr).

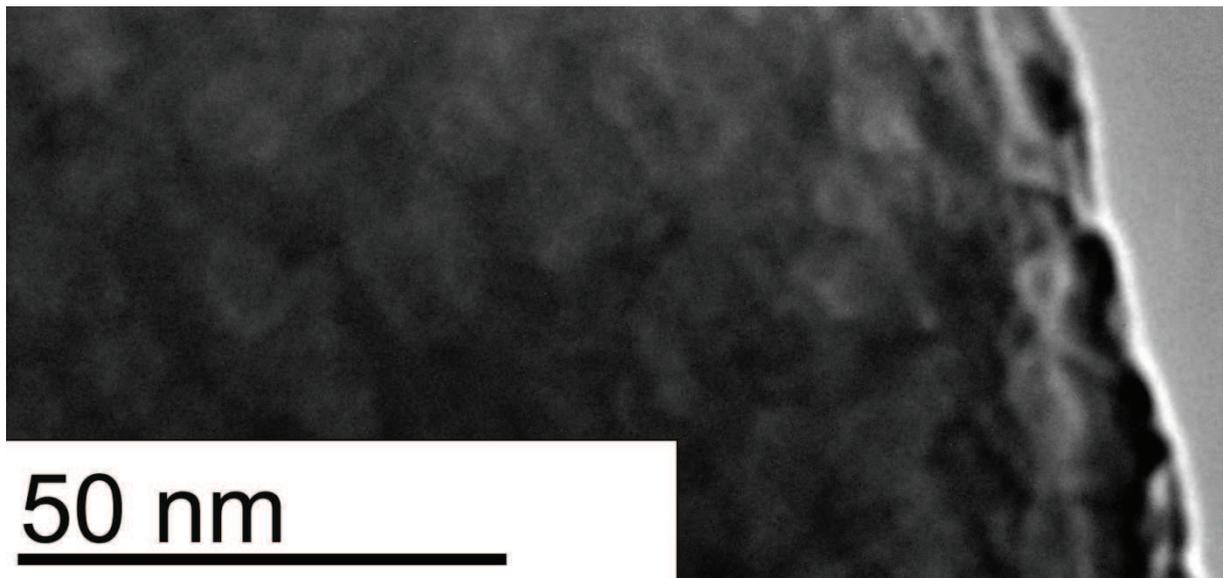
## ■ REFERENCES

- Greig, J. W. *Am. J. Sci.* **1927**, *13*, 1–44.
- James, P. F. *J. Mater. Sci.* **1975**, *10*, 1802–1825.
- Vogel, W. *J. Non-Cryst. Solids* **1977**, *25*, 170–214.
- Kreidl, N. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *129*, 1–11.
- Hudon, P.; Baker, D. R. *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *303*, 299–345.
- Tomozawa, M.; McGahay, V.; Hyde, J. M. *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *123*, 197–207.
- Du, W. F.; Kuraoka, K.; Akai, T.; Yazawa, T. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 4865–4871.
- Minamiyama, S.; Daiko, Y.; Mineshige, A.; Kobune, M.; Yazawa, T. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2010**, *118*, 1131–1134.
- Blanc, W.; Dussardier, B.; Monnom, G.; Peretti, R.; Jurdy, A. M.; Jacquier, B.; Foret, M.; Roberts, A. *Appl. Opt.* **2009**, *48*, G119–G124.
- Blanc, W.; Dussardier, B.; Paul, M. C. *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol., Part A* **2009**, *50*, 79–81.
- Maxim, L. D.; Mast, R. W.; Utell, M. J.; Yu, C. P.; Boymel, P. M.; Zaitos, B. K.; Cason, J. E. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **1999**, *30*, 54–74.
- Zaitos, B. K.; Boymel, P. M. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1999**, *78*, 57–62.
- Wheaton, B. R.; Clare, A. G. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 4767–4778.
- Sen, S.; Stebbins, J. F. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 822–830.
- Berman, R. G.; Brown, T. H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1984**, *48*, 661–678.
- Zaitsev, A. I.; Litvina, A. D.; Mogutnov, B. M.; Tsaplin, A. A. *High Temp. Mater. Sci.* **1995**, *34*, 223–231.
- Eriksson, G.; Pelton, A. D. *Metall. Mater. Trans. B* **1993**, *24*, 807–816.
- Hageman, V. B. M.; Vandenberg, G. J. K.; Janssen, H. J.; Oonk, H. A. J. *Phys. Chem. Glasses* **1986**, *27*, 100–106.
- Hayashi, T.; Saito, H. *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 1971–1977.
- Huang, C.; Behrman, E. C. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *128*, 310–321.
- Kim, S. S.; Sanders, T. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 1901–1907.
- Rankin, G. A. *Am. J. Sci.* **1915**, *39*, 1–79.
- Stebbins, J. F.; Kim, N.; Andrejcek, M. J.; Boymel, P. M.; Zaitos, B. K. *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 68–74.
- Mortuza, M. G.; Dupree, R.; Holland, D. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *281*, 108–116.
- Du, L. S.; Stebbins, J. F. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *315*, 239–255.
- Martineau, C.; Michaelis, V. K.; Schuller, S.; Kroeker, S. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4896–4903.
- Mysen, B. O.; Virgo, D.; Kushiro, I. *Am. Mineral.* **1981**, *66*, 678–701.
- Jung, I. H.; Deckerov, S. A.; Pelton, A. D. *J. Phase Equilib. Diffus.* **2004**, *25*, 329–345.
- Stebbins, J. F.; Xu, Z. *Nature* **1997**, *390*, 60–62.
- Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68*, 5071–5079.
- Neuville, D. R.; Cormier, L.; Montouillout, V.; Massiot, D. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 180–184.
- Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D. *Chem. Geol.* **2006**, *229*, 173–185.
- Engelhardt, G.; Nofz, M.; Forkel, K.; Wihmann, F. G.; Magi, M.; Samoson, A.; Lippmaa, E. *Phys. Chem. Glasses* **1985**, *26*, 157–165.
- Hiet, J.; Deschamps, M.; Pellerin, N.; Fayon, F.; Massiot, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6935–6940.
- Moesgaard, M.; Keding, R.; Skibsted, J.; Yue, Y. Z. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4471–4483.
- Nordine, P. C.; Atkins, R. M. *Rev. Sci. Instrum.* **1982**, *53*, 1456–1464.
- Millot, F.; Rifflet, J. C.; Wille, G.; Sarou-Kanian, V.; Glorieux, B. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 187–192.
- Millot, F.; Sarou-Kanian, V.; Rifflet, J. C.; Vinet, B. *Mater. Sci. Eng., A* **2008**, *495*, 8–13.
- Kentgens, A. P. M.; Verhagen, R. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 435–443.
- Iuga, D.; Schafer, H.; Verhagen, R.; Kentgens, A. P. M. *J. Magn. Reson.* **2000**, *147*, 192–209.
- Magi, M.; Lippmaa, E.; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A. R. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1518–1522.
- Virgo, D.; Mysen, B. O.; Kushiro, I. *Science* **1980**, *208*, 1371–1373.
- Mysen, B. O.; Virgo, D.; Seifert, F. A. *Rev. Geophys.* **1982**, *20*, 353–383.
- Greaves, G. N. *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, *71*, 203–217.
- Lippmaa, E.; Magi, M.; Samoson, A.; Tarmak, M.; Engelhardt, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4992–4996.
- Pines, A.; Gibby, M. G.; Waugh, J. S. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 569–590.
- DePaul, S. M.; Ernst, M.; Shore, J. S.; Stebbins, J. F.; Pines, A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3240–3249.
- Merzbacher, C. I.; Sherriff, B. L.; Hartman, J. S.; White, W. B. *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *124*, 194–206.

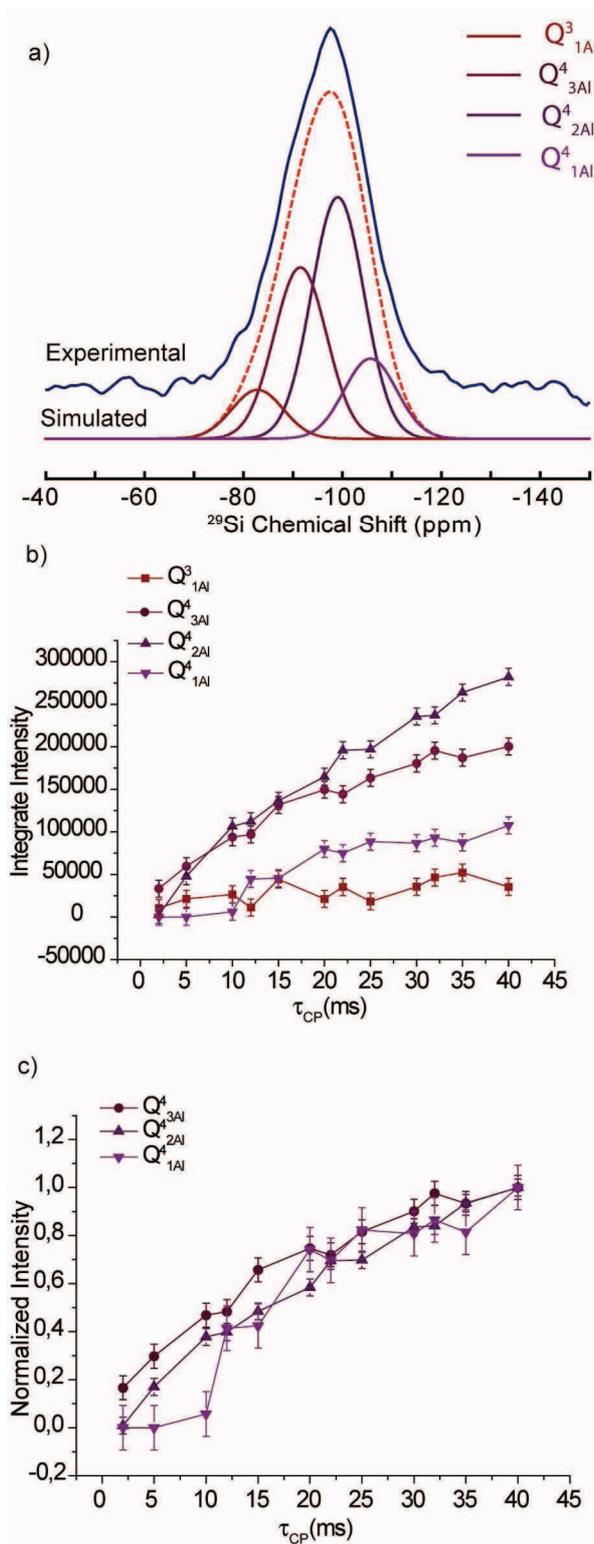
- (49) Dejong, B.; Brown, G. E. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1980**, *44*, 491–511.
- (50) Massiot, D. *J. Magn. Reson., Ser. A* **1996**, *122*, 240–244.
- (51) Massiot, D.; Touzo, B.; Trumeau, D.; Coutures, J. P.; Virlet, J.; Florian, P.; Grandinetti, P. J. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1996**, *6*, 73–83.
- (52) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calve, S.; Alonso, B.; Durand, J. O.; Bujoli, B.; Gan, Z. H.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70–76.
- (53) Lippmaa, E.; Samoson, A.; Magi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1730–1735.
- (54) Muller, D.; Gessner, W.; Behrens, H. J.; Scheler, G. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79*, 59–62.
- (55) Smith, M. E. *Appl. Magn. Reson.* **1993**, *4*, 1–64.
- (56) Kentgens, A. P. M. *Geoderma* **1997**, *80*, 271–306.
- (57) Koller, H.; Engelhardt, G.; Kentgens, A. P. M.; Sauer, J. J. *Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1544–1551.
- (58) Risbud, S. H.; Kirkpatrick, R. J.; Tagliavore, A. P.; Montez, B. *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, *70*, C10–C12.
- (59) Sato, R. K.; McMillan, P. F.; Dennison, P.; Dupree, R. J. *Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4483–4489.
- (60) Poe, B. T.; McMillan, P. F.; Angell, C. A.; Sato, R. K. *Chem. Geol.* **1992**, *96*, 333–349.



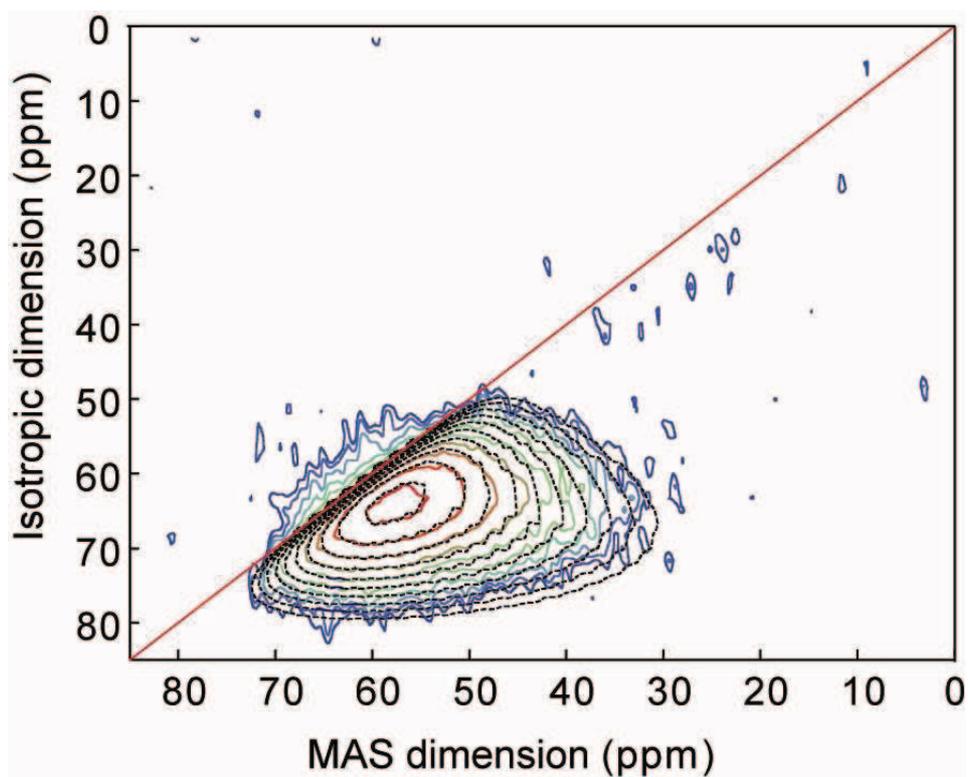
**Figure S1:** TEM micrograph of a calcium aluminosilicate glass with gehlenite composition ( $\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$ ).



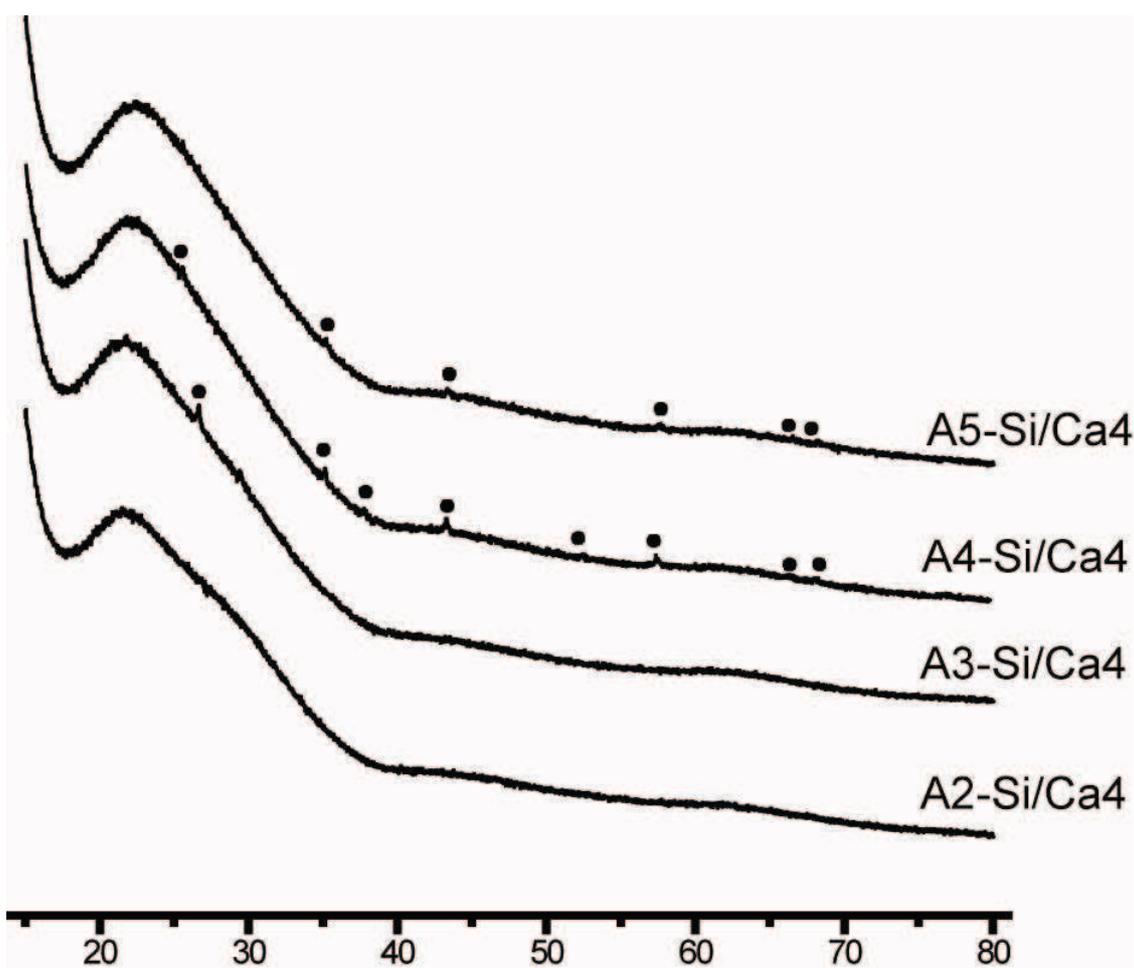
**Figure S2:** TEM micrograph of the A12-Si/Ca4 glass. The lighter zones are enriched in silica and the darker areas contain more calcium.



**Figure S3:** a) The  $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$  CP MAS spectrum of A8-Si/Ca9 obtained with a contact time of 35 ms at 14.286 kHz MAS. Build up curves of the  $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$  CP peaks have been plotted with b) the integrate intensity and c) the normalized intensity as a function of the CP contact time ( $\tau_{\text{CP}}$ ) chosen varying between 2 and 40 ms. The lines are only guide for the eyes.



**Figure S4:**  $^{27}\text{Al}$  triple-quantum MAS spectrum obtained for the glass with composition A4-Si/Ca4 at 17.6 T with a spinning speed of 30 kHz. The dotted lines represent the simulated spectrum. No  $\text{Al}^{\text{V}}$  and  $\text{Al}^{\text{VI}}$  are observed.



**Figure S5:** The five diffractograms obtained for the samples, which possess corundum crystals ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) with A0-Si/Ca4, A2-Si/Ca4, A3-Si/Ca4, A4-Si/Ca4 and A5-Si/Ca4

# Effects of the orientation of the $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$ dipolar vector on the dipolar mediated heteronuclear solid state NMR correlation spectrum of crystalline sodium silicates

Laura Martel, Sylvian Cadars, Emmanuel Véron, Dominique Massiot and Michaël Deschamps

## Abstract

Dipolar-Heteronuclear Multiple Quantum Correlation (D-HMQC) experiment based on SR4<sub>1</sub> recoupling was shown as a very efficient probe of spatial proximities in ordered or disordered materials. As crystalline sodium silicates have been extensively studied using 1D and 2D MAS NMR experiments and DFT calculations, they have been used as candidate model systems to perform this D-HMQC experiment. In this work, we demonstrate that the combination of  $^{29}\text{Si}$  and  $^{23}\text{Na}$  NMR at high magnetic field and DFT calculations makes it possible to revisit the assignment of the NMR signature of  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  polymorph. Then, after performing the D-HMQC experiment on this crystalline sample, we identified lineshape distortions on the  $^{23}\text{Na}$  spectra extracted from this 2D map. Numerical simulations showed that these distortions results to an effect of the relative orientation between the  $^{23}\text{Na}$  quadrupolar tensor and the  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  dipolar vector at the origin of the magnetization transfer.

*Keywords:* Dipolar-HMQC, Heteronuclear dipolar recoupling, Sodium silicate crystals, DFT calculations, NMR simulations.

## 1. Introduction

High-resolution solid state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) using Magic Angle Spinning (MAS) is an efficient technique to probe the molecular structure of materials. The direct dipole-dipole coupling in particular, is proportional to  $|\bar{r}|^{-3}$  (with  $\bar{r}$  the average inter-nuclear distance vector) and is potentially an important source of structural information. But this interaction is averaged out by MAS. To reintroduce the heteronuclear dipolar interactions, several dipolar recoupling pulse schemes, synchronized with the rotor spinning, have been developed.<sup>[1-19]</sup> Among all symmetry-based pulse sequences specifically designed for the recoupling of the heteronuclear dipolar interactions between a spin 1/2 and a quadrupolar

30 nucleus, the SR4<sup>2</sup><sub>1</sub> has been proven as one of the most robust.<sup>[1, 2]</sup> The dipolar-Heteronuclear  
31 Multiple Quantum Correlation (D-HMQC) experiment based on SR4<sup>2</sup><sub>1</sub> recoupling, in  
32 particular, can very efficiently probe spatial proximities in ordered or disordered materials. In  
33 glasses for example, it can offer opportunities to shed light on local molecular arrangements  
34 and understand the local order. Before studying complex materials with largely unknown  
35 local structures, the validity of these novel dipolar-mediated experiments should be tested on  
36 well-known model systems.

37 Crystalline sodium silicates, for example, are excellent candidate model systems for  
38 subsequent applications to a wide range of sodium silicate-based materials such as zeolites<sup>[20]</sup>  
39 or glasses used in nuclear waste storage<sup>[21]</sup>. The crystalline structures of sodium silicates have  
40 been extensively investigated and most of them are well known.<sup>[22-29]</sup> Their synthesis by the  
41 traditional quenching-annealing method is temperature dependent and often leads to  
42 crystalline samples containing several polymorphs.<sup>[22, 30]</sup> Various NMR experiments have  
43 been recorded on several of these crystals, including, <sup>23</sup>Na and <sup>29</sup>Si 1D-MAS spectra,<sup>[30-33]</sup>  
44 <sup>23</sup>Na MQ-MAS,<sup>[33]</sup> and <sup>23</sup>Na-<sup>29</sup>Si Rotational Echo Double Resonance (REDOR)<sup>[34]</sup> probing  
45 spatial inter-nuclear proximities. These experimental data have been enriched by theoretical  
46 calculations that rationalize the measured NMR parameters in terms of structural features.<sup>[35,</sup>  
47 <sup>36]</sup> Most of the NMR parameters, such as the isotropic chemical shift ( $\delta_{\text{iso}}$ ) for <sup>29</sup>Si and <sup>23</sup>Na  
48 nuclei and the quadrupolar coupling constant ( $C_Q$ ) and the asymmetry parameter ( $\eta_Q$ ) for the  
49 quadrupolar nucleus, have been either measured or calculated for several compounds.<sup>[30-36]</sup>

50 In this work, we demonstrate that the <sup>23</sup>Na-<sup>29</sup>Si HMQC experiment based on the SR4<sup>2</sup><sub>1</sub>  
51 dipolar recoupling pulse scheme is efficient to discriminate the spectral contributions of each  
52 sodium silicate crystalline phase, whose attributions are then confirmed by first principle  
53 calculations. The combination of <sup>29</sup>Si and <sup>23</sup>Na NMR at high magnetic field and DFT  
54 calculations makes it possible in particular to revisit the assignment of the NMR signature of  
55  $\delta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> polymorph. Nevertheless, we observed that the analysis of the resulting two-  
56 dimensional (2D) spectrum is complicated due to important spectral distortions. These  
57 distortions are shown to result from effects of the relative orientations between the <sup>23</sup>Na  
58 quadrupolar tensor and the <sup>23</sup>Na-<sup>29</sup>Si dipolar vector, which lead to non-uniform dipolar  
59 recoupling across the <sup>23</sup>Na powder patterns. Simulations integrating these effects on the basis  
60 of DFT calculation results account relatively well for the experimental spectra.

61

## 62 2. Experimental section

### 63 2.1. Sample preparations and compositions

64 The  $^{29}\text{Si}$ -enriched sample was obtained by crystallization of a glass with  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2^{29}\text{SiO}_2$   
65 composition. This glass was synthesized by melting previously mixed  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99%) and  
66  $^{29}\text{SiO}_2$  (enriched at 96.74%) powders during 1h at  $900^\circ\text{C}$  using the classical quenching  
67 method. The resulting glass was ground and melted again at  $900^\circ\text{C}$  twice to ensure a perfect  
68 chemical homogeneity. The glass was finally maintained for 10h at  $700^\circ\text{C}$  and cooled down  
69 to ambient temperature at a rate of  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  rate to allow for the crystallization of the different  
70 sodium silicate phases to take place.

71

### 72 2.2. Characterization methods

73 To identify the crystalline phases, X-Ray Diffraction (XRD) was performed. The  
74 pattern was collected using an Avance D8 diffractometer ( $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  radiation–40kV and  
75 30mA) equipped with a linear *Vantec* detector at room temperature. The scan was recorded  
76 from  $15$  to  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) with a step size of  $0.0164^\circ$ .

77 All the NMR spectra were recorded on a 17.6 T Bruker wide bore spectrometer  
78 operating at  $^{23}\text{Na}$  and  $^{29}\text{Si}$  frequencies of 198.38 and 148.99 MHz respectively, using a 4 mm  
79 triple resonance probe at a MAS frequency of 9 kHz. The  $^{29}\text{Si}$  and  $^{23}\text{Na}$  chemical shifts are  
80 referenced to tetramethylsilane (TMS) and to NaCl (1M), respectively. The  $^{23}\text{Na}$  and  $^{29}\text{Si}$   
81 MAS spectra were acquired using pulses with nutation frequencies of 11 kHz ( $\pi/12$  pulse of  
82  $1.79\ \mu\text{s}$ ) and 10 kHz ( $\pi/2$  pulse of  $25\ \mu\text{s}$ ), respectively. The  $\text{SR4}^2_1$  recoupling pulses in the  
83 dipolar HMQC experiments were applied with nutation frequencies  $\omega_1 = 2\omega_r = 18\ \text{kHz}$  ( $\pi/2$   
84 pulse of  $13.7\ \text{ms}$ ) on the  $^{29}\text{Si}$  channel. The optimum DQ transfer was obtained for  
85  $\tau = 3,333\ \text{ms}$  corresponding to 30 rotor periods (five  $\text{SR4}^2_1$  super-cycles). The spectral width  
86 in the direct dimension was set to 200 kHz, 2048 complex points recorded with 384 transients,  
87 and in the indirect dimension, a 4.5 kHz spectral width was used with 256  $t_1$  increments.  
88 Phase sensitive detection in the indirect dimension was obtained using the States method<sup>[37]</sup>.  
89 The recycling delay was set to 1s.

90 The dipolar HMQC pulse sequence must be rotor-synchronized and the MAS  
91 frequency controlled carefully during the experiment as previously shown in organic samples.  
92 <sup>[38-40]</sup> The dipolar-mediated HMQC experiment using  $\text{SR4}^2_1$  recoupling is indeed very  
93 sensitive to rotor synchronization and the stability of the MAS frequency, but seemingly less  
94 than other heteronuclear dipolar recoupling experiments. For example in REAPDOR

95 experiments,<sup>[38, 39]</sup> fluctuations of the MAS rate by as little  $\pm 1$  Hz led to distortions in the  
96 phase of the spinning sidebands of the  $^{13}\text{C}$  resonance of the carboxyl in an alanine sample and  
97 a signal intensity loss. In the case of our inorganic sample, we also varied the spinning speed  
98 to see what can be the effect of this parameter on the  $^{23}\text{Na}$  signal. The effect of the spinning  
99 speed is presented in Supplementary Materials, **Figure S1**. A decrease in the signal intensity  
100 was observed for changes by  $\pm 20$  Hz (using 9 kHz MAS) and the signal disappears when the  
101 MAS rate changes by  $\pm 40$  Hz (**Figure S1**). Hence, dipolar recoupling sequences such as  $\text{SR4}_1^2$   
102 require an efficient regulation of the MAS speed even if it is less sensitive to what was  
103 observed for other experiments.

104

### 105 **2.3. Computations.**

106 First principles calculations with periodic boundary conditions were achieved using  
107 the CASTEP code,<sup>[41, 42]</sup> which relies on a plane-wave-based density functional theory (DFT)  
108 approach. The electron correlation effects are modeled using the PBE generalized gradient  
109 approximation.<sup>[43]</sup> We employed the default ‘on the fly’ “ultrasoft”<sup>[44]</sup> pseudopotentials of  
110 CASTEP (**described in Supplementary Materials, Table S1**) and a planewave cut-off energy  
111 of 650 eV. Cell dimensions were taken from the reported structures of each crystal (**Table 1**)  
112 and kept constant during geometry optimizations (with the exception of tests with a variable  
113 cell conducted on  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , which lead to an acceptable cell expansion of 2.5% in every  
114 direction). The Monkhorst-Pack<sup>[45]</sup> (MP) grids used to sample the Brillouin zone are given in  
115 **Table 1**. The NMR calculations were performed using the Gauge Including Projector  
116 Augmented Wave approach (GIPAW).<sup>[46]</sup>  $^{29}\text{Si}$  chemical shifts are given relative to TMS based  
117 on a calculation conducted on  $\alpha\text{-quartz}$  with the same level of description, using the  
118 expression:  $\delta_{\text{calc}} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{calc}} + \delta_{\text{ref}}$ .

119 Numerical simulations of the  $\text{SR4}_1^2$  spectra obtained for the  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  crystalline  
120 phase were carried out with the SPINEVOLUTION software.<sup>[47]</sup> The starting density operator  
121 is set to  $I_x^{+1/2-1/2}$  on  $^{23}\text{Na}$  (i.e.  $I_x$  magnetization on the central transition only), and the  $\text{SR4}_1^2$   
122 pulse scheme is applied on the  $^{29}\text{Si}$  channel to generate anti-phase contributions via  
123 heteronuclear dipolar interactions. A first  $90^\circ$  pulse is then applied on the  $^{29}\text{Si}$  channel to  
124 convert anti-phase coherences into a mixture of two- and zero- quantum coherences, the  
125 former being eliminated by phase cycling. A central-transition selective refocusing  $180^\circ$  pulse  
126 with  $\omega_1 = 5$  kHz is then applied on the  $^{23}\text{Na}$  channel in the middle of the evolution period to

127 refocus the evolution under  $^{23}\text{Na}$  chemical-shifts and let double-quantum coherences evolve  
128 solely under  $^{29}\text{Si}$  chemical-shifts in the indirect dimension. A second  $90^\circ$  pulse on the  $^{29}\text{Si}$   
129 channel converts heteronuclear double-quantum coherences back into anti-phase coherences,  
130 which then evolve into detectable in-phase  $^{23}\text{Na}$  magnetization during the second recoupling  
131 block. The MAS frequencies for the simulations of sequences were chosen to be 14.286 kHz  
132 to ensure that the experiment is rotor synchronized. The simulations were performed on two-  
133 and six- spin systems and converged after  $\sim 30$  min and  $\sim 6$  hours, respectively.

134

### 135 3. Results and discussion

136 Three crystalline phases were identified using XRD analyses:  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$   
137 and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Supplementary Materials, Figure S2). Figure 1 shows the local Na and Si  
138 environments in these three crystal structures. The  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  crystallizes in the  
139 orthorhombic Pcnb (60) space group with one silicon site  $\text{Si}_1$ , which will be named  $\text{Si}_a$   
140 thereafter (the use of a letter rather than a number facilitates the distinction between the  
141 different silicon and sodium signals in the NMR spectra) and one sodium site  $\text{Na}_1$  designated  
142 below as  $\text{Na}_a$  (Figure 1a).<sup>[22, 23, 27, 29]</sup> The polymorph  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  crystallizes in the monoclinic  
143 P121/n1 (14) space group and exhibits two silicon sites  $\text{Si}_1$  and  $\text{Si}_2$  referred thereafter as  $\text{Si}_b$   
144 and  $\text{Si}_c$ . One five-coordinated sodium site ( $\text{Na}_1$ ) and one six-coordinated sodium site ( $\text{Na}_2$ ),  
145 named  $\text{Na}_b$  and  $\text{Na}_c$  afterwards, have been identified in this crystal (Figure 1b).<sup>[25]</sup>  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  
146 crystallizes in the orthorhombic Cmc21 (36) space group and presents one silicon position  $\text{Si}_1$   
147 named  $\text{Si}_d$  and one sodium site  $\text{Na}_1$  named  $\text{Na}_d$  (Figure 1c).<sup>[24]</sup>

148 The  $^{29}\text{Si}$  MAS spectrum of the same polymorphic sodium silicate sample is shown in  
149 black in Figure 2 and exhibits four well resolved peaks. The parameters corresponding to the  
150 best fit of this spectrum (in red in Figure 2) are given in Table 2. The most shielded peak at -  
151 94.27 ppm corresponds to  $\text{Si}_a$ , the two others peaks at -90.57 and -90.21 ppm are attributed to  
152  $\text{Si}_b$  and  $\text{Si}_c$  (with no indication as to which corresponds to which at this point), and the last  
153 peak at -76.84 ppm to  $\text{Si}_d$ . The chemical shifts of  $\text{Si}_a$  and  $\text{Si}_d$  are in agreement with the values  
154 found in previous experiments.<sup>[29, 31, 32]</sup> A small chemical shift distribution was observed for  
155 the peak corresponding to the  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  crystal. This is seemingly due to residual disorder  
156 in the crystalline structure, which is not detected in the XRD pattern (Figure S2). For the  $^{29}\text{Si}$   
157 MAS spectrum of  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  crystal<sup>[33, 48]</sup> the authors of a previous work postulated that the  
158 two  $\text{Si}_b$  and  $\text{Si}_c$  sites are chemically equivalent from the point of view of NMR because a

159 single  $^{29}\text{Si}$  peak was observed and fitted to a single Gaussian line.<sup>[48]</sup> In another work,<sup>[40]</sup> a  
160  $^{29}\text{Si}$  MAS spectrum collected at 9.4 T with a spinning speed of 4 kHz exhibited a sharp peak  
161 with a full width at half maximum (FWHM) of 86 Hz at -90.6 ppm. Here, in contrast, two  
162 distinct silicon species can clearly be differentiated from the corresponding peak (FWHM of  
163 70 Hz) in a  $^{29}\text{Si}$  MAS spectrum collected at 17.6 T at a spinning speed of 9 kHz (Figure 2b).  
164 Comparison between  $^{29}\text{Si}$  MAS spectra performed at 7.1 T and 17.6 T (Figure S3) at the same  
165 spinning speed of 9 kHz, shows an increase in resolution at higher field due to the increase of  
166 their frequency difference (19.6 Hz and 55 Hz at 9.4 T and 17.6 T respectively) relative to  
167 their individual broadenings (30 and 70 Hz respectively). This indicates that, in contrast with  
168 the  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$   $^{29}\text{Si}$  signal, the degree of crystallinity of the  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  is such that the  
169 broadening of the corresponding two  $^{29}\text{Si}$  peaks is dominated by relaxation and/or transverse  
170 dephasing mechanisms (consistent with fits using Lorentzian lines) rather than chemical shift  
171 distributions.

172 The local environment of the sodium was then studied by  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR. Four  $^{23}\text{Na}$   
173 NMR lines are expected on the  $^{23}\text{Na}$  MAS spectrum (not shown), two stemming from the  
174 five-coordinated  $\text{Na}_a$  and  $\text{Na}_d$  sites and two others from the two inequivalent five- and six-  
175 coordinated  $\text{Na}_b$  and  $\text{Na}_c$  sites of  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (Figure 1). Not surprisingly, these four  
176 contributions cannot be separated in the  $^{23}\text{Na}$  MAS spectrum due to the strong overlap of the  
177 different resonances resulting from large second-order quadrupolar broadenings. They can  
178 however be separated using a 3QMAS experiment, which provides increased spectral  
179 resolution because the second-order broadening is suppressed in the indirect dimension.<sup>[33, 49,</sup>  
180 <sup>50]</sup> Figure 3 shows the 3QMAS spectrum obtained for our sample consisting of a mixture of  
181 three sodium silicate polymorphs. The  $^{23}\text{Na}$  NMR parameters including the isotropic chemical  
182 shift, the quadrupolar coupling constant ( $C_Q$ ) and the asymmetry parameter ( $\eta_Q$ ) are obtained  
183 from the best fit of the two-dimensional spectrum (red lines in the extracted rows in Figure 3)  
184 and given in Table 3. The  $^{23}\text{Na}$  peaks can be attributed as follows:  $\text{Na}_d$  at 21.6 ppm,  $\text{Na}_a$  at  
185 17.1 ppm,  $\text{Na}_b$  at 15.9 ppm and  $\text{Na}_c$  at 10.0 ppm. A comparison between the previous reports  
186 and our measurements shows a good agreement for the chemical shifts.<sup>[32, 33, 35, 36, 48]</sup> Some  
187 broadening can be observed in the isotropic dimension (indirect dimension) of  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$   
188 species due to a residual disorder in the crystalline structure, as already observed in the  $^{29}\text{Si}$   
189 MAS spectrum.  $\text{Na}_a$  and  $\text{Na}_c$  possess the largest quadrupolar coupling constants (respectively  
190 1.82 MHz and 2.44 MHz), associated with the strongest deviations from an isotropic local  
191 environment, with an asymmetry parameter of 1. The comparatively quadrupolar coupling

192 constants of  $\text{Na}_b$  and  $\text{Na}_d$  ( $C_Q = 1.10$  MHz and  $1.51$  MHz respectively) are consistent with the  
193 more isotropic regular trigonal bipyramid geometries.<sup>[35]</sup> Again, the measured quadrupolar  
194 parameters are in good agreement with those described previously.<sup>[32, 33, 35, 36, 48]</sup>

195 A confirmation of our assignment and of the inequivalence between the two  $\text{Si}_b$  and  
196  $\text{Si}_c$  sites, in particular, can be obtained from first principle calculations. While calculations of  
197 the  $^{23}\text{Na}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR parameters have been conducted previously on  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\beta\text{-}$   
198  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  crystals,<sup>[35, 36]</sup> none has been reported, to our knowledge, for the  $\delta\text{-}$   
199  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  crystal. The  $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  crystal (crystalline structure shown in Supplementary  
200 Materials, Figure S4) is not present in the sample studied here, but the previously obtained  
201 parameters (Table S2) will be used to check the accuracy of our calculations.<sup>[32, 35, 36, 48]</sup> These  
202 calculations were conducted here with planewave-based Density Functional Theory (DFT)  
203 using the CASTEP code.<sup>[42]</sup> Since previous reports used PARATEC<sup>[51]</sup>, a code employing the  
204 original GIPAW approach<sup>[52]</sup> developed for so-called norm-conserving pseudo-potentials,  
205 rather than the extension to ultra-soft pseudo-potentials used in CASTEP<sup>[53]</sup>, our approach  
206 was first validated on  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Figure 4a shows correlation  
207 plots between experimental and calculated values of the isotropic  $^{29}\text{Si}$  chemical shifts. A  
208 decent correlation is observed between calculated and experimental  $^{29}\text{Si}$  chemical shifts,  
209 despite a systematic error due to the reference method. The combination of experimental data  
210 and theory makes it possible to distinguish  $^{29}\text{Si}$  sites  $\text{Si}_b$  and  $\text{Si}_c$  sites in  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , and  
211 suggests that they should be assigned to the  $^{29}\text{Si}$  NMR peaks at  $-90.57$  ppm and  $-90.21$  ppm,  
212 respectively, in which case they align perfectly well with the  $^{29}\text{Si}$  NMR data obtained from  
213 the other sodium silicate crystals (Figure 4a). The plots between experimental and calculated  
214 parameters for the  $^{23}\text{Na}$  isotropic parameters are presented in Figure 4b. As for the  $^{29}\text{Si}$   
215 chemical shifts, a decent correlation is obtained between experimental and calculated data,  
216 consistent with the results obtained by Charpentier and co-workers using PARATEC.<sup>[36]</sup>  
217 Figure 4c shows a similar correlation between experimental and calculated NMR parameters  
218 for the  $^{23}\text{Na}$  quadrupolar interactions, reported here using the three components of the electric  
219 field gradient (EFG) tensor  $V_{XX}$ ,  $V_{YY}$ ,  $V_{ZZ}$  (defined as  $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$ ) rather than the  $C_Q$   
220 and  $\eta_Q$  parameters largely used in the literature. Conversion of experimental parameters from  
221  $C_Q$  and  $\eta_Q$  to  $V_{ii}$  components of the EFG tensors used the  $^{23}\text{Na}$  nuclear quadrupole moment  $Q$   
222  $= 104$  mb<sup>[54]</sup> and the following expressions (absolute values are used since the experimental  
223 sign is unknown):

$$|V_{zz}| = \frac{hC_Q}{eQ}$$

$$|V_{yy}| = (1 + \eta_Q)|V_{zz}|$$

$$|V_{xx}| = (1 - \eta_Q)|V_{zz}|$$

227 These parameters give an excellent correlation between experimental and calculated  
 228 parameters (Figure 4c), in marked contrast with the poor correlation obtained for the  $\eta_Q$   
 229 parameter in the conventional  $C_Q$  and  $\eta_Q$  representation (Figure S5). This phenomenon has  
 230 been observed previously,<sup>[35, 36]</sup> and is due to the fact that  $\eta_Q$  may in fact be the source of  
 231 large uncertainties resulting from its definition. This problem, revealed by DFT calculations,  
 232 may apply to all anisotropic NMR interactions, including the chemical shift anisotropy  
 233 (CSA). Using the EFG tensor components, best agreement between experimental and  
 234 calculated  $^{23}\text{Na}$  data (EFG tensor component and chemical shift) is observed when assigning  
 235  $^{23}\text{Na}$  peaks with experimental isotropic chemical shifts of 8.4 ppm and 15.4 ppm to  
 236 crystallographic sites  $\text{Na}_1$  and  $\text{Na}_2$ , respectively (green triangles in Figure 4c).

237 Another approach to separate spectral contributions from different phases or signals in  
 238 crowded  $^{23}\text{Na}$  NMR spectra is to use considerations based on the atomic proximities obtained  
 239 from the dipolar couplings. The  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  D-HMQC based on the  $\text{SR4}_1^2$  dipolar recoupling  
 240 pulse scheme is depicted in Figure 5a. This experiment makes possible to easily discriminate  
 241 the peaks stemming from the three crystalline phases and to correlate directly the  $^{23}\text{Na}$  and  
 242 the  $^{29}\text{Si}$  peaks. The spectrum obtained using this sequence is presented in Figure 5b. All the  
 243 peaks of the three crystalline phases are now clearly separated and their  $^{23}\text{Na}$  signal  
 244 contribution can be unambiguously assigned to the different crystalline phases based on the  
 245 corresponding  $^{29}\text{Si}$  peaks attributions. This heteronuclear correlation spectrum was  
 246 reconstructed using the dmfit software.<sup>[55]</sup> In the case of the  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  polymorph, the two  
 247 Si sites previously described as “magnetically equivalent” are now separated and assigned on  
 248 the basis of the efficiency of the dipolar-mediated transfer and corresponding 2D intensities,  
 249 which can be correlated to inter-atomic distances. Specifically, the  $\text{Si}_c$  atom is closer to the  
 250  $\text{Na}_b$  and  $\text{Na}_c$  atoms (with distances of 3.10 Å and 3.15 Å respectively) than  $\text{Si}_b$  (3.02 Å and  
 251 3.61 Å respectively), and the dipolar interaction between  $\text{Si}_c$  and the two sodium atoms is  
 252 consequently expected to be stronger. Thus, the  $^{29}\text{Si}$  resonance at -90.21 ppm can be safely

253 attributed to the Si<sub>c</sub> site and the other at -90.61 ppm to the Si<sub>b</sub> site. This is perfectly consistent  
254 with the calculations results and the assignment suggested separately above based on the  
255 comparisons between experimental and calculated <sup>29</sup>Si and <sup>23</sup>Na chemical shifts and <sup>23</sup>Na  
256 quadrupolar interactions (Table 3).

257 Several observations can be made regarding the other crystalline phases that appear in  
258 the D-HMQC spectrum. On the one hand, for the Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> crystal, the two-dimensional fit of  
259 the heteronuclear correlation spectrum gives <sup>23</sup>Na and <sup>29</sup>Si NMR parameters identical to those  
260 obtained separately from 1D <sup>29</sup>Si and 2D <sup>23</sup>Na MQMAS experiments (Tables 2 and 3). On the  
261 other hand, the cross-peak corresponding to α-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> shows substantial lineshape  
262 distortions in the <sup>23</sup>Na dimension. To explain these spectral distortions, several simulations of  
263 the <sup>23</sup>Na spectrum have been performed. Simulations can be used to probe the effect of the  
264 relative orientations of the dipolar and quadrupolar tensors on the lineshape of the D-HMQC  
265 spectra of the α-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystalline sample. Three scenarios were investigated with  
266 simulations. In the first case, we used a two-spin system, in which the <sup>23</sup>Na quadrupolar tensor  
267 was fixed while the <sup>23</sup>Na-<sup>29</sup>Si dipolar vector was varied. In the second case, a system of six  
268 spins was used, in order to simulate a <sup>29</sup>Si-enriched sample, with all <sup>29</sup>Si positions fixed while  
269 the <sup>23</sup>Na quadrupolar tensor orientation was sampled. In the last series of simulations, we used  
270 the quadrupolar parameters obtained from the calculations or/and experimentally for the  
271 numerical simulations.

272 It is important to define the different frames in which the interactions are considered  
273 for the simulations. The first frame is the Principal Axis System (PAS) of the quadrupolar  
274 tensor (frame 1) having the coordinates X, Y and Z. Rotation from the PAS to the crystallite  
275 frame (frame 2) is defined by the Euler angles (α, β, γ). In these simulations, the quadrupolar  
276 PAS is aligned with the crystallite frame meaning that the coordinates of the <sup>23</sup>Na quadrupolar  
277 tensor is (0, 0, 0). The internuclear vector **r**<sub>NaSi</sub> between the <sup>23</sup>Na and the <sup>29</sup>Si spins  
278 characterizes the dipolar interaction and its orientation in frame 1 is given by its spherical  
279 coordinates (θ, φ). The third frame (frame 3) corresponds to the rotor frame, and its  
280 orientation with respect to the crystallites frame is given by the Euler angles α<sup>Q</sup> and β<sup>Q</sup>. [36-39]  
281 In Figure 6 the two sets of spectra obtained for X = 0 (the <sup>29</sup>Si nucleus is in the YZ plane) and  
282 Y = 0 (the <sup>29</sup>Si nucleus is in the ZX plane) are presented. The Z = 0 spectra (the <sup>29</sup>Si nucleus is  
283 in the XY plane) are exactly the same as those obtained with X = 0 (not shown) because  
284 η<sub>Q</sub> = 1. In fact, the asymmetry parameter obtained using SPINEVOLUTION software is  
285 described with the main component of the EFG according to the following definitions:

286

$$\eta_Q = \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}}$$

287 with  $|V_{ZZ}| \geq |V_{XX}| \geq |V_{YY}|$  and  $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$ . Therefore, to obtain  $\eta_Q = 1$ , these  
 288 components have the values  $V_{XX} = -V_{ZZ}$  and  $V_{YY} = 0$ . Thus, the orientation of the inter-nuclear  
 289 vector between the two nuclei in the XY and the YZ planes will be the same leading to the  
 290 same spectra.

291 The important lineshape variations observed in **Figure 6** confirm that the dipolar  
 292 transfer is very sensitive to the orientation between the quadrupolar tensor and inter-nuclear  
 293 dipolar vector. The second-order quadrupolar powder patterns observed for quadrupolar  
 294 nuclei under MAS can be described with a set of distinct frequencies corresponding to their  
 295 characteristic discontinuities to facilitate the analysis. In the particular case of asymmetry  
 296 parameter  $\eta_Q = 1$ , four discontinuities are observed (**Figure S6**): the two flanks ( $\nu_1, \nu_4$ ), the  
 297 shoulder ( $\nu_3$ ) and the peak ( $\nu_2$ ).<sup>[56]</sup> In the two cases  $X = 0$  and  $Y = 0$ , the main variations in  
 298 the spectra are observed for  $\varphi$  angles comprised between  $30^\circ$  and  $120^\circ$ . For the spectra  
 299 presented in **Figure 6,b-g**, the signal corresponding to  $\nu_2$  and  $\nu_3$  is greatly reduced and for  
 300 those shown in **Figure 6,l-p** it is the  $\nu_1$  frequency, which yields smaller transfer. The analyses  
 301 of the quadrupolar lineshape can also be performed by taking into account the orientation of  
 302 the crystallites in the rotor. Samoson et al.<sup>[56-58]</sup> showed that the theoretical lineshape is  
 303 directly linked to the orientation of the crystallites with the rotor thanks to the Euler angles  
 304  $\alpha^Q, \beta^Q$ . These angles can be obtained thanks to an angular-dependant function  $f(\alpha^Q, \beta^Q)$ :

$$\begin{aligned} f(\alpha^Q, \beta^Q) = & \sin\beta^Q \left( 1 - \frac{7}{8} \sin^2\beta^Q \right) - \frac{1}{6} \eta_Q \sin^2\beta^Q \left( 3 - \frac{7}{2} \sin^2\beta^Q \right) \cos^2\alpha^Q \\ & + \frac{1}{18} \eta_Q^2 \left[ 1 + \sin^2\beta^Q \left( 1 - \frac{7}{4} \cos^2 2\alpha^Q \right) \right] \end{aligned} \quad (1)$$

306 Contour levels of this function can be plotted with the MAPLE software. In Supplementary  
 307 Materials **Figure S7**, an example of the set of  $(\alpha^Q, \beta^Q)$  angles extracted from the angular-  
 308 dependant function is shown and the corresponding contours are represented. These angles  
 309 correspond to the orientations of the quadrupolar tensor, which give rise to second-order  
 310 quadrupolar shifts equal to  $\nu_2$ . This frequency represents the maximum in the second-order  
 311 quadrupolar lineshape with  $\eta_Q = 1$  and corresponds to crystallites with  $\beta^Q$  around  $90^\circ (\pm 15^\circ)$   
 312 and  $\alpha^Q$  around  $0^\circ (\pm 20^\circ)$ ,  $90^\circ (\pm 40^\circ)$ ,  $180^\circ (\pm 20^\circ)$ ,  $270^\circ (\pm 40^\circ)$  and  $360^\circ (\pm 20^\circ)$ ; or  $\beta^Q$  around  
 313  $15^\circ (\pm 1^\circ)$  or  $165^\circ (\pm 1^\circ)$  while  $\alpha^Q$  ranges between  $0^\circ$  and  $360^\circ$ . To explain the signal attenuation

314 which is observed in **Figure 6e**, we can consider a  $r_{\text{Na-Si}}$  vector with the orientation defined by  
315  $\theta = 90^\circ$  and  $\varphi = 90^\circ$ . Effectively, in this case when the  $\alpha^Q$  angle is  $160^\circ$  and the  $\beta^Q$  angle is  $90^\circ$   
316 (circle in **Figure S7**) the attenuation of the signal is due to the fact that the dipolar vector (pink  
317 arrow in **Figure S8c**) is very close to the MAS axis (blue arrow in **Figure S8c**). The same  
318 types of analyses can be conducted for the four frequencies, but due to the numerous frame  
319 manipulations they are not as obvious and our explanation will be limited to this example.

320 As the sample is isotopically-enriched in  $^{29}\text{Si}$ , simulations have been realized on a six-  
321 spins system in order to detect changes potentially resulting from the co-existence of several  
322 dipolar interactions. The corresponding spectra are presented in **Figure 7**. The  $^{23}\text{Na}$  nucleus is  
323 now surrounded by its five nearest  $^{29}\text{Si}$  neighbours (**Table S3**). The five  $^{29}\text{Si}$  spins are fixed in  
324 the crystallite frame (frame 2) and their coordinates have been taken from the crystal  
325 structure. The effect of the relative orientation is probed by sampling the orientation of the  
326 PAS of the quadrupolar interaction (frame 1), defined by the Euler angles  $(\alpha, \beta, \gamma)$ . A precise  
327 analysis of the lineshape will be more complicated than in the case of the two-spins system as  
328 the orientation of the dipolar vector is now the sum of the five vectors. A global analysis of  
329 the spectra is provided. The quadrupolar lineshapes presented in **Figure 7a, e, i, m** and **Figure**  
330 **7d, h, l, p** obtained for quadrupolar tensor angles  $(\gamma = 0^\circ, 0^\circ \leq \beta \leq 30^\circ)$  and  $(\gamma = 90^\circ, 0^\circ \leq$   
331  $\beta \leq 30^\circ)$  respectively, are nearly the same as those observed in a  $^{23}\text{Na}$  MAS spectra. By  
332 comparing the spectra obtained for these two sets of quadrupolar tensor orientations, no  
333 difference is observed in the lineshape meaning that by rotating the quadrupolar tensor of an  
334 angle  $\gamma = 90^\circ$  the global dipolar transfer is nearly the same. For spectra obtained with the two  
335 sets of quadrupolar tensor angles  $(\gamma = 30^\circ, 0^\circ \leq \beta \leq 30^\circ)$  and  $(\gamma = 60^\circ, 0^\circ \leq \beta \leq 30^\circ)$  observed  
336 respectively in **Figure 7b, f, j, n** and **Figure 7c, g, k, o**, in contrast, the dipolar transfer for  
337 crystallites corresponding to frequencies near  $\nu_2$  and  $\nu_3$  is more efficient. Signals  
338 corresponding to the two flanks are also strongly affected. The main distortion for  $\nu_1$   
339 discontinuities are observed for  $(\gamma = 30^\circ, \beta = 60^\circ)$  and  $(\gamma = 60^\circ, \beta = 30^\circ)$  (**Figure 7g and i**)  
340 leading to an increase in the signal intensity. For the  $\nu_4$  discontinuities, a loss in signal have  
341 been observed for  $(\gamma = 60^\circ, \beta = 60^\circ)$  and  $(\gamma = 30^\circ, \beta = 30^\circ)$  (**Figure 7f and k**). Therefore,  
342 important spectral distortions have been observed depending upon the orientation of the  
343 quadrupolar tensor, indicating that also in the case of multi-spin systems the dipolar transfer is  
344 strongly affected by the orientation of the dipolar couplings with respect to the quadrupolar  
345 tensor.

346 In this last part, the real NMR  $^{23}\text{Na}$  quadrupolar parameters and orientations and Si  
347 atomic positions were used to perform a realistic simulation of the experimental  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$   
348 correlation spectrum obtained using the dipolar recoupling scheme SR4 $^2_1$ . The DFT  
349 calculations provide the crystallographic coordinate of the main component of the EFG ( $V_{XX}$ ,  
350  $V_{YY}$ ,  $V_{ZZ}$ ) in the PAS (Table S4). These are used in turn to determine the three Euler angles of  
351 the  $^{23}\text{Na}$  quadrupolar tensor. The following angles obtained for the  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  are:  $\alpha = 1.8$ ,  
352  $\beta = 88.84$ ,  $\gamma = -24.97$ . The five  $^{29}\text{Si}$  positions, optimized from CASTEP, have been fixed as in  
353 the case of the six-spin system simulations. For the  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  crystal, we present in Figure  
354 8, the experimental spectrum (Figure 8a) and the theoretical spectrum obtained with the  
355 experimental parameters (Figure 8b). The experimental lineshape is (not surprisingly) best  
356 reproduced with the experimental rather than the calculated quadrupolar interaction  
357 parameters (see Supplementary Materials, Figure S9). This is because  $\eta_Q$  has a strong effect  
358 on the shape of quadrupolar powder patterns, and on the positions of discontinuities in  
359 particular (which makes it easy to determine based on the  $^{23}\text{Na}$  MQMAS experiments, for  
360 example). The effects of the relative orientations of quadrupolar and dipolar interactions, in  
361 contrast, are less obvious because they do not affect the positions of discontinuities. The idea  
362 that one can use an orientation of the quadrupolar interaction resulting from the components  
363 ( $V_{XX}$ ,  $V_{YY}$ ,  $V_{ZZ}$ ) of the EFG *calculated by DFT* in combination with a value of  $\eta_Q$  *determined*  
364 *instead experimentally* can potentially introduce inconsistencies, but their effects remain  
365 seemingly small as compared to the effects of using erroneous  $\eta_Q$  values. Other effects  
366 potentially contributing to the differences between the experimental and simulated spectra of  
367 Figure S9a.2 and S9a.3, respectively, include experimental imperfections such as the radio  
368 frequency field inhomogeneities, transversal relaxation effects, or some interactions which  
369 have not been considered in our simulations (e.g., homonuclear dipolar interactions, as the  
370 CSAs obtained from DFT calculations are expected to be rather low and should not affect the  
371 result at these spinning speeds). Despite the limitations of the model, the effects on the  $^{23}\text{Na}$   
372 lineshapes obtained with the dipolar HMQC of orientation effects are nevertheless confirmed  
373 by our analyses.

374 Similar simulations were conducted for the other crystalline phases, even though their  
375  $^{23}\text{Na}$  lineshapes do not seem to be profoundly affected by these orientations effects. In Figure  
376 8b, the three spectra obtained for the  $\text{Na}_b$  site (corresponding to the  $\text{Na}_1$  site of the  $\delta$ -  
377  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) crystal are presented: the experimental spectrum (Figure 8c) and the simulated  
378 spectrum with the experimental parameters (Figure 8d). Again, the Euler angles were

379 obtained from the main components of the EFG (Table S5) as calculated by DFT, which led  
380 to the following values:  $\alpha = 8.8$ ,  $\beta = 88.81$ ,  $\gamma = 4.05$ . The experimental  $^{23}\text{Na}$  slices extracted  
381 from the  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  correlation spectrum is very similar to the corresponding slice in the  
382 MQMAS experiment (Figure 3). The simulated spectrum shows a small shoulder on the right,  
383 which also in this case point to lineshape distortions. The last two spectra presented in Figure  
384 8 correspond to those obtained for the  $\text{Na}_c$  site of the  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  crystal. These three spectra  
385 are very similar. Due to the low signal/noise ratio, the quadrupolar lineshape was previously  
386 fitted with the same quadrupolar parameters as in the MQMAS experiment; nevertheless, it  
387 seems that it is not the case and that there are distortions in the  $^{23}\text{Na}$  quadrupolar lineshape.  
388 The last series of spectra presented in Figure 8d consider the  $\text{Na}_d$  site of the  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  crystal.  
389 As for all the previous  $^{23}\text{Na}$  spectra it is the simulated spectrum obtained with the  
390 experimental quadrupolar parameters which is the most representative of the experimental  
391 spectrum, here, only this simulated spectrum has been considered (Figure 8d.3). Therefore,  
392 these two spectra are also very similar. Compared to expected the  $^{23}\text{Na}$  lineshape (Figure 3),  
393 the experimental spectrum can be simulated with these parameters again due to the low  
394 signal/noise ratio. Nevertheless, if the simulated spectrum is considered, it is clear that the two  
395 flanks are underestimated and that the lineshape is perturbed to some extent. In summary, the  
396 complicated  $^{23}\text{Na}$  lineshapes and associated distortions resulting from orientation effects can  
397 be relatively well reproduced with parameters that best describe the real system. These  
398 include experimentally-determined  $^{23}\text{Na}$  asymmetry parameters, which crucially impact the  
399 position of discontinuities, and relative orientations of  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  dipolar and  $^{23}\text{Na}$  quadrupolar  
400 interactions derived from DFT calculations, which affect the  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  dipolar transfer for  
401 different positions of the  $^{23}\text{Na}$  powder patterns.

402

#### 403 4. Conclusion

404 Multi-crystalline sodium silicates systems were studied to explore the ability of the  
405 dipolar-mediated  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  heteronuclear correlation NMR experiments using the dipolar  
406 HMQC approach in combination with  $\text{SR4}_1^2$  recoupling scheme to probe spatial proximities  
407 in solids. We show that, in the case of highly crystalline materials, higher magnetic field  
408 combined with higher spinning speed is an efficient way to increase the resolution of  $^{29}\text{Si}$   
409 MAS spectrum. This was observed in the case of the  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  crystalline phase where the  
410 two  $^{29}\text{Si}$  nuclei can be separated at 17.6 T whereas at 7 T their signals overlap. Combined with

411 calculations, the assignment given for the two  $^{29}\text{Si}$  nuclei was confirmed supporting the  
412 efficiency of calculations in the way to differentiate nucleus with close isotropic chemical  
413 shift. Our results demonstrate that what had previously been considered as a “magnetic  
414 equivalence” is in fact an accidental overlap between otherwise structurally distinct local  
415 environments.

416 A profoundly increased level of molecular insights can be obtained by combining  
417 classical NMR techniques with heteronuclear correlation experiments using inter-nuclear  
418 dipolar couplings to probe spatial proximities. The dipolar interaction was reintroduced with  
419 the  $\text{SR4}^2_1$  symmetry-based pulse scheme. In the particular case of our multi-phase sodium  
420 silicate sample, this allows us to resolve directly the two silicon sites of the  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$   
421 crystal. And yet, in the case of a dipolar interaction between a quadrupolar and a spin one-half  
422 nuclei, effects due to the relative orientation of the  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  dipolar vector and the  $^{23}\text{Na}$  EFG  
423 appreciably modify the lineshape in the dimension corresponding to the quadrupolar nuclei.  
424 These distortions are reproduced with simulations performed with SPINEVOLUTION. In a  
425 six-spins system, these spectral distortions have still to be taken into account. Finally, we  
426 were able to obtain the real Euler angles of the  $^{23}\text{Na}$  quadrupolar tensor from DFT  
427 calculations. Numerical simulations using the experimental quadrupolar parameters and the  
428 tensor orientations and the atomic coordinates from CASTEP reproduce as accurately as  
429 possible the real systems, which leads to  $^{23}\text{Na}$  lineshapes in good agreement with the  
430 experimental data. The association between HMQC experiment based on  $\text{SR4}^2_1$  heteronuclear  
431 dipolar recoupling pulse scheme, DFT calculations and numerical simulations allows a new  
432 insight into the determination of the crystalline structure.

433

434 **Acknowledgments:** We thank our colleague Franck Fayon for simulating conversations and  
435 suggestions.

436

437

**Table 1.** Unit cell dimensions and MP grids for each crystal.

Crystal	R ef.	Space group	a						MP grid
			(Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	
$\alpha$ -Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[27]	Pcnc (#60)	6.409	15.422	4.896	90	90	90	4×2×5
$\beta$ -Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[59]	P21/a (#14)	12.260	4.800	8.080	90	104.300	90	2×5×3
$\delta$ -Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[25]	P21/n (#14)	8.393	12.083	4.843	90	90.370	90	3×2×5
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	[24]	N.A. <sup>a</sup>	6.055	6.055	4.820	90	90	119.841	5×5×5

438 <sup>a</sup> Using a primitive cell based on the original Cmcc21 (#36) space group with unit cell  
439 dimensions (10.480, 6.070, 4.820 Å) and  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

440

441 **Table 2:** Experimental and calculated  $^{29}\text{Si}$  isotropic chemical shift ( $\delta_{\text{iso}}$ ), of the three  
 442 crystalline phases:  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

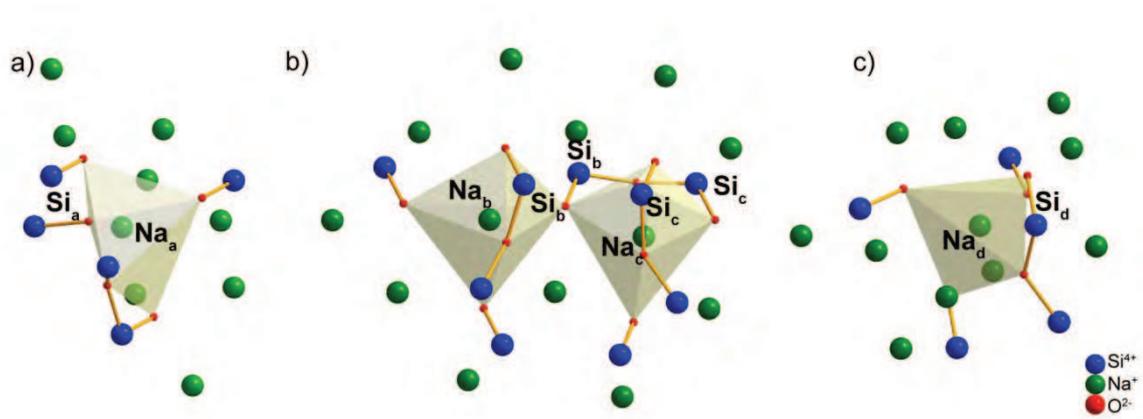
Crystal name	$^{29}\text{Si}$ site	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)			
		GIPAW calculations	ref	Experimental	ref
$\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Si}_a$	-95.4		-94.27	
		-94.88	[36]	$-94.2 \pm 0.2$	[32]
$\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Si}_b$	-90.6		-90.57	
	$\text{Si}_c$	-90.1		-90.21	
	$\text{Si}_b$			-90.6	[33]
	$\text{Si}_c$			-90.6	[33]
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{Si}_d$	-75.5		-76.84	
		-75.05	[20]	$-76.8 \pm 0.2$	[32]

443

444 **Table 3:** Experimental and calculated  $^{23}\text{Na}$  isotropic chemical shift ( $\delta_{\text{iso}}$ ), quadrupolar  
 445 coupling constants ( $C_q$ ) and asymmetry parameter of the electric field gradient ( $\eta$ ) of the three  
 446 crystalline phases ( $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

Crystal name	GIPAW calculations				Experimental				
	$^{23}\text{Na}$ site	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$C_q$ (MHz)	$\eta_Q$	ref	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$C_q$ (MHz)	$\eta_Q$	ref
$\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_a$	18.1	1.965	0.49		17.1	1.820	1	
		17.4				$16.9\pm 1.0$	$1.79\pm 0.1$	$1.0\pm 0.05$	[48]
		17.34	1.78	0.95	[36]	$17.4\pm 0.1$	$1.82\pm 0.05$	$1.0\pm 0.05$	[32]
$\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_b$	8.8	2.725	0.77		10	2.442	1	
		5 c				$8.4\pm 1$	$2.4\pm 0.1$	$1\pm 0.1$	[33]
	$\text{Na}_c$	15.0	1.062	0.46		15.9	1.1	0.3	
		6 c				$15.4\pm 1.0$	$1.1\pm 0.1$	$0.3\pm 0.1$	[33]
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{Na}_d$	23.7	1.457	0.79		21.6	1.51	0.7	
		24.12	1.35	0.82	[36]	$22.1\pm 0.5$	$1.40\pm 0.1$	$0.7\pm 0.1$	[60]
						$22.75\pm 0.1$	$1.46\pm 0.05$	$0.71\pm 0.05$	[35]

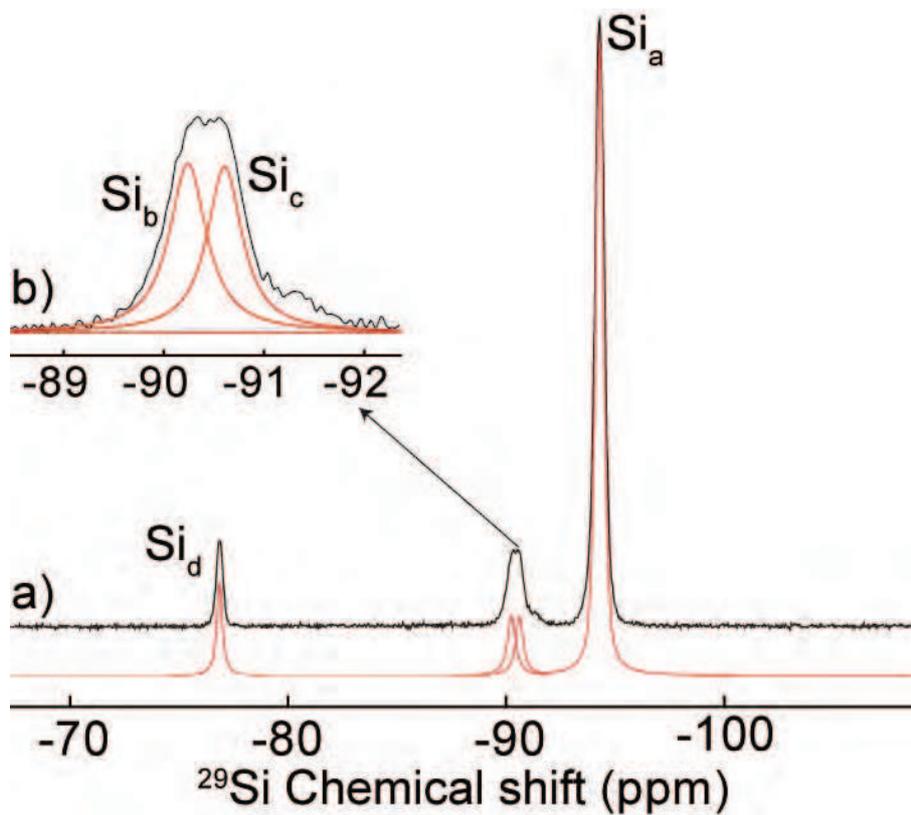
447



448

449 **Figure 1:** Coordination sphere of the  $^{23}\text{Na}$  nucleus in a)  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , b)  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  and c)  
 450  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  crystals.

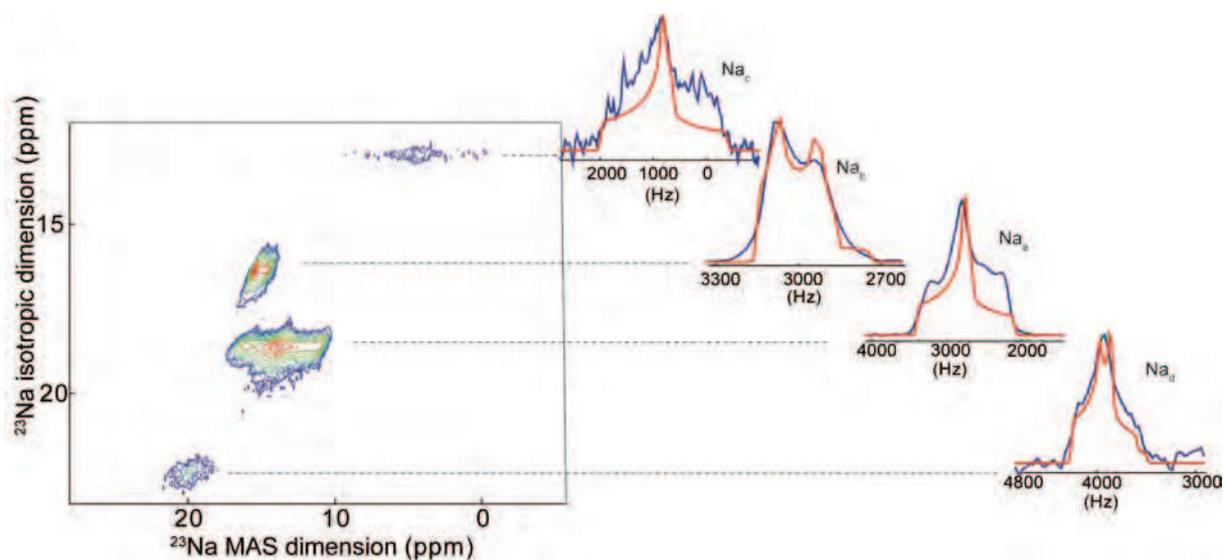
451



452

453 **Figure 2:** a)  $^{29}\text{Si}$  MAS spectrum of multi-phased crystallized sample (black) and the  
 454 corresponding fit (red) acquired at a 9 kHz MAS frequency and at a magnetic field of 17.6 T.  
 455 b) Zoom on the two Si sites ( $\text{Si}_2$  and  $\text{Si}_3$ ) of  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

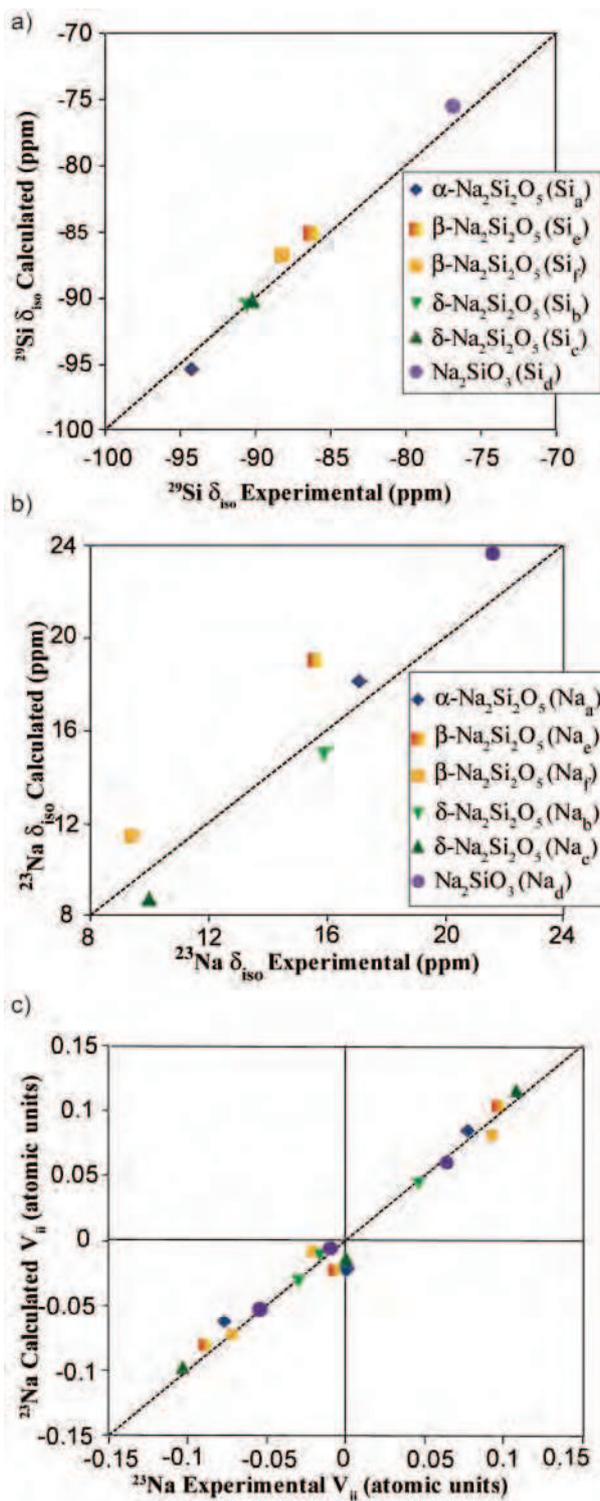
456



457

458 **Figure 3** : Left:  $^{23}\text{Na}$  MQMAS spectrum of the multi-phased crystallized sample containing  
 459 three types of crystals:  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{Na}_a)$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{Na}_b$  and  $\text{Na}_c)$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $\text{Na}_d$ )  
 460 acquired at a 9 kHz MAS frequency and a magnetic field of 17.6 T. Right: The extracted  
 461 spectra of each  $^{23}\text{Na}$  nucleus with their corresponding fit.

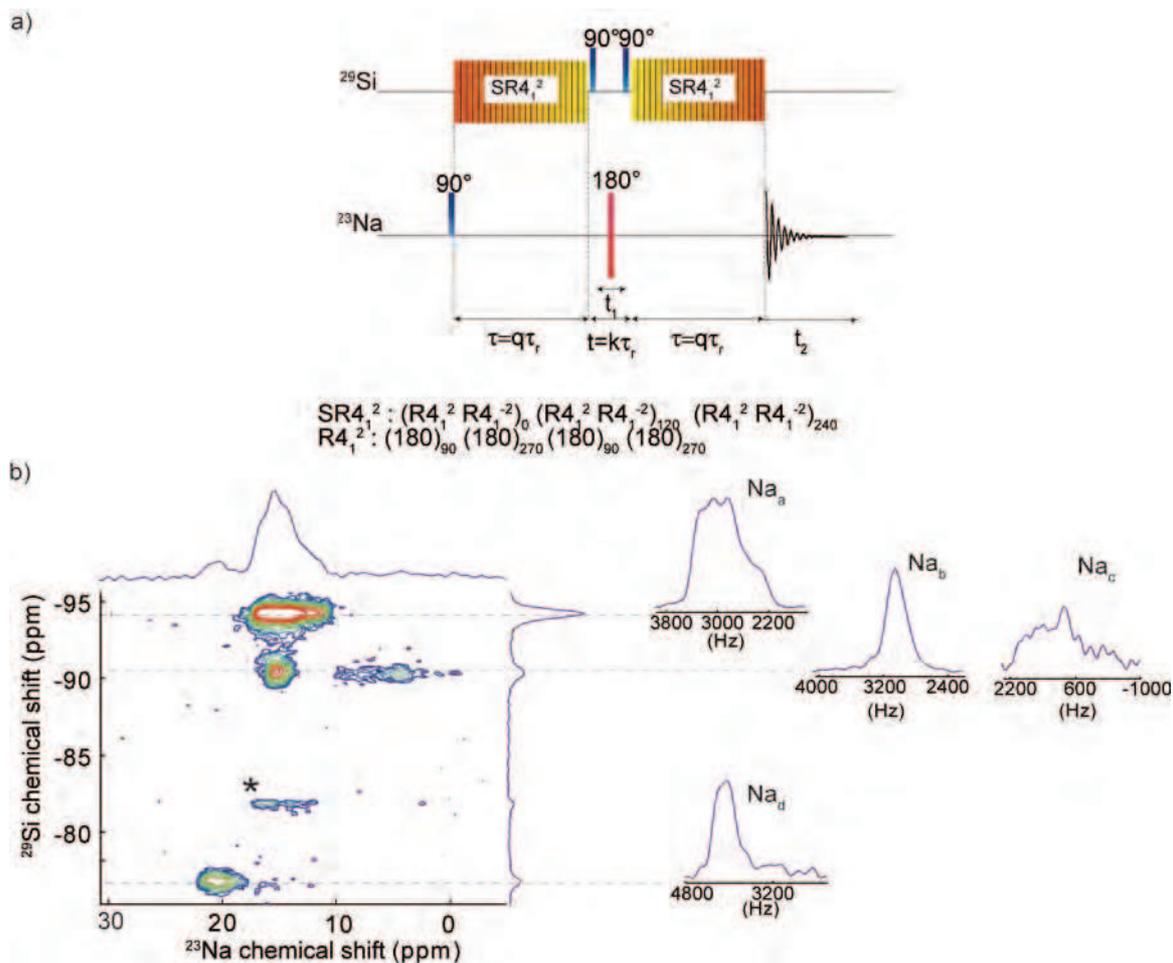
462



463

464 **Figure 4:** Plots of experimental versus theoretical values of a)  $^{29}\text{Si}$  isotropic chemical shift,  
 465 b)  $^{23}\text{Na}$  isotropic chemical shift and c) the main component of the  $^{23}\text{Na}$  EFG tensor ( $V_{XX}$ ,  $V_{YY}$ ,  
 466  $V_{ZZ}$ ) for the four sodium silicate crystals  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

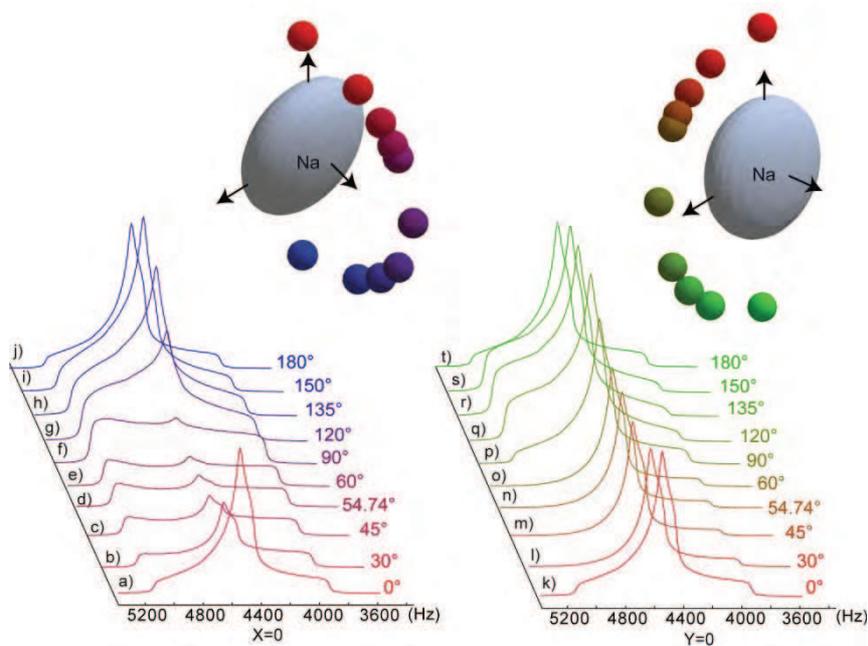
467



468

469 **Figure 5:** a) Top: Pulse sequence used for the dipolar mediated MAS  $^{23}\text{Na}/^{29}\text{Si}$  HMQC and  
 470 bottom: Details of the  $\text{SR4}_1^{2,2}$  recoupling scheme and b) Spectrum obtained with the  $\text{SR4}_1^{2,2}$   
 471 HMQC experiment for the sodium silicate sample showing the three subspectra corresponding  
 472 to  $\alpha$ - and  $\delta$ -  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . The experiment was performed at 17.6 T, with a MAS  
 473 rate of 9 kHz. \* marks a zero-quantum artifact (not modulated during the  $t_1$  evolution time).

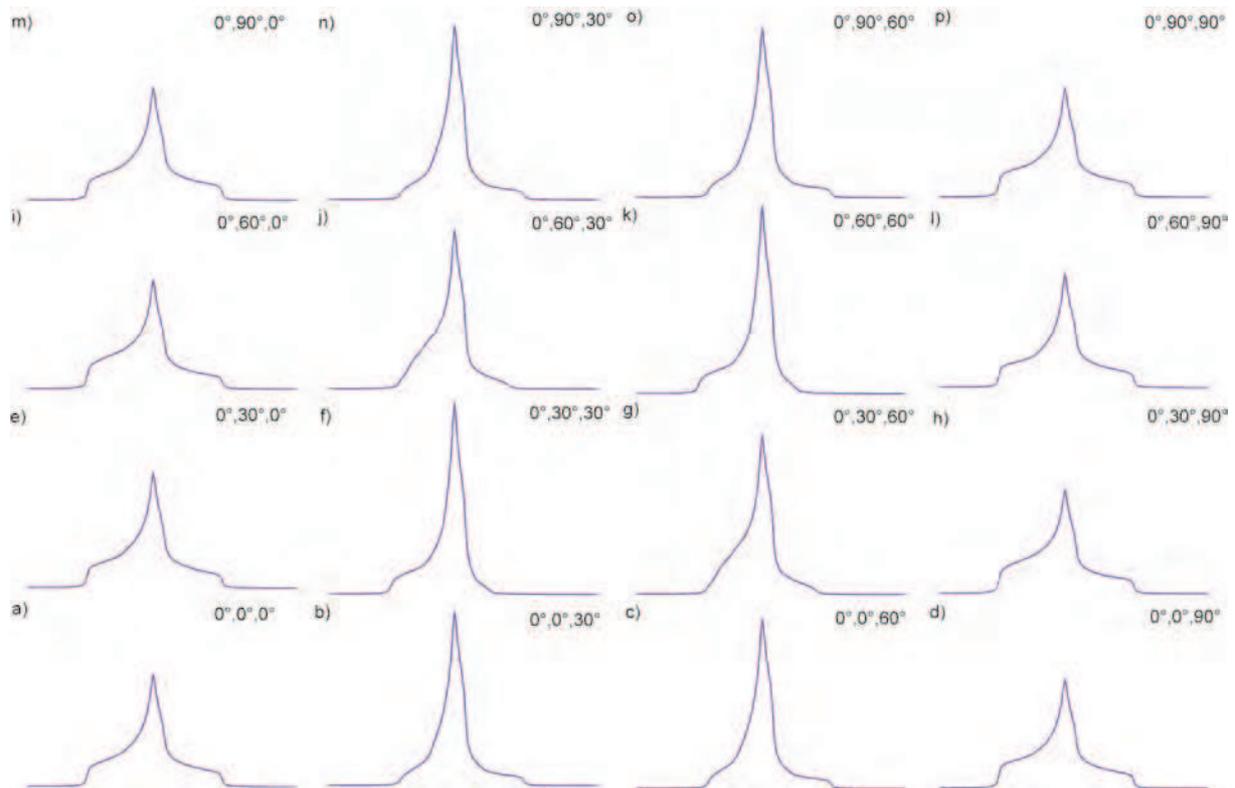
474



475

476 **Figure 6:** Simulated  $^{23}\text{Na}$  spectra obtained from a  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  HMQC experiment using the  
 477  $\text{SR4}^2_1$  dipolar recoupling pulse scheme in the case of a two-spins system. The quadrupolar  
 478 tensor is aligned with the crystalline frame (Euler angles  $(0, 0, 0)$ ) while the orientation of the  
 479 dipolar vector ( $\mathbf{r}_{\text{Na-Si}}$ ) is varied (spherical coordinates:  $\theta, \varphi$ ).  $X=0$  corresponds to  $\theta = 90^\circ$  and  
 480  $0 \leq \varphi \leq 180^\circ$  and  $Y=0$  corresponds to  $\theta=0$  and  $0 \leq \varphi \leq 180^\circ$ .

481



482

483 **Figure 7:**  $^{23}\text{Na}$  simulated NMR spectra obtained for a  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  six-spins system using the  
 484 dipolar recoupling scheme  $\text{SR4}_1^2$ . Euler angles are chosen in such a way that:  $\beta$  varies  
 485 between  $0^\circ$  and  $90^\circ$  by steps of  $30^\circ$  from left to right,  $\gamma$  varies between  $0^\circ$  and  $90^\circ$  by steps of  
 486  $30^\circ$  from bottom to top and  $\alpha=0$ .

487

488

489

490

491

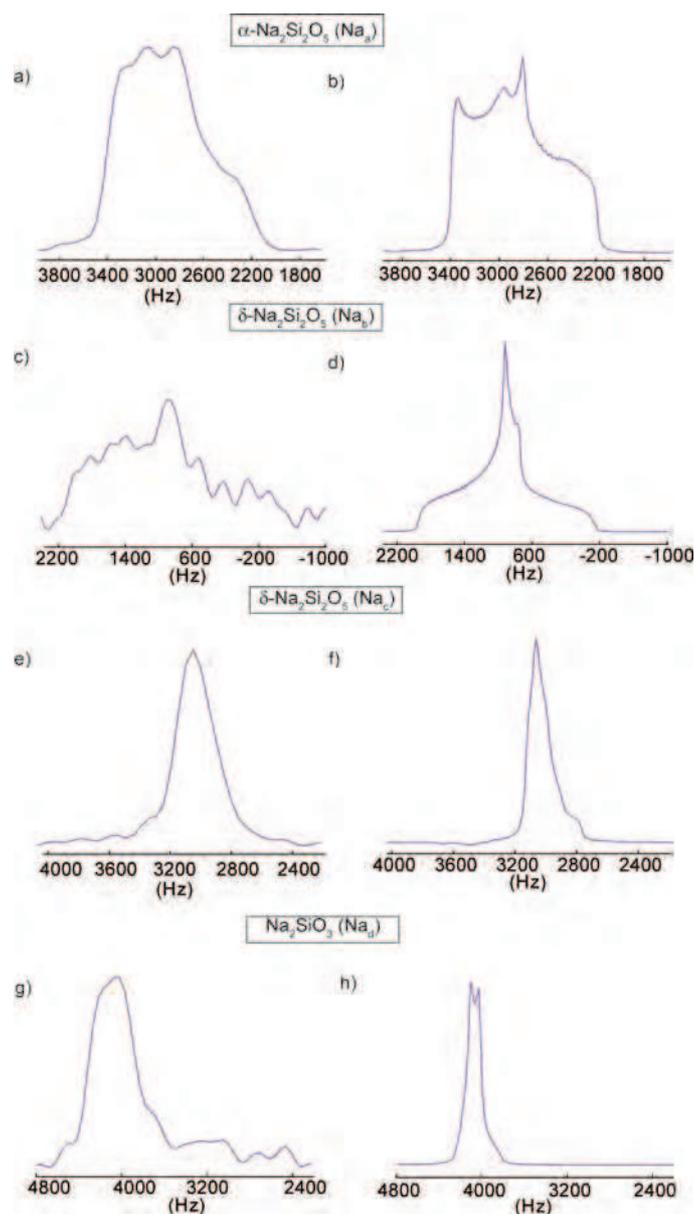
492

493

494

495

496



497

498 **Figure 8:**  $^{23}\text{Na}$  experimental spectra (left) and theoretical spectra simulated using the  
 499 experimental parameters (right) obtained using the  $^{23}\text{Na}$ - $^{29}\text{Si}$  D-HMQC. The Euler angles  
 500 defining the orientation of the quadrupolar PAS have been obtained from the DFT  
 501 calculations.

502

503

504

505

506

507 **References**

- 508 [1] A. Brinkmann and A.P.M. Kentgens, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) pp. 14758-14759
- 509 [2] B. Hu, J. Trebosc and J.P. Amoureux, *J. Magn. Reson.*, **192** (2008) pp. 112-122
- 510 [3] J.P. Amoureux, J. Trebosc, J. Wiench and M. Pruski, *J. Magn. Reson.*, **184** (2007) pp. 1-  
511 14
- 512 [4] O. Lafon, Q. Wang, B.W. Hu, F. Vasconcelos, J. Trebosc, S. Cristol, F. Deng and J.P.  
513 Amoureux, *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009) pp. 12864-12878
- 514 [5] E.R.H. Vaneck, R. Janssen, W. Maas and W.S. Veeman, *Chem. Phys. Lett.*, **174** (1990)  
515 pp. 428-432
- 516 [6] C.P. Grey and A.J. Vega, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) pp. 8232-8242
- 517 [7] C.P. Grey, W.S. Veeman and A.J. Vega, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) pp. 7711-7724
- 518 [8] R.C. Anderson, T. Gullion, J.M. Joers, M. Shapiro, E.B. Villhauer and H.P. Weber, *J. Am.*  
519 *Chem. Soc.*, **117** (1995) pp. 10546-10550
- 520 [9] T. Gullion, *J. Magn. Reson. Ser. A*, **117** (1995) pp. 326-329
- 521 [10] K. Saalwachter and K. Schmidt-Rohr, *J. Magn. Reson.*, **145** (2000) pp. 161-172
- 522 [11] Z.H. Gan and D.M. Grant, *J Magn Reson*, **90** (1990) pp. 522-534
- 523 [12] Z.H. Gan, D.M. Grant and R.R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.*, **254** (1996) pp. 349-357
- 524 [13] Z.H. Gan, *J. Magn. Reson.*, **183** (2006) pp. 235-241
- 525 [14] Z.H. Gan, *J. Magn. Reson.*, **184** (2007) pp. 39-43
- 526 [15] J. Trebosc, B. Hu, J.P. Amoureux and Z. Gan, *J. Magn. Reson.*, **186** (2007) pp. 220-227
- 527 [16] M.H. Levitt, T.G. Oas and R.G. Griffin, *Isr. J. Chem.*, **28** (1988) pp. 271-282
- 528 [17] T.G. Oas, R.G. Griffin and M.H. Levitt, *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) pp. 692-695
- 529 [18] A. Brinkmann and M.H. Levitt, *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) pp. 357-384
- 530 [19] A. Brinkmann and A.P.M. Kentgens, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) pp. 16089-16101
- 531 [20] S. Antonijevic, S.E. Ashbrook, R.I. Walton and S. Wimperis, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002)  
532 pp. 1469-1474
- 533 [21] F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, S. Ispas and T. Charpentier, *Geochim. et Cosmochim.*  
534 *Acta* **75** (2011) pp. 2453-2469
- 535 [22] J. Williamson and F.P. Glasser, *Phys. Chem. Glasses*, **7** (1966) pp. 127-138
- 536 [23] V. Willgallis and K. Range, **37** (1964) pp. 194-200

- 537 [24] W.S. McDonald and Cruicksh.Dw, *Acta Cryst.*, **22** (1967) pp. 37-&
- 538 [25] V. Kahlenberg, G. Dorsam, M. Wendschuh-Josties and R.X. Fischer, *J. Solid State*  
539 *Chem.*, **146** (1999) pp. 380-386
- 540 [26] A.K. Pant, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **B 24** (1968) pp. 1077-&
- 541 [27] A.K. Pant and Cruicksh.Dw, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **B 24** (1968) pp. 13-  
542 &
- 543 [28] E. Oldfield and R.J. Kirkpatrick, *Science*, **227** (1985) pp. 1537-1544
- 544 [29] W.Y. Ching, R.A. Murray, D.J. Lam and B.W. Veal, *Phys. Rev. B*, **28** (1983) pp. 4724-  
545 4735
- 546 [30] M.G. Mortuza, R. Dupree and D. Holland, *J. Mater. Sci.*, **33** (1998) pp. 3737-3740
- 547 [31] R. Dupree, D. Holland, P.W. McMillan and R.F. Pettifer, *J. Non-Cryst. Solids*, **68** (1984)  
548 pp. 399-410
- 549 [32] X.Y. Xue and J.F. Stebbins, *Phys. Chem. Miner.*, **20** (1993) pp. 297-307
- 550 [33] X.Y. Wen, X.J. Ai, J.X. Dong, J. Yang, C.H. Ye and F. Deng, *Solid State Nucl. Magn.*  
551 *Reson.*, **30** (2006) pp. 89-97
- 552 [34] J.G. Longstaffe, U. Werner-Zwanziger, J.F. Schneider, M.L.F. Nascimento, E.A. Zanutto  
553 and J.W. Zwanziger, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) pp. 6151-6159
- 554 [35] H. Koller, G. Engelhardt, A.P.M. Kentgens and J. Sauer, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) pp.  
555 1544-1551
- 556 [36] T. Charpentier, S. Ispas, M. Profeta, F. Mauri and C.J. Pickard, *J. Phys. Chem. B*, **108**  
557 (2004) pp. 4147-4161
- 558 [37] D.J. States, R.A. Haberkorn and D.J. Ruben, *J. Magn. Reson.*, **48** (1982) pp. 286-292
- 559 [38] E. Hughes, T. Gullion, A. Goldbourn, S. Vega and A.J. Vega, *J. Magn. Reson.*, **156**  
560 (2002) pp. 230-241
- 561 [39] E. Hughes and T. Gullion, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **26** (2004) pp. 16-21
- 562 [40] L. Chen, Q.A. Wang, B.W. Hu, O. Lafon, J. Trebosc, F. Deng and J.P. Amoureux, *Phys.*  
563 *Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) pp. 9395-9405
- 564 [41] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M.C.  
565 Payne, *J. Phys.-Condes. Matter*, **14** (2002) pp. 2717-2744
- 566 [42] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson and M.C.  
567 Payne, *Z. Kristall.*, **220** (2005) pp. 567-570
- 568 [43] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) pp. 3865-3868
- 569 [44] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41** (1990) pp. 7892-7895

- 570 [45] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13** (1976) pp. 5188-5192
- 571 [46] J.R. Yates, C.J. Pickard and F. Mauri, **76** (2007) pp. 024401
- 572 [47] M. Veshtort and R.G. Griffin, *J. Magn. Reson.*, **178** (2006) pp. 248-282
- 573 [48] D. Heidemann, C. Hubert, W. Schwieger, P. Grabner, K.H. Bergk and P. Sarv, *Z. Anorg.*  
574 *Allg. Chem.*, **617** (1992) pp. 169-177
- 575 [49] L. Frydman and J.S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) pp. 5367-5368
- 576 [50] J.P. Amoureux, C. Fernandez and S. Steuernagel, *J. Magn. Reson. Ser. A*, **123** (1996) pp.  
577 116-118
- 578 [51] <http://www.nersec.gov/projects/paratec>.
- 579 [52] C.J. Pickard and F. Mauri, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) pp.
- 580 [53] J.R. Yates, C.J. Pickard and F. Mauri, *Phys. Rev. B*, **76** (2007) pp.
- 581 [54] P. Pyykko, *Mol. Phys.*, **106** (2008) pp. 1965-1974
- 582 [55] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J.O. Durand, B.  
583 Bujoli, Z.H. Gan and G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, **40** (2002) pp. 70-76
- 584 [56] A. Samoson, E. Kundla and E. Lippmaa, *J. Magn. Reson.*, **49** (1982) pp. 350-357
- 585 [57] G. Engelhardt and D. Michel, *High resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*, in  
586 *John Wiley and sons*. 1987.
- 587 [58] D. Müller, *Ann. Phys.*, **39** (1982) pp. 451-460
- 588 [59] A. Grund, **72** (1977) pp. 1949
- 589 [60] T.M. Clark, P.J. Grandinetti, P. Florian and J.F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001)  
590 pp. 12257-12265  
591  
592

Laura MARTEL

## Etude de la séparation de phase dans des verres silicatés par Résonance Magnétique Nucléaire haute résolution solide et microscopie électronique.

La compréhension de la structure des verres est actuellement à l'origine de nombreuses recherches scientifiques. L'une des preuves expérimentales d'un certain ordre dans ceux-ci est la séparation de phase. En effet, ce phénomène est lié à la présence dans ces matériaux amorphes d'au moins deux phases de composition chimique différentes.

Ainsi, une étude des prémices de la séparation de phase de type nucléation-croissance dans des verres de silicate de sodium a été menée. La RMN s'est révélée la plus efficace pour cette étude. L'utilisation des expériences de corrélation  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  a permis de sonder le réseau silicaté à des échelles plus grandes que celles communément considérées. Nous avons donc pu identifier ce phénomène, caractériser la composition des phases qui apparaissent et enfin établir un lien avec la cristallisation observée pour de long temps de recuits.

A l'inverse, la séparation de phase dans les aluminosilicates de calcium étant visible à l'échelle macroscopique, nous voulions donc suivre la diminution de la séparation de phase avec l'ajout d'alumine. Ainsi, en élaborant un protocole de synthèse spécifique, nous avons pu synthétiser ces verres à hautes températures. Ils ont été étudiés par le biais de la microscopie électronique et de la RMN. Comme ces verres sont composés de nano-domaines vitreux intégrés dans une matrice de composition différente, nous avons pu obtenir des matériaux nano-structurés de taille contrôlée. L'utilisation de la RMN nous a permis de montrer que l'aluminium s'insérait sous forme de « clusters » dans le réseau silicaté.

**Mots clés:** Verres, Séparation de phase, Résonance Magnétique Nucléaire, Microscopie électronique.

## Study of phase separation in silicate glasses using high resolution solid state nuclear magnetic resonance and electron microscopy

The understanding of the vitreous state is actually a center of great interest in inorganic chemistry. In fact, even if a glass is often described as a totally disordered material, presence of structures at the atomic scale has to be considered. One of the first experimental proof against the random network theory is the observation of phase separation. In fact, in these systems, at least two glasses with different compositions are observed.

In this way, the first steps of phase separation in sodium silicate glasses have been studied. This was afforded with the NMR technique using  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  correlations experiments. Thus, the silicon network was probed at higher distances compared with which was commonly observed in these glasses. Therefore, we have been able to identify this phenomenon at the atomic scale, to define the composition of each glassy phase and to do a link with crystallization which happened after long heat treatment of the glass.

At the contrary phase separation in calcium aluminosilicate glasses can be observed at the macroscopic scale, observation of its decrease with increasing amount of alumina has been under the scope of this study. The main challenge of this study was to synthesize high temperature glasses. Since an efficient protocol has been implemented, we have been able to obtain nano-structured materials with a controlled size of nano-domains. This characterisation of the material has been possible using electron microscopy. Combined with NMR, we have been able to propose a mechanism to explain insertion of alumina in the silicon network.

**Keywords:** Glasses, Phase separation, Nuclear Magnetic Resonance, Electron Microscopy.



Conditions Extrêmes et Matériaux :  
Hautes températures et Irradiation  
1D, avenue de la Recherche Scientifique  
45071 Orléans Cedex 02

